
Struktur und Reaktivität von Bis(catecholato)silanen

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde der
Gesamtfakultät für Mathematik, Ingenieur-
und Naturwissenschaften der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
M. Sc. Deborah Hartmann
aus Herrenberg

2022

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde der
Gesamtfakultät für Mathematik, Ingenieur-
und Naturwissenschaften der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
M. Sc. Deborah Hartmann
aus Herrenberg

Tag der Disputation: 25.03.2022

Gutachter: Prof. Dr. Lutz Greb
PD Dr. Joachim Ballmann

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit von April 2017 bis Dezember 2021 unter der Anleitung von Prof. Dr. Lutz Greb am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg sowie am *Department of Chemistry* der *University of Victoria* durchgeführt. Teile der hier beschriebenen Ergebnisse wurden von Melanie Lakmann, Sebastian Lindenthal, Sven Braner und Sonja Sailer im Rahmen ihrer Bachelorarbeit bzw. Forschungspraktika in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Lutz Greb unter meiner Anleitung erhalten.

Wesentliche Teile der vorliegenden Dissertation wurden bereits in wissenschaftlichen Artikeln veröffentlicht, beziehungsweise auf nationalen und internationalen Konferenzen vorgestellt.

Posterbeiträge:

- I. D. Hartmann, L. Greb, "Tuning and Understanding the Lewis (Super)acidity of Bis(catecholato)silanes"
13th International Conference on Heteroatom Chemistry, Prag, Tschechische Republik, **2019**.

Vorträge:

- I. „Molekülaktivierung mit Bis(catecholato)silanen“
4. Klausurtagung Edersee, Vöhl, **2018**.
- II. „Bis(perchlorocatecholato)silan – die erste Si(IV)-Lewis-Supersäure“
Skilizium, Lantsch/Lenz, Schweiz, **2019**.
- III. „Bis(catecholato)silane: neue Si(IV)-Lewis-(Super)säuren“
5. Klausurtagung Edersee, Vöhl, **2019**.
- IV. "The Structure of Bis(catecholato)silanes"
Skilizium, Engelberg, Schweiz, **2020**.

Publikationen:

- I. "Bis(catecholato)silanes: Assessing, Rationalizing and Increasing Silicon's Lewis Superacidity"
D. Hartmann, M. Schädler and L. Greb, *Chem. Sci.* **2019**, *103*, 7379–7388. DOI: 10.1039/C9SC02167A
- II. **Very Important Paper**: "[Si(O₂C₆F₄)₂]₁₄: Self-Assembly of a Giant Perfluorinated Macrocyclic Host by Low-Barrier Si–O Bond Metathesis"
D. Hartmann and L. Greb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 22510–22513; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 22699–22702. DOI: 10.1002/anie.202009942
- III. "Bis(perchlorocatecholato)silane and Heteroleptic Bidonors: Intramolecular Hidden Frustrated Lewis Pairs by Ring Strain"
D. Hartmann, S. Braner and L. Greb, *Chem. Comm.* **2021**, *57*, 8572–8575. DOI: 10.1039/D1CC03452A
- IV. "The Structure of Bis(catecholato)silanes: Phase Adaptation by Dynamic Covalent Chemistry of the Si–O Bond"
D. Hartmann, T. Thorwart, R. Müller, J. Thusek, J. Schwabedissen, A. Mix, J.-H. Lamm, B. Neumann, N. W. Mitzel, and L. Greb, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 44. 18784–18793. DOI: 10.1021/jacs.1c09746
- V. "Synthesis and Characterization of Hypercoordinated Silicate Anions"
D. Hartmann,[†] N. Ansmann,[†] S. Sailer, P. Erdmann, M. Schorpp, R. Maskey and L. Greb, *Manuskript eingereicht*.
- VI. "CO₂ Fixation with neutral Silane-Amine Lewis Pairs"
D. Hartmann and L. Greb, *Manuskript in Bearbeitung*.

Alle Rechte zur Adaption der oben genannten Publikationen wurden über RightsLink[®] eingeholt.

Für meine Familie.

„Die Wissenschaft geht nicht immer vorwärts. Es ist ein bisschen wie ein Zauberwürfel. Manchmal musst du mit einem Zauberwürfel mehr Chaos anrichten, bevor du es richtig machen kannst.“

– Jocelyn Bell Burnell (Radioastronomin)

KURZZUSAMMENFASSUNG

Silizium nimmt, als zweithäufigstes Element in unserer Erdkruste, einen wichtigen Platz in der Struktur-, Bio- und Geochemie ein – unter anderem in Form seiner Catecholate. Während hyperkoordinierte Catecholosilikate gut erforscht sind, ist über die tetravalente Stammverbindung Bis(catecholato)silan $\mathbf{1}^H$ (wobei H die Substitution am Catecholat-Rückgrat beschreibt) nur wenig bekannt. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Studie über die Struktur von $\mathbf{1}^H$ und seinen Derivaten legte eine niederenergetische Barriere für die Si–O- σ -Bindungsmetathese offen, welche die dynamische Kovalenz dieser Substanzklasse begründet. In der Gasphase nimmt monomeres $\mathbf{1}^H$ eine tetraedrische Struktur ein, in der kondensierten Phase sind die Donor-freien Verbindungen unter Standardbedingungen jedoch metastabil und oligomerisieren. Dabei hängt der Grad der Oligomerisierung von der Art des Catechols, der Temperatur sowie der Konzentration ab und die Selbstaggregation führt zur Ausbildung makrozyklischer Gerüste.

Einhergehend wurde die Lewis-Säurestärke der Bis(catecholato)silane $\mathbf{1}^X$ ($X = H, t\text{-Bu}, F, Cl, Br$) beleuchtet. Dabei ergab die Analyse mittels effektiver sowie globaler Skalierungsmethoden übereinstimmend eine Lewis-Aziditäts-Steigerung von $X = t\text{-Bu} < H \ll F < Cl < Br$. Entgegen der gängigen Annahme, dass der induktive Effekt der Substituenten X ausschlaggebend für hohe Lewis-Azidität ist, zeigte sich, dass diese bei den der Bis(catecholato)silanen eher von der abnehmenden π -Rückbindung in das aromatische Ringsystem der Catecholate herrührt. Dabei erwiesen sich das perchlorierte ($\mathbf{1}^{Cl}$) und perbromierte Derivat ($\mathbf{1}^{Br}$) als Lewis-Supersäuren ($FIA(\mathbf{1}^X) > FIA(\text{SbF}_5)$).

Die detaillierte Untersuchung des perchlorierten Derivats lieferte verschiedene Anwendungsmöglichkeiten der Lewis-Supersäure $\mathbf{1}^{Cl}$. Unter anderem kann $\mathbf{1}^{Cl}$ als Bindungsplattform für anionische, hyperkoordinierte Silikate genutzt werden. Daneben werden stabile Addukte mit neutralen Donoren ausgebildet, die beispielsweise zur (reversiblen) CO_2 -Fixierung genutzt werden können. Mit bidentaten N,N- oder N,P-heteroleptischen Donoren wurden Addukte erhalten, die eine durch Ringspannung induzierte Frustration aufweisen und für die Bindung von Carbonylen eingesetzt werden können. Dies stellt ein seltenes Beispiel für die Modulation bimolekularer FLPs jenseits sterischen Anspruchs dar. Abschließend wurde die Eignung von $\mathbf{1}^{Cl}$ als Katalysator in verschiedenen Heterodehydrokupplungsreaktionen untersucht. Neben der Kupplung von Amino- und Phosphinoboranen kann $\mathbf{1}^{Cl}$ als erster übergangsmetallfreier Katalysator in der Si–N-Heterodehydrokupplung von Silanen und sekundären Aminen mit geringem sterischem Anspruch verwendet werden.

ABSTRACT

Being the second most abundant element in our earth's crust, silicon comprises an eminent part of everyday structural, bio- and geo-chemistry – *inter alia* in form of its catecholates. While hypercoordinated catecholato silicates are well explored, remarkably less is known about the tetracoordinated bis(catecholato)silane $\mathbf{1}^{\text{H}}$ (where H describes the substitution on the catecholato backbone). This gap in knowledge prevented full understanding of the special role that catechols play in silicon catalysis. A comprehensive structural study on $\mathbf{1}^{\text{H}}$ and its derivatives revealed that silicon catecholates display dynamic covalency by rapid, non-catalyzed Si–O- σ -bond metathesis with exceptionally low energetic barriers. In the gas phase, monomeric $\mathbf{1}^{\text{H}}$ displays a tetrahedral coordination environment around the silicon center. However, in the condensed phase bis(catecholato)silanes are metastable towards oligomerization, which is dependent on the type of catechol, temperature, as well as concentration, and self-aggregation leads to the formation of macrocyclic frameworks.

Concomitantly with the structural elucidation, the Lewis acidity of the class of bis(catecholato)silanes $\mathbf{1}^{\text{X}}$ (X = H, ^tBu, F, Cl, Br) was analyzed by means of effective and global scaling methods, such as Gutmann-Beckett method and FIA computations. By the combination of experimental and theoretical results a consistent Lewis acidity trend was found: X = ^tBu < H << F < Cl < Br. Against the common belief that inductive electron withdrawal is the most important criterion for strong Lewis acidity, π -back-bonding effects into the aromatic catecholate ring systems were found to enhance the electron deficiency in the class of bis(catecholato)silanes. Herein, the perchlorinated and perbrominated derivatives were found to be Lewis superacidic (FIA($\mathbf{1}^{\text{X}}$) > FIA(SbF₅)).

Finally, $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$ was examined in detail and several applications for the neutral silicon(IV) Lewis superacid were presented. Besides serving as a binding platform for multiple elusive anionic, hypercoordinated silanes, $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$ also forms stable adducts with neutral donors. These adducts, for example, can give rise to (reversible) CO₂-capture. In combination with bidentate N,N- or N,P-heteroleptic donors, hemilabile ring-strained FLPs were synthesized, which show reactivity towards aldehydes. Interestingly, this demonstrates proof of principle for the modulation of bimolecular FLPs beyond steric bulk. Moreover, their ability to be implemented in catalytic heterodehydrocoupling of amino- and phosphino-boranes was shown. $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$ also catalyzed the heterodehydrocoupling of silanes and amines, being the first non-transition-metal catalyst capable of coupling silanes and secondary amines with low steric demand.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung.....	1
1.1	Kenntnisstand	1
1.1.1	Das Lewis-Säure-Base Konzept	1
1.1.2	Frustrierte Lewis-Paare.....	9
1.1.3	Bis(catecholato)silane.....	14
1.1.4	Die Berry-Pseudorotation und der Topologie Parameter	19
1.2	Motivation und Zielsetzung	20
2	Ergebnisse und Diskussion.....	22
2.1	Die Struktur der Bis(catecholato)silane.....	22
2.1.1	Synthese und Lewis-Addukte der Bis(catecholato)silane	23
2.1.2	Struktur im Festkörper – ²⁹ Si-MAS-NMR und IR-Spektroskopie.....	25
2.1.3	Quantenmechanische Analyse der Oligomerisierung.....	31
2.1.4	Struktur und Eigenschaften in Lösung	33
2.1.5	Struktur des freien Monomers	42
2.1.6	Strukturvielfalt der Klasse der Bis(catecholato)silane	45
2.1.7	Quantenmechanische Rationalisierung der Oligomerisierung	47
2.1.8	Selbstatsemblierung eines perfluorierten makrozyklischen Wirts	50
2.1.9	Fazit	58
2.2	Vergleich verschiedenartig substituierter Bis(catecholato)silane	60
2.2.1	Synthese der Bis(catecholato)silane.....	60
2.2.2	Herstellung von Addukten und Skalierung der Lewis-Säurestärken	63
2.2.3	Chlorid-Abstraktion und katalytische Hydrodefluorierung mit Bis(catecholato)silanen.....	66
2.2.4	Quantenchemische Untersuchung und Rationalisierung der Lewis- Säurestärke	68
2.2.1	Fazit	70

2.3	Addukt-Bildung, Reaktivität und Einsatz von 1^{Cl} in der Katalyse	72
2.3.1	Anionische Addukte von 1^{Cl}	72
2.3.2	Neutrale Addukte von 1^{Cl}	93
2.3.3	CO_2 -Aktivierung mit 1^{Cl} und Stickstoff Lewis-Basen	100
2.3.4	Addukte von Verbindung 1^{Cl} mit neutralen Bidonoren	109
2.3.5	Katalytische Heterodehydrokupplung mit 1^{Cl}	125
3	Zusammenfassung	132
4	Experimental Section	138
4.1	General Considerations	138
4.1.1	Analytical Methods	139
4.1.2	Computational Methods	147
4.2	Synthetic Procedures	155
5	Literaturverzeichnis	200
6	Anhang	I
6.1	Abkürzungsverzeichnis	I
6.2	Symbolverzeichnis	II
6.3	Computational Data Tables	IV
6.3.1	Computational Data for Chapter 2.1	IV
6.3.2	Computational Data for Chapter 2.2	XI
6.3.3	Computational Data for Chapter 2.3.1	XIV
6.3.4	Computational Data for Chapter 2.3.4	XVIII
6.4	Crystallography	XXII
7	Danksagung	LXVI
8	Eidesstattliche Versicherung	LXIX

1

EINLEITUNG

1.1 Kenntnisstand

1.1.1 Das Lewis-Säure-Base Konzept

Das Lewis-Säure-Base Konzept wurde 1923 von G. N. LEWIS etabliert.^[1] Demnach stellt eine Lewis-Säure einen Elektronenpaar-Akzeptor dar, während eine Lewis-Base als Elektronenpaar-Donor fungiert. Folglich kommt es beim Aufeinandertreffen in der Regel zur Donation der Elektronen aus dem HOMO (engl.: *highest occupied molecular orbital*) der Lewis-Base in das LUMO (engl.: *lowest unoccupied molecular orbital*) der Lewis-Säure und damit zur Ausbildung einer kovalenten Bindung (Abbildung 1.1a). Das stabilisierte Lewis-Addukt steht dabei im chemischen Gleichgewicht mit seinen Edukten, wobei die Lage dieses Gleichgewichts die Stärke einer Lewis-Säure bezüglich einer bestimmten Lewis-Base bestimmt. Die Gleichgewichtslage ist dabei abhängig von verschiedenen Faktoren. Einerseits von den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem Lewis-sauren und dem Lewis-basischen Zentrum sowie deren kovalenten Bindungsanteil, andererseits auch von dispersiven Wechselwirkungen zwischen den jeweiligen Substituenten.^[2] Demnach hängt die Stärke einer Lewis-Säure stark von der jeweils mit ihr wechselwirkenden Base ab (Abbildung 1.1b).

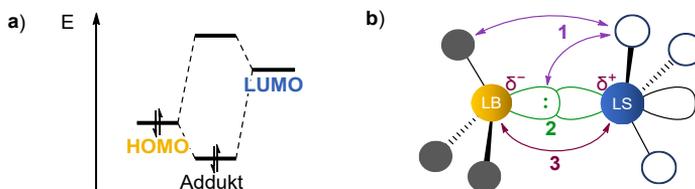


Abbildung 1.1: a) Molekülorbitalschema für die Interaktion des HOMO einer Lewis-Base mit dem LUMO einer Lewis-Säure; b) schematische Darstellung der Interaktionen zwischen einer Lewis-Base LB und einer Lewis-Säure LS: (1) London-Dispersion bzw. Pauli-Repulsion, (2) kovalente und (3) elektrostatische Wechselwirkung

Neben der klassischen Einteilung in stark und schwach (vgl. dazu Kapitel 1.1.1.1) werden Lewis-Säuren und Basen nach dem von PEARSON begründeten „*Hard and Soft Acids and Bases*“ HSAB-Prinzip auch anhand ihres Charakters als hart und weich klassifiziert.^[3] Demnach stellen Atome bzw. Moleküle mit hoher Ladungsdichte (d. h. hoher Ladung und kleinem Radius) harte Teilchen dar, wohingegen Teilchen mit kleinem Ladung:Radius-Verhältnis als weich bezeichnet werden. Dementsprechend sind weiche Teilchen leicht polarisierbar, harte Teilchen wiederum wirken stark polarisierend. Das HSAB-Prinzip kann in verschiedenen Bereichen der Chemie verwendet werden, um die Stabilität von Verbindungen vorherzusagen, da bevorzugt Teilchen des gleichen Charakters miteinander interagieren.

1.1.1.1 Einordnung der Lewis-Säurestärke

Um die Stärke einer Lewis-Säure zu quantifizieren, können verschiedene experimentelle sowie theoretische Methoden verwendet werden. Dabei wird meist die Interaktion mit einer Lewis-Base als Sonden-Molekül gemessen (globale und effektive Methoden), jedoch können auch durch die Betrachtung der Lewis-Säure allein Rückschlüsse auf ihre Lewis-Azidität gezogen werden (intrinsische Methoden).^[2, 4] Im Folgenden werden die Charakteristika dieser drei Klassen umrissen und im Anschluss die wichtigsten Methoden vorgestellt.

Bei den **globalen Methoden** wird der gesamte Prozess der Addukt-Bildung einer Lewis-Säure mit einem geeigneten Sonden-Molekül betrachtet. Dabei werden thermodynamische Daten wie beispielsweise die Änderung der Enthalpie (ΔH) oder der freien Enthalpie (ΔG) verwendet, um die Stärke einer Lewis-Säure zu quantifizieren. Typische Beispiele dafür sind Kalorimetrie, ICR-MS und die Berechnung von Ionen-Affinitäten. In allen Fällen wird die Differenz der (freien) Enthalpie aus Addukt und freier Lewis-Säure und Donor gebildet, was damit einhergeht, dass alle für die Addukt-Bildung notwendigen energetischen Aufwendungen im Endergebnis enthalten sind. Daher eignen sich die globalen Methoden am besten, um die Stärke einer Lewis-Säure, auch über ihre Substanzklasse hinweg, zu quantifizieren.

Man spricht von einer **effektiven Methode**, wenn der Effekt, den eine Lewis-Säure auf ein Sonden-Molekül ausübt verfolgt wird. Typische Beispiele sind die Gutmann-Beckett-^[5] sowie die Childs-Methode,^[6] in denen jeweils die Änderung der chemischen Verschiebung eines Sonden-Moleküls *via* NMR-Spektroskopie gemessen wird, sowie IR-spektroskopische Messungen, beispielsweise durch Bestimmung der Verschiebung von charakteristischen Schwingungsbanden gebundener Substrate. Wichtig ist anzumerken, dass bei dieser Methode die Präparationsenergie, die aufgewandt werden muss, um mit einem Reaktionspartner zu

wechselwirken, bereits teilweise in den Observablen enthalten ist.^[7] Zudem spielen bei diesen Methoden sterische Effekte und das HSAB-Prinzip eine sehr große Rolle, die hieraus gewonnenen Daten nur für Lewis-Säuren einer Substanzklasse verglichen werden sollten.

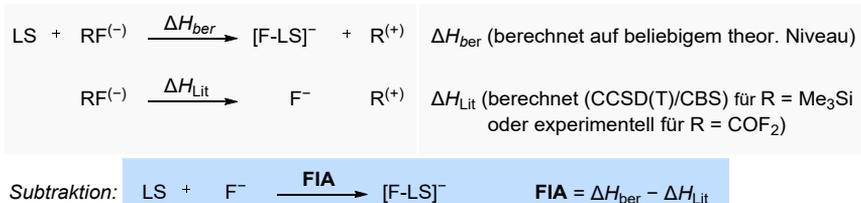
Die letzte Klasse an Skalierungs-Methoden stellen **die intrinsischen Methoden** dar, in denen die elektronische Struktur der Lewis-Säure an sich betrachtet wird. Dies geschieht meist mittels quantenmechanischer Rechnungen (z. B. über die Lage des LUMO^[8] oder über den *global electrophilicity index*, GEI^[9]) oder durch nicht-invasive Spektroskopie wie beispielsweise ²⁹Si-NMR-Verschiebungen^[10] oder elektrochemische Potentiale.^[11] Der Vorteil dieser Methoden besteht darin, dass die Lewis-Säure allein und nicht ihre Wechselwirkung mit einer bestimmten Lewis-Base betrachtet wird. Hierbei sollte beachtet werden, dass Faktoren wie Deformationsenergie oder sterische Wechselwirkungen, die erst beim Zusammentreffen mit dem Reaktionspartner auftreten, außer Acht gelassen werden. Daher sollten auch hier nur Lewis-Säuren einer Klasse miteinander verglichen werden.

Die Fluoridionen-Affinität

1984 schlugen BARTLETT *et al.* die Fluoridionen-Affinität – das heißt die bei der Bildung des Fluorid-Addukts einer Lewis-Säure frei werdende Enthalpie¹ – als Maß für die Lewis-Säurestärke vor.^[12] Das Fluoridion ist einerseits sehr basisch und andererseits sehr klein, was dazu führt, dass sterische Effekte vernachlässigt werden können und es mit nahezu allen Lewis-Säuren reagieren kann. Da das Fluoridion nach dem HSAB-Prinzip eine *harte* Lewis-Base darstellt, ist die FIA-Bestimmung besonders gut für *harte* Lewis-Säuren geeignet,^[3] wohingegen für *weiche* Lewis-Säuren die entsprechende Hydridionen-Affinität (HIA) verwendet werden kann. Da die Berechnung eines nackten Fluoridions problematisch ist, wird für die Berechnung der FIA einer Lewis-Säure (LS) zunächst die Reaktion mit einem Substrat RF⁽⁻⁾ betrachtet, von welchem das Fluoridion auf die Lewis-Säure übertragen wird (R = Me₃Si⁺ oder COF₂, vgl. Schema 1.1). Dabei kann die Bildungsenthalpie des Fluorid-Addukts auf einem theoretischen Niveau freier Wahl berechnet werden. Um die absolute FIA zu bestimmen, wird ein literaturbekannter Referenzwert ΔH_{Lit} von der berechneten Bildungsenthalpie ΔH_{ber} subtrahiert. Als Ankerpunkt kann dabei entweder die auf hohem CCSD(T)/CBS-Niveau berechnete Dissoziation von Me₃Si–F ($\Delta H_{\text{Lit}}^{\text{[8, 13]}} = 952.5 \text{ kJ mol}^{-1}$), oder die experimentell ermittelte Bindungsdissoziationsenthalpie von COF₃⁻ → COF₂ + F⁻ ($\Delta H_{\text{Lit}}^{\text{[14]}} = 208.8 \text{ kJ mol}^{-1}$) verwendet werden. Da das kationische Trimethylsilyliumion Me₃Si⁺ bei der quanten-

¹ In der Regel ist die Bildungsenthalpie des Fluorid-Addukts einer Lewis-Säure in der Gasphase negativ, die FIA wird aber per Konvention mit positivem Vorzeichen angegeben.

mechanischen Berechnung ($LS + RF^{(-)} \rightarrow [F-LS]^{-} + R^{(+)}$) auf moderatem Niveau in der Regel präziser beschrieben werden kann als das harte COF_3^{-} -Anion, wird der TMS-Ankerpunkt jedoch empfohlen.^[13] GREB *et al.* lieferten erst kürzlich in mehreren theoretischen Arbeiten eine umfangreiche Datenbank für verschiedene Ionen-Affinitäten (u. a. FIA und HIA), die eine große Palette *p*-Block-Element-basierter Lewis-Säuren (literaturbekannte sowie hypothetische) enthält und als Referenzquelle für zukünftige Arbeiten dienen kann.^[13, 15]



Schema 1.1: Berechnung der FIA einer Lewis-Säure LS durch Subtraktion des literaturbekannten Ankerpunkts ΔH_{Lit} von der selbst berechneten Bildungsenthalpie des Fluorid-Addukts $[F-LS]^{-}$ ($\Delta H_{Lit} = 952.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $R = Me_3Si^{+}$;^[8] $\Delta H_{Lit} = 208.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $R = COF_2$ ^[14]).

Die Gutmann-Beckett Methode

Bei der Gutmann-Beckett Methode,^[5] welche zu den effektiven Skalierungsmethoden zählt, wird die zu untersuchende Lewis-Säure mit Triethylphosphinoxid (Et_3PO) versetzt. Die Änderung der chemischen Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum gibt Auskunft über die Stärke der Säure. Durch die Koordination des Sauerstoff-Atoms an das Lewis-saure Zentrum wird das benachbarte Phosphor-Atom entschirmt, wobei sich mit zunehmender Säurestärke auch die Verschiebung ($\Delta\delta(^{31}P)$) vergrößert und somit als direktes Maß verwendet werden kann. Da Et_3PO und Lewis-Säure jedoch ein klassisches Lewis-Paar ausbilden, spielen bei dieser Methode auch sterische Effekte eine Rolle. Darüber hinaus ist bei der Auswahl einer geeigneten Messmethode ebenfalls das HSAB-Prinzip zu beachten. Während Et_3PO eine harte Lewis-Base darstellt, wird in der Childs Methode die Änderung der chemischen Verschiebung des γ -Protons im weicheren *trans*-Crotonaldehyd betrachtet.^[6] So ergibt beispielsweise die Betrachtung der Säurestärken der (relativ harten) Verbindungen $B(C_6F_5)_n(OC_6F_5)_{3-n}$ ($n = 0 - 3$) mittels Gutmann-Beckett Methode den Aziditätstrend $B(C_6F_5)_3 < B(C_6F_5)_2(OC_6F_5) < B(C_6F_5)(OC_6F_5)_2 < B(OC_6F_5)_3$, wohingegen mittels Childs Methode der entgegengesetzte Trend erhalten wird, da die Interaktion mit dem weicheren Sonden-Molekül *trans*-Crotonaldehyd weniger stark ausgeprägt ist.^[16]

1.1.1.2 Lewis-Supersäuren

Die Effizienz einer Lewis-Säure hängt oftmals mit ihrer Stärke zusammen, daher ist die Suche nach starken Lewis-Säuren, die bestenfalls einfach zu handhaben sind, Gegenstand aktueller Forschung. Eine Lewis-Säure, die die Stärke von Antimonpentafluorid (SbF_5) übertrifft, wird nach der Definition von KROSSING als Lewis-Supersäure bezeichnet.^[17] Als Maß dafür dient die experimentelle Abstraktion eines Fluoridions von molekularem SbF_6^- bzw. die Berechnung der Fluoridionen-Affinität in der Gasphase ($\text{FIA}(\text{SbF}_5) = 496 \text{ kJ mol}^{-1}$, DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVQZ).^[13] Da die Betrachtung der Fluoridionen-Affinitäten bei weichen Lewis-Säuren aufgrund der inhärenten Pearson-Härte des Fluoridions zu einer unzureichenden Darstellung führt, schlug GREB 2018 eine Erweiterung der Definition vor: diejenigen Lewis-Säuren, deren Hydridionen-Affinität die von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ übersteigt, werden als weiche Lewis-Supersäuren bezeichnet.^[2] Neben dieser Definition gibt diese Arbeit einen umfassenden Überblick über Lewis-Supersäuren der 13. – 16. Hauptgruppe sowie auf Übergangsmetall-Basis. Daher sollen an dieser Stelle lediglich einige der prominentesten Lewis-Supersäuren sowie die Silizium-basierten Verbindungen vorgestellt werden.

Ausgewählte Beispiele für Hauptgruppenelement Lewis-(Super)säuren

Gruppe 13

$\text{B}(\text{OTf})_3$ übersteigt mit einer FIA von 530 kJ mol^{-1} die Grenze zur Lewis-Superazidität bei Weitem.^[2] Im Gegensatz zu Perfluoroalkyl-Boranen wie beispielsweise $\text{B}(\text{CF}_3)_3$ zersetzt sich die Triflat-substituierte Verbindung nicht unter Fluoridabstraktion selbst, sondern zeigt eine thermische Stabilität (bis zu $100 \text{ }^\circ\text{C}$) und kann unter anderem als Katalysator in Friedel-Crafts-Reaktionen eingesetzt werden.^[18] Allgemein führt der Einbau von elektronegativen Elementen direkt an das Lewis-saure Zentrum weiterhin zu einer Steigerung der Lewis-Azidität, was zum Beispiel durch den sukzessiven Austausch der Perfluorophenyl- ($-\text{C}_6\text{F}_5$) in $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ durch Perfluorophenoxy-Substituenten ($-\text{OC}_6\text{F}_5$) gezeigt wurde.^[16a] Es existieren diverse Lewis-Supersäuren, die stark elektronenziehende Substituenten wie $-\text{OTeF}_5$, OTf , $\text{OC}(\text{CF}_3)_3$, OC_6F_5 oder cat^X tragen (Abbildung 1.2).

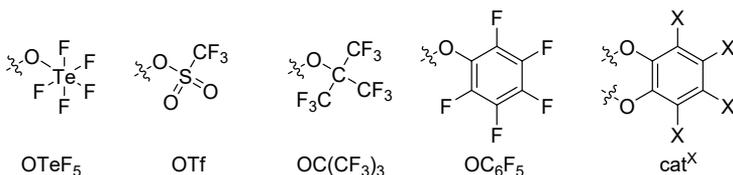


Abbildung 1.2: Verschiedene Sauerstoff-substituierte elektronenziehende Substituenten.

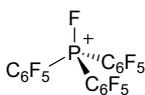
Beispielsweise führte die Verwendung des sterisch anspruchsvollen perfluorierten Alkoxy-liganden $(OC(CF_3)_3)_3$ als Substituent für eine Al(III) Lewis-Säure zur Isolation der ersten nicht oxidierenden Lewis-Supersäure $Al(OC(CF_3)_3)_3$ durch KROSSING *et al.* (FIA = 543 kJ mol⁻¹).^[8, 17] Allerdings zersetzt sich die Verbindung bei Temperaturen > -20 °C, kann aber durch Addukt-Bildung mit verschiedenen Donoren stabilisiert werden. Das entsprechende Fluorbenzol-Addukt $PhF \cdot Al(OC(CF_3)_3)_3$ ist wiederum selbst Lewis-superazide (FIA = 505 kJ mol⁻¹) und dazu in der Lage, Fluorid- und Chloridionen zu abstrahieren oder kleine Moleküle wie beispielsweise SO_2 zu aktivieren.^[19] Neben diesem ersten Vertreter entwickelte die Arbeitsgruppe außerdem eine Reihe weiterer Perfluoralkoxy-substituierter Aluminium Lewis-Säuren.^[20]

Das höhere Homolog von $B(C_6F_5)_3$, $Al(C_6F_5)_3$, gehört ebenfalls zu den häufig verwendeten Lewis-Supersäuren (FIA 536 kJ mol⁻¹).^[8, 21] Es kann durch Umsetzung von $B(C_6F_5)_3$ mit $AlMe_3$ erhalten werden, ist jedoch nicht ohne weiteres handhabbar, da es als thermisch labil und explosiv gilt.^[22] Trotzdem wurde es vor allem von der Gruppe um STEPHAN *et al.* ausgiebig untersucht und kann zum Beispiel als C–C-Kreuzkupplungs-Katalysator^[23] oder zur Aktivierung von C–H-Bindungen sowie CO_2 verwendet werden.^[24]

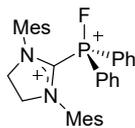
Gruppe 15

Lewis superaazide Phosphorverbindungen beschränken sich vornehmlich auf kationische Ar_2P^+ und R_4P^+ Verbindungen mit perfluorierten Resten R. Das 2013 von STEPHAN *et al.* vorgestellte Fluorophosphonium-Kation $[FP(C_6F_5)_3][B(C_6F_5)_4]$ (Abbildung 1.3a) kann beispielsweise in der katalytischen Hydrodefluorierung verschiedener Alkylfluoride eingesetzt werden.^[25] Durch die Einführung höherer Ladungen oder elektronenziehender Substituenten kann die Lewis-Azidität der Phosphonium-Verbindungen weiter gesteigert werden.^[26] GREB und STEPHAN stellten vor kurzem Bis(catecholato)phosphoniumionen vor, welche durch die strukturelle Einschränkung durch die bidentaten Catecholato-Liganden außergewöhnlich

a) Stephan, 2013 und 2014



b) Stephan und Greb, 2021



c) Gabbai, 2014

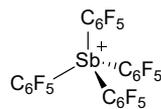


Abbildung 1.3: Ausgewählte Beispiele für starke Lewis-Säuren auf Pnictogen-Basis; a) Fluorophosphonium-Kation $[FP(C_6F_5)_3]^+$, b) dikationisches Phosphoniumion $[(SIMes)PPh_2]^{2+}$ (Mes = 1,3,5-Trimethylbenzol), c) verschieden substituierte Bis(catecholato)phosphoniumionen $[P(cat^*)_2]^+$ (X = H, ^tBu, Cl, Y = H) und d) Stibonium $[Sb(C_6F_5)_4]^+$.

starke Lewis-Säuren darstellen (FIA bis zu 845 kJ mol^{-1}) und durch Phosphor-Ligand-Kooperativität dazu in der Lage sind, C–H-Bindungen zu aktivieren (Abbildung 1.3b).^[27] $\text{As}(\text{OTeF}_5)_5$ stellt mit einer FIA von 559 kJ mol^{-1} die einzige bekannte Lewis Supersäure auf Arsen-Basis dar, allerdings ist diese nur in koordinierenden Lösungsmitteln wie SO_2 oder SO_2ClF handhabbar. Von den höheren Homologen qualifizieren sich $\text{Sb}(\text{OTeF}_5)_5$ (FIA = 625 kJ mol^{-1})^[8] und das kationische Stiboniumion $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{F}_5)_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^{[28]}$ als Lewis Supersäuren. Allerdings ist ersteres nicht in isolierter Form zugänglich und zersetzt sich in SbF_5 und $\text{Te}(\text{OF}_4)_n$.^[29] Das Stiboniumion ist jedoch stabil gegenüber Luft und kann ebenfalls als Katalysator in Hydrodefluorierungsreaktionen von Alkylfluoriden angesetzt werden.

Gruppe 14

Kationische Silyliumverbindungen gehören zu den stärksten bekannten Lewis-Säuren und werden für eine Vielzahl an katalytischen Reaktionen, wie z. B. der Aktivierung von C–F- oder C=O-Bindungen, eingesetzt.^[30] Generell zeichnen sich Aryl-substituierte Silyliumionen durch eine deutlich höhere Lewis-Azidität als vergleichbare neutrale Triarylborene aus. So konnten OESTREICH *et al.* zeigen, dass kationische Silyliumverbindungen als Katalysatoren in der Imin-Reduktion^[31] oder in Diels-Alder-Reaktionen^[32] verwendet werden können (Abbildung 1.4a).^[33] Weitere bedeutende Beispiele stellen OZEROVS zwitterionisches Silylium-Carborat $[(\text{SiMe}_2\text{CH}_2)\text{CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^{[34]}$ oder Me_3SiX Verbindungen mit schwach koordinierenden Anionen X dar. Beispielsweise steht die Verbindung Me_3SiTTP (TTP: 1,1,3,3-Tetratriflylpropen) mit einer FIA von 494 kJ mol^{-1} an der Schwelle zur Lewis-Superazidität und unterschreitet die FIA von SbF_5 (496 kJ mol^{-1}) nur knapp (Abbildung 1.4b).



Abbildung 1.4: Ausgewählte Beispiele für starke Lewis-Säuren auf Silizium-Basis; **a)** Ferrocen-stabilisiertes Silylium-Kation $[\text{BuFcMeSi}]^+$, **b)** TMS-Kation mit schwach koordinierendem TTP-Gegenion und **c)** verschieden substituierte Bis(catecholato)silane $\text{Si}(\text{cat}^X)_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CF}_3$).

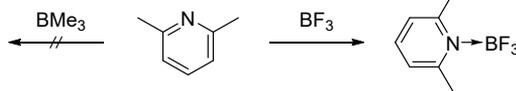
Dahingegen sind neutrale Silizium-Lewis-Säuren weitaus weniger erforscht. HOGE *et al.* stellten 2014 die Synthese von Tris- und Tetrakis(pentafluoroethyl)silanen vor, jedoch wurde hauptsächlich deren thermische Stabilität beleuchtet und mit der von Trifluoromethylsilanen verglichen.^[35] Es zeigte sich, dass die Substitution von CF_3 - durch Pentafluoroethyl-Gruppen die thermische Stabilität erhöht, was durch die unterschiedliche Tendenz, die entsprechenden Carbene CF_2 bzw. $\text{CF}(\text{CF}_3)$ zu eliminieren, erklärt werden kann.

Obwohl Bis(catecholato)silane seit mehr als einem Jahrhundert bekannt sind,^[36] wird ihre Lewis-Azidität erst seit einigen Jahren untersucht. 2015 stellten TILLEY *et al.* die perfluorierte Verbindung $\text{Si}(\text{cat}^{\text{F}})_2$ vor, welche mit einer FIA von 490 kJ mol^{-1} ebenfalls nur knapp unter der Grenze zur Lewis-Superazidität liegt (Abbildung 1.4c).^[37] $\text{Si}(\text{cat}^{\text{F}})_2$ stellt das erste neutrale Silan dar, das die Hydrosilylierung von Aldehyden katalysiert, in der Veröffentlichung konnten die Autoren außerdem den Hydrosilylierungs-Mechanismus beleuchten und berichteten von mehreren Lewis-Addukten der neuen Verbindung. Kurze Zeit später konnte die Gruppe um GREB zeigen, dass durch Substitution der Fluoratome im Liganden-Rückgrat deutlich höhere FIA-Werte erreicht werden können.^[38] Das perchlorierte Analogon $\text{Si}(\text{cat}^{\text{Cl}})_2$ stellt mit einer Fluoridionen-Affinität von 507 kJ mol^{-1} die erste neutrale Silizium Lewis-Supersäure dar und konnte ebenfalls zur katalytischen Hydrodefluorierung verwendet werden. Die Substitution mit sterisch anspruchsvollen und gleichzeitig elektronenziehenden CF_3 -Gruppen erhöhte die Lewis-Azidität nochmals signifikant ($\text{FIA}(\text{Si}(\text{cat}^{\text{CF}_3})_2) = 584 \text{ kJ mol}^{-1}$).^[38] Darüber hinaus weist die pertrifluoromethylierte Verbindung eine verbesserte Löslichkeit auf, die sich – zusammen mit der außerordentlich hohen Lewis-Azidität – ausschlaggebend für das deutlich breitere Anwendungsgebiet erwies. So konnte $\text{Si}(\text{cat}^{\text{CF}_3})_2$ erfolgreich als Katalysator in der Aldehyd-Desoxygenierung von Aldehyden, Ketonen, Amiden und Phosphinoxiden sowie in der Carbonyl-Olefin-Metathese verwendet werden, allesamt Reaktionen, die bis dahin nicht von neutralen Silanen katalysiert werden konnten.

1.1.2 Frustrierte Lewis-Paare

Bereits im Jahre 1942 erkannte BROWN, dass die Lewis-Base 2,6-Lutidin mit der Lewis-Säure BMe_3 – im Gegensatz zum Addukt mit BF_3 – kein klassisches Lewis-Säure-Base-Paar bildet (Abbildung 1.5a).^[39] Er erkannte den sterischen Anspruch von Donor und Akzeptor als Grund für die ausbleibende Reaktion. Allerdings ist mittlerweile bekannt, dass ebenfalls elektronische Gründe dafür sorgen können, dass Lewis-Säure und -Base kein klassisches Addukt bilden,^[40] weniger sperrige, aber hemilabile Lewis-Addukte können demnach eine „versteckte“ FLP-Reaktivität aufweisen.^[41] Durch die Hinderung wird das gegenseitige Auslöschen (d.h. die Donation vom HOMO der Lewis-Base in das LUMO der Säure, s. Abbildung 1.5b) verhindert und die jeweiligen Reaktivitäten der Lewis-Säure und Base stehen gleichzeitig zur Verfügung. Da dies jedoch erst einige Zeit später erkannt wurde, wurde der Beobachtung von BROWN zunächst keine besondere Beachtung geschenkt und nicht weiter untersucht. Erst einige Jahre später konnten WITTIG und BENZ zeigen, dass das frustrierte Lewis-Paar (FLP) aus BPh_3 und PPh_3 dazu in der Lage ist, an 1,2-Didehydrobenzol (Benzin) zu addieren,^[42] und TOCHTERMANN stellte kurz drauf eine ähnliche Reaktivität zwischen dem

a) Brown, 1942



b) FLP Konzept

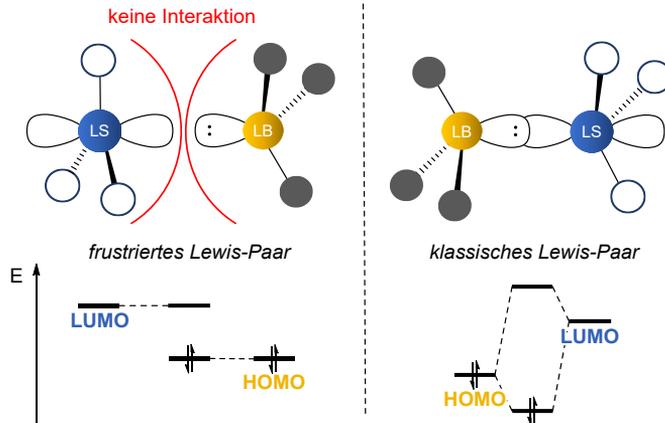


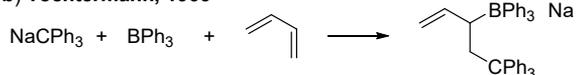
Abbildung 1.5: a) Reaktion nach links: erstes Beispiel für ein frustriertes Lewis-Paar aus 2,6-Lutidin und BMe_3 ; Reaktion nach rechts: Bildung eines klassischen Lewis-Paars aus 2,6-Lutidin und BF_3 und b) konzeptuelle Unterschiede zwischen frustrierten (links) und klassischen Lewis-Paaren (rechts) mit Grenzorbitalschemata.

Tritylanion (CPh_3^-), BPh_3 und Butadien fest (Schema 1.2a und b).^[43] Wegweisende Arbeiten von PIERS, in denen Tris(pentafluorophenyl)boran ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) kooperativ mit Ketonen wechselwirkt, zeigten schon Ende der 1990er Jahre das Potential auf, welches in der FLP-Chemie liegt.^[44] Doch erst die Entdeckungen der Arbeitsgruppe um STEPHAN rückten das Konzept der frustrierten Lewis-Paare in den wissenschaftlichen Fokus. Eine große Rolle dabei spielte das Vermögen verschiedener FLPs, molekularen Wasserstoff zu spalten. Die intramolekularen Systeme $\text{Mes}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ^[45] und $\text{Mes}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ^[46] sowie verschiedene intermolekulare Kombinationen aus sterisch anspruchsvollen Phosphinen (z. B. P^tBu_3 , PMes_3) mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ^[47] stellten die ersten nicht-Metall Verbindungen dar, die reversibel H_2 aufnehmen und wieder abgeben können (Schema 1.2c).

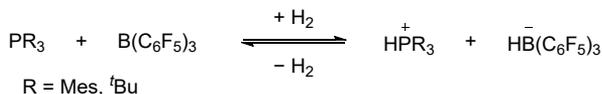
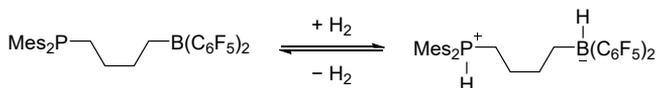
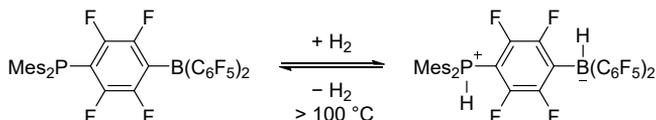
a) Wittig und Benz, 1959



b) Tochtermann, 1966



c) Stephan, ab 2006



Schema 1.2: Frühe Beispiele für FLP-Reaktivität: **a)** Addition von PPh_3 und BPh_3 an Benzin (*in situ* aus der Reaktion von 1-Brom-2-Fluorbenzol mit Magnesium erzeugt); **b)** 1,2-Addition des Trityl-Anions CPh_3^- und BPh_3 an Butadien und **c)** erste Beispiele für die reversible Addition von H_2 an verschiedene P/B-basierte FLPs.

In den folgenden Jahren trugen verschiedene Gruppen zur Weiterentwicklung des FLP-Konzepts bei. Im Anschluss an die Aktivierung von molekularem Wasserstoff kann dieser beispielsweise auf reduzierbare Substrate wie Aldehyde, Ketone, Imine und Olefine übertragen werden.^[48] Darüber hinaus hat sich die Vielfalt der Chemie der frustrierten Säure-Base-Paare seit ihrem Ursprung im Jahr 2006 auf Reaktionen mit weiteren kleinen Molekülen (N_2O ,^[49] NO ,^[50] CO_2 ,^[51] CO ^[52] und SO_2 ^[53]) sowie funktionelle Gruppen (Imine,^[54] Olefine,^[55] Disulfide,^[56] 1,3-Diene^[57] und Lactone^[58]) ausgedehnt.^[59] Neben der Erweiterung des Substratumfanges wurden außerdem die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, die Luft- und Wasserstabilität sowie die allgemeine Reaktivitätssteigerung in der Katalyse untersucht.^[60] Die beträchtliche Bandbreite macht deutlich, wie groß das Potential dieses Konzepts ist und rückt die Hauptgruppenelementchemie einen Schritt näher an die Leistungen, die früher nur Übergangsmetallen zugeschrieben wurden. Die Chemie der frustrierten Lewis-Paare hat sich zu einem gut etablierten Konzept für die Bindungsaktivierung und Katalyse entwickelt.^[61] Es existieren eine Reihe exzellenter Reviews, die die Entwicklung der FLP-Chemie sowie ihre Entwicklungsperspektiven zusammenfassen.^[48, 60c, 62] Daher sollen an dieser Stelle nur einige wenige Beispiele vorgestellt werden, die die FLP-Chemie in der jüngsten Zeit hervorgebracht hat.

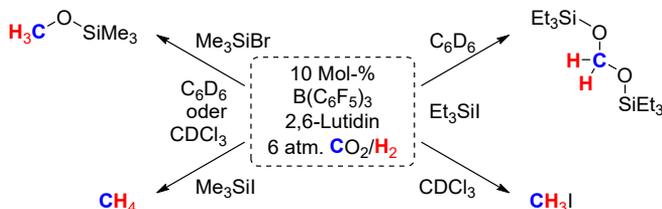
1.1.2.1 Aktuelle Beispiele

Während die katalytische Hydrosilylierung von CO_2 bereits 2014 vorgestellt wurde,^[63] sind Reduktionen mittels der Reaktion mit H_2 weniger erforscht.^[64] Erst kürzlich berichteten STEPHAN *et al.* die katalytische CO_2 -Hydrogenierung durch das FLP aus $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und 2,6-Lutidin, bei der das Reaktionsprodukt in Abhängigkeit der gewählten Reaktionsbedingungen und des verwendeten Silans variiert werden kann (Schema 1.3a).^[65] Neben der Aktivierung kleiner Moleküle können FLPs auch hochreaktive Spezies stabilisieren. So konnten CUMMINS *et al.* in jüngsten Studien zeigen, dass $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und PCy_3 in der Lage dazu sind, das bis dato nur in Matrixisolationsexperimenten untersuchte Phosphorylnitrid (NPO) auf molekularer Ebene zu stabilisieren (Schema 1.3b).^[66]

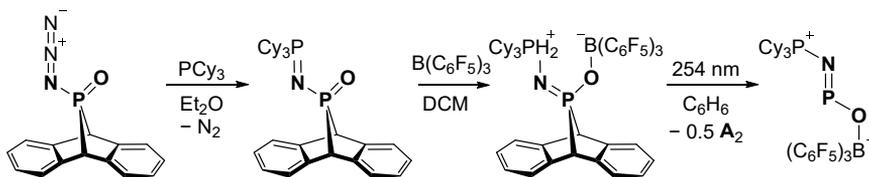
Daneben werden FLPs auf Hauptgruppen-Basis in vielen weiteren Reaktionen eingesetzt. STEPHAN *et al.* berichteten beispielsweise von der $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -vermittelten doppelten Hydroarylierung von Alkinen mit N-substituierten Pyrrolen, die mittels Addition des FLPs an das Alkin verläuft.^[67] Bemerkenswert ist, dass dabei sowohl elektronenreiche als auch -arme Substituenten an Aryl- und Alkylalkinen toleriert werden und die Reaktion im Grammmaßstab unter milden Bedingungen durchgeführt werden kann.

2019 wurde das erste Beispiel für eine Transferborylierung zwischen Arylboronsäureestern und Arenen vorgestellt, die durch 2-Mercaptopyridin katalysiert wurde.^[68] Durch die Verwendung von Arylboronsäureestern als Bor-Quelle werden dabei einerseits die Kosten von C-H Borylierungsreaktionen deutlich gesenkt, andererseits können so auch deutlich mehr funktionelle Gruppen toleriert und simple Reaktionsbedingungen verwirklicht werden.

a) Stephan, 2021



b) Cummins, 2021



Schema 1.3: aktuelle Beispiele für FLP-Reaktivität: a) Katalytische CO₂-Hydrogenierung durch das FLP aus B(C₆F₅)₃ und 2,6-Lutidin; b) Synthese des FLP-stabilisierten Phosphorylnitrids Cy₃P-NPO-B(C₆F₅)₃ (A = Anthracen).

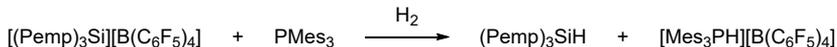
1.1.2.2 Silizium basierte FLPs

Obwohl sich die Ursprünge der FLP-Chemie und die bisher in diesem Kapitel vorgestellten Beispiele vor allem auf Bor-basierte Lewis-Säuren und Phosphor- oder Stickstoff-basierte Lewis-Basen beschränken, gibt es natürlich auch weitere mögliche Kombinationen. Die Bandbreite an Donoren und Akzeptoren hat sich in den letzten Jahren auf eine Reihe verschiedener Elemente ausgedehnt. Unter anderem können Lewis-Säuren auf Basis von Aluminium,^[69] Borenium-Kationen,^[70] Phosphonium,^[25-26, 71] Kohlenstoff^[72] und Silizium verwendet werden. Letztere sollen aufgrund der inhaltlichen Nähe zu dieser Arbeit nun vorgestellt werden.

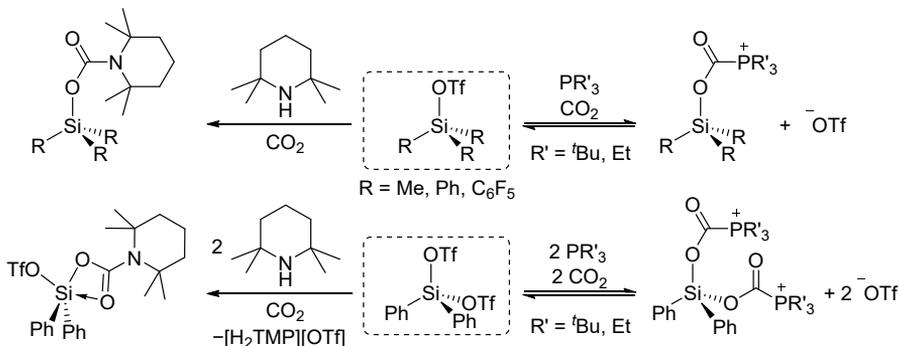
Kationische Silylium-Systeme sind isolobal und iso(valenz)elektronisch zu den gut etablierten neutralen Bor-Systemen und können daher ebenfalls effizient in der FLP-Chemie genutzt werden.^[73] MÜLLER *et al.* konnten beispielsweise schon 2011 von der Wasserstoffaktivierung

mit dem sterisch sehr anspruchsvollen Triarylsilyliumion $(\text{Pemp})_3\text{Si}^+$ ($\text{Pemp} = 2,3,4,5,6$ -Pentamethylphenyl) in Kombination mit PMes_3 berichten (Schema 1.4a).^[73c] Daneben können die Silyltriflate $\text{R}_3\text{Si}(\text{OTf})$ und $\text{R}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{C}_6\text{F}_5$) in Kombination mit Amin- und Phosphor-Basen CO_2 binden (Schema 1.4b).^[73d] Mit den Alkylphosphinen wurde eine reversible CO_2 -Bindung beobachtet, während die Bildung des Silylcarbamats – im Gegensatz zu der entsprechenden Reaktion mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ – irreversibel verläuft.^[74]

a) Müller, 2011



b) Stephan, 2015

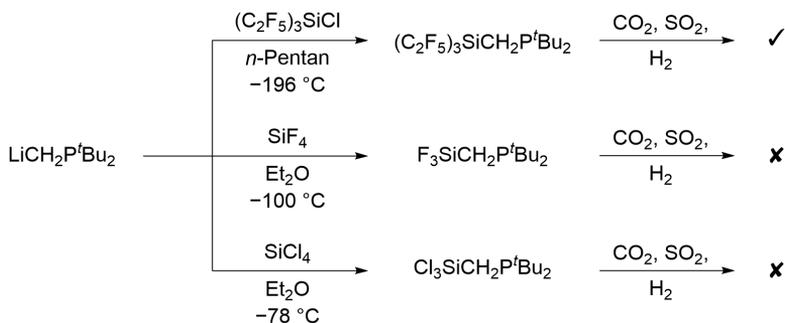


Schema 1.4: CO_2 -Bindung mittels a) $\text{R}_3\text{Si}(\text{OTf})$ und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (HTMP) oder PR'_3 und b) $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ und HTMP oder PR'_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{C}_6\text{F}_5$; $\text{R}' = \text{tBu}, \text{Et}$).

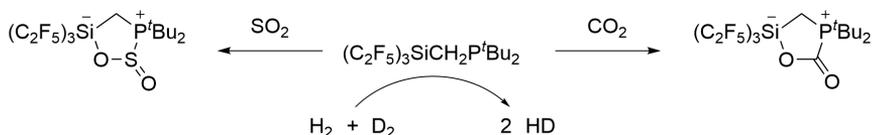
Dahingegen sind neutrale Silane als Lewis-Säuren in FLPs bisher wenig erforscht, da sie kein geeignetes vororientiertes, formal leeres Akzeptororbital aufweisen. Die Gruppe um MITZEL stellte 2015 mit $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{SiCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2$ das erste FLP vor, welches auf einem neutralen Silan basiert (Schema 1.5).^[75] Durch stark elektronenziehende Pentafluoroethyl-Gruppen am Siliziumzentrum wird dessen Lewis-Azidität gesteigert und das intramolekulare FLP ist in der Lage, molekularen Wasserstoff zu spalten sowie CO_2 und SO_2 zu binden. Problematisch ist jedoch, dass die Pentafluoroethyl-Gruppen aufwendig eingeführt werden müssen und teilweise mit Substraten reagieren oder unter Abspaltung von C_2F_4 das entsprechende Fluorsilan gebildet wird. Einige Zeit später stellte dieselbe Gruppe zwei Derivate des FLPs vor, die Fluorid- und Chlorid-Substituenten am Silizium tragen, jedoch zeigten diese keine Reaktivität gegenüber oben genannten Substraten.^[76] In einer kürzlich erschienenen theoretischen Arbeit beleuchteten PATI *et al.* die elektronische Struktur der homologen Reihe der Tetrel-FLPs $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{ECH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2$ (für $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) hinsichtlich der der Wasserstoffaktivierung.^[77] Mittels einer detaillierten Untersuchung der Grenzorbitale fanden sie unter anderem heraus, dass im

Silizium-Analogon $(C_2F_5)_3SiCH_2P^tBu_2$ die antibindenden Orbitale der Si–C-Bindungen als Akzeptororbitale für den Elektronentransfer aus dem σ -Orbital des H_2 Moleküls genutzt werden.² Die quantenmechanische Betrachtung des Derivats $F_3SiCH_2P^tBu_2$ lieferte ferner die Erklärung für das Ausbleiben der Reaktion desselbigen mit H_2 : durch negative Hyperkonjugation der freien Elektronenpaare der Fluoratome in die benachbarten $\sigma^*(Si-F)$ -Orbitale können diese folglich nicht mehr so effizient als Akzeptor-Orbitale für H_2 fungieren. Weiterhin fanden sie, dass – in Einklang mit der geringeren Lewis-Basizität von Phosphor – dessen Substitution durch Dialkylamin-Gruppen die Wasserstoffaktivierung mit $(C_2F_5)_3ECH_2DR_2$ Systemen deutlich begünstigen würde. Allerdings wurde experimentell keine Reaktion von H_2 und $(C_2F_5)_3SiCH_2NMe_2$ gefunden,^[78] was die Autoren dem Vorhandensein verschiedener Konformere sowie eines *gequenchten* Dimers $[(C_2F_5)_3SiCH_2NMe_2]_2$ in Lösung zuschrieben.

a) Mitzel, 2015 und 2019



b)



Schema 1.5: a) Synthese und Reaktivität der intramolekularen FLPs $R_3SiCH_2P^tBu_2$ ($R = C_2F_5, F, Cl$) und b) Binden von SO_2 und CO_2 sowie Wasserstoffspaltung durch das FLP $(C_2F_5)_3SiCH_2P^tBu_2$.

1.1.3 Bis(catecholato)silane

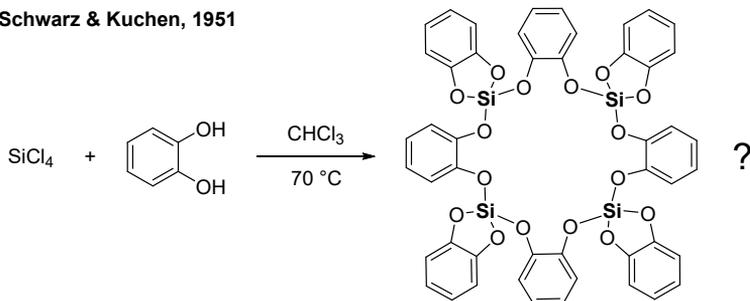
Da Catecholate bereitwillig an Silizium(IV) binden, ist die Verbindungsklasse der Catecholato-Silane bereits lange bekannt. Schon im Jahr 1920 berichteten ROSENHEIM und SORGE von der Synthese der Ammonium- (NH_4^+) oder Pyridinium- (Hpy^+) Salze der allgemeinen Formel $R_2[Si(cat^H)_3]$.^[36] Das dianionische Tris(catecholato)silan konnte aus der

² Zum Vergleich: In den „klassischen“ Bor-Lewis-Säuren dient in der Regel das leere p_z -artige Orbital als Akzeptor.

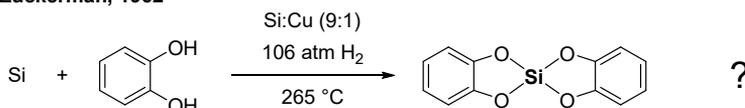
Reaktion von SiCl_4 mit drei Äquivalenten Catechol ($\text{cat}^{\text{H}}\text{H}_2$) in Et_2O und anschließender Behandlung mit alkoholischem Ammoniak oder Pyridin erhalten werden. Einige Jahre später konnten SCHENDEL und RAIBMANN zeigen, dass die selbe Verbindung auch durch die Umsetzung in der Siedehitze von (frisch gefälltem) SiO_2 und $\text{cat}^{\text{H}}\text{H}_2$ im basischen Milieu möglich ist.^[79] WEISS *et al.* fanden später, dass die Bildung des Tris(catecholato)silans auch bei mildereren Bedingungen und mit verschiedenen Formen des Siliziumdioxids (Quartz, Aerosil, Kieselgel, Kieselgur, Cristobalit) möglich ist.^[80] Beide Arbeiten zeigen das Potential von Catecholaten auf, SiO_2 zu depolymerisieren, eine Eigenschaft, die eine große Rolle in der Biosphäre spielt, da biogene Catecholate molekulares Silizium aus ansonsten sehr schwer löslichem SiO_2 bereitstellen können.^[81]

In den Jahren 1951, 1962 und 1972 wurden verschiedene Arbeiten zur Herstellung des mutmaßlich monomeren Bis(catecholato)silans ($\text{Si}(\text{cat}^{\text{H}})_2$) vorgestellt.^[82] SCHWARZ und KUCHEN setzten dazu SiCl_4 und $\text{cat}^{\text{H}}\text{H}_2$ unter Wasserausschluss in siedendem CHCl_3 um.^[82a] Aufgrund des Siliziumgehalts der Verbindung und Ergebnissen aus Molekulargewichtsbestimmungen vermuteten sie die Bildung von tetrameren mono-Catecholato-verbrückten Spezies $[\text{Si}(\text{cat}^{\text{H}})_2]_4$ (Schema 1.6a). ZUCKERMAN *et al.* setzten elementares Silizium kupferkatalysiert in einer Wasserstoffatmosphäre mit Catechol um und erhielten nach Sublimation im Vakuum einen in organischen Lösungsmitteln unlöslichen, amorphen, transparenten und glasartigen Feststoff, der unter Hydrolyse Catechol freisetzte (Schema 1.6b).^[82b] Entsprechende Si–O-Schwingungen wurden mittels IR-Spektroskopie bestätigt, die Molekulargewichtsbestimmungen dieser Gruppe zeigten jedoch im Gegensatz zu den oben erwähnten Arbeiten eine monomere Verbindung an. Allerdings wiesen die Autoren auf eine Reaktion mit dem Lösungsmittel Campher hin, was die Molekulargewichtsbestimmung beeinträchtigt und dieses Ergebnis fragwürdig erscheinen lässt. Außerdem ist anzumerken, dass sich die Verbindung nicht in organischen Lösungsmitteln löst, während sich das mutmaßliche Tetramer in heißem Chloroform löste, was einen weiteren Hinweis auf zwei verschiedene Zusammensetzungen lieferte. Die Gruppe um ALLCOCK wiederum setzte SiCl_4 und $\text{cat}^{\text{H}}\text{H}_2$ bei 0°C in CH_3CN um und erhielt ein Gemisch aus $\text{Si}(\text{cat}^{\text{H}})\text{Cl}_2$, seinem Dimer $[\text{Si}(\text{cat}^{\text{H}})\text{Cl}_2]_2$ sowie $\text{Si}(\text{cat}^{\text{H}})_2$ (Schema 1.6c).^[82c] Das Verhältnis der Produkte konnte über die Variation des Verhältnisses $\text{SiCl}_4:\text{cat}^{\text{H}}\text{H}_2$ gesteuert werden, bei einer 1:2 Mischung wurde, entsprechend der Stöchiometrie, $\text{Si}(\text{cat}^{\text{H}})_2$ als Hauptprodukt erhalten.

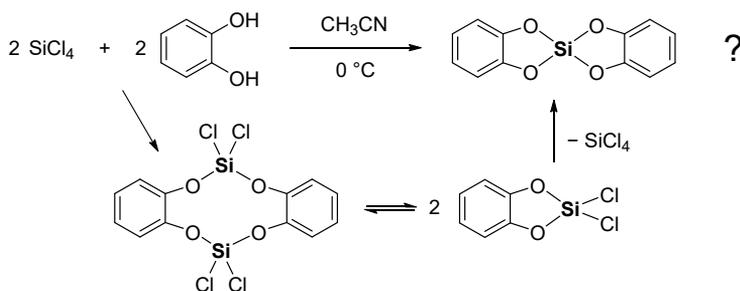
a) Schwarz & Kuchen, 1951



b) Zuckerman, 1962



c) Allcock, 1972



Schema 1.6: Verschiedene Synthesewege für Bis(catecholato)silan.

Auf der Grundlage kristallographischer Symmetrieargumente postulierten MEYER und NAGORSEN 1979, die zentrale SiO_4 -Einheit in Verbindung $\text{Si}(\text{cat}^{\text{H}})_2$ sei nicht tetraedrisch, sondern quadratisch-planar aufgebaut.^[83] Diese Behauptung basierte ausschließlich auf der Raumgruppenzuordnung, nicht aber auf einer kompletten Strukturlösung. Anschließende Hartree-Fock-Rechnungen ordneten die tetraedrische Konfiguration von $\text{Si}(\text{cat}^{\text{H}})_2$ zwar als globales Minimum ein, die quadratisch-planare Struktur wurde jedoch als Übergangszustand der Inversion mit nur geringfügig höherer Energie (138 kJ mol^{-1} , MNDO) gefunden.^[84] Allerdings führte diese Behauptung in den Folgejahren zu einem regen Diskurs in der Literatur.^[85] DUNITZ stellte die Planarität von Verbindung $\text{Si}(\text{cat}^{\text{H}})_2$ aufgrund fehlender detaillierter kristallographischer Daten in Frage und wies unter anderem darauf hin, dass die erhaltene Elementarzelle ($a = 10.56$, $b = 5.60$, $c = 10.96 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90$, $\beta = 122^\circ$) starke Ähnlichkeit mit jener des Hydrolyseprodukts Catechol aufweist ($a = 10.771$, $b = 5.518$, $c = 10.943 \text{ \AA}$,

$\alpha = \gamma = 90$, $\beta = 124.68^\circ$).^[85a] Die Original-Autoren erklärten die Ähnlichkeit der Gitterparameter anhand ähnlicher räumlicher Strukturen in beiden Verbindungen (Catechol bildet in der Festkörperstruktur ebenfalls annähernd planare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Molekülen aus) und beharrten auf der Korrektheit ihrer Ergebnisse.^[85b] 1983 schaltete sich ZUCKERMAN in den Diskurs ein und berichtete von der Struktur des verwandten Bis(1,8-naphthalindioxy)silans, welches ein tetraedrisches Siliziumzentrum (durchschnittliche O–Si–O-Winkel: $109.48(6)^\circ$, Abbildung 1.6a) aufwies,^[85c] ebenso wie das verwandte Bis(pinakolato)silan (durchschnittliche O–Si–O-Winkel: $106.9(2)^\circ$, Abbildung 1.6b).^[86] Die strukturelle Ähnlichkeit legt also nahe, dass $\text{Si}(\text{cat}^{\text{H}})_2$ ebenfalls tetraedrisch umgeben ist, jedoch muss beachtet werden, dass die Sauerstoffatome in den fünfgliedrigen Dioxasilol-Einheiten in monomerem $\text{Si}(\text{cat}^{\text{H}})_2$ eine deutlich höhere Spannung aufweisen als die in dem zuvor genannten sechsgliedrigen Dioxasilin-System in Bis(1,8-naphthalindioxy)silan bzw. die im aliphatischen Dioxasilolan-Ringsystem in Bis(pinakolato)silan. Diese Spannung würde bei der Ausbildung *verbrückender* Catecholato-Einheiten in oligo- bzw. polymeren Strukturen eliminiert werden.

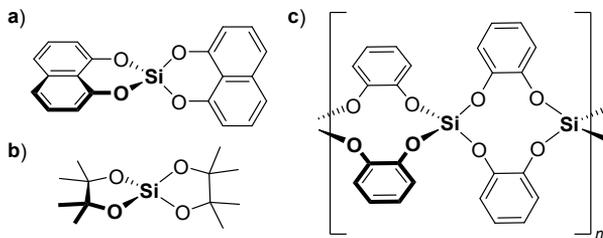


Abbildung 1.6: Verschiedene neutrale Silane mit tetraedrisch koordiniertem Siliziumzentrum, die mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden **a)** Bis(1,8-naphthalindioxy)silan, **b)** Bis(pinakolato)silan und **c)** polymeres Bis(catecholato)silan.

1989 gelang es der Gruppe um VON SCHNERING erstmals, eine Struktur des Bis(catecholato)silans röntgenkristallographisch zu charakterisieren.^[85d] Unter recht harschen Kristallisationsbedingungen ($p < 10^{-6}$ mbar, 267 bis 250 °C innerhalb von vier Wochen), konnten reproduzierbar farblose stab-förmige Kristalle erhalten werden. Deren Untersuchung zeigte eindimensionale, lineare Polymere der Zusammensetzung $[\text{Si}(\text{cat}^{\text{H}})_2]_n$ in denen zwei Catecholate jeweils zwei Siliziumzentren verbrücken (Abbildung 1.6c). Diese sind wiederum tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben (Winkel zwischen zwei Dioxasilol-Einheiten: 90.2°). Trotz dieses ersten strukturellen Befundes blieb die Struktur von monomerem $\text{Si}(\text{cat}^{\text{H}})_2$ weiterhin ungewiss. Seine Existenz wurde jedoch nie in Frage gestellt, da Reaktionen

des amorphen Pulvers mit verschiedenen Lewis-Basen (F^- ,^[87] $OPPh_3$, $OP(NC_5H_{10})_3$,^[88] THF ^[89]) quantitativ zur Ausbildung von wohldefinierten und charakterisierten Lewis-Addukten führt.

Demzufolge wurde die Strukturchemie von penta- und hexavalenten *hyperkoordinierten* Bis(catecholato)silanen im 20. Jahrhundert bereits eingehend untersucht. Insbesondere die Gruppe um HOLMES charakterisierte eine Reihe anionischer pentavalenter Bis(catecholato)silane,^[87-88, 90] aber auch einige hexavalente Verbindungen, darunter die dianionischen Tris(catecholato)silane $[Si(cat^H)_3]^{2-}$, wurden untersucht.^[89, 91] Letztere weisen entsprechend dem VSEPR-Modell eine (verzerrt) oktaedrische Koordinationsgeometrie um das Siliziumzentrum auf, wohingegen pentavalente Silane Geometrien zwischen trigonal bipyramidal (*tbp*) und quadratisch-pyramidal (*qp*) aufweisen. Beide Konfigurationen können durch den geringen Energieunterschied und die geringe Energiebarriere zwischen ihnen ineinander übergehen. Welche Konfiguration vorliegt, wird hauptsächlich von elektronischen, aber auch sterischen Einflüssen der Substituenten bedingt.^[92] So begünstigen beispielsweise elektrophile Substituenten wie Fluorid die quadratisch-pyramidale Konfiguration, da diese einen höheren Anteil an Ligand-Ligand-Wechselwirkung aufweist. Stark elektronenziehende Substituenten verringern die Abstoßung der freien Elektronenpaare der Nachbaratome am Silizium und erhöhen folglich den *qp*-Anteil.

1.1.4 Die Berry-Pseudorotation und der Topologie Parameter

Pentavalente Verbindungen (AB_5) mit trigonal-bipyramidalem Aufbau weisen, anders als entsprechende tetra- oder hexavalente Verbindungen, verschiedene Atomabstände A–B auf. Drei der fünf Substituenten B liegen in der äquatorialen Ebene (B_{eq}) und weisen etwas kürzere Abstände zum Zentralatom A auf, die beiden übrigen befinden sich an den axialen Positionen (B_{ax}) der trigonalen Bipyramide (Abbildung 1.7a). Mittels der sogenannten Berry-Pseudorotation können die Substituenten jedoch ineinander überführt werden und sind daher beispielsweise per NMR-Spektroskopie in der Regel nicht unterscheidbar. Die quadratisch-pyramidale Konfiguration des AB_5 -Systems stellt dabei den Übergangszustand der Berry-Pseudorotation dar. Während sich die beiden axialen Substituenten B_{ax} einander annähern und sich der Winkel $B_{ax}-A-B_{ax}$ von 180 auf 120° verringert, entfernen sich zwei äquatoriale Substituenten B_{eq} voneinander und wandern auf die axialen Positionen. Die Achse, die durch das verbleibende Atom B_{eq} und das Zentralatom A verläuft, wird Berry-Koordinate genannt.

Darauf aufbauend kann die Verzerrung zwischen *tbp*- und *qp*-Konfiguration eines Moleküls mit Hilfe eines Topologie Parameters (TP) auf einfache Weise quantitativ beschrieben werden.^[93] Der TP reicht von $1 = \textit{ideal\ tbp}$ bis $0 = \textit{ideal\ qp}$ und berechnet sich anhand der Gleichung in Abbildung 1.7b. Der größte B–A–B-Winkel wird dabei als Θ_{ax} definiert. Die drei verbleibenden Atome liegen in der Ebene der trigonalen Pyramide, der wiederum größte Winkel darin entspricht Θ_{eq} .

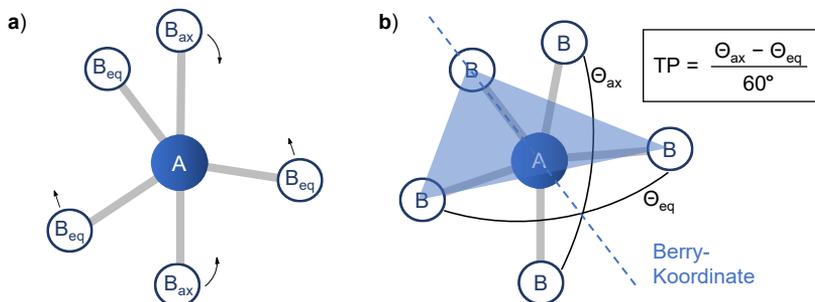


Abbildung 1.7: Schema einer pentavalenten Koordinationsumgebung AB_5 a) unverzerrt und b) leicht verzerrt mit eingezeichneter Berry-Koordinate (blau) und Winkeln Θ_{ax} (größter B–A–B Winkel) und Θ_{eq} (zweitgrößter B–A–B Winkel) sowie die Formel zur Berechnung des Topologie Parameters TP.

1.2 Motivation und Zielsetzung

Catechole spielen eine einzigartige Rolle in der Struktur-, Bio- und Geochemie des Siliziums. Beispielsweise übernehmen sie eine wesentliche Rolle bei der Bereitstellung von molekularem Silizium für unsere Biosphäre, insbesondere aufgrund ihrer Fähigkeit, SiO_2 zu depolymerisieren.^[80] Die Synthese des dianionischen Tris(catecholato)silans $\text{Si}(\text{cat}^{\text{H}})_3^{2-}$ wurde bereits 1920 beschrieben,^[36] und darauf aufbauend existiert eine Fülle von Erkenntnissen über die Struktur von hyperkoordinierten Addukten der Stammverbindung $\text{Si}(\text{cat}^{\text{H}})_2$.^[89, 92, 94] Jedoch war die Struktur der monomeren, tetravalenten Verbindung über hundert Jahre ungeklärt und Gegenstand eines regen wissenschaftlichen Diskurses.^[85]

Der erste Abschnitt dieser Arbeit widmet sich daher der molekularen Strukturaufklärung dieser Verbindungsklasse in verschiedenen Phasen (im Festkörper, in Lösung und in der Gasphase). Unter Zuhilfenahme neuer Analysemethoden sollen die Ungewissheit über die Struktur des monomeren Bis(catecholato)silans final aufgeklärt und die lückenhaften Facetten und Befunde der letzten Jahrzehnte an Forschung miteinander verbunden werden.

Durch die Entdeckung ihrer Lewis-Azidität rückte die Klasse der Bis(catecholato)silane in jüngerer Vergangenheit erneut in den Fokus der Forschung.^[37-38] Im zweiten Teil dieser Arbeit soll daher zunächst der Frage nachgegangen werden, wie die hohe Lewis-Azidität der Verbindungsklasse zustande kommt und wie diese systematisch gesteigert werden kann. Dafür sollen durch Substitution im Liganden-Rückgrat neue Derivate $\text{Si}(\text{cat}^{\text{X}})_2$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Bu}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) synthetisiert und ihre Lewis-Azidität durch verschiedene Skalierungsmethoden ermittelt sowie in die Palette bestehender Hauptgruppenelement-Lewis-Säuren eingeordnet werden.

Nach der Strukturaufklärung und der Aziditätssteigerung der Verbindungsklasse der Bis(catecholato)silane sollen abschließend verschiedene Anwendungsmöglichkeiten für die Lewis-Supersäure $\text{Si}(\text{cat}^{\text{Cl}})_2$ eruiert werden. Die vorausgegangene Vorstellung des aktuellen Stands der Forschung auf dem Gebiet der Hauptgruppenelement-Lewis-(Super)säuren und frustrierten Lewis-Paare zeigte auf, dass die Verwendung von neutralen Si(IV)-Verbindungen noch sehr jung ist, jedoch durchaus Potential bietet. Durch ihre Stellung in der 14. Gruppe des Periodensystems besitzen tetravalente Silizium-Lewis-Säuren den inhärenten Vorteil gegenüber konventionellen Gruppe-13-Verbindungen, zwei vakante Koordinationstellen aufzuweisen und somit durch zweifache Koordination von Substraten möglicherweise Veränderungen der Reaktionsmechanismen herbeizuführen. Dies macht Si(IV)-Verbindungen ebenfalls zu idealen Kandidaten für den Einsatz in der FLP-Chemie. Durch

Kombination mit geeigneten bidentaten Lewis-Basen kann das tetravalente Siliziumzentrum zunächst voraktiviert werden, wobei die sechste Koordinationsstelle als mögliche Bindungstasche für Substrate vakant bleibt.

Zusammenfassend soll das Ziel dieser Dissertation also sein, die Strukturchemie der Bis(catecholato)silane zu ergründen, um ein tiefgehendes Verständnis für ihren Einsatz in der Katalyse zu erhalten, im Anschluss ihre Azidität durch Variation des Catechol-Rückgrats zu steigern und zu rationalisieren und schlussendlich Anwendungen für die aufstrebende Klasse von neutralen Silizium(IV) Lewis-Supersäuren zu finden.

2

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

2.1 Die Struktur der Bis(catecholato)silane

Wie in der Einleitung dieser Arbeit dargelegt existiert eine Fülle von Erkenntnissen über die Struktur von hyperkoordinierten Addukten von Bis(catecholato)silanen – für die tetrakoordinierten Ausgangsverbindungen fehlen diese jedoch.^[89, 92, 94] Der erste Abschnitt dieser Arbeit behandelt die molekulare Strukturklärung dieser Verbindungsklasse, vor allem anhand der Stammverbindung Bis(catecholato)silan (im Folgenden abgekürzt als **1^H**), des weiteren werden spektroskopische Daten der Verbindungen **1^{tBu}**, **1^{cum}**, **1^X·(CH₃CN)₂** (X = F, Cl) sowie der Referenzverbindungen 2,2'-Silaspirobiindan diskutiert (Abbildung 2.1 e – g).

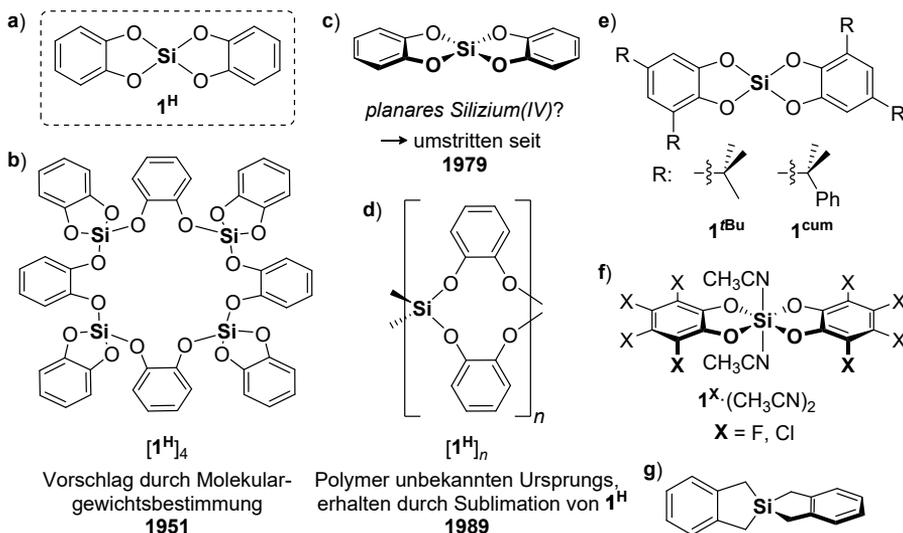


Abbildung 2.1: a) – d) Literaturbekannte Strukturlandschaft von Bis(catecholato)silan (**1^H**); e) – f) Strukturformeln der Verbindungen **1^{tBu}**, **1^{cum}**, **1^X·(CH₃CN)₂** (X = F, Cl) und g) 2,2'-Silaspirobiindan.

2.1.1 Synthese und Lewis-Addukte der Bis(catecholato)silane

Die verschiedenen Bis(catecholato)silane $\text{Si}(\text{cat}^{\text{X}})_2$ ($\mathbf{1}^{\text{X}}$, $\text{X} = \text{H}, \text{tBu}, \text{Cl}$) wurden durch Reaktion der entsprechenden Catechole ($\text{cat}^{\text{X}}\text{H}_2$) mit HSiCl_3 in CH_3CN dargestellt.^[38b] Nach Aufarbeitung der erhaltenen Niederschläge durch Waschen mit DCM und Trocknen am Hochvakuum wurden die Bis(catecholato)silane in guten Ausbeuten (76 – 89 %) als farblose Feststoffe erhalten. Während das Acetonitril für $\text{X} = \text{H}$ ($\mathbf{1}^{\text{H}}$) und tBu ($\mathbf{1}^{\text{tBu}}$) vollständig am Vakuum ($p < 10^{-2}$ mbar) entfernt werden konnte, verblieben für $\text{X} = \text{Cl}$ zwei CH_3CN -Moleküle am Siliziumzentrum, was durch IR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte.^[38a, 38b, 95] Die IR-Spektren der Verbindungen zeigen ferner keine OH-Streckschwingungen, was die Abwesenheit von Catechol und somit einen vollständigen Reaktionsumsatz bestätigt. Elementaranalysen bestätigten ebenfalls die Reinheit der pulverförmigen Produkte $\mathbf{1}^{\text{H}}$, $\mathbf{1}^{\text{tBu}}$ und $\mathbf{1}^{\text{Cl}} \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$. Das *tert*-Butyl-substituierte Derivat $\mathbf{1}^{\text{tBu}}$ kann sublimiert werden (85 % Ausbeute, $1.1 \cdot 10^{-1}$ mbar, 250°C), wohingegen die Sublimation von $\mathbf{1}^{\text{H}}$ und $\mathbf{1}^{\text{Cl}} \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ unter den gewählten Bedingungen nicht gelang.

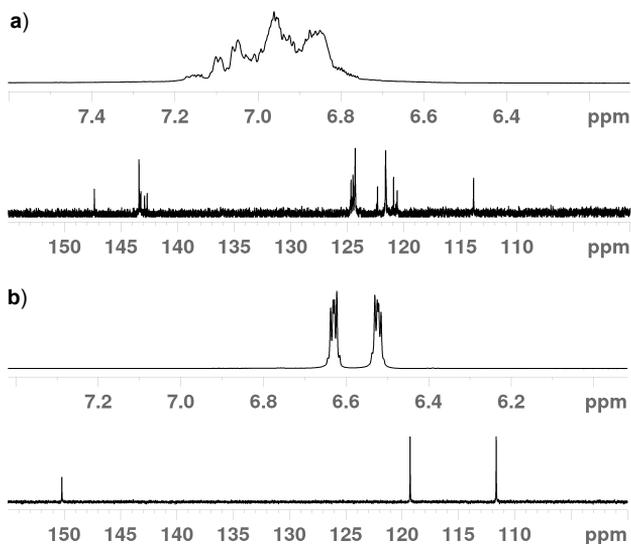


Abbildung 2.2: a) Aromatische Region der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , RT) einer analytisch reinen Probe von $\mathbf{1}^{\text{H}}$; b) ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der gleichen Probe in $\text{THF-}d_8$.

Statt Spektren einer analytisch reinen Substanz lassen ^1H - und ^{13}C -NMR-Analytik von Verbindung $\mathbf{1}^{\text{H}}$ in CD_2Cl_2 jedoch eine Mischung mehrerer Verbindungen erkennen (Abbildung 2.2a). Dies könnte der Grund dafür sein, warum bisher niemand spektroskopische Daten dieser Verbindung veröffentlicht hat, obwohl sie schon seit annähernd 70 Jahren bekannt ist. Zugabe von Et_3PO zur gleichen Probe oder das Messen der gleichen Produktcharge von $\mathbf{1}^{\text{H}}$ in THF-d_8 (Abbildung 2.2b) ergaben jedoch Spektren, die denen einer definierten und reinen Verbindung entsprechen. Durch Einkristall-Strukturanalyse (Abbildung 2.3a, vgl. auch Literatur)^[38b, 89] sowie ^{29}Si -NMR-Spektroskopie (-131.6 ppm für $\mathbf{1}^{\text{H}}\cdot(\text{THF})_2$ und -110.2 ppm für $\mathbf{1}^{\text{H}}\cdot(\text{OPEt}_3)_2$) konnten eindeutig die entsprechenden Lewis-Addukte $\mathbf{1}^{\text{H}}\cdot(\text{THF})_2$ und $\mathbf{1}^{\text{H}}\cdot(\text{OPEt}_3)_2$ identifiziert werden.

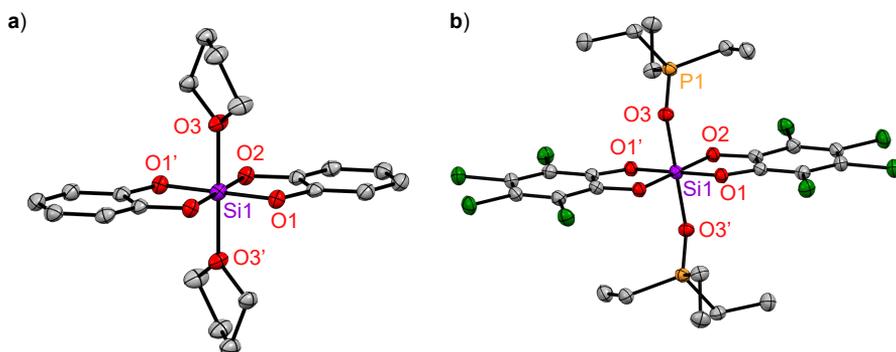


Abbildung 2.3: Festkörperstrukturen von $\mathbf{1}^{\text{H}}\cdot(\text{THF})_2$ und $\mathbf{1}^{\text{Cl}}\cdot(\text{OPEt}_3)_2$. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. $\mathbf{1}^{\text{H}}\cdot(\text{THF})_2$ wurde bereits 1994 von HAHN beschrieben, jedoch in dieser Arbeit nochmals verifiziert.^[38a, 89] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $\mathbf{1}^{\text{H}}\cdot(\text{THF})_2$: Si1–O1 1.7214(11), Si1–O2 1.7377(11), Si1–O3 1.9188(12), O1–Si1–O1' 180.0, O1–Si1–O2 91.44(5), O1–Si1–O3 90.67(5) und für $\mathbf{1}^{\text{Cl}}\cdot(\text{OPEt}_3)_2$: Si1–O1 1.7655(14), Si1–O2 1.7664(14), Si1–O3 1.8348(14), O3–P1 1.5341(15), O1–Si1–O1' 180.0, O1–Si1–O2 90.59(7), O1–Si1–O3 89.74(7).

Im Gegensatz zu den diffusen Ergebnissen für $\mathbf{1}^{\text{H}}$ zeigte das ^1H -NMR-Spektrum einer Probe von $\mathbf{1}^{\text{Bu}}$ bereits in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln wie CD_2Cl_2 eine definierte Spezies.^[38b] Aufgrund der geringen Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln gelang für $\mathbf{1}^{\text{Cl}}\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2$ keine Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie, jedoch wurde die Bildung löslicher Addukte nach der Zugabe von Donoren wie beispielsweise Et_3PO beobachtet, was ebenfalls durch Einkristall-Strukturanalyse (Abbildung 2.3b)^[38a] sowie ^{29}Si -NMR-Spektroskopie (-156.4 ppm) nachgewiesen wurde.

Insgesamt bestätigten diese Erkenntnisse, dass es sich um Reinstoffe handelt, die jedoch – je nach Art des Catechols und ihrer Umgebung – in unterschiedlichen Zuständen vorliegen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte der seit 1979 herrschende Disput um die Struktur des Bis(catecholato)silans $\mathbf{1}^{\text{H}}$ beigelegt werden. Durch Zuhilfenahme neuester Charakterisierungsmethoden gelang eine umfassende Studie über die Struktur der Klasse der Bis(catecholato)silane in verschiedenen Phasen (im Festkörper, in Lösung und in der Gasphase).

2.1.2 Struktur im Festkörper – ^{29}Si -MAS-NMR und IR-Spektroskopie

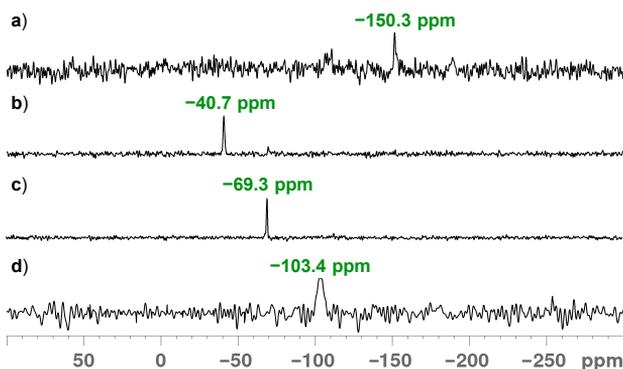


Abbildung 2.4: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren von a) $\mathbf{1}^{\text{Cl}}\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2$, b) sublimiertem $\mathbf{1}^{\text{tBu}}$, c) aus Lösung ausgefallter Verbindung $\mathbf{1}^{\text{tBu}}$, und d) $\mathbf{1}^{\text{H}}$.

Die begrenzte Löslichkeit der Bis(catecholato)silane erschwerte in früheren Studien die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie in Lösung.^[37-38] Daher wurden die Verbindungen $\mathbf{1}^{\text{H}}$, $\mathbf{1}^{\text{tBu}}$ und $\mathbf{1}^{\text{Cl}}\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2$ im Rahmen dieser Arbeit als Festkörper mittels ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie untersucht. Das ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum der Verbindung $\mathbf{1}^{\text{Cl}}\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2$ zeigt eine chemische Verschiebung von -150.3 ppm (Abbildung 2.4a), was im erwarteten Bereich für hexakoordiniertes Silizium liegt.^[96] In der gleichen Größenordnung befinden sich beispielsweise die chemischen Verschiebungen des hexakoordinierten THF-Bis-Addukts $\mathbf{1}^{\text{H}}\cdot(\text{THF})_2$ (-131.6 ppm) oder des Et_3PO -Bis-Addukts $\mathbf{1}^{\text{Cl}}\cdot(\text{OPEt}_3)_2$ (-156.4 ppm). Die experimentell erhaltene chemische Verschiebung stimmt mit dem DFT-berechneten Wert von -146.9 ppm für *trans*- $\mathbf{1}^{\text{Cl}}\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (PBE0/TZ2P, siehe Kapitel 4.1.2.1) überein und bietet damit ein weiteres Beleg für die Zusammensetzung $\mathbf{1}^{\text{Cl}}\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2$, welche bislang lediglich durch quantenchemische Berechnungen und IR-spektroskopische Untersuchungen vermutet wurde.^[38a, 38b] Das ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum einer sublimierten Probe von $\mathbf{1}^{\text{tBu}}$ zeigte ein scharfes Singulett bei -40.7 ppm (Abbildung 2.4b). Diese Verschiebung stimmt mit dem DFT-

2.1 Die Struktur der Bis(catecholato)silane

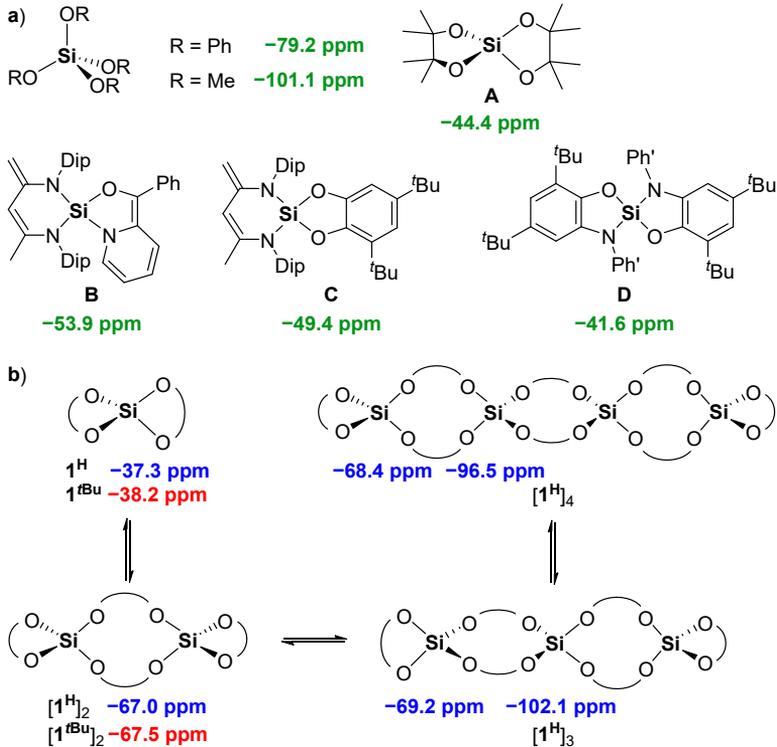


Abbildung 2.5: a) Experimentelle ^{29}Si -NMR-Verschiebungen von Tetraaryloxy/-alkoxysilanen und strukturell charakterisierten spirozyklischen SiO_nN_m -Systemen ($n = 4 - m$; $\text{Ph}' = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$); b) berechnete ^{29}Si -NMR-Verschiebungen der vorgeschlagenen Oligomere $[\mathbf{1}^{\text{H}}]_n$ und $[\mathbf{1}^{\text{tBu}}]_n$ (PBEh-3c/def2-mSVP ($\mathbf{1}^{\text{H}}$) oder TPSS-D3(BJ)/def2-TZVPP ($\mathbf{1}^{\text{tBu}}$), DCM).

berechneten Wert für das monomere, tetraedrische $\mathbf{1}^{\text{tBu}}$ überein (-38.2 ppm, Abbildung 2.5b) und stellt den ersten spektroskopischen Hinweis für ein monomeres Bis(catecholato)silan dar. Allerdings unterscheidet sich diese Verschiebung wesentlich von denen anderer Tetraalkoxy- oder Aryloxysilane (-79 bis -101 ppm, Abbildung 2.5a).^[97] Dies wird vermutlich durch elektronische Effekte sowie die chelatisierende O–Si–O-Bindung der Catecholats verursacht, was ebenfalls die hohe Lewis-Azidität dieser Substanzklasse induzieren könnte.^[38b] Dieser Effekt tritt in unterschiedlichem Ausmaß auch bei strukturell verwandten vierfach koordinierten $\text{SiO}_n\text{N}_{4-n}$ -Spirosystemen wie **A** ($\delta(^{29}\text{Si}) = -53.9$ ppm),^[98] **B** (-53.9 ppm),^[99] **C** (-49.4 ppm)^[100] oder **D** (-41.6 ppm) auf (Abbildung 2.5a). Letzteres wurde als strukturverwandtes monomeres N,O-Analogon im Rahmen dieser Arbeit hergestellt.

Untersucht man eine Probe von Verbindung $\mathbf{1}^{\text{Bu}}$ vor Sublimation, also nach Ausfällen aus der Acetonitril-Reaktionslösung und Trocknen am Hochvakuum, so erhält man im ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum ein hochfeldverschobenes Signal bei -69.5 ppm (Abbildung 2.6a). Die gleiche Resonanz wird beobachtet, wenn man die Probe nach der Sublimation erneut in DCM suspendiert und anschließend das Lösungsmittel entfernt (-69.3 ppm, Abbildung 2.6c). Die signifikante Verschiebung des Signals weist auf eine deutlich andere chemische Umgebung des Siliziumzentrums hin. Vermutlich kommt es in Lösung zur Dimerisierung von Verbindung $\mathbf{1}^{\text{Bu}}$. Die experimentell beobachteten chemischen Verschiebungen stimmen gut mit dem DFT-berechneten Wert des kovalenten Dimers $[\mathbf{1}^{\text{Bu}}]_2$ überein (-67.5 ppm, Abbildung 2.5b). Weiterhin wurde durch DFT-Untersuchungen ersichtlich, dass die Dimerisierung von Verbindung $\mathbf{1}^{\text{Bu}}$ exergon ($\Delta G_{\text{sol}} = -29.7$ kJ mol $^{-1}$) und bei Raumtemperatur zugänglich ist ($\Delta G_{\text{sol}}^{\ddagger} = 55.2$ kJ mol $^{-1}$) (Abbildung 2.10 und Kapitel 4.1.2.2).^[101]

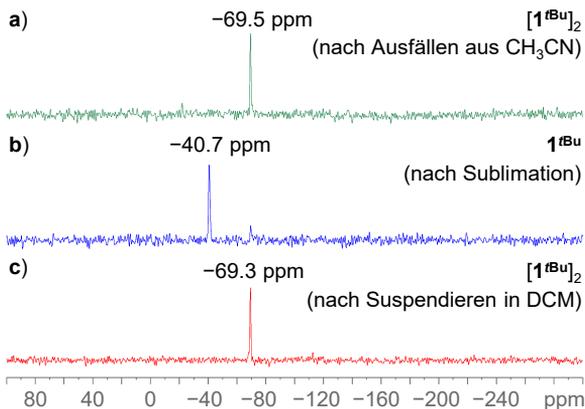


Abbildung 2.6: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren von Verbindung $\mathbf{1}^{\text{Bu}}$ a) nach Ausfällen aus einer CH_3CN -Lösung, b) nach Sublimation im Hochvakuum ($1.1 \cdot 10^{-1}$ mbar, 250 °C) und c) nach erneutem Suspendieren in DCM.

Für eine dimere Verbindung $[\mathbf{1}^{\text{Bu}}]_2$ existieren mehrere denkbare Konfigurationsisomere, die sich jeweils durch Drehung um die C_2 -Achse der Catechol-Liganden unterscheiden (Abbildung 2.7a). DFT-Berechnungen für verschiedene Isomere lieferten eine energetische Senke für die Struktur $[\mathbf{1}^{\text{Bu}}]_2$ -E (Abbildung 2.7b),^[101] welche den geringsten sterischen Anspruch um die Siliziumzentren aufweist. Die verzerrt trigonal bipyramidale Umgebung durch jeweils fünf Sauerstoffatome führt zu einer energetischen Bevorzugung dieser Struktur im Vergleich zu den anderen betrachteten Isomeren. Beispielsweise weist Verbindung

$[1^{tBu}]_2\text{-C}$ (Abbildung 2.7c und d) eine um $\Delta E = 47.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ höhere Energie auf, da das Substitutionsmuster der *tert*-Butyl-Gruppen in diesem Isomer keine räumliche Annäherung wie in $[1^{tBu}]_2\text{-E}$ zulässt.

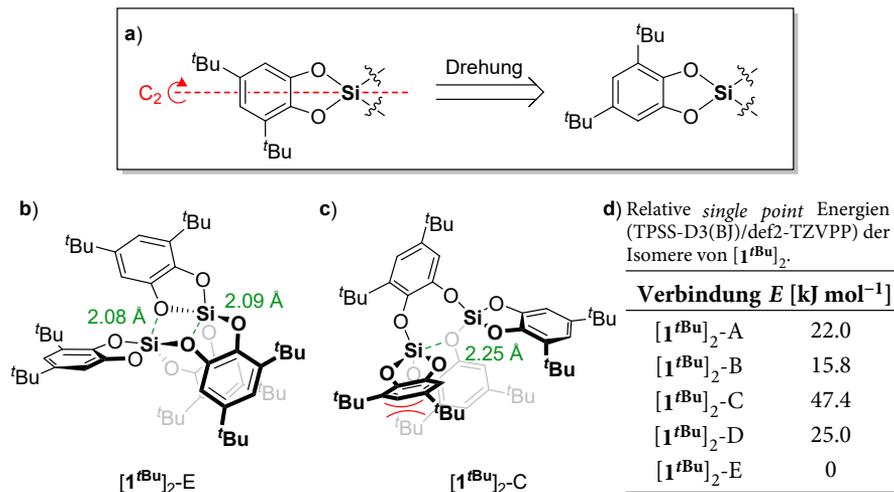


Abbildung 2.7: a) Schematische Darstellung der Drehung eines 3,5-Di-*tert*-Butyl-substituierten Catechols, b) Strukturen der Isomere $[1^{tBu}]_2\text{-E}$ und c) $[1^{tBu}]_2\text{-C}$, und d) relative *single point* Energien aller betrachteten Isomere.

Mittels einer Frequenzanalyse (DFTB/GFN1-xTB) wurden die Schwingungsspektren von monomerem 1^{tBu} sowie dimerem $[1^{tBu}]_2\text{-E}$ berechnet (Abbildung 2.8a und b). Die gestrichelten Linien geben das gesamte Schwingungsspektrum wieder, die durchgezogenen Linien entsprechen den partiellen Schwingungsspektren aller Si–O-Schwingungen. Es ist anzunehmen, dass sich in erster Linie die Si–O-Schwingungsbanden beider Verbindungen unterscheiden, da das Monomer deutlich mehr Ringspannung am Siliziumzentrum aufweist als das Dimer. Vergleicht man nun die experimentell erhaltenen Spektren der Verbindung $[1^{tBu}]_2$ nach Sublimation und nach Suspensieren in DCM (Abbildung 2.8c), fällt auf, dass sie sich hauptsächlich im Bereich zwischen 700 und 1000 cm^{-1} unterscheiden, was im berechneten Bereich für die Si–O-Schwingungen liegt. So ist beispielsweise die Bande bei 974 cm^{-1} im experimentellen Spektrum des Dimers deutlich ausgeprägter als die entsprechende Bande im Spektrum des Monomers, sodass zwei deutlich voneinander separierte Banden erkennbar sind (974 und 995 cm^{-1}). Im experimentellen Spektrum des Monomers fallen diese zu einer Bande (994 cm^{-1}) mit mehreren Schultern zusammen. Das gleiche qualitative Muster ist in den berechneten IR-Spektren in der Gasphase zu erkennen, jedoch ist an dieser Stelle keine

genaue Zuordnung der experimentell erhaltenen Banden zu den berechneten Banden der entsprechenden Verbindungen möglich.

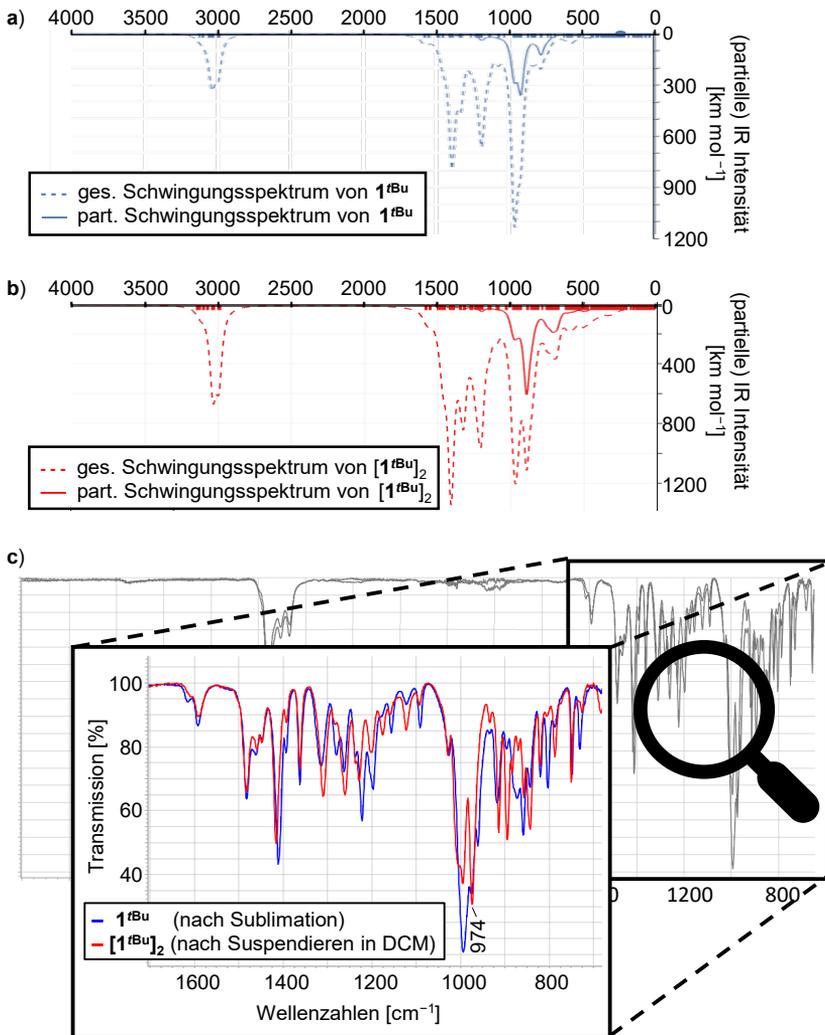


Abbildung 2.8: Berechnete Schwingungsspektren (DFTB/GFN1-xTB) von a) monomerem 1^{tBu} (blau) und b) dimerem $[1^{\text{tBu}}]_2$ -E (rot) in der Gasphase sowie c) experimentelle Festkörper-ATR-IR Spektren von 1^{tBu} nach Sublimation (blau) und $[1^{\text{tBu}}]_2$ nach Suspendieren in DCM (rot).

2.1 Die Struktur der Bis(catecholato)silane

Es war nicht möglich, die dimere Struktur von $[\mathbf{1}^{\text{Bu}}]_2$ durch Einkristall-Strukturanalyse zu verifizieren, jedoch kristallisierte ein strukturelles Analogon, bei dem die *tert*-Butyl-Gruppen durch Cumyl-Gruppen ersetzt wurden ($[\mathbf{1}^{\text{cum}}]_2$, Abbildung 2.9a), als dimere Spezies aus einer gesättigten DCM-Lösung aus (Abbildung 2.9b).^[102] Die weitere Spektroskopie von $[\mathbf{1}^{\text{cum}}]_2$ in Lösung stimmt ebenfalls mit einem Dimer überein, was die vorgeschlagene dimere Struktur von Verbindung $\mathbf{1}^{\text{Bu}}$ bestätigt.

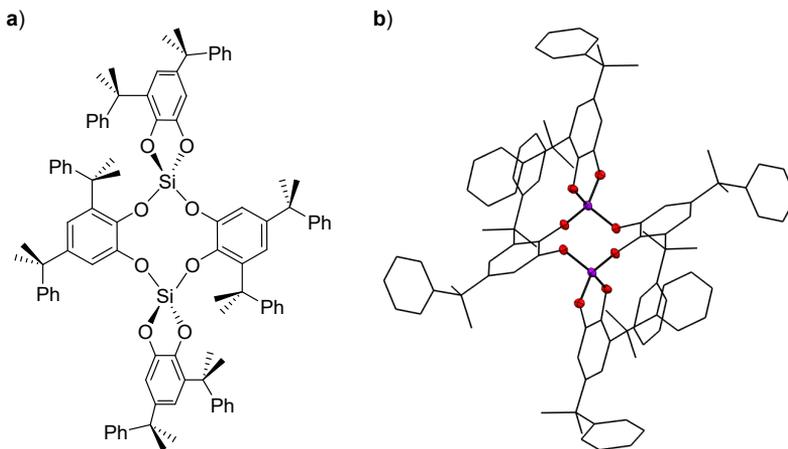
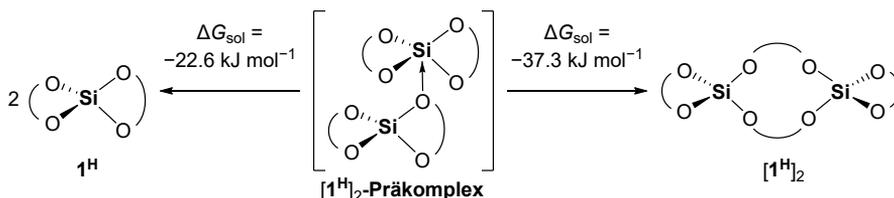


Abbildung 2.9: a) Lewisformel und b) Festkörperstruktur von $[\mathbf{1}^{\text{cum}}]_2$. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Kohlenstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit als *Wireframe* dargestellt, Wasserstoffatome wurden nicht abgebildet.

Nachdem man für die Lewis-Supersäure $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$ ein hexakoordiniertes Acetonitril-Bis-Addukt und für die weniger Lewis-saure Verbindung $\mathbf{1}^{\text{Bu}}$ ein Monomer beobachten konnte, welches in Lösung dimerisiert, stellt sich nun die Frage, wie die Stammverbindung $\mathbf{1}^{\text{H}}$ beschrieben werden muss. Das ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum der Probe, die in CD_2Cl_2 -Lösung NMR-Signale mehrerer Spezies erzeugte (vgl. Abbildung 2.2a), ergab ein einziges, aber breites Signal (Abbildung 2.4d), was auf mehrere ähnliche, aber nicht identische Silizium-Umgebungen hinweist. Die chemische Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -103.4$ ppm liegt in einem deutlich anderen Bereich als die der Proben von $\mathbf{1}^{\text{Bu}}$ oder $\mathbf{1}^{\text{Cl}} \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$, und deutet damit auf eine alternative Bindungssituation hin. Dieser Bereich ist typisch für pentavalentes Silizium, was auf die Bildung *intermolekulare* Lewis-Addukte ($[\mathbf{1}^{\text{H}}]_2$ -Präkomplex, Schema 2.1) hinweisen könnte. Die Ausbildung koordinativer O–Si-Bindungen zwischen zwei (oder mehreren) monomeren Einheiten von $\mathbf{1}^{\text{H}}$ wurde jedoch durch DFT-Berechnungen (DSD-BLYP-

D3/def2-QZVPP (DCM, COSMO-RS)) ausgeschlossen: Es bilden sich zwar Lewis-Addukte, in denen ein Sauerstoffatom einer monomeren 1^H -Spezies an das Siliziumzentrum einer zweiten Einheit koordiniert, allerdings sind diese Präkomplexe thermodynamisch nicht stabil. Sowohl der Zerfall in zwei Monomere ($\Delta G_{\text{sol}} = -22.6 \text{ kJ mol}^{-1}$) als auch die Bildung des kovalenten Dimers ($[1^H]_2$, $\Delta G_{\text{sol}} = -37.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) sind exergon (siehe Schema 2.1 sowie Kapitel 4.1.2.2 für eine detaillierte Beschreibung).^[101] Tatsächlich stellen diese Addukte Übergangszustände bei der Bildung größerer kovalenter Oligomere dar, wie im nachfolgenden Abschnitt beschrieben wird.



Schema 2.1: Zerfall des *intermolekularen* Lewis-Addukts $[1^H]_2$ -Präkomplex hin zu zwei Monomeren (links) bzw. zum Dimer (rechts). Lösungsmittel-korrigierte freie Gibbs-Energien ΔG_{sol} erhalten auf DSD-BLYP-D3/def2-QZVPP (DCM, COSMO-RS) Niveau.

Die experimentell beobachteten NMR-Signale stimmen sehr gut mit den DFT-berechneten Werten für die internen Siliziumatome in trimeren und tetrameren Strukturen überein ($\delta(^{29}\text{Si}_{\text{ber}}) = -102.1$ und 96.5 ppm , PBEh-3c/def2-mSVP, Abbildung 2.5b). Da sich die chemischen Verschiebungen der internen Siliziumzentren des Trimers und des Tetramers nicht wesentlich unterscheiden, wurde darauf verzichtet, weitere höhere Homologe zu betrachten. Das Fehlen sichtbarer Peaks für Siliziumatome in terminalen Positionen ($\delta(^{29}\text{Si}_{\text{ber}}) \approx -69 \text{ ppm}$) deutet auf eine vernachlässigbare Menge an Kettenenden und demnach auf einen hohen Grad an Oligomerisierung bzw. zyklische Produkte hin.

2.1.3 Quantenmechanische Analyse der Oligomerisierung

Um die experimentell erhaltenen Ergebnisse zu untermauern, wurden anschließend die Oligomerisierungsprozesse von 1^H und 1^{Bu} mittels Dichtefunktionaltheorie (DSD-BLYP-D3/def2-QZVPP (DCM, COSMO-RS) Niveau; Geometrieoptimierung und Frequenzanalyse auf PBEh-3c/def2-mSVP- oder TPSS-D3(BJ)/def2-TZVPP Niveau) analysiert (Abbildung 2.10).^[101] In Einklang mit den experimentell erhaltenen Ergebnissen ist die Oligomerisierung von Verbindung 1^H bis zum größten hier betrachteten tetrameren Niveau durchweg exergon ($\Delta G_{\text{sol},1 \rightarrow 2} = -14.9 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G_{\text{sol},2 \rightarrow 3} = -12.0 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G_{\text{sol},3 \rightarrow 4} = -27.5 \text{ kJ mol}^{-1}$; blaue Linien).

2.1 Die Struktur der Bis(catecholato)silane

Im Gegensatz dazu wird die Oligomerisierung von Verbindung 1^{tBu} nach Erreichen des dimeren Zustands nahezu isoenergetisch ($\Delta G_{sol,1 \rightarrow 2} = -29.7 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G_{sol,2 \rightarrow 3} = +3.8 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G_{sol,3 \rightarrow 4} = -1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$; rote Linien), was die zuvor beobachtete Tatsache erneut belegt, dass Verbindung 1^{tBu} in Lösung als Dimer vorliegt und nicht weiter oligomerisiert. Ein Vergleich der Trends der Lösungsmittel-korrigierten ΔG_{sol} -Werte mit denen der ΔH -Werte in der Gasphase (in eckigen Klammern in Abbildung 2.10) zeigt, dass die Präferenz von 1^{tBu} , auf der dimeren Stufe stehen zu bleiben, nicht durch die Enthalpie bestimmt wird (alle ΔH -Werte sind durchweg stark exotherm), sondern auf Entropie- und Solvatationseffekte zurückgeführt werden kann. Offensichtlich werden die polaren Si-O-Segmente von 1^{tBu} bei der Oligomerisierung aufgrund der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyl-Substituenten von großen hydrophoben Kugeln umschlossen und verhindern so günstige Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel. Die berechneten freien Aktivierungsenthalpien (ΔG^\ddagger_{sol}) für die Di- und Trimerisierung liegen zwischen 48 und 110 kJ mol^{-1} und sind damit bei Raumtemperatur zugänglich, was den experimentell beobachteten spontanen Prozess für beide Verbindungen unterstützt.

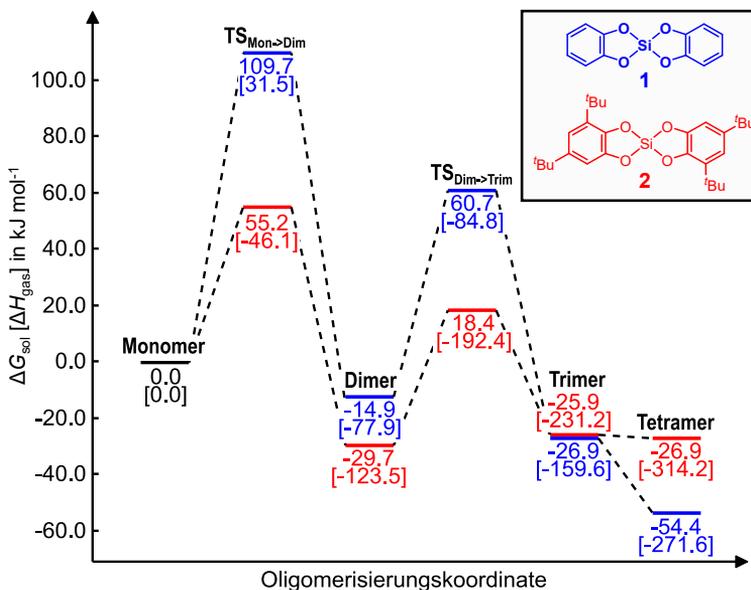


Abbildung 2.10: Lösungsmittel-korrigierte freie Gibbs-(Aktivierungs-)Energien ΔG_{sol} (ΔH_{gas} in eckigen Klammern) für die Oligomerisierung von Verbindung 1^H (blau) und 1^{tBu} (rot), erhalten auf DSD-BLYP-D3/def2-QZVPP (DCM, COSMO-RS) Niveau.

Zusammenfassend legten die Festkörper-Spektroskopie in Kombination mit quantenchemischen Berechnungen nahe, dass Donoren wie beispielsweise Acetonitril oder Et₃PO Verbindung **1^{Cl}** auf dem monomeren Niveau stabilisieren, Verbindung **1^{Bu}** in Lösung dimerisiert, während Verbindung **1^H** Oligomere oder Polymere mit höheren Kettenlängen ausbildet.

2.1.4 Struktur und Eigenschaften in Lösung³

Zu einem späteren Zeitpunkt im Rahmen dieser Arbeit war es durch die Verwendung eines Kryoprobekopfs mit höherer Messempfindlichkeit möglich, ²⁹Si-NMR-Daten von Verbindung **1^H** in Lösung zu erhalten (Abbildung 2.11). Neben den Peaks um $\delta(^{29}\text{Si}) \approx -101$ ppm (interne Siliziumzentren der Oligomere) waren in verschiedenen Lösungsmitteln (C₆D₆ und CD₂Cl₂) bei etwa $\delta(^{29}\text{Si}) \approx -71$ ppm weitere Peaks geringerer Intensität sichtbar, die den terminalen Catecholato-Silan-Einheiten zuzuordnen sind ($\delta(^{29}\text{Si}_{\text{ber}}) \approx -69$ ppm, PBEh-3c/def2-mSVP, Abbildung 2.5b). Somit entstehen auch in Lösung lineare Oligomere unterschiedlicher Größe [**1^H**]_n, die jedoch einen geringeren Oligomerisierungsgrad besitzen als im Festkörper, da nun terminale Gruppen detektierbar sind. Wichtig ist anzumerken, dass keine Resonanz für monomeres **1^H** (berechnet bei -37.3 ppm; Abbildung 2.5b) sichtbar war, was die Existenz von monomerem **1^H** in der kondensierten Phase (zumindest in nachweisbaren Mengen und ohne Zugewesen von Donoren) widerlegt.

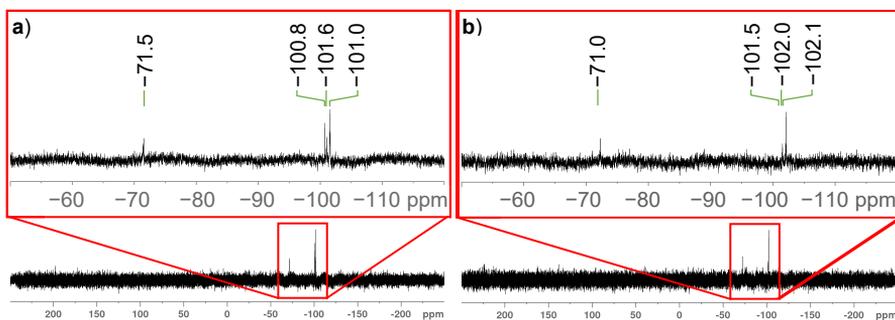


Abbildung 2.11: ²⁹Si-NMR-Spektren (119 MHz, RT) der Verbindung **1^H** in a) C₆D₆ und b) CD₂Cl₂.

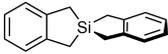
³Die in diesem Kapitel vorgestellten DOSY-NMR-Experimente wurden in Kooperation mit J.-H. LAMM und A. MIX, Universität Bielefeld, durchgeführt.

Um die Aggregatgrößen in Lösung aufzuklären, wurden anschließend ^1H -DOSY-NMR-Experimente durchgeführt.^[103] Diffusions-NMR-Experimente liefern Informationen über Aggregations-^[104] oder Addukt-Bildungsprozesse^[105] in der flüssigen Phase. Es wird der Diffusionskoeffizient D eines gelösten Moleküls bestimmt, der nach der Stokes-Einstein-Gleichung (Gl. 1) umgekehrt proportional zu seinem hydrodynamischen Radius r_{H} ist und demnach ein Maß für seine Größe in Lösung darstellt. Dies gilt jedoch nur für kugelförmige Moleküle.

$$D = \frac{k_{\text{B}} \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_{\text{H}}} \quad (\text{Gl. 1})$$

Jüngere Studien haben gezeigt, dass genauere Informationen über das (dynamische) Verhalten der untersuchten Systeme in einer Lösung gewonnen werden, wenn man diese mit geeigneten Referenzverbindungen von möglichst ähnlicher Größe und Form vergleicht.^[105b-d] Als ideale Referenz für die monomere Form von $\mathbf{1}^{\text{H}}$, wurde das Kohlenstoff-Analogon 2,2'-Silaspirobiindan (siehe Tabelle 2.1) nach einem literaturbekanntem Verfahren synthetisiert und erstmals röntgenkristallographisch untersucht.^[106] Die Diffusionskoeffizienten von 2,2'-Silaspirobiindan (und daraus abgeleitet die hydrodynamischen Radien r_{H} und die hydrodynamischen Volumina V_{H}), wurden in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt (siehe Tabelle 2.1) und unterscheiden sich kaum voneinander ($\Delta r_{\text{H}} = 0.13 \text{ \AA}$, $\Delta V_{\text{H}} = 17 \text{ \AA}^3$). Demnach kann davon ausgegangen werden, dass 2,2'-Silaspirobiindan mit keinem der verwendeten Lösungsmittel signifikant wechselwirkt. Da Verbindung $\mathbf{1}^{\text{H}}$ in DCM die beste Löslichkeit ausweist wurden die meisten DOSY-Untersuchungen in CD_2Cl_2 bei 293 K durchgeführt. In allen DOSY-Experimenten in CD_2Cl_2 wurde für die monomere Form von Verbindung $\mathbf{1}^{\text{H}}$, ein Volumen von 153 \AA^3 angenommen, was dem Volumen der Referenzverbindung entspricht.

Tabelle 2.1: Diffusionskoeffizienten, hydrodynamische Radien und Volumina der monomeren Referenzverbindung 2,2'-Silaspirobiindan in verschiedenen Lösungsmitteln.

	LM	T [K]	D [$10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$]	r_{H} [\AA]	V_{H} [\AA^3]
	CD_2Cl_2	293	15.0	3.32	153
	C_6D_6	293	10.3	3.19	136
	$\text{THF-}d_8$	293	13.7	3.26	145

Da die ^1H -NMR-Spektren von Verbindung $\mathbf{1}^{\text{H}}$ in CD_2Cl_2 – sowie in allen anderen getesteten nicht-koordinierenden Lösungsmitteln (C_6D_6 , CDCl_3 , Tetrachlorethan- d_2 , Toluol- d_8 , o -DCB- d_4) – erhebliche Signalüberlappungen im aromatischen Bereich aufwiesen (vgl. Abbildung 2.2) war die Bestimmung des hydrodynamischen Volumens für die einzelnen

Aggregate nicht möglich. Stattdessen wurde das gemittelte hydrodynamische Volumen $V_{H,av}$ bestimmt, indem der gesamte Bereich (ca. 6.4 bis 7.5 ppm) der entsprechenden ^1H -NMR-Spektren integriert wurde. Dabei wurde eine starke Abhängigkeit zwischen dem gemittelten hydrodynamischen Volumen $V_{H,av}$ von $[\mathbf{1}^H]_n$ und der Konzentration der Lösung gefunden (Abbildung 2.12 und Tabelle 2.2). Ab einer Konzentration von $1.6 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ und einem gemittelten hydrodynamischen Volumen von 10^4 \AA^3 (entspricht $\sim[\mathbf{1}^H]_{65}$) sinkt $V_{H,av}$ mit abnehmender Konzentration zunächst annähernd linear (Abbildung 2.12a). In einem Konzentrationsbereich von unter $1.6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ($V_{H,av} = 2362 \text{ \AA}^3$; $\sim[\mathbf{1}^H]_{15}$) wird eine stärkere Abnahme des hydrodynamischen Volumens beobachtet. Die $V_{H,av}$ -Werte, die bei sehr niedrigen Konzentrationen bestimmt wurden (z.B. 594 \AA^3 , $\sim[\mathbf{1}^H]_4$, bei $6.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) liegen deutlich näher am Wert der monomeren Referenzverbindung 2,2'-Silaspirobiindan ($V_H = 153 \text{ \AA}^3$). Aufgrund eines geringen Signal-Rausch-Verhältnisses konnten die gemittelten Diffusionskoeffizienten in Lösungen mit Konzentrationen unter $6.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ allerdings nicht bestimmt werden. Die Annahme definierter kleinerer Aggregate mit abnehmender Konzentration von $\mathbf{1}^H$ in Lösung wird jedoch überdies dadurch gestützt, dass in den ^1H -NMR-Spektren bei Konzentrationen unter $9.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ein deutlich separiertes Signalpaar auftritt (gekennzeichnet mit \blacklozenge in Abbildung 2.12b4). Der Diffusionskoeffizient D dieser Spezies beträgt $1.2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, womit das hydrodynamische Volumen $V_{H,\bullet}$ 303 \AA^3 beträgt, was

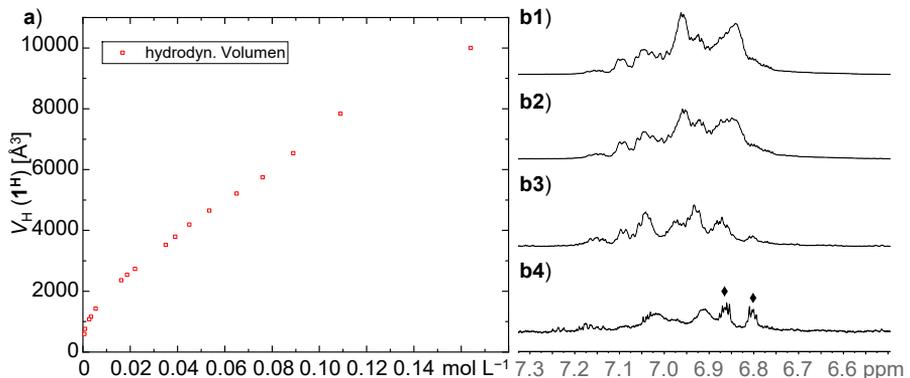
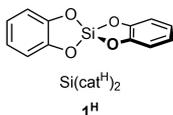


Abbildung 2.12: a) Gemitteltes hydrodynamisches Volumen von $\mathbf{1}^H$ in CD_2Cl_2 als eine Funktion der Konzentration in CD_2Cl_2 ; b) Aromatische Region der ^1H -NMR-Spektren von $\mathbf{1}^H$ in CD_2Cl_2 bei 293 K: **b1)** $7.6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ($V_{H,av} = 5746 \text{ \AA}^3$), **b2)** $3.9 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ($V_{H,av} = 3790 \text{ \AA}^3$), **b3)** $3.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ($V_{H,av} = 1155 \text{ \AA}^3$), **b4)** $6.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ($V_{H,av} = 594 \text{ \AA}^3$). \blacklozenge markiert die klar separierten Signale, die nur bei niedrigen Konzentrationen ($\leq 9.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) auftreten; $V_{H,\bullet} = 303 \text{ \AA}^3$.

2.1 Die Struktur der Bis(catecholato)silane

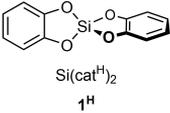
Tabelle 2.2: Gemittelte Diffusionskoeffizienten, hydrodynamische Radien/Volumina und Oligomergröße ($n = V_{H,av} \cdot V_{H,CD_2Cl_2}(2)$) von Verbindung 1^H bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt durch Integration aller Signale zwischen 6.4 und 7.5 ppm (CD_2Cl_2 , 20 °C).

Konzentration [mol L ⁻¹]	D_{av} [10 ⁻¹⁰ m ² s ⁻¹]	$r_{H,av}$ [Å]	$V_{H,av}$ [Å ³]	n
1.6·10 ⁻¹	3.73	13.4	10000	65
1.1·10 ⁻¹	4.05	12.3	7835	51
8.9·10 ⁻²	4.30	11.6	6538	43
7.6·10 ⁻²	4.49	11.1	5746	38
6.5·10 ⁻²	4.64	10.8	5213	34
5.4·10 ⁻²	4.82	10.4	4653	30
4.5·10 ⁻²	4.99	10.0	4189	27
3.9·10 ⁻²	5.16	9.67	3790	25
3.5·10 ⁻²	5.29	9.44	3524	23
2.2·10 ⁻²	5.75	8.67	2735	18
1.9·10 ⁻²	5.90	8.46	2539	17
1.6·10 ⁻²	6.04	8.26	2362	15
5.4·10 ⁻³	7.15	6.98	1425	9
3.4·10 ⁻³	7.67	6.51	1155	8
2.7·10 ⁻³	7.85	6.36	1077	7
9.0·10 ⁻⁴	8.82	5.66	760	5
6.8·10 ⁻⁴	9.57	5.22	594	4



in der Größenordnung einer dimeren Verbindung $[1^H]_2$ liegt. Solch klare und separierte Signale wurden auch für eine Probe von 1^H in THF- d_8 (vgl. Abbildung 2.2b), oder bei Zugabe geringer Mengen eines Donor-Moleküls (Do) beobachtet. Dafür wurden äquimolare Mengen von Verbindung 1^H mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), Hexamethylphosphoramid (HMPA) oder 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon (DMI) in CD_2Cl_2 gemischt und die entsprechenden Lewis-Säure/Lewis-Base-Addukte spektroskopisch untersucht. In allen Fällen waren die Diffusionskoeffizienten beider Komponenten, 1^H und der jeweiligen Donor-Spezies, innerhalb experimenteller Fehler identisch, was auf die Bildung stabiler Addukte hinweist (siehe Tabelle 2.3). Die aus den Diffusionskoeffizienten berechneten hydrodynamischen Volumina der Addukte liegen im Bereich zwischen 390 und 545 Å³ und sind damit deutlich zu groß für 1:1-Addukte (vgl. $V_{H,Monomer} = 153$ Å³). Ihre Größe legt eher nahe, dass die Addukte 2:2, also $[1^H]_2 \cdot (Do)_2$ (Do = DBU, HMPA, DMI, THF) vorliegen. Im Gegensatz dazu zeigten die Ergebnisse der Einkristall-Strukturanalyse, dass im Festkörper 1:1-Addukte $1^H \cdot DBU$ und $1^H \cdot DMI$ vorliegen (siehe Abbildung 2.13), während das Addukt von THF bekanntlich als Bis-Addukt $1^H \cdot (THF)_2$ kristallisiert.^[89]

Tabelle 2.3: Diffusionskoeffizienten, hydrodynamische Radien und Volumina äquimolarer Mischungen von Verbindung **1^H** und DBU, HMPA oder DMI in CD₂Cl₂ und von **1^H** in THF-*d*₈ (ohne zusätzlichen Donor), jeweils bei Raumtemperatur.

	LM	Anmerkung	D_{av} [10 ⁻¹⁰ m ² s ⁻¹]	$r_{H,av}$ [Å]	$V_{H,av}$ [Å ³]
 $\text{Si}(\text{cat}^{\text{H}})_2$ 1^H	CD ₂ Cl ₂	+1 eq. DBU	9.85	5.07	545
	CD ₂ Cl ₂	+1 eq. HMPA	10.5	4.74	445
	CD ₂ Cl ₂	+1 eq. DMI	11.0	4.53	390
	THF- <i>d</i> ₈	–	9.26	4.83	471

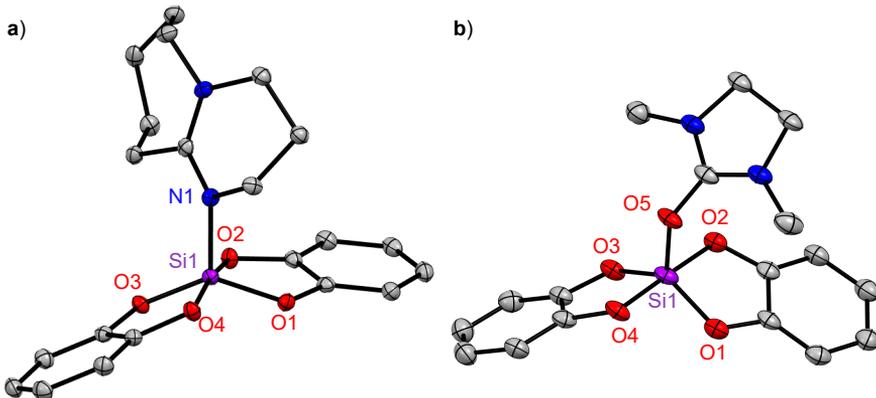


Abbildung 2.13: Festkörperstrukturen der Verbindungen a) **1^H**-DBU und b) **1^H**-DMI. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **1^H**-DBU: Si1–N1 1.8138(15), O1–Si1–O2 90.03(6), O1–Si1–O3 138.94(7), O1–Si1–N1 103.99(7) sowie für **1^H**-DMI: Si1–O5 1.725(2), O1–Si1–O2 90.24(11), O1–Si1–O3 131.00(11), O1–Si1–O5 113.92(12).

Anschließend wurde durch kombinierte VT-DOSY-NMR-Experimente untersucht, ob die Zusammensetzung der Oligomere durch Temperaturänderung beeinflusst werden kann. Um einen Temperaturbereich von 20 – 70 °C abzudecken, wurde für diese Experimente C₆D₆ als Lösungsmittel verwendet. Durch ¹H-DOSY-NMR-Spektroskopie bei Raumtemperatur wurden die breiten, überlappenden Signale im aromatischen Bereich des ¹H-NMR-Spektrums zunächst in zwei Kohorten eingeteilt: Signale mit kleineren Diffusionskoeffizienten ($D_{av,klein} = 3.48 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}$, Peaks Nr. 2 und 6 in Abbildung 2.14a) und Signale mit größeren Diffusionskoeffizienten ($D_{av,gro\beta} = 4.35 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}$, Peaks Nr. 1, 3, 4, 5 und 7). Dabei entsprechen erstere gemäß der Stokes-Einstein-Gleichung Domänen mit größeren hydrodynamischen Radien r_H und letztere kleineren Oligomeren, da Diffusionskoeffizient D und hydrodynamischer Radius r_H reziprok proportional zueinander sind (vgl. Gleichung 1).

2.1 Die Struktur der Bis(catecholato)silane

Die temperaturinduzierte Änderung des Gleichgewichts zwischen den verschiedenen großen Oligomeren wurde durch VT-NMR-Spektroskopie verfolgt (Abbildung 2.14b). Bei Raumtemperatur überwiegen die Domänen größerer Oligomere (Peaks Nr. 2 und 6), bei Temperaturerhöhung nimmt die Signalintensität der kleineren Oligomere (Peaks Nr. 1, 3, 4, 5 und 7) zu, während die der größeren Oligomere abnimmt. Diese Änderung ist vollständig reversibel und die Verteilung kehrt beim Abkühlen auf Raumtemperatur zur Ausgangssituation zurück. VT-DOSY-NMR-Experimente, welche in C_6D_6 bei 20, 50 und 70 °C durchgeführt wurden, zeigten weiter, dass das gemittelte hydrodynamische Volumen $V_{H,av}$ mit steigender Temperatur abnimmt (Tabelle 2.4). Bei 20 °C wurde ein hydrodynamisches Volumen von 4795 \AA^3 bestimmt, was einer Zusammensetzung $[1^H]_{35}$ entspricht (V_H der Monomer-Referenzverbindung in $C_6D_6 = 136 \text{ \AA}^3$). Eine Temperaturerhöhung um 30 °C bewirkt eine Abnahme der Oligomer-Größe auf 23 Monomer-Einheiten ($V_{H,av,50^\circ C} = 3125 \text{ \AA}^3$). Nach einer weiteren Erhöhung um 20 °C lag das hydrodynamische Volumen bei 1437 \AA^3 , was einem Dekamer $[1^H]_{10}$ entspricht. Diese Struktur wurde ebenfalls im Festkörper gefunden (siehe Kapitel 2.1.6).

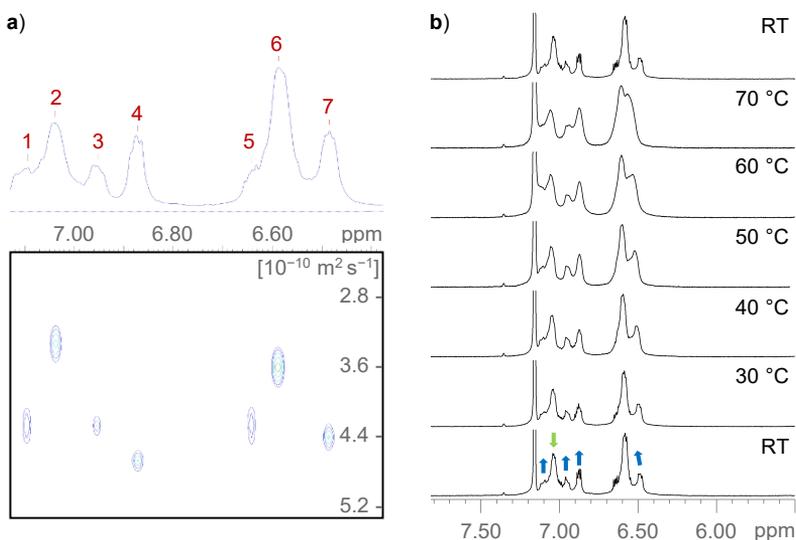
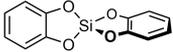


Abbildung 2.14: a) 1H -DOSY-NMR von Verbindung 1^H (C_6D_6 , RT) mit großen ($D_{av,gro\ddot{u}\beta} = 4.35 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}$, Peaks 1, 3, 4, 5 und 7, kleinere Oligomere) und kleinen Diffusionskoeffizienten ($D_{av,klein} = 3.48 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}$, Peaks 2 und 7, größere Oligomere) und b) 1H -NMR-Spektren von Verbindung 1^H in C_6D_6 bei verschiedenen Temperaturen, welche bei Erhitzen eine reversible Umwandlung von „größeren Oligomeren“ hin zu „kleineren Oligomeren“ zeigen (blaue und grüne Pfeile).

Tabelle 2.4: Gemittelte Diffusionskoeffizienten, hydrodynamische Radien/Volumina und Oligomergröße ($n = V_{H,av} \cdot V_{H,C_6D_6}(2)$) von Verbindung **1^H** bei verschiedenen Temperaturen in C_6D_6 bestimmt durch Integration aller Signale zwischen 6.3 und 7.1 ppm.

	T [°C]	D_{av} [$10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$]	$r_{H,av}$ [Å]	$V_{H,av}$ [Å ³]	n
 $\text{Si}(\text{cat}^{\text{H}})_2$ 1^H	20	3.14	10.5	4795	35
	50	5.15	9.07	3125	23
	70	10.1	7.01	1437	10

Die Ergebnisse der ¹H-DOSY-NMR-Messungen wurden durch ergänzende Untersuchungen mittels präparativer Recycling-Gelpermeationschromatographie (GPC) in DCM untermauert. Typischerweise wird diese GPC-Technik dafür verwendet, Gemische verschieden großer Oligomere beziehungsweise Polymere voneinander zu trennen. Allerdings zeigt das in Abbildung 2.15 dargestellte Chromatogramm, dass dies für das untersuchte System nicht möglich ist. Trotz mehrerer Trennzyklen findet keine Auftrennung des Gemischs statt. Die breiten Elutionsbanden lassen daher auf eine Oligomer-Dispersität anstelle definierter Größen von Oligomeren schließen. Die schnelle Rückkehr in das thermodynamische Gleichgewicht bei Raumtemperatur (vergleiche Kapitel 2.1.3) verhindert also eine Auftrennung während des Recyclings.

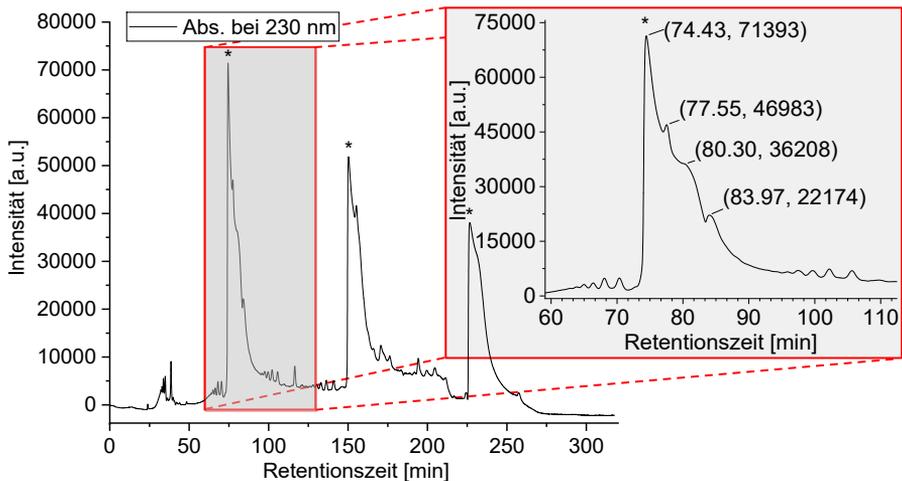
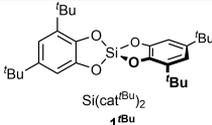


Abbildung 2.15: GPC-Chromatogramm von Verbindung **1^H** (mobile Phase: DCM, 5 ml min⁻¹; Retentionszeit $R_t = 74.43$ min, 230 nm). Die unmarkierten Peaks stammen von Verunreinigungen in der GPC, * markiert das wiederkehrende Signal des Oligomeren-Gemischs von Verbindung **1^H**.

2.1 Die Struktur der Bis(catecholato)silane

Mit Verbindung $\mathbf{1}^{\text{tBu}}$ wurden ebenfalls ^1H -DOSY-NMR-Experimente durchgeführt. Dabei wurde ein hydrodynamisches Volumen im Bereich einer dimeren Spezies $[\mathbf{1}^{\text{tBu}}]_2$ erhalten ($V_{\text{H}} = 677 \text{ \AA}^3$, Tabelle 2.5), was mit den Ergebnissen der MAS-NMR-Spektroskopie im Festkörper und den quantenmechanischen Rechnungen in Einklang steht. Eine dimere Form $[\mathbf{1}^{\text{tBu}}]_2$ würde jedoch die Existenz von mindestens vier unterschiedlichen Signalen für die *tert*-Butyl-Gruppen und die aromatischen CH-Gruppen im ^1H -NMR erfordern, entsprechend den beiden externen und internen Catecholato-Liganden (Abbildung 2.16a). Außerdem müsste das Auftreten mehrerer Diastereomere weitere Signale verursachen. Entgegen diesen Überlegungen waren bei Raumtemperatur jedoch jeweils nur zwei Peaks im aromatischen und aliphatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums sichtbar (Abbildung 2.16b oben).

Tabelle 2.5: Diffusionskoeffizient, hydrodynamischer Radius und Volumen von $\mathbf{1}^{\text{tBu}}$.

	LM	T [K]	D [$10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$]	r_{H} [\AA]	V_{H} [\AA^3]
	CD_2Cl_2	293	9.16	5.44	677

Diese offensichtlich höhere Symmetrie ist vermutlich auf einen schnellen Austausch externer und verbrückender Catecholate über intramolekulare Si–O-Bindungsmetathese zurückzuführen. Das schrittweise Abkühlen einer Lösung von $\mathbf{1}^{\text{tBu}}$ in CD_2Cl_2 auf $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ führte ab Temperaturen unter $10 \text{ }^\circ\text{C}$ zu einer deutlichen Linienverbreiterung und zum Auftreten mehrerer neuer hochfeldverschobener Signale sowohl im aromatischen als auch im aliphatischen Bereich des Spektrums (siehe Abbildung 2.16b). Ab einer Temperatur von $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ traten außerdem neue tieffeldverschobene Signale in der Aromatenregion auf und die Spektren deuten auf eine komplexe Mischung verschiedener Strukturen von $[\mathbf{1}^{\text{tBu}}]_2$ hin. Dieses Verhalten stützt somit die These mehrerer Isomere, die beim Einfrieren des Si–O-Austauschs auf der NMR-Zeitskala unterscheidbar werden. Obwohl die Austauschbarrieren aufgrund der Komplexität der Signalverteilung nicht explizit bestimmt werden konnten, kann aus den Daten ein unterer Grenzwert von $\Delta G^\ddagger \approx 60 \text{ kJ mol}^{-1}$ abgeschätzt werden. Dies stellt den ersten direkten spektroskopischen Nachweis einer Si–O-Bindungsmetathese dar. Dieser Wert stimmt gut mit der berechneten Barriere von $\Delta G^\ddagger = 77.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ überein (DSD-BLYP-D3/def2-QZVPP//PBEh-3c/def2-mSVP; siehe Kapitel 4.1.2.2).

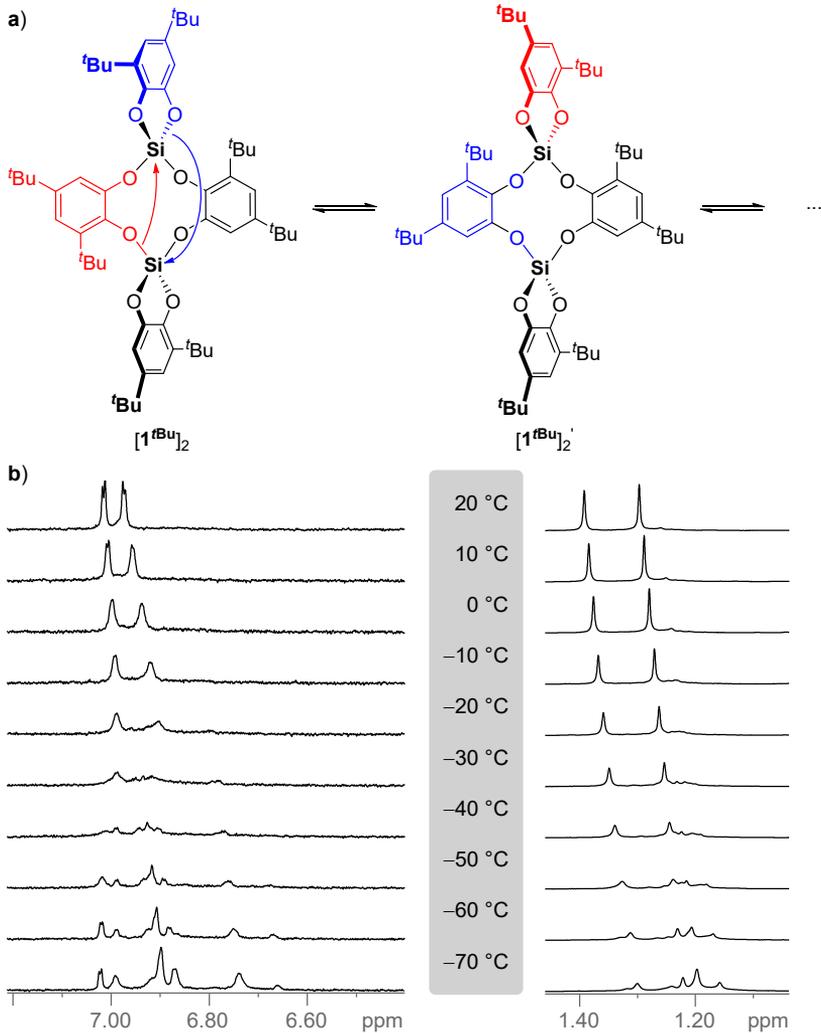


Abbildung 2.16: a) Einer der verschiedenen möglichen Pfade für die Umwandlung zwischen externen und verbrückenden Catecholaten in $[1^{tBu}]_2$. b) Aromatische (links) und ^tBu -Region (rechts) des ^1H -NMR-Spektrums (300 MHz, CD_2Cl_2) von Verbindung 1^{tBu} bei verschiedenen Temperaturen.

Zusammenfassend ergaben die Studien in Lösung folgende Ergebnisse: Verbindung $\mathbf{1}^{\text{H}}$ tritt in unterschiedlich großen Oligomeren bis zu einer Größe von $\sim[\mathbf{1}^{\text{H}}]_{65}$ auf, welche sich in einem schnellen und dynamischen Gleichgewicht miteinander befinden. Ähnliche Beobachtungen wurden für adaptive Prozesse in anderen dynamisch-kovalenten Aggregaten (Dynameren) gemacht.^[107] Das Gleichgewicht wird durch äußere Faktoren beeinflusst: Oligomere geringerer Größe werden bei niedrigeren Konzentrationen und höheren Temperaturen bevorzugt, der Prozess ist jedoch vollständig reversibel. Die niederenergetische Barriere der beteiligten Si–O-Bindungsmetathese wird durch die spektroskopische Beobachtung des intramolekularen Prozesses im Dimer $[\mathbf{1}^{\text{H}}]_2$ bestätigt. Obwohl $\mathbf{1}^{\text{H}}$ in der kondensierten Phase als Oligomerengemisch $[\mathbf{1}^{\text{H}}]_n$ vorliegt, werden bei Zugabe von Lewis-Basen definierte Addukte gebildet. Oligomeres $[\mathbf{1}^{\text{H}}]_n$ fungiert damit als Quelle für Lewis-saure $\mathbf{1}^{\text{H}}$ -Einheiten.

2.1.5 Struktur des freien Monomers⁴

Neon-Matrix-Isolation und Gasphasen-Elektronenbeugung (GED)

Um die Struktur der monomeren Verbindung $\mathbf{1}^{\text{H}}$ in der kondensierten Phase zu beleuchten, wurden Matrix-Isolationsexperimente durchgeführt. Dabei wird die Verbindung sublimiert und bei sehr tiefen Temperaturen (4 K) in eine feste Inertgas-Matrix eingebaut. Dies verhindert im Allgemeinen die Wechselwirkung mit der Umgebung und in diesem Fall die Oligomerisierung von Verbindung $\mathbf{1}^{\text{H}}$, was die spektroskopische Charakterisierung als monomere Spezies ermöglicht. Tatsächlich weist das Infrarotspektrum von verdampftem $\mathbf{1}^{\text{H}}$ in einer Neon-Matrix bei 4 K gut definierte und scharfe Absorptionsbanden auf. Der Vergleich der gemessenen und berechneten IR-Spektren (TPSS-D3(BJ)/def2-QZVPP) spricht für einen monomeren Charakter (Abbildung 2.17). Die dominanten Schwingungsmoden im experimentellen Spektrum können als Liganden-zentrierte ($\delta_s(\text{cat}^{\text{H}}) = 1482 \text{ cm}^{-1}$ und 1228 cm^{-1}) und als symmetrische Streckerschwingungen der zentralen Si–O-Bindungen ($\delta_s(\text{Si–O}) = 1018 \text{ cm}^{-1}$) beschrieben werden.

⁴Die Experimente zur Untersuchung des freien Monomers wurden von J. THUSEK (Neon-Matrix-Isolation) und J. SCHWABEDISSEN (Gasphasen-Elektronenbeugung, Universität Bielefeld) durchgeführt.

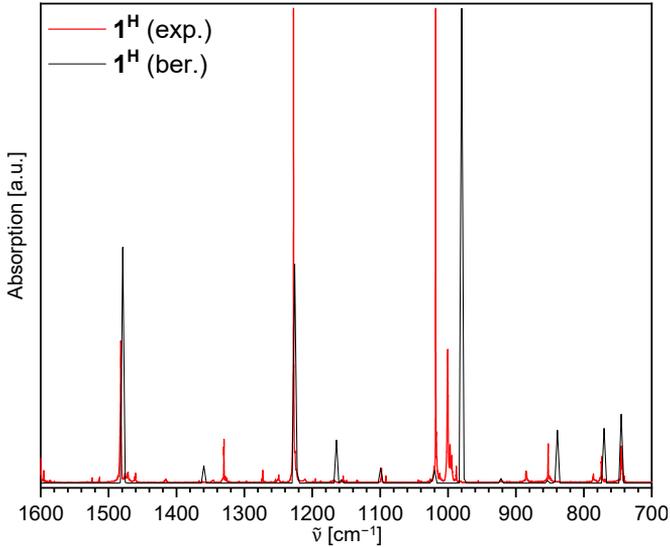


Abbildung 2.17: Normalisiertes IR-Spektrum von Verbindung $\mathbf{1}^{\text{H}}$ in einer Neon-Matrix bei 4 K nach 15-minütigem Aufdampfen mit einer Rate von 0.13 Hz s^{-1} und einem Neon Strom von 8.0 ml min^{-1} (rot), verglichen mit dem entsprechenden quantenchemisch simulierten Schwingungsspektrum (TPSS-D3(BJ)/def2-QZVPP, D3, FWHM 2 cm^{-1} , schwarz).

Die Strukturen der freien Moleküle $\mathbf{1}^{\text{H}}$ und $\mathbf{1}^{\text{Bu}}$ wurden des Weiteren durch Elektronenbeugung in der Gasphase bestimmt.^[108] Dafür wurden zunächst quantenchemisch Modelle berechnet, um die experimentell erhaltenen Beugungsmuster und die vorgeschlagene Symmetrie (D_{2d} für $\mathbf{1}^{\text{H}}$ und C_2 für $\mathbf{1}^{\text{Bu}}$) zu reproduzieren. In beiden Modellen wurde der Torsionswinkel der beiden Catecholato-Substituenten auf 90° festgelegt. Die Si–O-Bindungs-längen wurden separat verfeinert, ohne sie zu beschränken. Basierend auf diesen Modellen führte die Verfeinerung der Beugungsdaten zu R_f -Werten von 4.31 bzw. 5.87 % für $\mathbf{1}^{\text{H}}$ und $\mathbf{1}^{\text{Bu}}$. Die radialen Verteilungsfunktionen (RDF) sind in Abbildung 2.18 dargestellt und ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 2.6 im Vergleich zu den quantenchemisch bestimmten Werten (TPSS-D3(BJ)/def2-TZVPP) aufgeführt. Aus der sehr regelmäßig strukturierten Radialdichteverteilung von $\mathbf{1}^{\text{H}}$ lässt sich direkt ableiten, dass die Molekülstruktur hochsymmetrisch ist und das Siliziumatom eher tetraedrisch als planar koordiniert ist. Würde eine planare Koordination am Siliziumatom herrschen, würden unterscheidbarere Terme für entfernte nichtgebundene C...C-Abstände zwischen den beiden Catecholato-Substituenten beobachtet, was zu einer weniger strukturierten Radialdichteverteilung führen würde. Die wichtigsten Strukturparameter für die freien Moleküle von $\mathbf{1}^{\text{H}}$ und $\mathbf{1}^{\text{Bu}}$ sind für

beide Substanzen recht ähnlich (siehe Tabelle 2.6). In der Gasphasenstruktur von Tetramethoxysilan^[109] sind die Si–O-Bindungslängen mit $r_g = 1.614(1)$ Å deutlich kürzer als in **1^H** und **1^{tBu}** (1.644(1) bzw. 1.645(2) Å). Das gleiche gilt für die Si–O-Bindungen im „entspannten“ Dekamer [**1^H**]₁₀ ($r_{av} = 1.614(6)$), siehe Kapitel 2.1.6), welches eine deutlich verminderte Ringspannung aufweist.

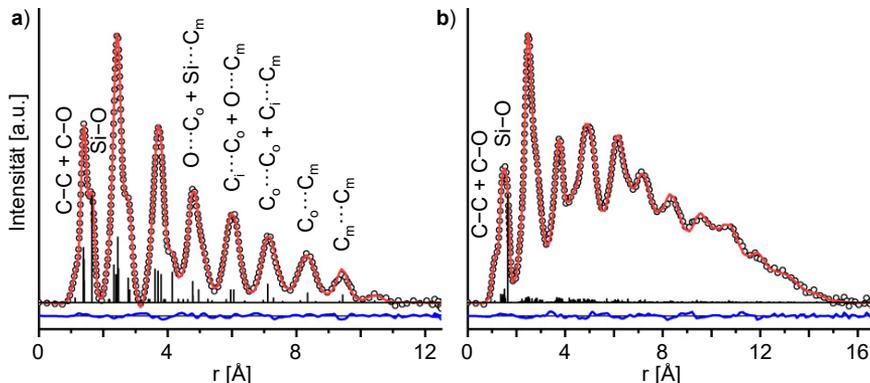


Abbildung 2.18: Experimentelle (schwarze Kreise) und modellierte (rote Linie) Radialverteilungskurven von a) Verbindung **1^H** und b) Verbindung **1^{tBu}** aus den Gasphasen-Elektronenbeugungs-Experimenten. Die Differenzkurven sind unten dargestellt (blaue Linie). Vertikale Balken repräsentieren interatomare Abstände, ausgewählte Peaks sind beschriftet.

Tabelle 2.6: Ausgewählte Strukturparameter der Gasphasenstrukturen von **1^H** und **1^{tBu}**. Abstände r_g in [Å] und Winkel \angle in [°] zusammen mit den entsprechenden berechneten Parametern (TPSSH/def2-TZVPP).

Parameter	1^H		1^{tBu}	
	GED	QC	GED	QC
r_g (Si–O)	1.644(1)	1.654	1.645(2)/1.645(2)	1.652/1.651
r_g (O–C)	1.388(2)	1.387	1.395(4)/1.390(4)	1.395/1.389
\angle (O–Si–O) ^[a]	97.7(1)	97.8	101.3(5)	97.6
\angle (Si–O–C)	108.5(2)	107.8	108.3(4)/108.0(4)	108.3/108.0

^[a]Winkel zu den O-Atomen desselben Catecholato-Liganden.

Außerdem sind die O–Si–O- und Si–O–C-Winkel in den Strukturen von **1^H** und **1^{tBu}** im Vergleich zu Si(OMe)₄ verkleinert (O–Si–O 115.5(10)°; Si–O–C 122.3(3)°). Gasphasenstrukturen anderer Silylether weisen noch größere Si–O–C-Winkel auf: In Phenylsilylether C₆H₅OSiH₃ beträgt der entsprechende Winkel beispielsweise 121(1)°,^[110] in Trimethylsilylvinylether 133.4(40)°.^[111] Ein weiterer Parameter, der sich bei den Bis(catecholato)silanen

vom Vinyl- und Phenylether unterscheidet, ist die C–O-Bindungslänge. Sie ist in beiden Fällen, verglichen mit 1.357(9) bzw. 1.355(6) Å für den Phenyl- bzw. Vinylether, mit 1.388(2) (1^H) bzw. 1.395(4)/1.390(4) Å (1^{tBu}) deutlich verlängert. Der ermittelte C–O-Abstand liegt jedoch im Bereich anderer Catecholato-substituierter Hauptgruppenverbindungen der dritten Reihe ((cat^H)P(O)Cl, $r_a = 1.420(20)$ Å;^[112] (cat^H)S(O), $r_a = 1.401(9)$ Å^[113]) und ähnelt ebenfalls dem mittleren C–O-Abstand in der Festkörperstruktur von [1^H]₁₀ ($r_{av} = 1.387(8)$). Vergleicht man die C_{ipso}–C_{ipso}–O-Winkel in 1^H (112.6(3)°) und 1^{tBu} (111.6(5)°/110.7(5)°) mit denen im freien Catechol (115.1(1)° im *anti-anti* Konformer,^[114] d. h. die Substituenten am Sauerstoff zeigen in entgegengesetzte Richtungen) wird klar ersichtlich, dass in den Verbindungen mit Catecholato-Substituenten erhebliche Strukturverzerrungen im monomeren Zustand herrschen, welche wahrscheinlich eine wesentliche Rolle für die hohe Lewis-Azidität dieser Substanzklasse spielen. Im „entspannten“ Dekamer [1^H]₁₀ liegen diese Winkel zum Vergleich zwischen 117.9(7)° und 122.8(6)° und sind damit deutlich größer, da die Catecholato-Einheiten dort verbrückend zwischen zwei Siliziumzentren wirken.

2.1.6 Strukturvielfalt der Klasse der Bis(catecholato)silane

Einkristall-Strukturanalyse eines zyklischen Dekamers [1^H]₁₀ und eines Tetradekamers von [1^F]₁₄

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, durch Übersichten konzentrierter Lösungen von 1^H in Benzol sowie in Benzol/Toluol (1:1) mit DCM geeignete Einkristalle für die Einkristall-Strukturanalyse zu erhalten. Die Strukturlösung offenbarte einen Makrozyklus aus zehn monomeren Einheiten von 1^H mit zwei verbrückenden Catecholaten pro Siliziumzentrum (Abbildung 2.19). Der einzig andere Strukturnachweis im Festkörper wurde 1989 durch VON SCHNERING *et al.* vorgestellt. Diese erhielten durch Sublimation unter sehr harschen Bedingungen ($p < 10^{-6}$ mbar, 250 – 267 °C, 4 Wochen) ein lineares Polymer [1^H]_n.^[115]

Alle Siliziumatome in Verbindung [1^H]₁₀ sind tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben. Die Si–O-Bindungslängen sind zwischen 1.579(6) und 1.633(5) Å lang, während die Bindungswinkel zwischen 103.8(3) für exozyklische und 115.7(2)° für endozyklische O–Si–O-Einheiten liegen. In dem Hohlraum von etwa 12.5 Å · 12.0 Å Größe befindet sich genau ein Benzolmolekül, welches jedoch so stark fehlgeordnet war, dass während der Strukturlösung das in Platon enthaltenen *Squeeze*-Verfahren zum Einsatz kam. Dabei wird die Elektronendichte eines fehlgeordneten (Lösungsmittel)moleküls durch Fourier Transformation in Beiträge den zu den Strukturfaktoren *hkl* umgerechnet und von den F_0 -Werten

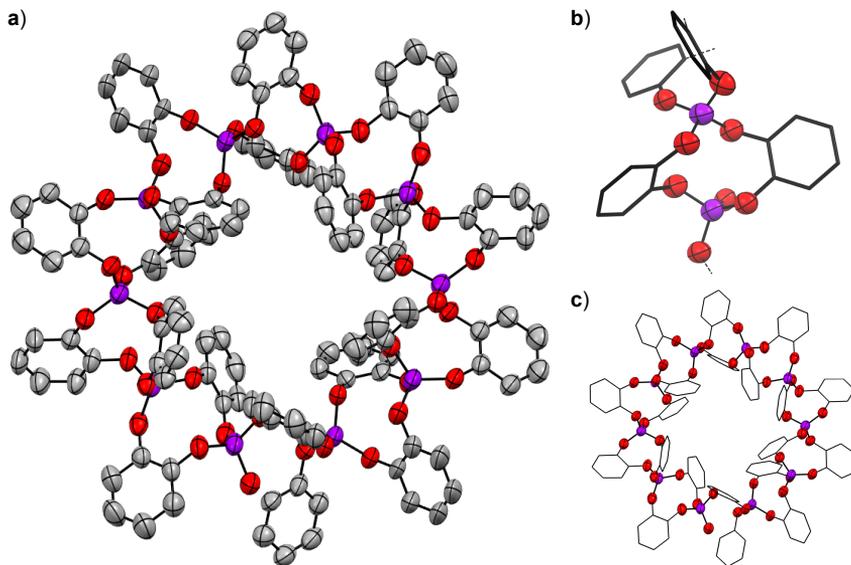


Abbildung 2.19: a) Festkörperstruktur des dekameren $[1^H]_{10}$, b) Ausschnitt der Festkörperstruktur von $[1^H]_{10}$, welcher die tetraedrische Koordinationsumgebung zweier Silizium-Zentren zeigt, c) Festkörperstruktur von $[1^H]_{10}$, in der die Kohlenstoffatome als *Wireframe* dargestellt sind. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

subtrahiert und damit ein deutlich besseres Modell erhalten.^[116] Ein ähnliches Strukturmotiv wurde ebenfalls bei der perfluorierten Lewis-Säure $\text{Si}(\text{cat}^F)_2$ (1^F) beobachtet. Auf die Synthese und Eigenschaften dieser Verbindung wird im folgenden Kapitel eingegangen, die strukturelle Ähnlichkeit zu Verbindung $[1^H]_{10}$ legitimiert eine Diskussion dieser Struktur jedoch bereits an dieser Stelle. In diesem Fall bildet sich ebenso ein zyklisches Oligomer, welches jedoch aus 14 monomeren Einheiten besteht ($[1^F]_{14}$, Abbildung 2.20).^[95] Dessen Kavität ist dementsprechend deutlich größer ($17 \text{ \AA} \cdot 15 \text{ \AA}$) und bietet Platz für mehrere Lösungsmittelmoleküle oder kann als Wirt für zwei *o*-Carboran Moleküle dienen. Die Bildung zyklischer Motive scheint also nicht auf die Stammverbindung 1^H beschränkt zu sein – die bevorzugte Ringgröße hängt jedoch von der Art des Catechol-Liganden ab. Bemerkenswerterweise wurde die Bildung eines aus zehn 1^H -Einheiten bestehenden Zyklus ebenfalls bei der ^1H -DOSY-NMR-Untersuchung bei erhöhter Temperatur (siehe Kapitel 2.1.4) beobachtet und wird ebenfalls durch die DFT-berechnete Thermodynamik unterstützt (siehe Kapitel 2.1.7).

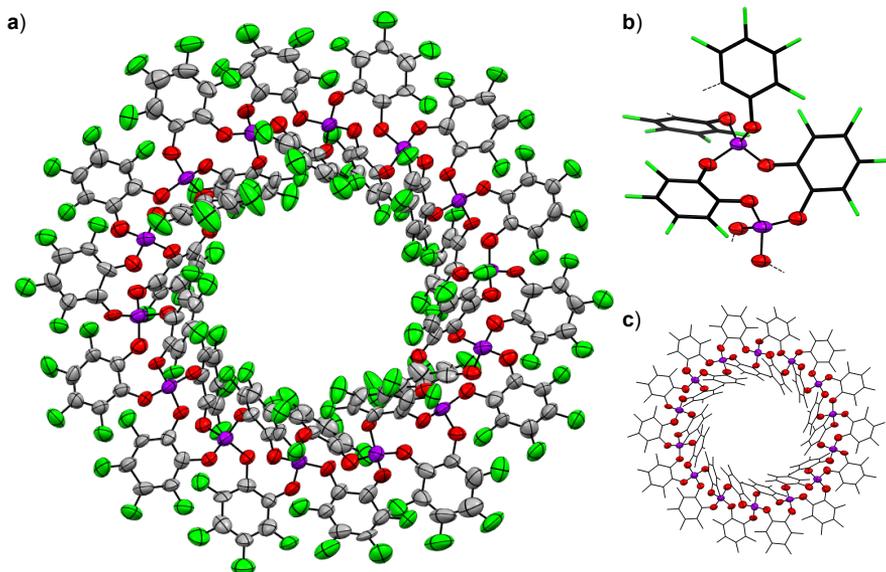


Abbildung 2.20: a) Festkörperstruktur des tetradekameren [1^F]₁₄, b) Ausschnitt der Festkörperstruktur von [1^F]₁₄, welcher die tetraedrische Koordinationsumgebung zweier Silizium-Zentren zeigt, c) Festkörperstruktur von [1^F]₁₄ in der die Kohlenstoff- und Fluoratome als *Wireframe* dargestellt sind. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

2.1.7 Quantenmechanische Rationalisierung der Oligomerisierung

In Kapitel 2.1.3 wurde der Beginn der Oligomerisierung von [1^H]_n ($n \leq 4$) untersucht. Um das Auftreten zyklischer Konformere für Oligomere der Verbindungen 1^H und 1^F zu verstehen, wurden abschließend die Energien aller möglichen Konstitutionsisomere der höheren Oligomere von [1^X]_n ($X = \text{H}, n = 2 - 13$; $X = \text{F}, n = 2 - 20$) auf HF-3c-Niveau untersucht. Für den Beginn der Oligomerisierung wurden lineare Konformere der Oligomere [1^X]_n betrachtet (Abbildung 2.21a, Typ **B**), da diese für kleine Oligomere ($n < 4$) die stabilste Form darstellen. Es existieren jedoch noch weitere denkbare Konformere für oligomere Bis(catecholato)silane (Abbildung 2.21a). Im zyklischen Typ **A** sind alle Siliziumzentren durch je eine verbrückende Catecholato-Einheit verbunden (cat_{endo}) und eine weitere ist bidentat an ein Siliziumzentrum gebunden (cat_{exo}). In Typ **B** sind die Siliziumzentren durch je zwei Catecholato-Brücken verbunden, dabei können sowohl eine lineare (Typ **B**) und als auch eine zyklische Form (Typ **B'**) angenommen werden, wobei die azyklische Form jeweils zwei bidentate Catecholato-Einheiten an ihren Enden trägt. Für $n = 2 - 13$ wurden alle drei Typen möglicher kovalenter

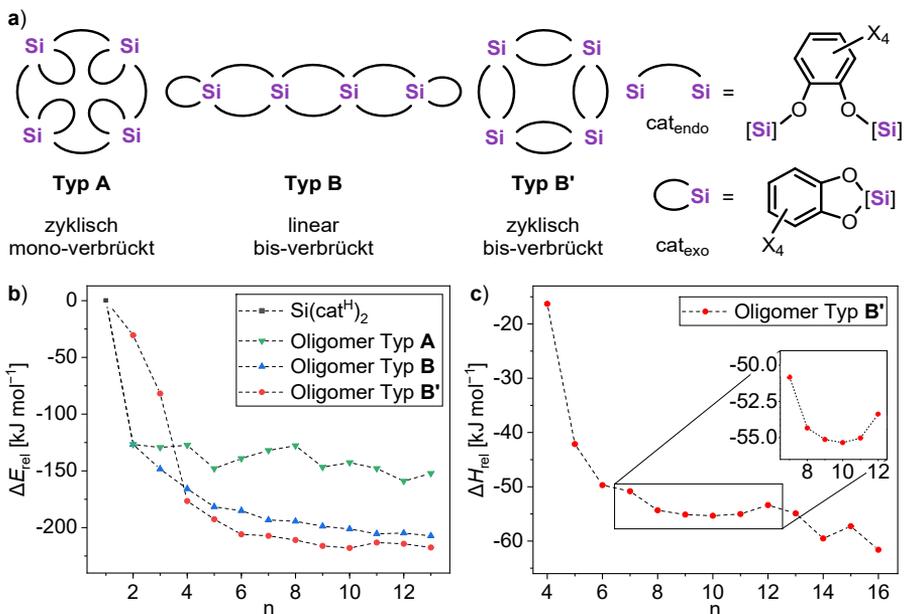


Abbildung 2.21: a) Schematische Darstellung der möglichen Bindungsmodi **A**, **B** und **B'** für Oligomere von $[1^X]_n$ am Beispiel von $[1^X]_4$; b) Berechnete normierte *single point* Energien ΔE_{rel} der verschiedenen Isomere (HF-3c) für $n = 1 - 13$ und c) berechnete relative Reaktionsenthalpien ΔH_{rel} der stabilsten Isomere **B'** (PW6B95-D3/def2-TZVPP/HF-3c) für $n = 4 - 16$; Vergrößerung in die Region $n = 7 - 12$.

Isomere von $[1^H]_n$ auf HF-3c-Niveau optimiert, stationäre Punkte durch das Fehlen imaginärer Frequenzen verifiziert und die thermische Korrektur für die Berechnung der *single point* Energien auf PW6B95-Niveau übernommen.^[117] Abbildung 2.21b und c zeigen die relativen *single point* Energien (ΔE_{rel}) jedes n -meren Oligomers sowie die relativen Reaktionsenthalpien (ΔH_{rel}) für die Isomere des Typs **B'**, die nach folgenden Gleichungen berechnet wurden:

$$\Delta E_{\text{rel}} = \frac{\Delta E_n}{n} = \frac{E(\text{n-mer}) - n \cdot E(1^H)}{n} \quad (\text{Gl. 2})$$

$$\Delta H_{\text{rel}} = \frac{\Delta H_r}{n} = \frac{H(\text{n-mer}) - n \cdot H(1^H)}{n} \quad (\text{Gl. 3})$$

Die zyklischen Oligomere des Typs **A** wiesen durchweg die höchste Energie auf, Typ **B** war der bevorzugte für $n < 4$ und die zyklischen Oligomere des Typs **B'** am günstigsten für $n \geq 4$ (Abbildung 2.21b). Die Reaktionsenthalpien der Typ **B'**-Isomere wurden auf PW6B95-D3/def2-TZVPP Niveau neu berechnet (Abbildung 2.21c). Die nahezu isoenergetische

Situation für Fragmente $n > 7$ erklärt die spektroskopische Beobachtung vieler verschiedener Aggregatgrößen in Lösung durch ^1H -DOSY-NMR- und GPC-Messungen (vgl. Kapitel 2.1.4). Bemerkenswerterweise tritt ein erstes flaches Minimum bei einer Ringgröße von zehn Monomer-Einheiten auf, was die Bildung von $[\mathbf{1}^{\text{H}}]_{10}$ bei der Kristallisation (Abbildung 2.19) sowie in Lösung bei erhöhten Temperaturen (vgl. Tabelle 2.4, Seite 39) widerspiegelt. Damit bestätigt diese computergestützte Studie die experimentellen Ergebnisse und fügt alle Strukturinformationen zu einem umfassenden Bild zusammen.

Für Verbindung $\mathbf{1}^{\text{F}}$ wurden analoge Berechnungen angestellt, die Ergebnisse sind in Abbildung 2.22 zu sehen. Auch hier finden sich ähnliche Trends wie für das unsubstituierte Derivat. Während Oligomere des Typs **A** durchweg die höchste Energie aufweisen, tritt hier eine energetische Bevorzugung des Typs **B'** ab einer Oligomerengröße von $n \geq 5$ auf. Die Betrachtung der relativen Reaktionsenthalpien ΔH_{rel} für diese Oligomere liefert eine signifikante energetische Senke ($\Delta\Delta H_{\text{rel}} = -10.8 \text{ kJ mol}^{-1}$) bei $n = 14$, was wiederum in Einklang mit dem Nachweis eines Tetradekamers $[\mathbf{1}^{\text{F}}]_{14}$ durch Einkristall-Strukturanalyse steht.

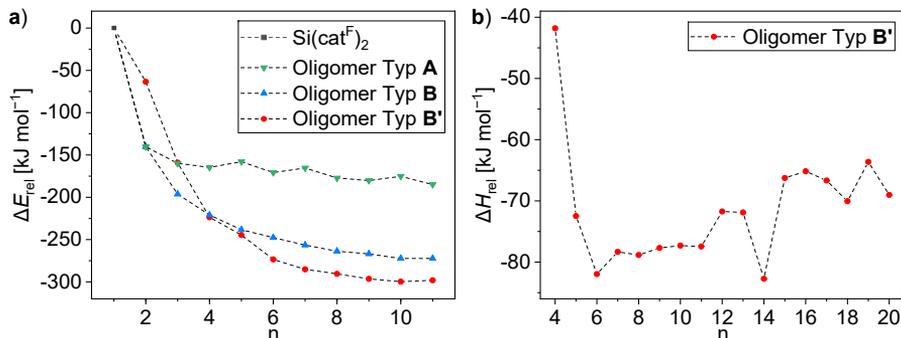


Abbildung 2.22: a) Berechnete normierte *single point* Energien ΔE_{rel} der verschiedenen Isomere von $[\mathbf{1}^{\text{F}}]_n$ (HF-3c) für $n = 1 - 11$ und b) berechnete relative Reaktionsenthalpien ΔH_{rel} der stabilsten Isomere des Typs **B'** (PW6B95-D3/def2-TZVPP//HF-3c, thermische Korrektur auf GFN1-xTB Niveau) für $n = 4 - 20$.

Offenbar steht der Makrozyklus mit 14 monomeren Einheiten $\mathbf{1}^{\text{F}}$ im idealen Gleichgewicht zwischen Ringspannung und intramolekularer, fluorophiler Dispersionswechselwirkung.^[118] Die Tatsache, dass kleinere Ringgrößen günstiger berechneter Gibbs-Energie experimentell nicht beobachtet werden konnten, erklärt sich wahrscheinlich aus dem vernachlässigten enthalpischen und entropischen Beitrag des Lösungsmittels, der bei größeren Hohlräumen weniger ausgeprägt ist.^[119]

2.1.8 Selbstassemblierung eines perfluorierten makrozyklischen Wirts

Der Makrozyklus $[1^F]_{14}$, welcher in Kapitel 2.1.6 zum Strukturvergleich herangezogen wurde, stellt die erste perfluorierte makromolekulare Wirtsverbindung dar und kann in einer simplen Synthese bei Raumtemperatur hergestellt werden.^[95] Beispiele für andere fluorierte Makrozyklen sind rar,^[120] die einzige Klasse perfluorierter Makrozyklen sind mittelgroße Kronenether, die nur durch elementare Fluorierung mit geringer Ausbeute zugänglich sind.^[121] Perfluorierte Makrozyklen, die größere Gäste aufnehmen können, waren bisher nicht bekannt. Im folgenden Kapitel wird daher neben der Synthese und Charakterisierung des Makrozyklus $[1^F]_{14}$ seine potenzielle Eignung als Wirt untersucht.

Um die spontane Selbstassemblierung zu initiieren, muss zunächst das koordinierende Acetonitril von der Vorläuferverbindung $1^F \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ entfernt werden.^[37,38b] Bei 250 °C und $5.0 \cdot 10^{-2}$ mbar dynamischem Vakuum dissoziiert zunächst das koordinierte CH_3CN , was durch IR-Spektroskopie bestätigt wurde (Abbildung 2.23b), anschließend folgt die Sublimation von vermutlich monomerem 1^F . Selbst unter optimierten Bedingungen war es jedoch nur möglich, einen Massenanteil von 38 % zu resublimieren. Der verbleibende Rückstand erwies sich als unlöslich in allen gebräuchlichen organischen nicht-protischen Lösungsmitteln, durch IR-Spektroskopie konnte jedoch die Abwesenheit von charakteristischen CH_3CN - sowie OH-Schwingungen im Rückstand bestätigt werden. Versetzte man eine Suspension des

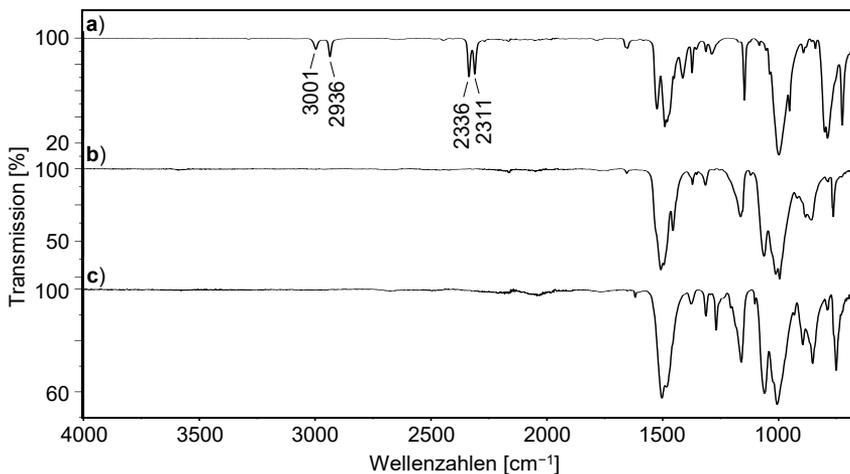


Abbildung 2.23: ATR-IR Spektren von a) $1^F \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$; b) dem Sublimat 1^F_{sub} und c) $[1^F]_{14} \cdot (o\text{-DFB})_3$ nach der Kristallisation aus *o*-DFB.

Rückstands jedoch mit Wasser oder einer anderen Protonenquelle, bildete sich das Ausgangsmaterial Perfluorocatechol zurück, was darauf hinweist, dass es sich um langkettiges poly- bzw. oligomeres $[\mathbf{I}^{\text{F}}]_n$ handelt, welches unter Hydrolyse degradiert.

Bei der Untersuchung des farblosen pulverförmigen Sublimats ($\mathbf{I}^{\text{F}}_{\text{sub}}$) mittels NMR-Spektroskopie wurde die Bildung von Perfluorocatechol in unterschiedlichem Maß beobachtet. Dabei blieb auch nach verschiedenen Vergleichsexperimenten unklar, woher die dafür notwendigen Protonen stammten. Weder die Verwendung anderer Lösungsmittel bei der Synthese von $\mathbf{I}^{\text{F}} \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$, noch die Verwendung von silanisierten Glasgeräten oder PTFE-Gefäßen unterbanden die beobachtete Hydrolyse bei der Sublimation. Die Anwesenheit des Perfluorocatechols beeinflusste die Bildung des Makrozyklus jedoch nicht.

Weiterhin wurden ATR-IR-Spektren in verschiedenen Stadien der Herstellung des Makrozyklus aufgenommen. Während das Spektrum des Ausgangsmaterials $\mathbf{I}^{\text{F}} \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ charakteristische Nitril-Schwingungsbanden aufwies ($\tilde{\nu} = 3001, 2936, 2336$ und 2311 cm^{-1} , Abbildung 2.23a), waren diese in den Spektren des Sublimats und des Makrozyklus nicht zu erkennen (vgl. Abbildung 2.23b und c). Die Spektren des Sublimats und des kristallinen Makrozyklus $[\mathbf{I}^{\text{F}}]_{14} \cdot (o\text{-DFB})_3$ wiesen ferner deutlich verschobene Banden im Bereich unterhalb von 1500 cm^{-1} (Fingerprint-Bereich) auf, was für das Vorhandensein unterschiedlicher Konstitutionszustände der beiden Proben spricht. Der Makrozyklus wird also nicht bereits bei der Resublimation gebildet, sondern die niederenergetische Si–O– σ -Bindungsmetathese setzt erst ein, wenn das Sublimat erneut ohne stabilisierende Lewis-Basen in Lösung gebracht wird.

Das farblose pulverförmige Sublimat $\mathbf{I}^{\text{F}}_{\text{sub}}$ ist in verschiedenen organischen Lösungsmitteln löslich (DCM, Chlorbenzol, Fluorbenzol, *o*-DCB oder *o*-DFB) und wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Die ^{19}F -NMR-Spektren zeigen mehrere Signalpaare um $\delta(^{19}\text{F}) = -158$ und -163 ppm , die über einen Zeitraum von mehreren Stunden bis Tagen eine Hochfeldverschiebung erfahren (Abbildung 2.24). Diese Beobachtung steht im Einklang mit der zuvor beobachteten spontanen Oligomerisierung der Verbindung \mathbf{I}^{H} in Lösung bei Raumtemperatur. Die Signale des vermeintlichen Monomers von \mathbf{I}^{F} liegen bei $\delta(^{19}\text{F}) = -157.8$ und -162.4 ppm in *o*-DFB bzw. -158.2 und -162.2 ppm in Fluorbenzol.

2.1 Die Struktur der Bis(catecholato)silane

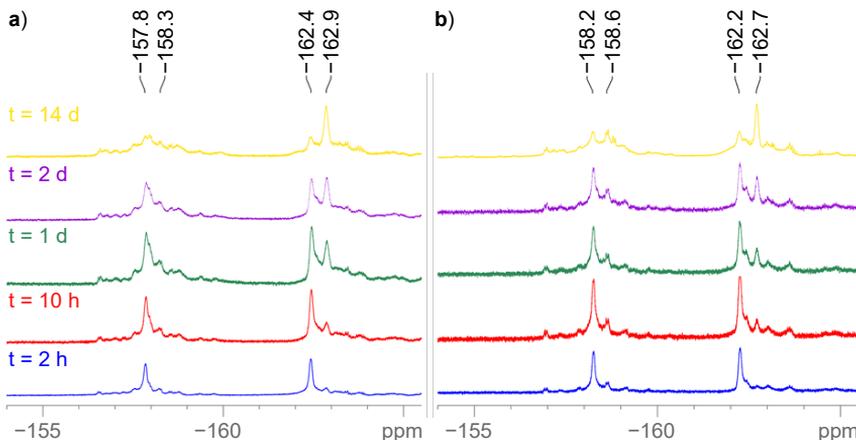


Abbildung 2.24: ^{19}F -NMR-Spektren des Sublimats $\mathbf{1}^{\text{F}}_{\text{sub}}$ in **a)** *o*-DFB und **b)** Fluorbenzol; jeweils nach zwei Stunden (blau), zehn Stunden (rot), einem Tag (grün), zwei Tagen (violett) und 14 Tagen (gelb) in Lösung.

Die entsprechenden ^{29}Si -NMR-Spektren enthalten mehrere Peaks im Bereich um $\delta(^{29}\text{Si}) = -100$ ppm und weisen ebenfalls zeitabhängige Veränderungen auf (Abbildung 2.25). Bei einer Messung neun Stunden nach Lösen des Sublimats sind im Bereich von $\delta(^{29}\text{Si}) = -100.7$ bis -105.6 ppm sechs Peaks zu erkennen, wohingegen dieselbe Probe nach 48 Stunden nur noch zwei intensive Signale bei -100.7 und -101.1 ppm enthält. Dies deutet stark auf unterschiedliche oligomere Fragmente der Zusammensetzung $[\mathbf{1}^{\text{F}}]_n$ hin, welche sich unter den gegebenen Bedingungen langsam einem Gleichgewicht annähern. Der hochsymmetrische Makrozyklus konnte jedoch nicht NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Versuche, das kristalline Material wieder in Lösung zu bringen, schlugen fehl.

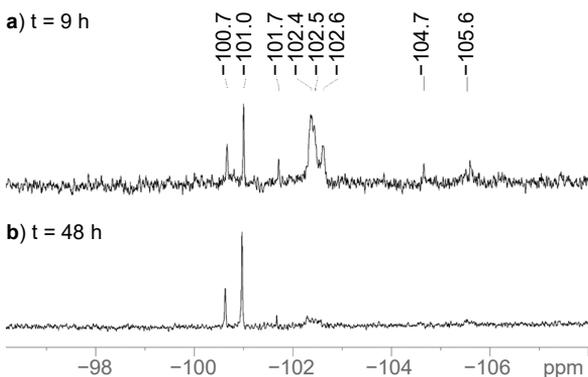
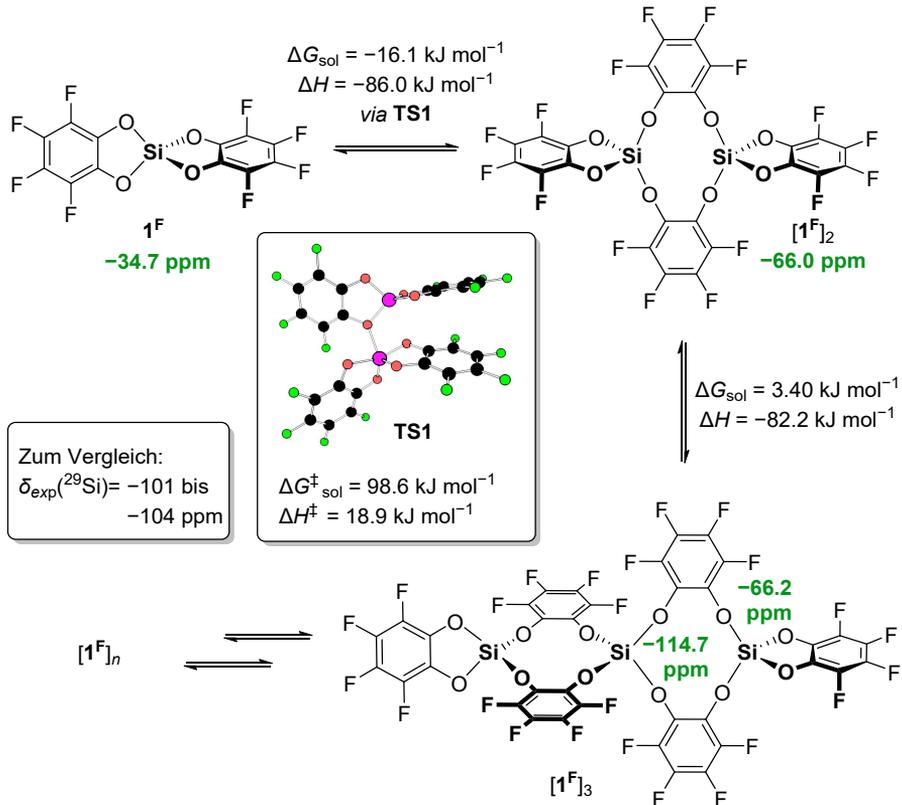


Abbildung 2.25: ^{29}Si -NMR-Spektren des Sublimats $\mathbf{1}^{\text{F}}_{\text{sub}}$ in *o*-DFB nach **a)** 9 h und nach **b)** 48 h in Lösung.

Um Aufschluss über die beobachteten Spezies zu erhalten, wurden die ^{29}Si -NMR-Verschiebungen potenzieller Zwischenprodukte mittels Dichtefunktionaltheorie berechnet (PBE0/TZ2P; DCM, COSMO-RS).^[101] Weder die berechnete chemische Verschiebung des Ausgangsmaterials *trans*- $1^{\text{F}}\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (-136.9 ppm) noch die des monomeren, donorfreien 1^{F} (-34.7 ppm) stimmen mit den beobachteten Verschiebungen bei $\delta(^{19}\text{F}) = -100$ ppm überein. Viel mehr passen diese zu den internen Siliziumatomen kovalenter Oligomere wie beispielsweise $[1^{\text{F}}]_3$ (siehe Schema 2.2). Die quantenchemische Untersuchung höherer Oligomere ($n > 3$) war aufgrund des hohen Ressourcenanspruchs nicht möglich. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass der Oligomerisierungsprozess der perfluorierten



Schema 2.2: Vorgeschlagene Intermediate bei der Bildung von $[1^{\text{F}}]_n$; berechnete NMR-Verschiebungen (in grün, PBE0/TZ2P Niveau), Lösungsmittel-korrigierte (DCM, COSMO-RS) Gibbs-Energien (ΔG_{sol}) und Gasphasen-Reaktionsenthalpien (ΔH , in kJ mol^{-1} , DSD-BLYP-D3/def2-QZVPP) und Struktur des Übergangszustandes der Si–O- σ -Bindungsmetathese mit Aktivierungsparametern.

Verbindung analog zu dem der Stammverbindung $\mathbf{1}^{\text{H}}$ verläuft, und die Trends in den chemischen Verschiebungen der Siliziumzentren übertragbar sind (vgl. dazu Kapitel 2.1.7 und Abbildung 2.5, Seite 26). Für $[\mathbf{1}^{\text{H}}]_n$ und $[\mathbf{1}^{\text{tBu}}]_n$ wurden durchweg ähnliche chemische Verschiebungen für die internen Siliziumatome der Oligomere gefunden. Ebenfalls zeigte die theoretische Betrachtung, dass der Oligomerisierungsprozess von Verbindung $\mathbf{1}^{\text{F}}$ für Ringgrößen zwischen $n = 5 - 16$ nur leicht endergon ($\Delta G_{\text{sol,rel,av}} = +3.6 \text{ kJ mol}^{-1}$) sowie exotherm ($\Delta H_{\text{rel,av}} = -54.1 \text{ kJ mol}^{-1}$) ist. Eine Selbstaggregation durch dative Wechselwirkungen zweier $\mathbf{1}^{\text{F}}$ Monomere ($\Delta G_{\text{sol}} = +28.8 \text{ kJ mol}^{-1}$) konnte rechnerisch ausgeschlossen werden, ebenso mögliche Lewis-Addukte mit den fluorierten Lösungsmitteln. Mit Fluorbenzol wurde zwar ein stabiles *trans*-Addukt gefunden, welches jedoch eine sehr ungünstige Thermodynamik ($\Delta H_{\text{gas}} = -0.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta G_{\text{sol}} = 113.9 \text{ kJ mol}^{-1}$) aufweist. Für die Reaktion mit *o*-DFB konnte kein stabiles Addukt identifiziert werden. Im Gegensatz dazu wurden die Reaktionsenthalpien der kovalenten Oligomerisierung von $\mathbf{1}^{\text{F}}$ mit nahezu thermoneutralen Gibbs-Energien in Lösung als günstig berechnet (Schema 2.2).

Auch für die perfluorierte Spezies beträgt die Energie des Übergangszustands für die Dimerisierung von zwei Einheiten $\mathbf{1}^{\text{F}}$ nur $\Delta H^\ddagger = 18.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta G_{\text{sol}}^\ddagger = 98.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (TS1, Schema 2.2). Sie liegt damit im Größenbereich der beiden zuvor betrachteten Verbindungen $\mathbf{1}^{\text{H}}$ und $\mathbf{1}^{\text{tBu}}$ und stellt ein weiteres Beispiel für die außergewöhnlich niedrige Barriere für die spontane, nicht katalysierte Si-O- σ -Bindungsmetathese dar.^[122] Der penta-koordinierte Übergangszustand wird durch die hohe Lewis-Azidität der Monomere stabilisiert, was ein schnelles Kettenwachstum und -austausch ermöglicht.^[37, 38b]

Entsprechend der quantenmechanischen Rechnungen konnten mittels ^{19}F -DOSY-NMR-Untersuchungen Spezies nachgewiesen werden, die die Größe von monomerem $\mathbf{1}^{\text{F}}$ deutlich übersteigen (Abbildung 2.26). Vergleicht man die erhaltenen hydrodynamischen Volumina von Verbindung $[\mathbf{1}^{\text{F}}]_n$ ($V_{\text{H}} = 3388 - 5438 \text{ \AA}^3$, Tabelle 2.7) mit dem der dimeren Verbindung $[\mathbf{1}^{\text{tBu}}]_2$ ($V_{\text{H,av}} = 677 \text{ \AA}^3$) können unter der groben Annahme derselben Monomer-Größe Oligomere $[\mathbf{1}^{\text{F}}]_n$ mit $n = 10 - 16$ angenommen werden.

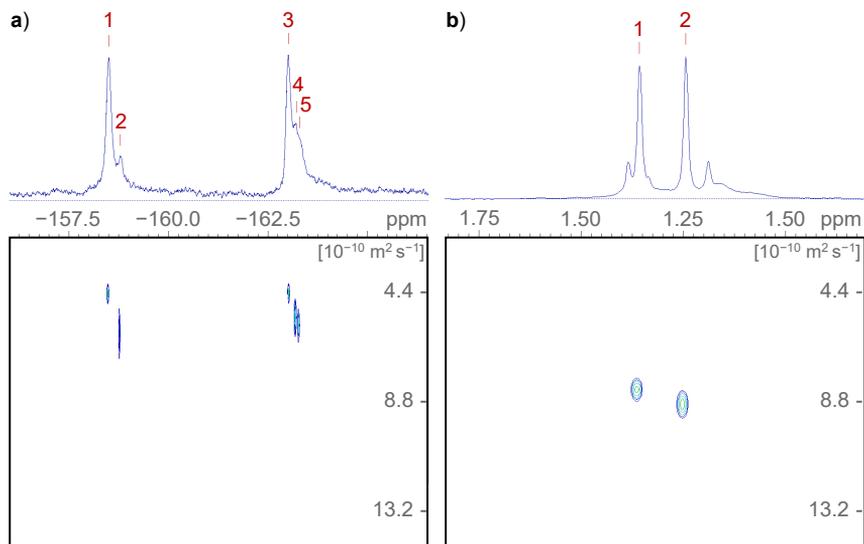
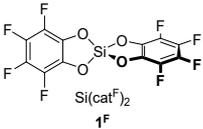
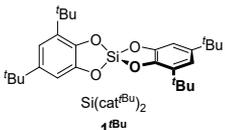


Abbildung 2.26: a) ^{19}F -DOSY-NMR-Spektrum des Sublimats $\mathbf{1}^{\text{F}}_{\text{sub}}$ (376 MHz, *o*-C₆H₄F₂, 295 K) und b) ^1H -DOSY-NMR-Spektrum von $[\mathbf{1}^{\text{tBu}}]_2$ (400 MHz, *o*-C₆H₄F₂, 295 K).

Tabelle 2.7: Chemische Verschiebungen, Diffusionskoeffizienten, hydrodynamische Radien und Volumina der Signale von Verbindung $[\mathbf{1}^{\text{F}}]_n$ (Einträge a1 – a5) und $[\mathbf{1}^{\text{tBu}}]_2$ (Einträge b1 und b2) in *o*-DFB.

	Peak	$\delta (^{19}\text{F})$ [ppm]	D [$10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$]	r_{H} [\AA]	V_{H} [\AA^3]
 <p style="text-align: center;">$\mathbf{1}^{\text{F}}$</p>	a1	-158.5	4.42	10.8	5328
	a2	-158.8	5.14	9.32	3388
	a3	-163.0	4.39	10.9	5438
	a4	-163.2	4.82	9.94	4109
	a5	-163.3	4.91	9.75	3887
	\emptyset		4.74	10.1	4320
 <p style="text-align: center;">$\mathbf{1}^{\text{tBu}}$</p>	$\delta (^1\text{H})$ [ppm]				
	b1	1.36	8.74	5.41	664
	b2	1.24	8.85	5.48	689
	\emptyset		8.79	5.45	677

Das Sublimat $\mathbf{1}^{\text{F}}_{\text{sub}}$ kann in verschiedenen Lösungsmitteln (DCM, Chlorbenzol, Fluorbenzol, *o*-DCB oder *o*-DFB) teilweise gelöst werden, wobei stets ein unlöslicher Rückstand zurückblieb, welcher verworfen wurde. Die Lagerung der filtrierten Lösungen bei Raumtemperatur führte unabhängig vom gewählten Lösungsmittel zur Kristallisation des perfluorierten Makrozyklus $[\mathbf{1}^{\text{F}}]_{14}$, welcher mit fehlgeordneten Lösungsmittel-Molekülen erhalten wurde. Die Einkristall-Strukturanalyse der aus einer Fluorbenzol-Lösung erhaltenen farblosen Kristalle ergab einen C_{2h} -symmetrischen Makrozyklus $[\mathbf{1}^{\text{F}}]_{14} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{F})_5$ (Abbildung 2.27, andere Kristallstrukturen siehe Schema 2.3 und Kapitel 6.3). Dieser spannt einen Hohlraum von ungefähr $17 \text{ \AA} \cdot 15 \text{ \AA}$ auf, welcher drei Moleküle Fluorbenzol enthält. Bemerkenswerterweise sind die Ränder des fassförmigen Wirts mit zwei zusätzlichen Fluorbenzol-Molekülen bedeckt, die möglicherweise durch Wasserstoffbrückenbindungen mit den Fluoridatomen des Makrozyklus interagieren. Dieses Motiv könnte auf einen Templat-Effekt während des Bildungsprozesses aus den oligomeren Bausteinen hinweisen.

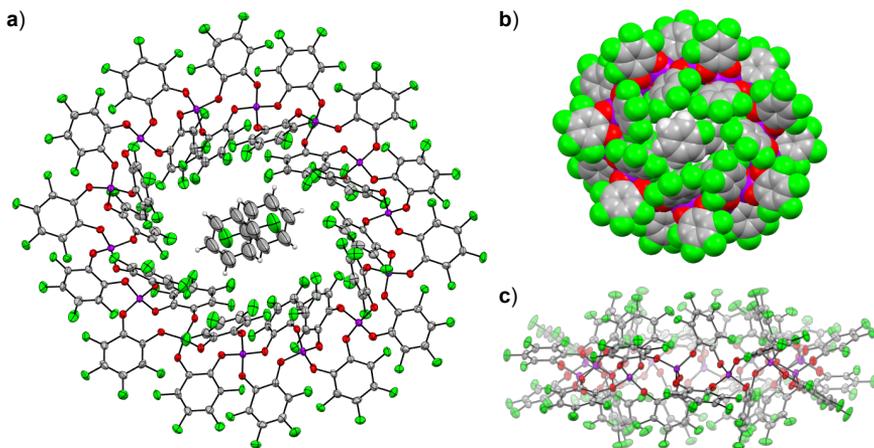


Abbildung 2.27: Festkörperstruktur des tetradekameren $[\mathbf{1}^{\text{F}}]_{14} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{F})_5$. **a)** Draufsicht auf den Zyklus mit zwei verknappenden Fluorbenzol Molekülen an den Öffnungen des Hohlraums; **b)** *Spacefilling*-Modell, welches die optimale Verknappung der Öffnungen veranschaulicht. **c)** Seitenansicht. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Alle nicht relevanten kokristallisierten Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

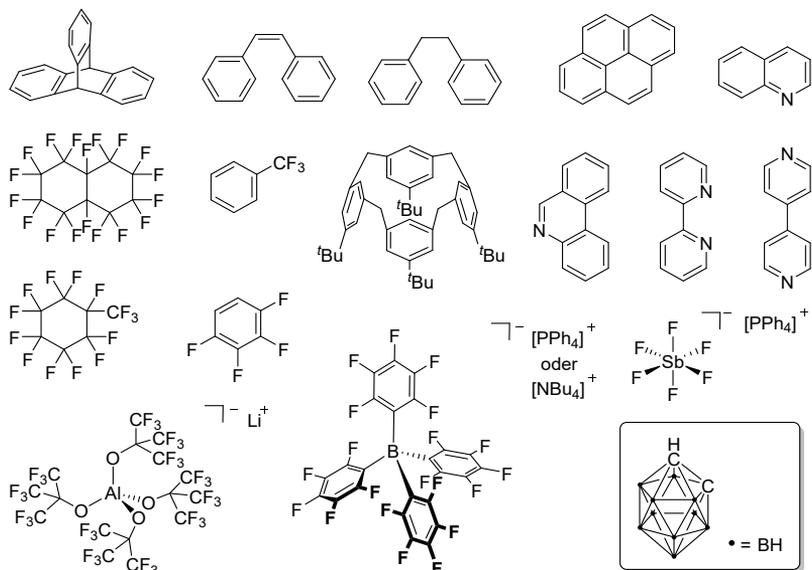
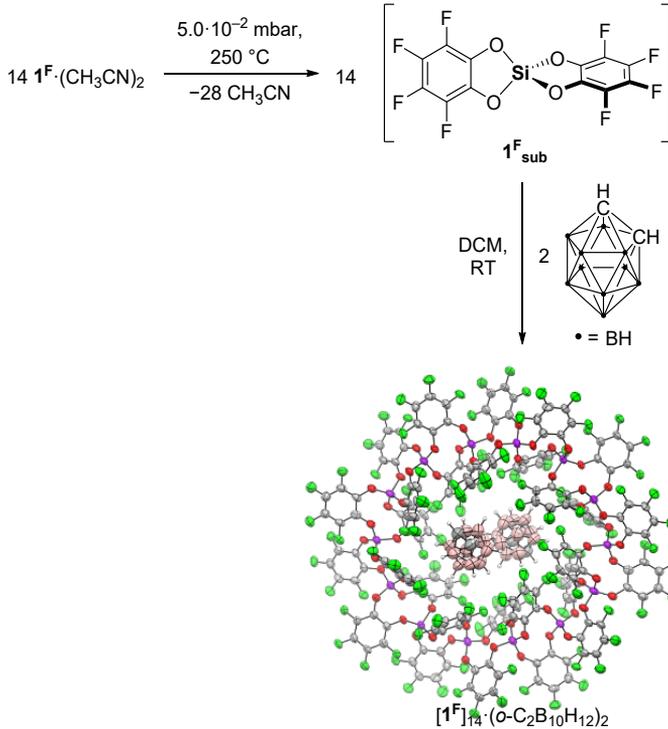


Abbildung 2.28: Getestete Substrate für die Einlagerung in den perfluorierten Makrozyklus $[1^F]_{14}$.

Diese günstigen Wechselwirkungen und der Einbau verschieden großer Lösungsmittelmoleküle in unterschiedlichem Ausmaß motivierte anschließend zur Untersuchung der Wirt-Gast-Chemie dieser Verbindung. Es wurde eine Reihe verschiedener (hetero-)aromatischer sowie fluorierter Verbindungen ausgewählt und mittels NMR-Spektroskopie und Einkristall-Strukturanalyse untersucht, ob sich Wirt-Gast-Komplexe ausbilden. Abbildung 2.28 zeigt eine Übersicht über die verwendeten Substrate, welche zusammen mit dem Sublimat 1^F_{sub} in DCM oder Fluorbenzol gelöst wurden. Bei einem Großteil der Substrate fand jedoch kein Einschluss in die Wirtsverbindung statt. Es konnte keine Verschiebung der NMR-Signale im Vergleich zu denen der Edukte festgestellt werden und etwaige Kristallisations-Produkte erwiesen sich ebenfalls als Startmaterialien oder als Verbindung $[1^F]_{14}$ mit eingeschlossenen Lösungsmittelmolekülen. Wird das Sublimat jedoch in Gegenwart von ikosaedrischem *o*-Dicarba-*closo*-dodecaboran (*o*- $C_2B_{10}H_{12}$) gelöst, bildet sich ein 1:2-Wirt-Gast-Komplex ($[1^F]_{14} \cdot (o-C_2B_{10}H_{12})_2$, Schema 2.3). Die 1:2-Stöchiometrie veranschaulicht die enorme Größe des Hohlraums von $[1^F]_{14}$ im Vergleich zu herkömmlichen 1:1-Carborankomplexen, die sich mit β - und γ -Cyclodextrinen bilden.^[123] Die schlechte Löslichkeit aller kristallinen Materialien von $[1^F]_{14} \cdot (\text{Gast})_n$ verhinderte allerdings weitere Untersuchungen in Lösung, den Austausch von Gästen sowie die Bestimmung von Bindungskonstanten.



Schema 2.3: Zugang zum 1:2-Wirt-Gast-Komplex $[\mathbf{1}^{\text{F}}]_{14} : (\text{o-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2$ und dessen Festkörperstruktur. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Alle nicht relevanten Lösungsmittel- und *o*-Carboran Moleküle außerhalb des Makrozyklus wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

2.1.9 Fazit

Die Existenz von Bis(catecholato)silan $\mathbf{1}^{\text{H}}$ in seiner freien Form wurde bereits in den 1950er Jahren postuliert, blieb aber bis in die Gegenwart umstritten. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen haben offenbart, dass Donor-freies $\mathbf{1}^{\text{H}}$ in der kondensierten Phase unter Standardbedingungen nur metastabil ist. Isoliert in einer Neon-Matrix bei 4 K und in der Gasphase nimmt $\mathbf{1}^{\text{H}}$ eine tetraedrische Struktur ein, wohingegen durch dynamisch-kovalente Si–O-Bindungsmetathese in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln eine Oligomerisierung eintritt. Die Größenverteilung der Oligomere kann dabei durch Temperatur und Konzentration gesteuert werden. Im Festkörper existiert $\mathbf{1}^{\text{H}}$ ebenfalls in verschieden großen Oligomeren, möglicherweise sogar bis hin zu Polymeren. Durch quantenmechanische

Berechnungen konnte eine Bevorzugung des Strukturmotivs \mathbf{B}^* (zyklische über zwei Catehole verbrückte Oligomere) gezeigt werden und es gelang, das zyklischen Dekamer $[\mathbf{I}^H]_{10}$ durch Einkristall-Strukturanalyse nachzuweisen.

Ergänzende Untersuchungen an Derivaten \mathbf{I}^X zeigten ferner, dass sterisch anspruchsvollere Verbindungen (\mathbf{I}^{Bu} und \mathbf{I}^{cum}) auf monomerem und dimerem Niveau vorliegen und nicht weiter oligomerisieren. Lewis-supersaure Verbindungen wie \mathbf{I}^{Cl} werden dagegen durch geeignete Lewis-Basen stabilisiert (z. B. $\mathbf{I}^{Cl} \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$). Ferner zeigten sich bei der Untersuchung der Verbindung \mathbf{I}^F erstaunliche Ähnlichkeiten zur unsubstituierten Stammverbindung \mathbf{I}^H , in Lösung findet ebenfalls eine spontane Oligomerisierung bei Raumtemperatur statt und es wird bevorzugt ein zyklisches Tetradekamer $[\mathbf{I}^F]_{14}$ ausgebildet, welches den ersten neutralen perfluorierten Riesenmakrozyklus darstellt. Wie durch die Einlagerung von zwei Molekülen *o*-Carboran gezeigt werden konnte, kann dieser als potenzielle Wirtsverbindung eingesetzt werden.

Die Tatsache, dass diese Strukturdynamik in verschiedenen Derivaten der Klasse der Bis(catecholato)silane aufzufinden ist und hat weitreichende Konsequenzen für ihre Rolle als Katalysatoren oder Reagenzien. Der monomere Zustand von Bis(catecholato)silanen kann mit geeigneten Lewis-Basen stabilisiert werden. Das derzeitige Optimum für eine ausreichende Labilität, die eine aktive Lewis-Säure-Katalyse ermöglicht, stellt die Koordination von Acetonitril oder Sulfolan dar,^[37-38] kann und sollte jedoch noch weiter optimiert werden. Obwohl die Si–O-Bindung im Allgemeinen thermodynamisch sehr stabil ist ($\text{BDE} = 798 \text{ kJ mol}^{-1}$),^[124] stellt die niederenergetische Barriere für die Si–O- σ -Bindungsmetathese ein allgemeines Phänomen innerhalb der Klasse der Bis(catecholato)silane dar. Diese Eigenschaft erlaubt Spekulationen über die einzigartige Rolle von Catecholaten bei der Biomineralisierung von Kieselsäure oder die Fähigkeit von Catecholen, Quarz aufzulösen.^[125] Des Weiteren macht die dynamisch-kovalente Chemie, die bei Catecholato-Silanen auftritt, eine Implementierung in der Materialwissenschaft oder andere strategische Anwendungen der konstitutionellen Dynamik möglich. Sie bietet einen idealen Ausgangspunkt für die Entwicklung hocheffizienter, selbstheilender Silikone oder die Nutzung anderer adaptiver Materieformen^[122, 126] und erlaubt es sogar, einen schnellen konstitutionellen Austausch in Zeolithen in Betracht zu ziehen.^[127]

2.2 Vergleich verschiedenartig substituierter Bis(catecholato)silane

Im vorherigen Kapitel wurde vor allem die molekulare Struktur des unsubstituierten Bis(catecholato)silans **1^H** besprochen, jedoch ist es durch Variation des Catechol-Rückgrats möglich, die Lewis-Azidität der Verbindungsklasse enorm zu steigern. So beträgt die berechnete Fluoridionen-Affinität (FIA) von **1^H** beispielsweise 391 kJ mol^{-1} , wohingegen das perbromierte Derivat **1^{Br}** eine FIA von 538 kJ mol^{-1} aufweist (DLPNO-CCSDT/aug-cc-pVQZ//PW6B95-D3(BJ)/def2-TZVP).^[38b] Abbildung 2.29 zeigt einen Überblick über die bisher bekannten Bis(catecholato)silan Derivate. Dieses Kapitel behandelt die experimentelle sowie theoretische Untersuchung ihrer Lewis-Azidität und bietet einen systematischen Vergleich.

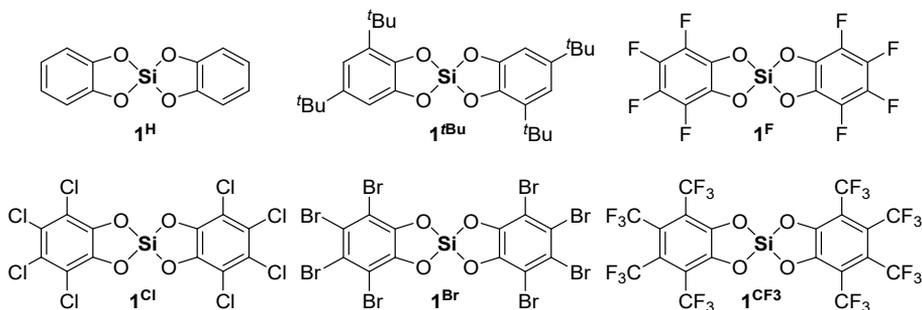


Abbildung 2.29: In dieser Arbeit synthetisierte und auf ihre Lewis-Azidität untersuchte Bis(catecholato)silane **1^X** (X = H, ^tBu, F, Cl, Br) zusammen mit dem pertrifluoromethyl-substituierten Bis(catecholato)silan **1^{CF3}** der zweiten Generation.^[38c]

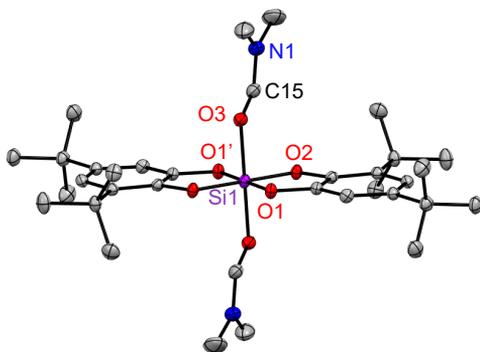
2.2.1 Synthese der Bis(catecholato)silane

Die Synthesen der unterschiedlich substituierten Bis(catecholato)silane $\text{Si}(\text{cat}^{\text{X}})_2$ (**1^X**, X = H, ^tBu, F, Cl, Br) wurden nach einem allgemeinen Verfahren durchgeführt (Schema 2.4).^[38b] Zwei Äquivalente des jeweiligen Catechols wurden mit je einem Äquivalent Tri- oder Tetrachlor-silan in Acetonitril umgesetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei gasförmige Nebenprodukte (H_2 , HCl) freigesetzt wurden. Anschließend wurde die Reaktion für 12 Stunden bei 40°C fortgesetzt, was zur Ausfällung der Bis(catecholato)silane als Acetonitril-Bis-Addukte $\text{1}^{\text{X}} \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ führte. Nach Waschen mit Acetonitril und DCM wurden die Verbindungen als farblose Feststoffe in guten Ausbeuten (76 – 89 %) erhalten. Für X = H, 3,5-^tBu und F war die vollständige Entfernung des Acetonitrils am Hochvakuum möglich, während für die Derivate **1^{Cl}** und **1^{Br}** jeweils zwei Äquivalente Acetonitril in den Proben

verblieben. Die hohe Affinität gegenüber Acetonitril bot dabei bereits erste Hinweise auf die außergewöhnlich hohe Lewis-Azidität der perchlorierten und perbromierten Verbindungen.

Alternativ kann die Synthese der Bis(catecholato)silane in einem Gemisch aus Benzol und Sulfolan (3 Vol.-%) durchgeführt werden.^[38c] Dabei wird die Reaktionsmischung nach der Silanzugabe über Nacht auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemischs wird der ausgefallene Feststoff mit DCM und *n*-Pentan gewaschen, um überschüssiges Sulfolan zu entfernen, und am Hochvakuum getrocknet. In dieser Arbeit wurde ausschließlich die perchlorierte Verbindung als Sulfolan-Bis-Addukt $\mathbf{1}^{\text{Cl}} \cdot (\text{Sulfolan})_2$ synthetisiert und in guter Ausbeute als farbloses Pulver erhalten (81 %).

Die schlechte Löslichkeit der Derivate $\mathbf{1}^{\text{X}} \cdot (\text{Do})_2$ (Do = CH₃CN, Sulfolan) in nicht-kordinierenden Lösungsmitteln verhinderte eine vollständige NMR-spektroskopische Analyse der Lewis-Säuren in Lösung. Jedoch konnte durch Kombination von NMR-Spektroskopie in koordinierenden und nicht-kordinierenden Lösungsmitteln, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse die Zusammensetzung $\mathbf{1}^{\text{X}}$ oder $\mathbf{1}^{\text{X}} \cdot (\text{Do})_2$ für die gebildeten Niederschläge bestätigt werden (siehe Kapitel 4.2).^[37-38, 82c, 88, 128] Durch Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte DMF-Lösung von $\mathbf{1}^{\text{Bu}}$ gelang es dabei außerdem, die erste bislang bekannte Festkörperstruktur des 3,5-Di-*tert*-Butyl substituierten Derivats zu erhalten (Abbildung 2.30). Die beiden koordinierenden DMF-Moleküle sind in der oktaedrischen Koordinationsumgebung des Siliziumzentrums *trans* zueinander angeordnet und alle Bindungslängen liegen in den erwarteten Bereichen.^[38b]

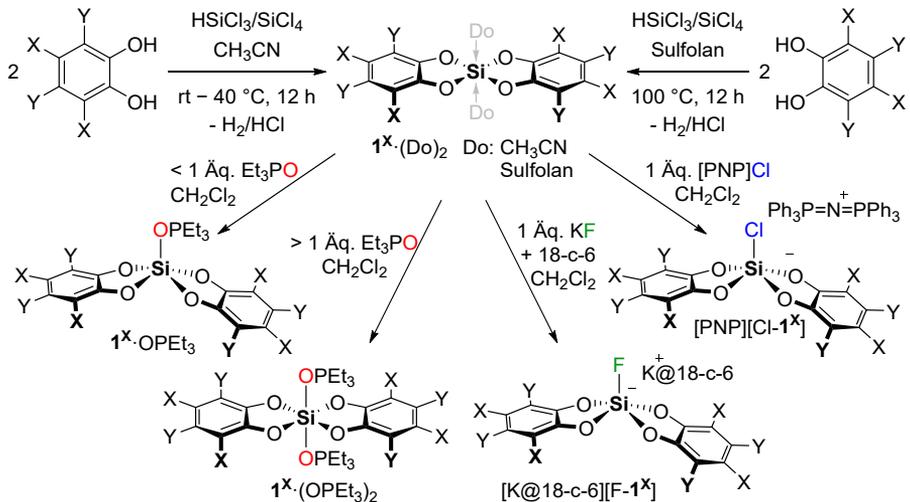


	$\mathbf{1}^{\text{Bu}} \cdot (\text{DMF})_2$
Si1–O1	1.7369(9)
Si1–O2	1.7398(10)
Si1–O3	1.9164(11)
O3–C15	1.2605(18)
N1–C15	1.306(2)
O1–Si1–O1'	180.0
O1–Si1–O2	89.14(5)
O1–Si1–O3	91.02(5)

Abbildung 2.30: Festkörperstruktur der Verbindung $\mathbf{1}^{\text{Bu}} \cdot (\text{DMF})_2$. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] siehe Tabelle.

2.2 Vergleich verschiedenartig substituierter Bis(catecholato)silane

Aus der vorangehenden Studie über die Struktur der Bis(catecholato)silane ist bekannt, dass diese – ohne entsprechende Donoren – im Festkörper und in Lösung als Oligomere vorliegen können, wohingegen die Anwesenheit von Donoren wie Acetonitril oder Sulfolan die monomeren 1^X -Spezies durch Koordination an die Lewis-aziden Siliziumzentren stabilisiert. Dies gilt insbesondere für die halogenierten Derivate ($X = F, Cl$ und Br). Die Zugabe verschiedener neutraler oder anionischer Donoren zu den entsprechenden Lewis-Säuren führte in allen Fällen zur Bildung von $1^X(\text{Do})$ -Spezies und es konnten keinerlei Nebenprodukte nachgewiesen werden. In diesem Kapitel sollen diese Addukte herangezogen werden, um die inhärente Lewis-Azidität der Verbindungen 1^X durch effektive und globale Skalierungsmethoden zu bestimmen.^[2]



Schema 2.4: Synthese der Verbindungen $1^X(\cdot(\text{Do})_2)$ ($X/Y = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ oder $t\text{Bu}/\text{H}$; $\text{Do} = \text{CH}_3\text{CN}$ oder Sulfolan) und deren Reaktivität gegenüber Et_3PO , KF und $[\text{PNP}]\text{Cl}$.

2.2.2 Herstellung von Addukten und Skalierung der Lewis-Säurestärken

Die Lewis-Azidität jeder Lewis-sauren Verbindung kann durch die spektroskopische Detektion eines geeigneten Sonden-Moleküls, das an die Akzeptorseite gebunden ist, untersucht werden – eine sogenannte effektive Skalierungsmethode.^[2] Die Gutmann-Beckett-Methode (GB), bei der die Änderung der chemischen Verschiebung von Triethylphosphinoxid betrachtet wird, liefert eine durchaus legitime Skalierung der Lewis-Azidität verschiedener Säuren.^[129] Da sowohl sterische Effekte als auch die Pearson-Härte erheblichen Einfluss auf die beobachtete chemische Verschiebung haben, können mit dieser Methode jedoch nur Lewis-Säuren innerhalb einer Verbindungsklasse betrachtet und verglichen werden.

Durch Zugabe unterschiedlicher Äquivalente Triethylphosphinoxid Et_3PO (0.5 – 6.0 Äquivalente) in CD_2Cl_2 wurden die Et_3PO -Addukte der Verbindungen $\mathbf{1}^{\text{X}}$ hergestellt. Abhängig von der Lewis-Säure und der Menge des zugegebenen Et_3PO wurden mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verschiedene Addukte in unterschiedlichen Verhältnissen und im dynamischen Gleichgewicht beobachtet. Diese Addukte wurden als das Mono-Addukt $\mathbf{1}^{\text{X}}\cdot\text{OPEt}_3$, eine verbrückte Spezies $\text{Et}_3\text{PO}\cdot\mathbf{1}^{\text{X}}\cdot\mu\text{-OPEt}_3\cdot\mathbf{1}^{\text{X}}\cdot\text{OPEt}_3$ und das Bis-Addukt $\mathbf{1}^{\text{X}}\cdot(\text{OPEt}_3)_2$ vorgeschlagen. Die Identität einiger Mono- und Bis-Addukte ($\mathbf{1}^{\text{H}}\cdot\text{OPEt}_3$, $\mathbf{1}^{\text{F}}\cdot\text{OPEt}_3$, $\mathbf{1}^{\text{Br}}\cdot\text{OPEt}_3$, $\mathbf{1}^{\text{H}}\cdot(\text{OPEt}_3)_2$, $\mathbf{1}^{\text{F}}\cdot(\text{OPEt}_3)_2$, $\mathbf{1}^{\text{Cl}}\cdot(\text{OPEt}_3)_2$ und $\mathbf{1}^{\text{Br}}\cdot(\text{OPEt}_3)_2$) konnte ebenfalls durch Einkristall-Strukturanalyse bestätigt werden.^[38b]

In den ^{31}P -NMR-Spektren der nicht-halogenierten Lewis-Säuren $\mathbf{1}^{\text{H}}$ und $\mathbf{1}^{\text{Bu}}$ war ein einzelnes gemittelttes ^{31}P -NMR-Signal sichtbar, das sich mit zunehmender Et_3PO -Menge kontinuierlich ins Hochfeld verschiebt (Abbildung 2.31c und d). Durch Zugabe von weniger als einem Äquivalent Et_3PO konnten jedoch für beide Verbindungen die entsprechenden Mono-Addukte $\mathbf{1}^{\text{H}}\cdot(\text{OPEt}_3)$ ($\delta(^{31}\text{P}) = 83.2$ ppm) und $\mathbf{1}^{\text{Bu}}\cdot(\text{OPEt}_3)$ ($\delta(^{31}\text{P}) = 81.6$ ppm) erhalten werden. Gemäß der Gutmann-Beckett Methode stellt die *tert*-Butyl-substituierte Verbindung $\mathbf{1}^{\text{Bu}}$ also eine etwas schwächere Lewis-Säure als $\mathbf{1}^{\text{H}}$ dar, da der Unterschied der chemischen Verschiebung des Addukts im Vergleich zu freiem Triethylphosphinoxid etwas größer ist ($\Delta\delta(^{31}\text{P}) = 32.8$ vs. 31.1 ppm, vgl. Tabelle 2.8). Gibt man mehr als ein Äquivalent Et_3PO zu, treten hochfeldverschobene, verbreiterte Signale auf. Dies weist auf einen (auf der NMR-Zeitskala) schnellen Austausch zwischen den verschiedenen Addukten sowie freiem Et_3PO hin. Die hohe Tendenz von $\mathbf{1}^{\text{X}}\cdot\text{OPEt}_3$, ein zweites Äquivalent Et_3PO zu binden, kann auf die bessere Löslichkeit der Mono-Addukte im Vergleich zu den freien Lewis-Säuren zurückgeführt werden und wurde ebenfalls bei den halogenierten Derivaten beobachtet.

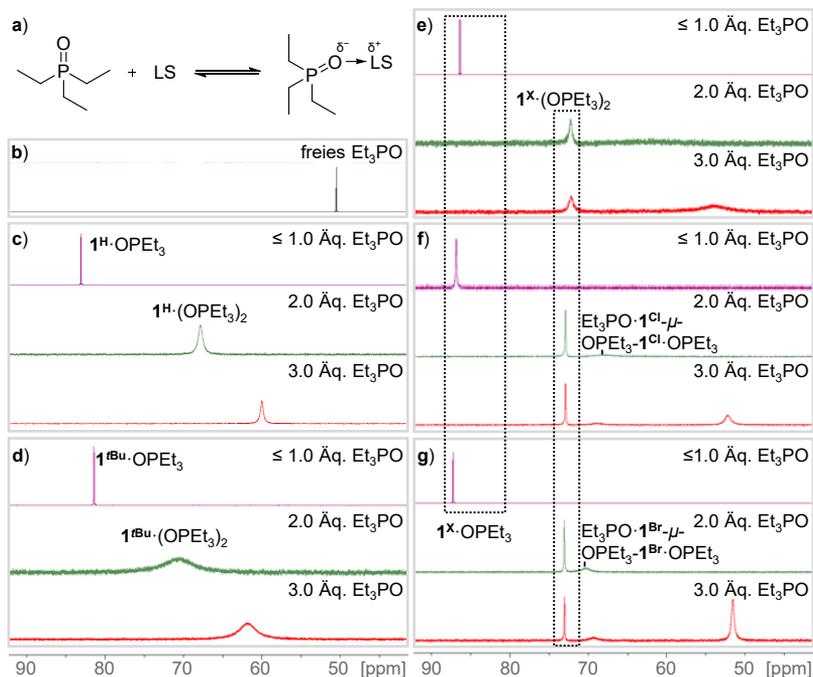


Abbildung 2.31: a) schematische Reaktion des Sonden-Moleküls Et₃PO mit einer Lewis-Säure (LS), ³¹P-NMR-Spektren 0.05 M Proben von b) freiem Et₃PO, sowie c) 1^H, d) 1^{Bu}, e) 1^F, f) 1^{Cl} und g) 1^{Br} nach Zugabe verschiedener Äquivalente Et₃PO.

Auch für die halogenierten Lewis-Säuren **1^X** (X = F, Cl, Br) konnten durch Zugabe von weniger als einem Äquivalent Et₃PO die jeweiligen Mono-Addukte erhalten werden ($\delta(^{31}\text{P}) = 83.3, 85.6$ und 87.2 ppm). Bei Zugabe von mehr als einem Äquivalent Et₃PO waren deutlich verbreiterte Signale zu beobachten, die auf eine stärkere Bindung, aber dennoch stattfindende Austauschprozesse hinweisen (Abbildung 2.31e – g). Die Bis-Addukte der halogenierten Lewis-Säuren **1^X·(OPEt₃)₂** ($\delta(^{31}\text{P}) = 72.2 - 73.1$ ppm) wurden über den gesamten Bereich der zugesetzten Et₃PO-Äquivalente als thermodynamisch bevorzugte Spezies beobachtet, während die verbrückende Spezies Et₃PO·**1^X-μ-OPEt₃-1^X-OPEt₃** ($\delta(^{31}\text{P}) \approx 69$ ppm) nur in geringen Mengen auftrat. Als Sonde für die Gutman-Beckett-Methode wurde die chemische Verschiebung der ³¹P-NMR-Signale der Mono-Addukte **1^X·OPEt₃** gewählt. Entsprechend der induzierten Verschiebung im Vergleich zu freiem Et₃PO (Abbildung 2.31g) wurde für die Verbindungen **1^X** eine relative Reihenfolge von X = 3,5-^tBu < H << F < Cl < Br erhalten (Tabelle 2.8). Dieser erste Befund unterstützt die Hypothese einer zunehmenden Lewis-

Azidität mit abnehmender π -Rückbindungsfähigkeit der Substituenten im Catechol. Die σ_m -Hammett-Parameter für die jeweiligen Substituenten X (Tabelle 2.8, zweite Spalte) stimmen dabei gut mit dem beobachteten Lewis-Aziditätstrend überein.^[130]

Tabelle 2.8: σ_m -Hammett-Parameter für die Catechol-Substituenten X und experimentelle ^{31}P -NMR-Verschiebungen (CD_2Cl_2) für $1^{\text{X}}\cdot\text{OPEt}_3$ und $1^{\text{X}}\cdot(\text{OPEt}_3)_2$; Zahlen in Klammern: Differenz zu freiem Et_3PO .^[130]

X	$\sigma_m(\text{X})^{[130]}$	$\delta(^{31}\text{P})$ ($\Delta\delta(\text{Et}_3\text{PO})$)	$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]
		$1^{\text{X}}\cdot\text{OPEt}_3$ [ppm]	$1^{\text{X}}\cdot(\text{OPEt}_3)_2$
tBu	-0.10	81.6 (31.1)	70.5
H	0.00	83.2 (32.8)	67.7
F	0.34	83.7 (33.3)	72.2
Cl	0.37	85.6 (35.1)	73.1
Br	0.39	87.2 (36.7)	73.1
CF ₃	0.42	89.4 ^[38cl] (38.9)	74.7

Et_3PO Blindprobe (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta(^{31}\text{P}) = 50.5$ ppm.

Die literaturbekannten Fluorid- und Chlorid-Mono-Addukte der Bis(catecholato)silane ($[\text{K@18-c-6}][\text{F-1}^{\text{X}}]$ und $[\text{PNP}][\text{Cl-1}^{\text{X}}]$) können durch Zugabe von je einem Äquivalent KF und 18-Krone-6 (18-c-6) bzw. Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid ($[\text{PPN}]\text{Cl}$) zu $1^{\text{X}}\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2$ in DCM erhalten werden.^[38b, 131] Die chemischen Verschiebungen der Fluorid-Addukte $[\text{F-1}^{\text{X}}]^-$ liegen im ^{19}F -NMR im Bereich um -133 ppm (Tabelle 2.9, Spalte 2) und im ^{29}Si -NMR im Bereich von -101.6 bis -107.0 ppm (Tabelle 2.9, Spalte 4) und damit im erwarteten Bereich für fünffach koordinierte Silikate.^[96] Die chemischen Verschiebungen der Chlorid-Addukte $[\text{Cl-1}^{\text{X}}]^-$ liegen im Bereich von $\delta(^{29}\text{Si}) = -90$ ppm und stimmen gut mit den berechneten Werten überein (Tabelle 2.9, letzte Spalte). Interessanterweise korrelieren die $^1J_{\text{SiF}}$ -Kopplungskonstanten (189–195 Hz) mit dem Lewis-Aziditätstrend der GB-Methode und weisen damit auf eine Silizium-Fluorid-Bindung mit stärkerem kovalenten Anteil hin. Die Chlorid-Mono-Addukte $[\text{PPN}][\text{Cl-1}^{\text{X}}]$ gehören zur seltenen Klasse der anionischen Chloridosilikate. Aufgrund der großen freien Solvatationsenergie des Chloridions werden normalerweise starke Silizium-Lewis-Säuren benötigt, um die entsprechenden Chloridosilikate in Lösung zu stabilisieren, wie erstmals 2014 mit Perfluoroethyl-substituierten Silanen nachgewiesen wurde.^[132] Bemerkenswerterweise reichen die Akzeptorstärken selbst der schwächsten Bis(catecholato)silane 1^{H} und 1^{tBu} bereits aus, um stabile Chloridosilikate in Lösung zu erhalten.

Tabelle 2.9: Experimentelle ^{19}F - und ^{29}Si -NMR-Parameter der anionischen Fluorido- und Chlorido-silikate $[\text{Z}-\text{I}^{\text{X}}]^-$ in CD_2Cl_2 ($\text{X} = \text{H}, ^t\text{Bu}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}; \text{Z} = \text{F}, \text{Cl}$) sowie berechnete ^{29}Si -NMR-Verschiebungen von $[\text{Cl}-\text{I}^{\text{X}}]^-$ (SO-ZORA-PBE0/TZ2P (DCM, COSMO-RS)//PW6B95/def2-TZVPP).

$[\text{Z}-\text{I}^{\text{X}}]^-$	$\delta(^{19}\text{F})$ [ppm] (Z = F)	$^1J_{\text{SiF}}$ [Hz] (Z = F)	$\delta(^{29}\text{Si})$ [ppm]	$\delta(^{29}\text{Si})$ [ppm]	
			(Z = F)	(Z = Cl)	ber. ^[a]
			exp.	exp.	
1^{tBu}	-131.6; -133.7; -133.9	188.9	-104.8	-91.8	-91.6
1^H	-133.1	191.1	-104.8	-91.6	-91.8
1^F	-133.5	194.8	-101.6	-87.1	-88.7
1^{Cl}	-132.7	195.2	-105.1	-90.4	-91.7
1^{Br}	-132.3	195.2	-107.0	-92.5	-94.1

Auf die Beschreibung der erhaltenen Festkörperstrukturen der Et_3PO -, Fluorid- und Chlorid-Addukte wird an dieser Stelle nicht weiter eingegangen, da dies bereits ausführlich an anderer Stelle behandelt wurde.^[38b, 131] Es soll jedoch festgehalten werden, dass die Bindungslängen im Festkörper durchweg nicht mit dem erhaltenen Lewis-Aziditätstrend (aus den experimentellen Daten in der Lösungsphase sowie aus der quantenchemischen Betrachtung) korrelieren. Da die Potentialenergiefläche von Donor-Akzeptor-Bindungen an ihrem Minimum sehr flach ist,^[133] kann die Lewis-Azidität einer Verbindungsklasse nicht anhand von Strukturparametern im Festkörper diskutiert werden. Daneben wirken sich auch Packungseffekte im Kristall sowie Wechselwirkungen mit dem Kation auf die Bindungslängen der erhaltenen Strukturen aus.

2.2.3 Chlorid-Abstraktion und katalytische Hydrodefluorierung mit Bis(catecholato)silanen

Als zusätzliche Methode zur Skalierung der Lewis-Azidität wurde die Reaktion der Bis(catecholato)silane mit Tritylchlorid in CD_2Cl_2 untersucht. Die schwächeren Lewis-Säuren **1^H** und **1^{tBu}** induzierten keine signifikante Ionisierung des Tritylchlorids, während bei den halogenierten Derivaten stark gefärbte Lösungen und definierte NMR-Signale des Trityl-Kations entstanden. Die Menge des gebildeten Trityl-Kations in Lösung wurde durch ^1H -NMR-Signalintegration (Produkt vs. Edukt) bestimmt (Tabelle 2.10). Im Gegensatz zu den bisherigen Skalierungsmethoden dieser Studie wurde festgestellt, dass **1^F**· $(\text{CH}_3\text{CN})_2$ effizienter in der Chloridabstraktion ist als **1^{Cl}**· $(\text{CH}_3\text{CN})_2$. Nach 24 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde ein Chloridabstraktionsanteil von 62 % festgestellt, wohingegen bei der perchlorierten Verbindung nur 60 % Umsatz festgestellt wurden. Dies kann zum einen an der

stärkeren Koordination des Acetonitrils an das Siliziumzentrum liegen: Von Verbindung $\mathbf{1}^{\text{F}} \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ kann das Acetonitril am Hochvakuum entfernt werden. Zum anderen könnte die geringere Löslichkeit der perchlorierten Verbindung das schlechtere Chloridabstraktionsvermögen erklären. In der Klasse der perhalogenierten Bis(catecholato)silane wurde der höchste Anteil an abstrahiertem Chlorid (83 %) mit $\mathbf{1}^{\text{Br}} \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ gefunden. Der Vergleich mit dem pertrifluoromethyl-substituierten Bis(catecholato)silan $\mathbf{1}^{\text{CF}_3}$ zeigt jedoch, dass dessen Aktivität die der Bis(catecholato)silane der ersten Generation signifikant übersteigt. Die Zugabe eines Äquivalents Tritylchlorid zu einer Suspension von $\mathbf{1}^{\text{CF}_3} \cdot (\text{Sulfolan})_2$ in CD_2Cl_2 führte zur quantitativen Bildung des Trityl-Kations und des entsprechenden Chloridosilikats ($[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Cl}-\mathbf{1}^{\text{CF}_3}]$), was auf die höhere Lewis-Azidität der Verbindung und eine allgemein bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zurückzuführen ist.^[38c]

Tabelle 2.10: Menge des gebildeten Trityl-Kations durch Chloridabstraktion von Tritylchlorid mit $\mathbf{1}^{\text{X}} \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$, erhalten durch $^1\text{H-NMR}$ -Signal Integration (25 °C, 21 mM, CD_2Cl_2).

$\mathbf{1}^{\text{X}} \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2 + \text{Ph}_3\text{CCl} \rightleftharpoons [\text{Ph}_3\text{C}][\text{Cl}-\mathbf{1}^{\text{X}}]$	
X	% Ph_3C^+
F	62
Cl	60
Br	83

Um die katalytische Effizienz der halogenierten Lewis-Säuren $\mathbf{1}^{\text{X}}$ zu vergleichen, wurde anschließend die Hydrodefluorierungsreaktion von 1-Adamantylfluorid mit zwei Äquivalenten Et_3SiH und 3 Mol-% $\mathbf{1}^{\text{X}}$ in CD_3CN bei 75 °C qualitativ verfolgt (Abbildung 2.32). Die Wirkungsgrade von $\mathbf{1}^{\text{F}}$ und $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$ sind ziemlich ähnlich, was wiederum auf die schlechtere Löslichkeit von $\mathbf{1}^{\text{Cl}} \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ zurückzuführen ist. Gleichzeitig kommt es bei einer Katalysatorbeladung von 3 Mol-% zu einem frühzeitigen Ende des Reaktionsfortschritts bei etwa 40 %, was durch die Beobachtung von Zersetzungsprodukten mittels $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektroskopie erklärt werden kann. Höhere Katalysatorbeladungen von mindestens 10 Mol-% führen jedoch zur vollständigen Reaktion. Dies deutet eine niedrige TON für $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ an. Im Gegensatz dazu ist die katalytische Leistung von $\mathbf{1}^{\text{Br}}$ sowohl hinsichtlich der geschätzten TON als auch der TOF deutlich überlegen. Obwohl die quantitative kinetische Analyse dieser katalytischen Reaktionen aufgrund der begrenzten Löslichkeit der Katalysatoren $\mathbf{1}^{\text{X}}$ nicht möglich war, zeigen diese qualitativen Erkenntnisse eindeutig die überlegene Lewis-Azidität, Löslichkeit und Robustheit von $\mathbf{1}^{\text{Br}}$ für zukünftige katalytische Anwendungen.

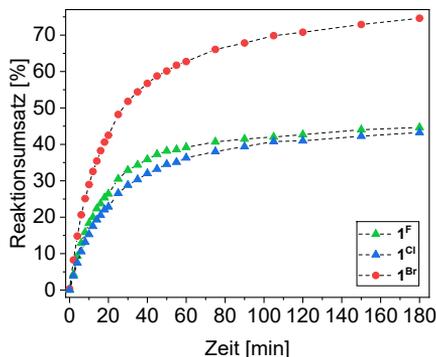


Abbildung 2.32: Katalytische Hydrodefluorierung von 1-Adamantylfluorid mit zwei Äquivalenten Et_3SiH und 3 Mol-% $1^{\text{X}}\cdot(\text{CD}_3\text{CN})_2$ ($75\text{ }^\circ\text{C}$, $0,26\text{ M}$, CD_3CN). Reaktionsfortschritt gemessen durch ^{19}F -NMR-Peak Integration gegen C_6F_6 als internen Standard.

2.2.4 Quantenchemische Untersuchung und Rationalisierung der Lewis-Säurestärke⁵

Um eine aussagekräftige theoretische Skalierung der Lewis-Aziditäten der Bis(catecholato)silane ($\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) zu erhalten, wurden die Fluorid- (FIA) und Chloridionen-Affinitäten (CIA) in der Gasphase durch isodesmische Reaktionsenthalpien (DLPNO-CCSDT/aug-cc-pVQZ//PW6B95-D3(BJ)/def2-TZVP) berechnet (Tabelle 2.11).^[101] Frühere Benchmark-Studien zeigten, dass das Theorieniveau PW6B95-D3(BJ)/def2-TZVPP ideal für die Geometrieoptimierung dieser Substanzklasse ist.^[38a] Die berechneten FIA- sowie CIA-Daten stimmen mit den experimentell erhaltenen Ergebnissen überein ($\text{X} = \text{H} \ll \text{F} < \text{Cl} < \text{Br}$). Die Berechnungen ergaben, dass die perbromierte Verbindung 1^{Br} mit einer FIA von 538 kJ mol^{-1} die stärkste Lewis-Säure innerhalb der Bis(catecholato)silane der ersten Generation (mit $\text{X} = \text{H}, \text{Bu}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) darstellt. Jedoch ist die pertrifluoromethyl-substituierte Verbindung 1^{CF_3} , welche mittlerweile ebenfalls bekannt ist, nochmals deutlich Lewis-azider (FIA = 584 kJ mol^{-1}).^[38c]

Um den Ursprung der hohen Affinität von Bis(catecholato)silanen zu erklären, wurden *in silico* schrittweise Strukturvariationen ausgehend von SiH_4 durchgeführt und deren Einfluss

⁵Die quantenchemischen Berechnungen in diesem Kapitel (insbesondere EDA, NBO und QTAIM) wurden von L. GREB durchgeführt.

auf die FIA untersucht. Die FIA von SiH_4 wurde dafür zunächst willkürlich auf Null gesetzt. Die Art der Bindung zwischen Silizium und dem Fluoridion in den jeweiligen Fluoridosilikaten wurde zusätzlich durch Energie-Dekompositionsanalyse (EDA, siehe Tabelle 2.11) untersucht.^[134] Der Austausch der Hydride in SiH_4 gegen Methoxy-Gruppen in $\text{Si}(\text{OMe})_4$ führte zu einer Erhöhung der FIA um 35 kJ mol^{-1} . Dies wird durch eine stärkere positive Polarisation des Siliziumzentrums verursacht, was zu einer stärkeren Coulomb-Wechselwirkung mit dem negativen Fluorid führt (Tabelle 2.11, rot hinterlegt). Dadurch, dass den freien Elektronenpaaren an den Sauerstoffatomen durch Delokalisation in $\text{Si}(\text{OPh})_4$ mehr Raum zur Verfügung gestellt wird, erhöht sich die FIA um weitere 84 kJ mol^{-1} . Dies ist das Ergebnis einer verminderten Pauli-Abstoßung im jeweiligen Addukt, wodurch die Gesamtwechselwirkung zwischen Fluorid und Silan verstärkt wird (Tabelle 2.11, blau hinterlegt). Der geometrische Effekt in den Spiroverbindungen $\mathbf{1}^{\text{X}}$ erhöht die FIA nochmals deutlich. Der Ringschluss verringert die Präparationsenergie im Vergleich zu $\text{Si}(\text{OPh})_4$ und erhöht die absoluten Mengen an Coulomb- und Orbitalwechselwirkung in den Fluorid-Addukten (Tabelle 2.11, gelb hinterlegt). Die Halogenierung des Catechol-Rückgrats ändert das Verhältnis zwischen elektrostatischen und Orbital-Beiträgen zur Si-F-Bindung nicht, erhöht jedoch deren Absolutwerte (Tabelle 2.11, violett hinterlegt).

Um die Abhängigkeit der FIA von den Substituenten X im Catechol-Rückgrat zu erklären, wurde die elektronische Struktur der $[\text{F}-\mathbf{1}^{\text{X}}]$ -Anionen mit natürlichen Bindungsorbitalmethoden (NBO) weiter analysiert.^[135] Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die natürlichen lokalisierten p_z -Molekülorbitale (NLMO) am Sauerstoff gelegt. Die Delokalisierung der NLMOs am Sauerstoff in Richtung des Siliziums nimmt entlang der Reihe $\text{X} = \text{H} \geq \text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$ ab (ausgedrückt durch die prozentuale Beteiligung des Siliziums an diesem NLMO, Tabelle 2.11, grün hinterlegt). Gleichzeitig nimmt die Störungsenergie zweiter Ordnung des freien $p_z(\text{O})$ -NBO in Richtung der aromatischen π^* -CC-Orbitale in die gleiche Richtung zu (Tabelle 2.11, orange hinterlegt). Dieser Befund stimmt mit der Hypothese einer verringerten π -Elektronendichte entlang der Reihe $\text{X} = \text{H} > \text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$ überein, die auch durch die steigenden Hammett-Parameter der Substituenten X ausgedrückt wird (vgl. Tabelle 2.8).

Die Substitution des Catechols mit schwächeren π -Donoren, welche aber immer noch geeignete σ -Akzeptoren sind, führt zu einer Delokalisation der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs in das aromatische Rückgrat. Dies stabilisiert die Si-F-Bindung (und erhöht damit die Lewis-Säurestärke), da die Elektronenpaare des Sauerstoffatoms nicht mit denen des Fluoridatoms um die Besetzung des zugänglichen Raums am Siliziumzentrum konkurrieren.

Die Analyse aller Fluoridosilikate durch die Quantentheorie der Atome in Molekülen (QTAIM) ergab eine eindeutig geschlossene ionische Wechselwirkung für die Silizium-Fluorid-Bindungen (Tabelle 2.11).^[136] Bemerkenswert ist, dass die Elektronendichte ρ am bindungskritischen Punkt der Si-F-Bindungen und der Delokalisierungsindex δ_{SiF} zwischen Silizium und Fluorid mit zunehmender FIA zunehmen. Beide Indikatoren deuten auf einen verstärkten kovalenten Bindungsanteil bei Erhöhung der FIA bzw. Lewis-Azidität hin.^[136b, 137] Gleichzeitig steigt jedoch der Laplace-Operator der Elektronendichte ∇^2 bei zunehmender Lewis-Azidität – was wiederum charakteristisch für eine erzwungene Ionenbindung ist. Diese gleichzeitige Zunahme ionischer und kovalenter Bindungseffekte – orthogonal, nicht antipodal – wurde erst kürzlich im Zusammenhang mit der Silizium-Sauerstoff-Bindung beschrieben,^[138] und wirkt auch in diesem Fall, was den Bis(catecholato)silanen ihre überragende Lewis-Azidität verleiht.

2.2.1 Fazit

Dieses Kapitel beschreibt die Herstellung der Bis(catecholato)silane $\mathbf{1}^{\text{X}} \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ ($\text{X} = \text{H}, \text{tBu}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) und ihrer Et_3PO -, Chlorid- und Fluorid-Addukte. Die Lewis-Säuren sind allesamt in hohen Ausbeuten in einer einstufigen Synthese zugänglich, wobei das koordinierende Acetonitril von nicht-halogenierten Derivaten $\mathbf{1}^{\text{H}}$ und $\mathbf{1}^{\text{tBu}}$ sowie von der perfluorierten Verbindung $\mathbf{1}^{\text{F}}$ entfernt werden kann, wohingegen an den stärkeren Lewis-Säuren $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$ und $\mathbf{1}^{\text{Br}}$ jeweils zwei Äquivalente Acetonitril verbleiben, welche diese stabilisieren.

Die Lewis-Azidität der Verbindungen wurde durch eine Kombination aus effektiven (Gutmann-Beckett, katalytische Effizienz) sowie globalen (theoretische und relative experimentelle Fluorid- und Chloridionen-Affinitäten) Skalierungsmethoden untersucht und ergab übereinstimmend den Lewis-Aziditätstrend für $\mathbf{1}^{\text{X}}$ von $\text{X} = \text{tBu} < \text{H} \ll \text{F} < \text{Cl} < \text{Br}$. Dabei zeigten die perhalogenierten Lewis-Säuren $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$ und $\mathbf{1}^{\text{Br}}$ herausragend hohe FIAs (507 und 538 kJ mol^{-1}), die die von SbF_5 (496 kJ mol^{-1}) übersteigen, und qualifizieren sich somit als neue Lewis-Supersäuren.

Die angewandten theoretischen Analysen lieferten eine klare Erklärung für den Ursprung der herausragend hohen FIA der Bis(catecholato)silane und bieten Inspiration für zukünftige Modifikationen innerhalb dieser Klasse von Lewis-Säuren. Demnach überwiegt entgegen der allgemeinen Vorstellung einer zunehmenden Elektronegativität der Substituenten X ($\text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$) eher die abnehmende Fähigkeit des Substituenten X zur π -Rückbindung in das Catechol-Aromatensystem ($\text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$) die beobachteten Lewis-Aziditäten.

Tabelle 2.11: Berechnete FIA und CIA von Silizium basierten Lewis-Säuren und 1^X (X = H, F, Cl, Br). Ergebnisse der Energie-Dekompositionsanalyse (EDA), der Analyse der natürlichen Bindungorbitale (NBO) und der Quantentheorie der Atome in Molekülen (QTAIM) (für Details siehe Kapitel 4.1.2.3).

Verbindung ^[a]	EDA ^[c]						NBO ^[d]		QTAIM ^[g] (Si-F-Bindung)		
	FIA ^[b]	CIA ^[b]	Pauli	Coulomb (%)	Orbital (%)	E _{prep}	NLMO ^[e]	E ² LP(O) → CC ^{*[f]}	ρ (r _{BCP})	∇ ² (r _{BCP})	δ
SiH ₄	177	-	184	-148 (60)	-100 (40)	19	-	-	0.097	0.56	0.286
Si(OMe) ₄	212	-	183	-177 (64)	-100 (36)	44	-	-	0.100	0.59	0.210
Si(OPh) ₄	296	-	148	-151 (59)	-107 (41)	53	-	-	0.121	0.77	0.252
1 ^H	391	180	249	-223 (58)	-160 (42)	38	8.40	77.5	0.135	0.94	0.300
1 ^F	490	279	229	-224 (58)	-163 (42)	40	8.40	80.4	0.139	0.97	0.307
1 ^{Cl}	507	294	233	-224 (57)	-169 (43)	40	8.04	89.6	0.139	0.98	0.308
1 ^{Br}	538	310	255	-242 (58)	-172 (42)	38	7.97	92.3	0.140	0.99	0.308

^[a]Geometrien auf PW6B95-D3(BJ)/def2-TZVPP Niveau, ^[b]DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVQZ in [kJ mol⁻¹], ^[c]BP86-D/TZ2P in [kcal mol⁻¹], ^[d]PBE0-D3/def2-TZVPP, ^[e]Anteil aller p_z(O) NLMO am Si in [%], ^[f]Störungsenergie zweiter Ordnung des p_z(O) → π*(CC) im aromatischen Ring in [kcal mol⁻¹], ^[g]Elektronendichte auf PBE0-D3/def2-TZVPP Niveau in [a.u.].

2.3 Addukt-Bildung, Reaktivität und Einsatz von 1Cl in der Katalyse

Bis(perchlorocatecholato)silan (kurz: 1Cl) wurde 2018 als erste neutrale Lewis-Supersäure vorgestellt.^[38a] Die extrem hohe Lewis-Azidität konnte sowohl experimentell als auch quantenchemisch (FIA₁ = 507 kJ mol⁻¹, DLPNO-CCSD(T)/cc-aug-pVQZ//PW6B95-D3(BJ)/def2-TZVPP) belegt werden und wurde bereits im letzten Kapitel diskutiert. Die berechnete zweite FIA ($[\text{F}-1\text{Cl}]^- + \text{F}^- \rightarrow [\text{cis-F}_2-1\text{Cl}]^{2-}$) ist ebenfalls positiv (71 kJ mol⁻¹). Dementsprechend zeigt die Verbindung auch experimentell das Vermögen, zwei Fluoridionen zu binden, wenn sie in DCM mit zwei Äquivalenten Tris(dimethylamino)sulfonium Difluorotrimethylsilikat (TASF) versetzt wird. Das Fluorid-Bis-Addukt wurde sowohl spektroskopisch ($\delta(^{29}\text{Si}) = -154.8$ ppm, $^1\text{J}_{\text{SiF}} = 152$ Hz) als auch per Einkristall-Strukturanalyse ($[\text{S}(\text{NMe}_2)_3]_2[\text{trans-F}_2-1\text{Cl}]$) nachgewiesen und stellte das erste SiO_4F_2 -Dianion dar. Weiterhin konnte in frühen Reaktivitäts-Studien gezeigt werden, dass Verbindung 1Cl als erste neutrale Silizium Lewis-Säure als Katalysator für Hydrodefluorierungsreaktionen eingesetzt werden kann.

2.3.1 Anionische Addukte⁶ von 1Cl

Im Allgemeinen ziehen hyperkoordinierte Silane auch in der Silizium-vermittelten Synthese ein ständiges Interesse auf sich, da sie eine wichtige Rolle in Reaktionsmechanismen und katalytische Zyklen spielen.^[139] So können tetravalente Reagenzien auf Siliziumbasis oder Lewis-Säuren beispielsweise durch externe Lewis-Basen aktiviert werden.^[140] In einer empirischen Analyse schlug GUTMANN vor, dass der hyperkoordinierte Zustand eine erhöhte Elektrophilie am Silizium und eine erhöhte Nukleophilie der Liganden aufweist (Abbildung 2.33a).^[141] Daher ist jede neue Erkenntnis über die Stärke, die Länge oder die Art der Bindungen in hyperkoordinierten Silanen für unser Verständnis der chemischen Synthese bis hin zur Geochemie unerlässlich. Während neutrale hyperkoordinierte Siliziumkomplexe bereits gut erforscht sind,^[142] ist über anionische hyperkoordinierte Siliziumverbindungen viel weniger bekannt. Dieser Mangel ist auf die geringe Lewis-Azidität bisher bekannter neutraler Silane, die hohe Ladungsdichte in solchen anionischen Verbindungen mit relativ kleinem Zentralelement sowie die ausgeprägte freie Solvatationsenergie der dissoziierten anionischen

⁶ Dieses Projekt wurde gemeinsam mit N. ANSMANN bearbeitet. Alle Reaktionen ausgehend von $[1\text{Cl}]_n$ sowie die NMR-spektroskopische Auswertung wurden von ihm durchgeführt, Experimente ausgehend von $1\text{Cl} \cdot (\text{Do})_2$ (Do = CH_3CN , Sulfolan) sowie Einkristall-Strukturanalysen und deren Diskussion wurden von mir selbst bzw. unter meiner Anleitung von S. SAILER durchgeführt. Die Ergebnisse sind daher ebenfalls Inhalt seiner Masterarbeit.^[153]

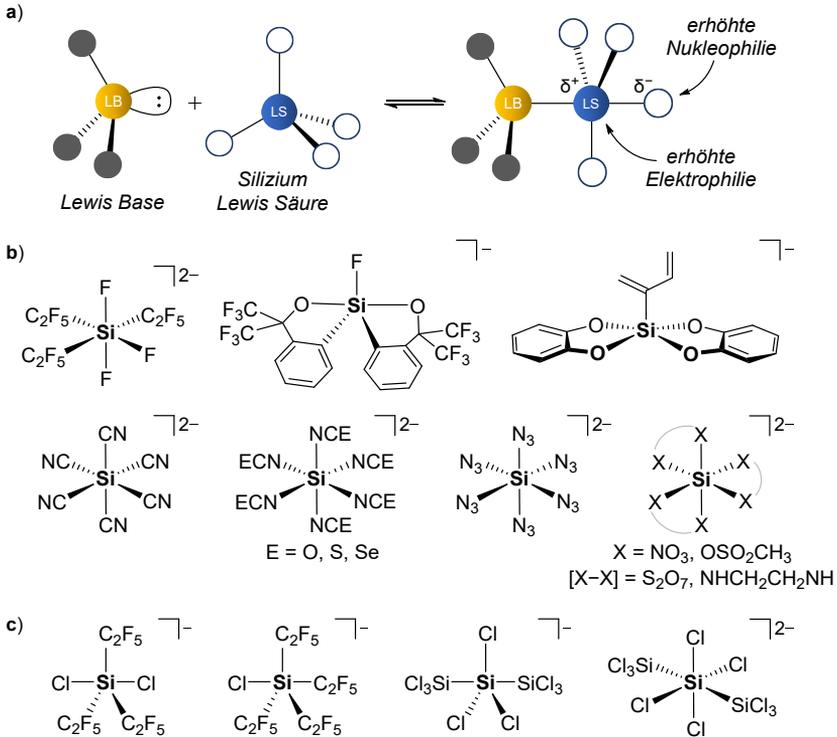


Abbildung 2.33: a) Hyperkoordinierte Silane als potentielle Zwischenstufen in der Lewis-Basen Katalyse
 b) Beispiele für stabile, hyperkoordinierte Silikate mit Silizium-affinen Donoren, Pseudohalogeniden und verwandte Verbindungen und c) literaturbekannte hyperkoordinierte Chloridosilikate.

Liganden zurückzuführen, welche die Stabilisierung von anionischen Zwischenstufen in dem für die Analyse erforderlichen Umfang bislang weitestgehend verhinderte.^[143] Die literaturbekanntesten stabilen, hyperkoordinierten Silikate beschränken sich daher vor allem auf Donoren mit hoher Siliziumaffinität wie zum Beispiel Alkoxid, Fluorid oder carboanionische Gruppen^[144] sowie verschiedene Pseudohalogenid-substituierte Silikate (Cyanido-,^[145] Cyanato-,^[146] Azido-,^[147] sowie verwandte Verbindungen,^[148] siehe Abbildung 2.33b). Erste Vertreter anionischer Chloridosilikate wurden jedoch erst in jüngerer Vergangenheit beschrieben (Abbildung 2.33c).^[132, 149] Dementsprechend ist eine Vielzahl hyperkoordinierter Silikate noch unbekannt und eine Studie dieser Verbindungsklasse bietet durchaus vielversprechende neue Erkenntnisse über die Reaktivität des zweithäufigsten Elements unserer Erdkruste.

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels sollen neuartige anionische Addukte der Lewis-Supersäure $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$ vorgestellt und untersucht werden. Verbindung $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$ bildet unter anderem äußerst starke Ether-Addukte ($\mathbf{1}^{\text{Cl}}\cdot(\text{OEt})_2$ und $\mathbf{1}^{\text{Cl}}\cdot\text{DME}$) sowie ein ungewöhnliches anionisches Chloridosilikat $[\text{Cl}\cdot\mathbf{1}^{\text{Cl}}]^-$.^[38a] Daher soll – als Einstieg in die Chemie des Bis(perchlorocatecholato)silans – nun der Frage nachgegangen werden, welche anderen Anionen an die Lewis-Supersäure gebunden werden können. Dafür werden die spektroskopischen und strukturellen Veränderungen der gebundenen Anionen, die durch die Bindung an das Lewis-saure Zentrum hervorgerufen werden, diskutiert und mit Addukten der Referenz-Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und den freien Anionen verglichen.

Dafür wurden zunächst die verschiedenen Anionen-Affinitäten für Verbindung $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$ berechnet (DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVQZ//PBEh-3c/def2-mSV, Tabelle 2.12, Spalten 2/3; für isodesmisches Schema und CCSD(T)/CBS-Ankerwerte, siehe Kapitel 4.1.2.4).^[150] Eine verbrückende Koordination der Anionen, wie sie beispielsweise von VILLINGER *et al.* in den bissilylierten (Pseudo)haloniumionen der Zusammensetzung $[\text{Me}_3\text{Si-X-SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{OCN}, \text{SCN}, \text{N}_3$) gefunden wurde,^[151] wurde mit Ausnahme des Sulfat-Dianions in Verbindung $[\mathbf{1}^{\text{Cl}}\cdot\text{SO}_4\cdot\mathbf{1}^{\text{Cl}}]^{2-}$ nicht berücksichtigt. Die anionischen Mono-Addukte $[\text{X}\cdot\mathbf{1}^{\text{Cl}}]^-$ sind für alle betrachteten Anionen thermodynamisch zugänglich und die Bildungsreaktionen wurden sowohl in der Gasphase als auch solvatisiert (DCM, COSMO-RS) als ausreichend exotherm vorhergesagt ($\Delta H_{\text{gas}} = -191.9$ bis -330.7 bzw. $\Delta H_{\text{sol}} = -62.2$ bis -198.8 kJ mol^{-1}). Für die ambidentaten Cyanid- und Thiocyanat-Anionen wurden beide möglichen Bindungsmodi betrachtet. Für das Cyanid erwies sich das C-gebundene Addukt $[\text{NC}\cdot\mathbf{1}^{\text{Cl}}]^-$ als etwas stabiler ($\Delta\Delta H_{\text{gas}} = -5.2$, $\Delta\Delta H_{\text{sol}} = -5.5$ kJ mol^{-1}), wohingegen für das N-gebundene Addukt $[\text{SCN}\cdot\mathbf{1}^{\text{Cl}}]^-$ eine deutliche Stabilisierung gefunden wurde ($\Delta\Delta H_{\text{gas}} = -70.4$, $\Delta\Delta H_{\text{sol}} = -66.2$ kJ mol^{-1}). Abgesehen vom Fluoridion wurde die höchste X-Ionen-Affinität XIA_{sol} gegenüber Acetat und Formiat vorhergesagt ($\Delta H_{\text{sol}} = -198.8$ bzw. -178.2 kJ mol^{-1}), während die niedrigste Affinität für Iodid ($\Delta H_{\text{sol}} = -62.2$ kJ mol^{-1}) gefunden wurde. Bemerkenswerterweise ergaben analoge Affinitätsberechnungen für SiCl_4 eine Affinitätsabnahme um durchschnittlich 100 kJ mol^{-1} in Lösung, was eine entsprechende Silikat-Bildung ($[\text{X}\cdot\text{SiCl}_4]^-$) äußerst unwahrscheinlich erscheinen lässt (siehe Kapitel 4.1.2.4). Im Vergleich zu $\text{Si}(\text{OMe})_4$ ergaben die Berechnungen sogar einen Affinitätsrückgang von bis zu 200 kJ mol^{-1} . Folglich ist die Lewis-Supersäure $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$ ein idealer Kandidat für die Realisierung zuvor instabiler anorganischer Silikat-Spezies. Ferner wurden alle chemischen Verschiebungen im ^{29}Si -NMR mittels DFT berechnet (Tabelle 2.12, Spalte 4), um die korrekte Interpretation der experimentell beobachteten ^{29}Si -NMR-Signale zu unterstützen.^[150]

Tabelle 2.12: Berechnete X-Ionen-Affinitäten (XIA, DLPNO-CCSD(T) (DCM, COSMO-RS)/aug-cc-pVQZ//PBEh-3c/def2-mSV) und chemische Verschiebungen im ^{29}Si -NMR (SO-ZORA-PBE0/TZ2P) sowie experimentelle ^{29}Si - und ^{13}C -NMR Verschiebungen (in CD_2Cl_2) der anionischen Addukte $[\text{X}-\text{I}^{\text{Cl}}]^-$.

$[\text{X}-\text{I}^{\text{Cl}}]^-$	XIA _{gas} [kJ mol ⁻¹]	XIA _{sol} [kJ mol ⁻¹]	$\delta(^{29}\text{Si})_{\text{calc}}$ [ppm]	$\delta(^{29}\text{Si})_{\text{exp}}$ [ppm]	$\delta(^{13}\text{C})^{[\text{c}]}$
F	-507.1	-314.5	-102.2	-105.5	145.8
Cl	-293.8	-149.3	-91.7	-90.4	145.5
Br	-262.6	-109.1	-89.2	-96.0	145.2
I	-196.0	-62.2	-106.6	-113.4	144.9
NC	-315.4	-151.9	-102.2	-102.8	145.5
CN ^[a]	-310.2	-146.4	-107.8		
N ₃	-304.1	-154.9	-96.7	-99.9 ^[b]	146.3
NCS	-191.9	-68.8	-81.3		
SCN ^[a]	-262.3	-135.0	-107.6	-110.6	145.5
$\kappa^1\text{-HCO}_2$	-327.3	-177.8	-100.6	-107.9	145.7
$\kappa^2\text{-HCO}_2$	-322.5	-178.2	-125.7		
$\kappa^1\text{-H}_3\text{CCO}_2$	-316.4	-173.2	-103.1	-107.6 ^[b]	146.9
$\kappa^2\text{-H}_3\text{CCO}_2$	-330.7	-198.8	-132.6		
$\kappa^1\text{-TfO}$	-242.9	-126.5	-100.6	-105.9	145.2
$\kappa^2\text{-TfO}$	-218.0	-107.0	-123.5		
$[\text{I}^{\text{Cl}}\text{-SO}_4\text{-I}^{\text{Cl}}]^{2-}$	-713.2	-163.3	-103.9	-108.0	149.9

^[a]koordiniert über N; ^[b]NMR gemessen in *o*-DCB; ^[c]*ipso*-Kohlenstoffatom des Catecholats.

2.3.1.1 Synthese der Addukte

Die richtige Wahl des Lewis-Säure-Vorläufers erwies sich als entscheidend für eine erfolgreiche Reaktion. Die Verwendung des Acetonitril-Bis-Addukts $\text{I}^{\text{Cl}}\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2$ führte bei den meisten anionischen Donoren zu unvollständigen und unselektiven Reaktionen. Die Verbindung $\text{I}^{\text{Cl}}\cdot(\text{Sulfolan})_2$ stellt einen geeigneteren Vorläufer dar, da Sulfolan eine ähnlich geringe Donor-Stärke wie Acetonitril,^[152] aber eine geringere Neigung zu elektrophilen Reaktionen besitzt. Folglich wurden bei der Synthese der anionischen Addukte mit $\text{I}^{\text{Cl}}\cdot(\text{Sulfolan})_2$ wesentlich selektivere Reaktionen beobachtet. Allerdings war eine Abtrennung des Nebenprodukts Sulfolan aufgrund des hohen Siedepunkts (285 °C) und einer ähnlichen Löslichkeit wie die der Produkte problematisch. Per ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie konnte zwar innerhalb 24 Stunden ein vollständiger Reaktionsumsatz zum gewünschten Produkt festgestellt werden, jedoch wurde bei der Kristallisation oftmals das Startmaterial $\text{I}^{\text{Cl}}\cdot(\text{Sulfolan})_2$

zurückgebildet. Aufgrund der Ergebnisse aus Kapitel 2.1 erschien es ferner wahrscheinlich, dass donorfreies Bis(perchlorocatecholato)silan eine polymere Struktur $[\mathbf{1}^{\text{Cl}}]_n$ annehmen würde, die durch die schnelle Si–O-Bindungsmetathese als Quelle für „freies“ 1Cl dienen kann. Im Rahmen seiner Masterarbeit gelang N. ANSMANN die Synthese von $[\mathbf{1}^{\text{Cl}}]_n$ durch Zugabe substöchiometrischer Mengen von *n*-Butylsulfon (0.85 Äquivalente) zu HSiCl_3 und Perchlorocatechol in DCM (Abbildung 2.34a).^[153] Dieses ist ausreichend nukleophil, um die Reaktion zwischen Silan und Catechol einzuleiten und gleichzeitig schwach genug, um nicht am Endprodukt zu verbleiben. Die gute Löslichkeit in DCM macht es möglich, überschüssiges $n\text{Bu}_2\text{SO}_2$ nach der Synthese auszuwaschen. Da die Verbindung in nicht-koordinierenden organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, wurde ein ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 2.34b). Das Signal liegt mit $\delta(^{29}\text{Si}) = -103.5\text{ ppm}$ in einem ähnlichen Bereich wie polymeres $[\mathbf{1}^{\text{F}}]_n$ (vgl. Kapitel 2.1.8), weshalb auch hier eine polymere Struktur anzunehmen ist.

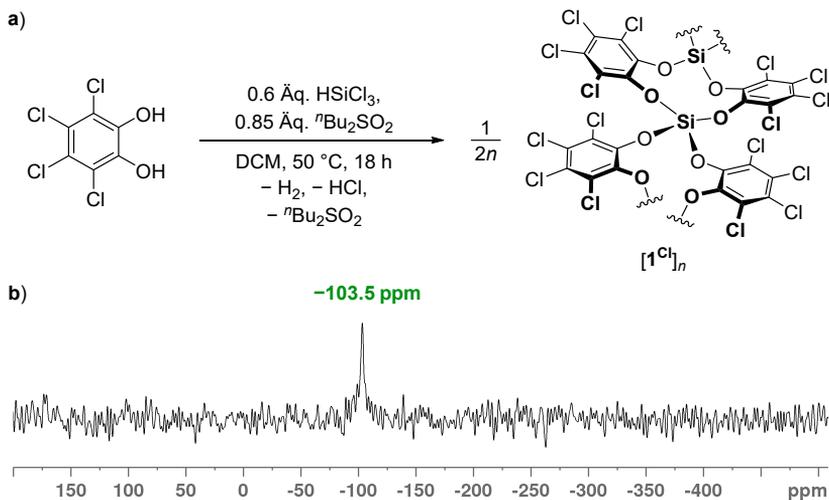
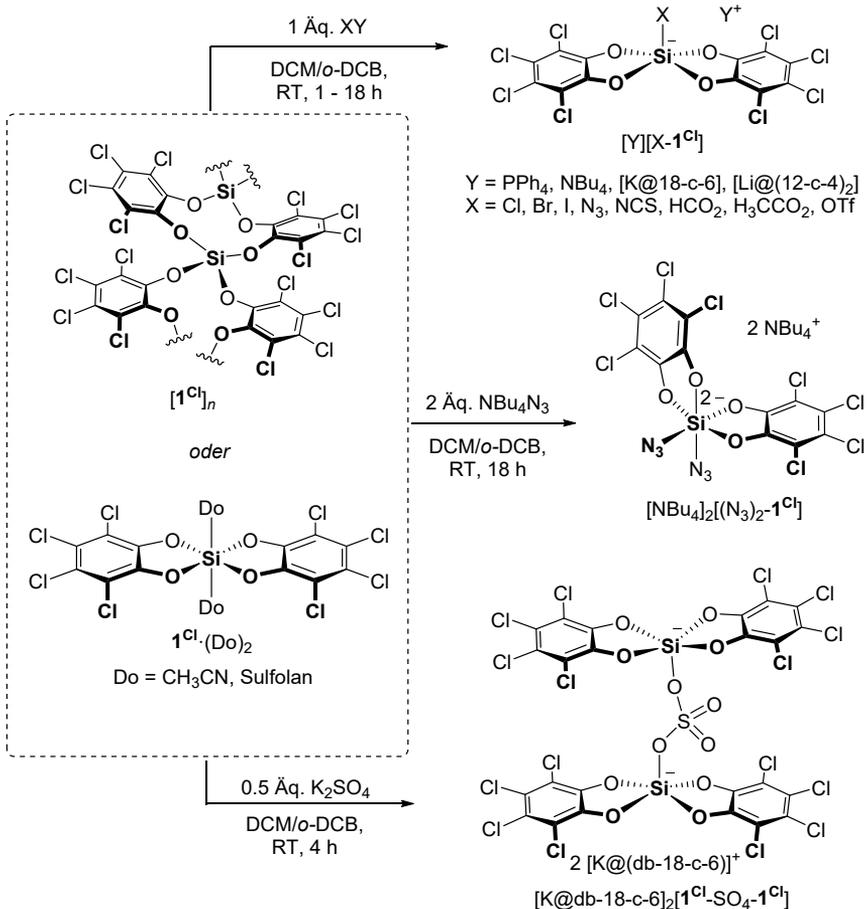


Abbildung 2.34: a) Synthese und b) ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum (99.4 MHz) von Verbindung $[\mathbf{1}^{\text{Cl}}]_n$.

Nach Zugabe eines geeigneten Salzes zu einer Suspension in DCM oder *o*-DCB löste sich $[\mathbf{1}^{\text{Cl}}]_n$ jedoch vollständig unter Bildung des jeweiligen Addukts. Demnach konnten ausgehend von den drei verschiedenen Vorläuferverbindungen ($[\mathbf{1}^{\text{Cl}}]_n$, $\mathbf{1}^{\text{Cl}}\cdot(\text{Do})_2$ (Do = CH_3CN , Sulfolan)) verschiedene anionischen Addukte durch Reaktion mit den entsprechenden PPh_4^- - bzw. NBu_4^- -Salzen oder durch Reaktion mit Kalium- oder Lithiumsalzen in Gegenwart eines

geeigneten Kronenethers hergestellt werden (Schema 2.5). Bei allen beschriebenen Verbindungen handelt es sich um anionische Silikate von bisher nicht bekannter Zusammensetzung.

In den folgenden Abschnitten werden zunächst die spektroskopischen Trends und dann die strukturellen Parameter diskutiert. Dabei ist anzumerken, dass die Addukt-Bildung lediglich durch NMR-Spektroskopie und Einkristall-Strukturanalyse verfolgt wurde, während die Isolierung der Produkte größtenteils nicht unternommen wurde.



Schema 2.5: Synthese verschiedener anionischer Addukte ausgehend von $[1^{Cl}]_n$, $1^{Cl} \cdot (Do)_2$ (Do = CH₃CN, Sulfolan), für synthetische Details siehe Kapitel 4.2.

2.3.1.2 NMR Charakterisierung

Die Halogenido-Addukte $[\text{Cl-1}^{\text{Cl}}]^-$, $[\text{Br-1}^{\text{Cl}}]^-$ und $[\text{I-1}^{\text{Cl}}]^-$ sind jeweils durch Umsetzung äquimolarer Mengen des Sulfolan-Bis-Addukts $\text{1}^{\text{Cl}}(\text{Sulfolan})_2$ mit dem entsprechenden Tetraphenylphosphoniumsalz PPh_4X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in DCM oder *o*-DCB zugänglich. Die Halogenidosilikate zeigen einen klar erkennbaren Trend der ^{29}Si -NMR chemischen Verschiebung, der mit der Elektronegativität der Halogenide einhergeht. Während das ^{29}Si -NMR-Signal des Chlorid-Addukts bei -90.5 ppm liegt, sind die entsprechenden Signale für das Bromid- und Iodid-Addukt auf -96.0 bzw. -113.4 ppm hochfeldverschoben (alle Werte in CD_2Cl_2). Letzteres entspricht dem am stärksten hochfeldverschobenen ^{29}Si -NMR-Signal in der Reihe der hier vorgestellten pentavalenten Silikate. Das literaturbekannte Fluorid-Addukt folgt diesem Trend nicht und weist eine chemische Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -105.1$ ppm auf, was sich durch die deutlich kürzere Si-F-Bindungslänge erklären lässt, welche die Elektronendichte am Zentralatom erhöht wird. Der gleiche Trend wird bei den neutralen Siliziumtetrahalogeniden SiX_4 beobachtet ($\text{X} = \text{Cl} > \text{Br} > \text{F} > \text{I}$).^[154] Interessanterweise steigt die ^{13}C -NMR chemische Verschiebung des *ipso*-Kohlenstoffatoms des Catechol-Liganden linear von 144.9 für $[\text{I-1}^{\text{Cl}}]^-$ auf 145.8 ppm für das entsprechende Fluorid-Addukt an (siehe Tabelle 2.12, Spalte 6).

Die chemischen Verschiebungen der Pseudohalogenid-Addukte $[\text{NBu}_4][\text{NC-1}^{\text{Cl}}]$, $[\text{NBu}_4][\text{N}_3\text{-1}^{\text{Cl}}]$ und $[\text{PPh}_4][\text{SCN-1}^{\text{Cl}}]$ liegen mit $\delta(^{29}\text{Si}) = -102.2$, -99.9 und -110.6 ppm in der gleichen Größenordnung wie die der Halogenid-Addukte. Für das Cyanid-Addukt wurden, je nach Koordinationsstelle des CN-Anions, leicht unterschiedliche chemische Verschiebungen berechnet ($\delta(^{29}\text{Si})_{\text{calc}} = -102.2$ für $[\text{NC-1}^{\text{Cl}}]^-$ und -107.8 ppm für $[\text{CN-1}^{\text{Cl}}]^-$, siehe Tabelle 2.12). Die experimentell erhaltene chemische Verschiebung von -102.8 ppm in CD_2Cl_2 kann also der C-gebundenen Spezies $[\text{NC-1}^{\text{Cl}}]^-$ zugeordnet werden, was in Einklang mit der ermittelten Festkörperstruktur steht (siehe unten). Das Thiocyanat-Addukt weist in der Reihe der Pseudohalogenidosilikate das am stärksten abgeschirmte Siliziumzentrum auf ($\delta(^{29}\text{Si}) = -110.6$ ppm) und das Signal ist darüber hinaus deutlich verbreitert. Aufgrund des signifikanten Energieunterschieds zwischen dem N- und dem S-gebundenen Koordinationsisomer ($\Delta\Delta H_{\text{sol}} = 66.2$ kJ mol $^{-1}$, Tabelle 2.12) und den berechneten Werten für die chemischen Verschiebungen des ^{29}Si -NMR-Signals ($\delta(^{29}\text{Si})_{\text{calc}} = -107.6$ ppm für $[\text{SCN-1}^{\text{Cl}}]^-$ und -81.3 ppm für $[\text{NCS-1}^{\text{Cl}}]^-$) ist ein chemisches Gleichgewicht zwischen beiden Koordinationsmodi als Grund für diese Signalverbreiterung eher unwahrscheinlich. Eine Erklärung könnte beispielsweise ein Gleichgewicht zwischen $[\text{SCN-1}^{\text{Cl}}]^-$ und einer verbrückten dimeren Verbindung sein, in dem das terminale Schwefel-Atom mit einer weiteren Lewis-Säure

wechselwirkt, jedoch wurde per Einkristall-Strukturanalyse ebenfalls nur das monomere, N-koordinierte Isomer [SCN-**1**^{Cl}]⁻ nachgewiesen (siehe unten).

Die Formiat- und Acetat-Addukte [K@18-c-6][HCO₂-**1**^{Cl}] und [K@18-c-6][H₃CCO₂-**1**^{Cl}] weisen ebenfalls ähnliche chemische Verschiebungen im ²⁹Si-NMR auf ($\delta(^{29}\text{Si}) = -107.9$ bzw. -107.6 ppm). Vergleicht man diese mit den berechneten Werten der chemischen Verschiebungen ($\delta(^{29}\text{Si})_{\text{calc}} = -100.6$ für [κ^1 -HCO₂-**1**^{Cl}]⁻ bzw. -103.1 ppm für [κ^1 -H₃CCO₂-**1**^{Cl}]⁻), ist klar zu erkennen, dass beide in Lösung pentavalent vorliegen, obwohl sich der κ^2 -Bindungsmodus für das Acetat-Addukt in der vorangehenden Berechnung als etwas stabiler erwies ($\Delta\Delta H_{\text{gas}} = -14.3$, $\Delta\Delta H_{\text{sol}} = -25.6$ kJ mol⁻¹, vgl. Tabelle 2.12). Dies kann auf Effekte wie beispielsweise die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel und dem Kation zurückgeführt werden, welche die κ^1 -gebundene Form stabilisieren. Der ausgeprägte elektronische Einfluss der koordinierten Lewis-Säure **1**^{Cl} wird am Formiat-Addukt durch die ¹³C-NMR chemische Verschiebung des Carboxyl-Kohlenstoffatoms verdeutlicht. Im Vergleich zu [K@18-c-6][HCO₂] ist das Signal im Addukt um $\Delta\delta(^{13}\text{C}) = -7.2$ ppm hochfeldverschoben. Im Gegensatz dazu zeigt das literaturbekannte Addukt [H₂TMP][HCO₂-B(C₆F₅)₃] eine leichte Tieffeldverschiebung des carboxylischen ¹³C-NMR-Signals ($\Delta\delta(^{13}\text{C}) = +1.7$).^[64a] Obwohl es nicht möglich war, das Signal für das quartäre Carboxyl-Kohlenstoffatom des Acetat-Addukts [H₃CCO₂-**1**^{Cl}]⁻ aufzulösen, deutet eine Hochfeldverschiebung der Methylgruppe ($\Delta\delta(^{13}\text{C}) = -4.5$ ppm) auf einen ähnlichen Effekt in dieser Verbindung hin.

Das schwach koordinierende Triflat-Anion bildet ebenfalls stabile Addukte mit **1**^{Cl} und das Addukt [TfO-**1**^{Cl}]⁻ weist – unabhängig vom Gegenion – eine ²⁹Si-NMR chemische Verschiebung von -105.9 ppm auf. Dies deutet darauf hin, dass die Ionenpaarbildung zwischen [X-**1**^{Cl}]⁻ und dem jeweiligen Kation vernachlässigbar klein ist und somit eine allgemeine Gültigkeit der diskutierten Parameter gegeben ist. Wie bei den Carboxylat-Addukten führt die Koordination an die Lewis-Säure entgegen der Erwartung zu abgeschirmten ¹³C-NMR-Signalen des Triflat-Anions. Die eigentlich angenommene, entschirmende Wirkung wird vermutlich durch anisotrope Effekte überkompensiert, wodurch die CF₃-Gruppe in [K@18-c-6][TfO-**1**^{Cl}] im Vergleich zu [K@18-c-6][OTf] leicht hochfeldverschoben ist ($\Delta\delta(^{13}\text{C}) = -1.8$ ppm). Ähnliche Verschiebungen finden sich z. B. in Ph₃SiOTf, welches als Addukt eines Triphenylsilyl-Kations und eines Triflat-Anions betrachtet werden kann ($\Delta\delta(^{13}\text{C}) = -2.5$ ppm).^[155]

Das Sulfat-Addukt $[\text{I}^{\text{Cl}}\text{-SO}_4\text{-I}^{\text{Cl}}]^{2-}$ konnte durch die Reaktion von K_2SO_4 und I^{Cl} (Sulfolan)₂ in Gegenwart des Kronenethers 18-Krone-6 (18-c-6) oder $[\text{I}^{\text{Cl}}]_n$ mit stöchiometrischen Mengen Dibenzo-18-Krone-6 (db-18-c-6) gebildet werden und trat unabhängig von der verwendeten Stöchiometrie zwischen Lewis-Säure und Sulfat stets als 2:1-Addukt auf. Während die chemische Verschiebung des ^{29}Si -NMR-Signals mit den anderen fünfwertigen Silikaten in dieser Arbeit vergleichbar ist ($\delta(^{29}\text{Si}) = -108.0$ ppm), sind die ^{13}C -NMR-Signale der Catechol-Kohlenstoffatome im Vergleich zu denen der anderen anionischen Addukte deutlich tieffeldverschoben (z.B. $\delta(^{13}\text{C})$ des *ipso*-C_{cat} = 149.9 ppm, vgl. Tabelle 2.12, Spalte 6), was auf eine gewisse Besonderheit dieser Verbindung hinweist. Tatsächlich wurde dieser Unterschied durch die Einkristall-Strukturanalyse bestätigt. Die Festkörperstruktur zeigt ein Sulfat-Dianion, das zwei Einheiten von I^{Cl} verbrückt. Der NMR-spektroskopische Unterschied ist daher höchstwahrscheinlich ebenfalls auf anisotrope Effekte der benachbarten aromatischen Ringsysteme zurückzuführen, die in den binären Addukten nicht auftreten.

2.3.1.3 Vergleich der Festkörperstrukturen

Für alle betrachteten Addukte konnten Einkristalle für die Strukturanalyse erhalten werden. Die Halogenid-Addukte $[\text{Cl-I}^{\text{Cl}}]^-$ und $[\text{Br-I}^{\text{Cl}}]^-$ kristallisieren in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül pro asymmetrischer Einheit, während $[\text{PPh}_4][\text{I-I}^{\text{Cl}}]$ in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Molekülen pro asymmetrischer Einheit auskristallisiert (Abbildung 2.35). Innerhalb der homologen Reihe der Halogene ist ein klarer Trend der Si-X-Bindungslängen zu beobachten. Die kürzeste Si-X-Bindung findet sich in $[\text{F-I}^{\text{Cl}}]^-$ (1.6057(13) Å),^[38a] und steigt bis auf eine Länge von 2.5297(9) Å für X = I an. Die Siliziumzentren für die schwereren Halogenide Bromid und Iodid sind fast ideal quadratisch-pyramidal (*qp*) koordiniert (Topologie Parameter TP = 0.002 – 0.053, TP für *ideal qp* = 0),^[93] während für das leichtere Chlorid-Analogon eine Deformation in Richtung einer trigonal-bipyramidalen (*tbp*) Struktur festgestellt wurde (TP = 0.278). Dies kann durch die unterschiedlichen Elektronegativitäten der Halogenatome erklärt werden. Da die schweren Homologe elektropositiver sind als Chlor wird die quadratisch-pyramidale Geometrie in den entsprechenden Silikaten $[\text{X-I}^{\text{Cl}}]^-$ (X = Br, I) bevorzugt.^[156]

Vergleichbare anionische Addukte von Silanhalogeniden (X = Br, I) sind nicht bekannt, aber VILLINGER *et al.* berichteten 2009 über die bissilylierten Haloniumionen $[\text{Me}_3\text{Si-X-SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (X = F, Cl, Br, I).^[151a] In dieser Reihe ist derselbe Trend bei den Si-X-Bindungslängen zu beobachten, wobei die Bindungen an sich deutlich (für I nur geringfügig)

länger sind als bei den Addukten $[X-1^{Cl}]^-$ (Tabelle 2.13, Spalte. 4/5). Analoge Bromid- und Iodid-Addukte von Tris(pentafluorophenyl)boran $B(C_6F_5)_3$ sind nicht literaturbekannt.

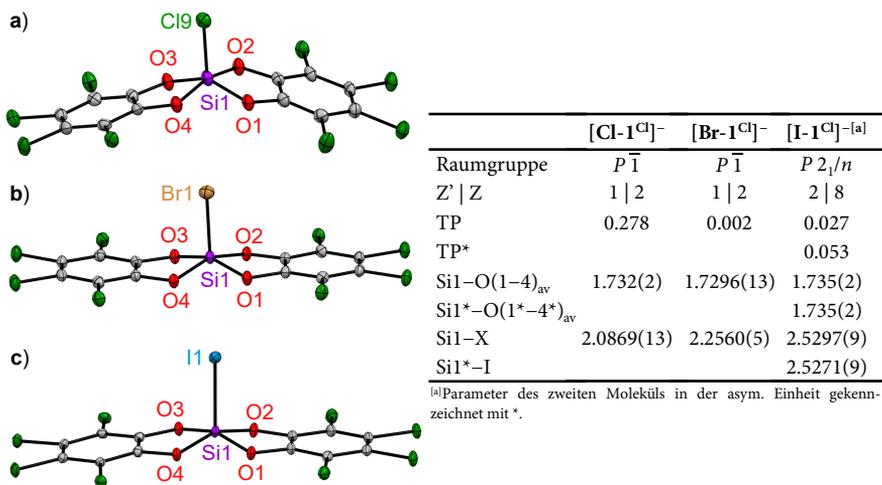


Abbildung 2.35: Festkörperstrukturen von a) $[HNEtPr_2][Cl-1^{Cl}]^-$, b) $[PPh_4][Br-1^{Cl}]^-$ und c) $[PPh_4][I-1^{Cl}]^-$ (nur eines von zwei Molekülen in der asym. Einheit ist dargestellt). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Kationen und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Strukturparameter siehe Tabelle.

Tabelle 2.13: Si–X-Bindungslängen der Halogenid-Addukte $[X-1^{Cl}]^-$ und der kationischen bisilylierten Haloniumiumionen $[Me_3Si-X-SiMe_3]^+$ (X = F, Cl, Br, I) mit entsprechender Differenz Δd .

Verbindung	Si–X [Å]	Verbindung	Si–X [Å]	Δd [Å]
$[F-1^{Cl}]^-$	1.6057(13)	$[Me_3Si-F-SiMe_3]^+$	1.753(9)	0.15
$[Cl-1^{Cl}]^-$	2.0867(8)	$[Me_3Si-Cl-SiMe_3]^+$	2.215(2)	0.13
$[Br-1^{Cl}]^-$	2.2560(5)	$[Me_3Si-Br-SiMe_3]^+$	2.380(3)	0.12
$[I-1^{Cl}]^-$	2.5297(9)	$[Me_3Si-I-SiMe_3]^+$	2.551(4)	0.02

Das Cyanid-Addukt $[NC-1^{Cl}]^-$ konnte sowohl mit NBu_4^+ als auch mit $[K@18-c-6]^+$ -Gegenion erhalten werden (Abbildung 2.36a und b), wobei sich die Strukturparameter beider Verbindungen deutlich voneinander unterscheiden. Während in dem NBu_4 -Salz ein Si1–C9-Abstand von 1.796(11) Å gefunden wurde, weist letztere Verbindung einen deutlich längeren Si1–C9-Abstand (1.892(3) Å) auf. Entsprechend ist die C9–N1-Bindung in der Cyanid-Einheit in $[NBu_4][NC-1^{Cl}]^-$ deutlich stärker elongiert (1.209(12) vs. 1.134(4) in $[K@18-c-6][NC-1^{Cl}]^-$ vs. 1.026(4) Å in PPh_4CN).^[157] Das entsprechende Addukt von $B(C_6F_5)_3$ weist hingegen einen geringeren Grad an Aktivierung auf als beide erhaltenen Silikat-Strukturen,

welcher sich in einer kürzeren C–N-Bindung manifestiert (1.113(4) Å).^[158] Weiterhin gelang es, durch Verwendung des löslichen Carbamats $[\text{H}_2\text{TMP}][\text{I}^{\text{Cl}}-(\text{CO})_2-(\text{TMP})]$ (siehe Kapitel 2.3.3) als Ausgangsmaterial und Variation der Stöchiometrie (2 Äquivalente NBu_4CN) das Cyanid-Bis-Addukt $[\text{H}_2\text{TMP}]_2[(\text{NC})_2-1^{\text{Cl}}]$ zu erhalten (Abbildung 2.36c). Dieses wurde nicht isoliert, sondern lediglich kristallographisch untersucht.

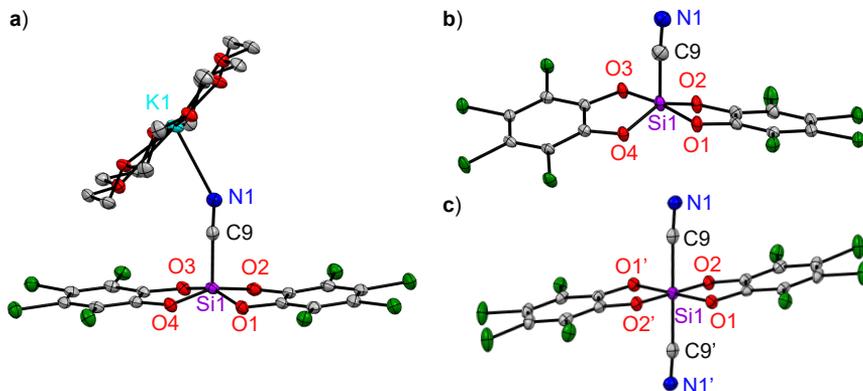


Abbildung 2.36: Festkörperstrukturen von a) $[\text{K@18-c-6}][\text{NC-1}^{\text{Cl}}]$, b) $[\text{NBu}_4][\text{NC-1}^{\text{Cl}}]$ und c) $[\text{H}_2\text{TMP}]_2[(\text{NC})_2-1^{\text{Cl}}]$. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Kationen (außer $[\text{K@18-c-6}]^+$), Wasserstoffatome und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Strukturparameter siehe Tabelle 2.14.

Tabelle 2.14: Ausgewählte Strukturparameter der Cyanid-Addukte; Bindungslängen [Å] und -winkel [°].

	$[\text{K@18-c-6}][\text{NC-1}^{\text{Cl}}]$	$[\text{NBu}_4][\text{NC-1}^{\text{Cl}}]$	$[\text{H}_2\text{TMP}]_2[(\text{NC})_2-1^{\text{Cl}}]$
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Z' Z	1 2	1 2	0.5 1
TP	0.034	0.486	-
Si1–C9	1.892(3)	1.769(11)	1.986(2)
C9–N1	1.134(4)	1.209(12)	1.145(3)
Si1–C9–N1	178.0(3)	176.6(8)	174.51(19)

Das Bis-Addukt $[\text{H}_2\text{TMP}]_2[(\text{NC})_2\text{-I}^{\text{Cl}}]$ kristallisiert wie die Mono-Addukte in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Da sich das Inversionszentrum und das Silizium-Atom jedoch auf derselben Lage befinden, besteht die asymmetrische Einheit nur aus einem halben Molekül. Entsprechend ergeben sich in beiden Cyanid-Einheiten dieselben Bindungslängen (Si1-C9 1.986(2) und C9-N1 1.145(3) Å), wobei die Si1-C9 -Bindungen deutlich länger sind als in den Mono-Addukten ($\Delta d = 0.094 - 0.190$ Å).

Das Addukt des Azid-Anions $[\text{N}_3\text{-I}^{\text{Cl}}]^-$ kristallisiert ebenfalls in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül pro asymmetrischer Einheit (Abbildung 2.37a) und weist mit Topologie-Parameter von $\text{TP} = 0.519$ eine Geometrie zwischen qp und tbp auf. Mit 1.7659(14) Å ist die Si1-N1 -Bindungslänge im Vergleich zu anderen neutralen, pentakoordinierten Silizium(IV)-Pseudohalogenid-Komplexen relativ kurz (z. B. $\text{TACKES N}_3\text{-SiPh[ONO]}$: 1.8378(12) Å; $\text{ONO} = 4\text{-}[(2\text{-Hydroxyphenyl)imino}]\text{-2-pentanon}$) und die Azid-Einheit ist etwas stärker angewinkelt (N1-N2-N3 174.54(17) vs. 175.33(18)° in $\text{N}_3\text{-SiPh[ONO]}$).^[159] Das analoge bissilylierte Pseudohaloniumion $[\text{Me}_3\text{Si-N}_3\text{-SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ weist eine deutlich längere Si-N -Bindung von 1.876(1) Å und einen linearen Azidrest (180.000(1)°) auf.^[151b] In anderen anionischen Lewis-Säure-Azid-Komplexen wie zum Beispiel $[\text{N}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ zeigen die N-N -

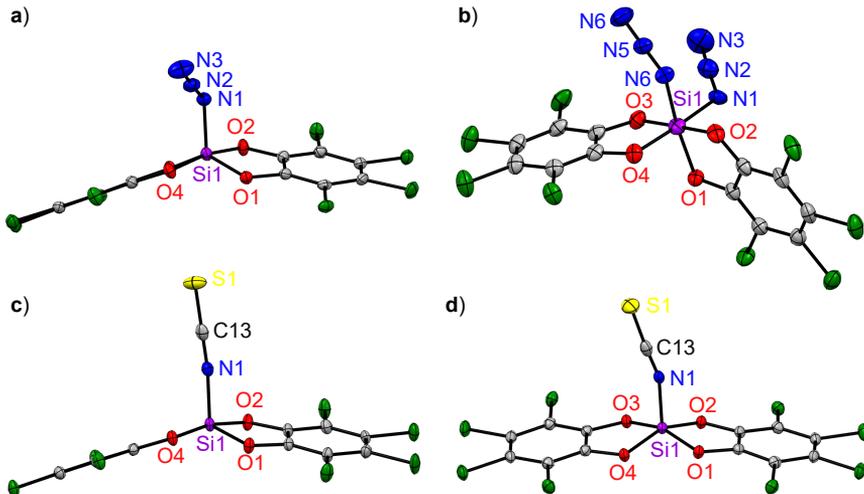


Abbildung 2.37: Festkörperstrukturen von a) $[\text{NBu}_4][\text{N}_3\text{-I}^{\text{Cl}}]$, b) $[\text{NBu}_4]_2[(\text{N}_3)_2\text{-I}^{\text{Cl}}]$, c) $[\text{NBu}_4][\text{SCN-I}^{\text{Cl}}]$ und d) $[\text{PPh}_4][\text{SCN-I}^{\text{Cl}}]$. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Kationen und Fehlorderungen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Strukturparameter siehe Tabelle 2.15.

Tabelle 2.15: Ausgewählte Strukturparameter der Pseudohalogenid-Addukte $[X-1^{Cl}]^-$ ($X = N_3, SCN$) und $[(N_3)_2-1^{Cl}]^{2-}$; Bindungslängen [Å] und -winkel [°].

	$[N_3-1^{Cl}]^-$	$[(N_3)_2-1^{Cl}]^{2-}$		$[SCN-1^{Cl}]^-$ (NBu ₄ -Salz)	$[SCN-1^{Cl}]^-$ (PPh ₄ -Salz)
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P 2_1/c$		$P 2_1/n$	$Pbca$
Z' Z	1 2	1 4		1 4	1 8
TP	0.519	-		0.430	0.079
Si1–N1	1.7659(14)	1.883(11)		1.755(4)	1.7969(16)
Si1–N4	-	1.883(10)			
N1–N2	1.2303(19)	1.203(12)	N1–C13	1.181(6)	1.124(2)
N4–N5		1.206(11)			
N2–N3	1.118(2)	1.159(9)	C13–S1	1.582(5)	1.607(2)
N4–N6		1.146(7)			
N1–N2–N3	174.54(17)	176.5(17)	N1–C13–S1	179.9(5)	176.99(18)
N4–N5–N6		176.5(8)			
N1–C13–S1	-	179.9(5)			
Si1–N1–N2	122.80(11)	123.5(12)	Si1–N1–C13	173.7(3)	161.90(15)
Si1–N4–C5	-	120.9(9)			

Bindungslängen eine weniger ausgeprägte Abweichung vom freien Azid (1.17 Å in NaN_3)^[160]: N1–N2 1.206(4) vs. 1.2303(19) in $[N_3-1^{Cl}]^-$; N2–N3 1.137(4) vs. 1.118(2) Å in $[N_3-1^{Cl}]^-$. Die E–N1–N2-Winkel unterscheiden sich jedoch nicht wesentlich (B: 122.4(3), Si: 122.80(11)°). Eine Azid-verbrückte dimere Verbindung, wie im Azidodiborat-Anion $[(C_6F_5)_3B-N_3-B(C_6F_5)_3]^-$, wurde für 1^{Cl} nicht beobachtet.^[161]

Stattdessen wurde das Azid-Bis-Addukt $[(N_3)_2-1^{Cl}]^{2-}$ erhalten (Abbildung 2.37b). Interessanterweise ist dies ein seltenes Beispiel für ein cis-konfiguriertes Bis-Addukt von Bis(perchlorocatecholato)silan. Im Vergleich zum Mono-Addukt $[N_3-1^{Cl}]^-$ sind die Si1–N-Bindungslängen deutlich länger (1.883(11)/1.883(10) vs. 1.7659(14) Å in $[N_3-1^{Cl}]^-$) und die N₃-Einheiten selbst sind weniger gewinkelt (176.5(17)/176.5(8) vs. 174.54(17)° in $[N_3-1^{Cl}]^-$). Folglich sind die N1–N2- bzw. N4–N5-Bindungslängen kürzer (1.203(12)/1.206(11) vs. 1.2303(19) Å in $[N_3-1^{Cl}]^-$) und die N2–N3- bzw. N5–N6-Bindungslängen länger (1.159(9)/1.146(7) vs. 1.118(2) Å in $[N_3-1^{Cl}]^-$), wobei beide näher am freien Azid liegen als im Mono-Addukt.

Verbindung $[\text{NBu}_4][\text{SCN-1}^{\text{Cl}}]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Molekül pro asymmetrischer Einheit (Abbildung 2.37c). Die pentakoordinierte Umgebung um das Siliziumzentrum liegt wiederum zwischen qp und tbp ($TP = 0.430$). Mit $1.755(4)$ Å ist die Si–N1-Bindungslänge in $[\text{SCN-1}^{\text{Cl}}]^-$ etwas kürzer als in $[\text{N}_3\text{-1}^{\text{Cl}}]^-$ ($1.7659(14)$ Å). Die neutralen Verbindungen $\text{SCN-SiPh}[\text{ONO}]$ und $\text{SCN-SiN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ weisen dagegen beide deutlich längere Si–N-Bindungen auf ($1.8470(12)$ und $1.800(3)$ Å), während alle drei ähnliche Si–N–C-Winkel besitzen ($173.7(3)$ für $[\text{SCN-1}^{\text{Cl}}]^-$, $173.7(3)^\circ$ für $\text{SCN-SiPh}[\text{ONO}]$ und $174.7(3)^\circ$ für $\text{SCN-SiN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$).^[159, 162] Die NCS-Einheit selbst bleibt in allen Fällen nahezu linear ($179.9(5)$ für $[\text{SCN-1}^{\text{Cl}}]^-$, $179.4(1)$ für $\text{SCN-SiPh}[\text{ONO}]$ und $179.2(3)^\circ$ für $\text{SCN-Si}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$). Im entsprechenden $[\text{SCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ -Addukt ist die B–N-Bindung wiederum deutlich kürzer ($1.531(3)$ Å), der B1–N1–C1-Winkel ist ebenfalls nahezu linear ($173.1(2)^\circ$), aber die Thiocyanat-Einheit ist etwas stärker gebogen ($178.3(2)^\circ$) als in $[\text{SCN-1}^{\text{Cl}}]^-$.^[158] Die jeweiligen N–C- ($1.180(3)$ vs. $1.181(6)$ Å in $[\text{SCN-1}^{\text{Cl}}]^-$) und C–S-Bindungen ($1.598(2)$ vs. $1.582(5)$ Å in $[\text{SCN-1}^{\text{Cl}}]^-$) in $[\text{SCN-1}^{\text{Cl}}]^-$ weisen im Vergleich zu freiem Thiocyanat ($1.128(4)$ und $1.675(3)$ Å in PPh_4SCN ^[163]) eine stärkere Veränderung auf, was auf einen ausgeprägteren Grad an Aktivierung durch 1^{Cl} verglichen mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ hinweist. Bemerkenswert ist außerdem, dass das Thiocyanat-Addukt mit PPh_4^+ als Kation deutlich andere strukturelle Parameter aufweist (Abbildung 2.37d). Eine längere Si1–N1-Bindung ($1.7969(16)$ vs. $1.755(4)$ Å in $[\text{NBu}_4][\text{SCN-1}^{\text{Cl}}]$), eine deutlich stärker gewinkelte Si1–N1–C13-Einheit ($161.90(15)^\circ$ vs. $173.7(3)^\circ$) und eine etwas stärker gewinkelte N1–C13–S1-Einheit ($176.99(18)^\circ$ vs. $179.9(5)^\circ$) gehen einher mit weniger ausgeprägten Veränderungen der N–C- ($1.124(2)$ vs. $1.181(6)$ Å) und C–S-Bindungslängen ($1.607(2)$ vs. $1.582(5)$ Å). Dies ist wahrscheinlich auf Interaktion mit dem Kation und Kristallpackungseffekte zurückzuführen.

Das Formiat-Addukt $[\text{HCO}_2\text{-1}^{\text{Cl}}]^-$ kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül pro asymmetrischer Einheit (Abbildung 2.38a). Die Formiat-Einheit ist, wie ebenfalls in Lösung beobachtet, κ^1 -artig an das Siliziumzentrum gebunden. Thermodynamische Berechnungen des isolierten Anions ergaben, dass beide Formen in der Gasphase und in Lösung etwa gleich stabil sind ($\Delta\Delta H_{\text{gas}} = 4.8$, $\Delta\Delta H_{\text{sol}} = -0.4$ kJ mol⁻¹, vgl. Tabelle 2.12), jedoch stabilisiert die Koordination des zweiten Sauerstoffatoms an das $[\text{K@18-c-6}]^+$ Kation die κ^1 -gebundene Form im Festkörper. Die Si1–O5-Bindungslänge beträgt $1.6928(15)$ Å und liegt im gleichen Bereich wie andere -OR substituierte Addukte von 1^{Cl} . So weist das Isopropanolat-Addukt $[\text{iPrO-1}^{\text{Cl}}]^-$, welches durch eine Nebenreaktion mit iPrOH -Verunreinigungen entstanden ist, eine Si1–O5-Bindungslänge von $1.631(3)$ Å auf (Abbildung 2.39). Im Vergleich zum freien Formiat ist die

O5–C13-Bindungslänge in $[\text{HCO}_2\text{-1}^{\text{Cl}}]^-$ mit 1.322(2) Å deutlich aufgeweitet und die O6–C13-Bindungslänge mit 1.196(3) Å deutlich verkürzt (vgl. 1.2400(15) und 1.2429(14) Å in $[\text{H}_2\text{NCy}_2][\text{HCO}_2]$).^[164] Dies deutet auf einen ausgeprägten Grad an Aktivierung hin, was wiederum mit den spektroskopischen Beobachtungen übereinstimmt. Dementsprechend ist auch der O5–C13–O6-Winkel (123.0(2)°) kleiner als beim freien Anion (128.56(12)°). Im Vergleich zu anderen anionischen Formiat-Lewis-Säure-Addukten wie beispielsweise $[\text{HCO}_2\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$,^[64a, 165] ist die strukturelle Deformation stärker ausgeprägt. Verbindung $[\text{Na}@15\text{-c-5}][\text{HCO}_2\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ weist zum Beispiel eine C=O-Bindungslänge von 1.302(3) (vs. 1.322(2) Å in $[\text{HCO}_2\text{-1}^{\text{Cl}}]^-$) und eine C–O-Bindungslänge von 1.222(4) (vs. 1.196(3) Å) auf. Der O–C–O-Winkel liegt mit 126.8(3)° ebenfalls näher an dem des freien Formiats als der entsprechende Winkel in $[\text{HCO}_2\text{-1}^{\text{Cl}}]^-$.

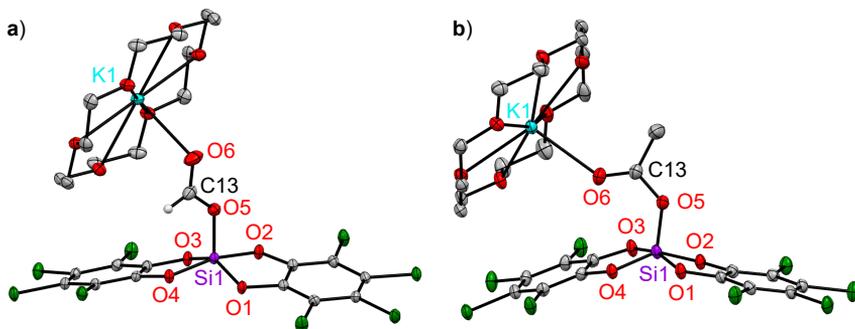
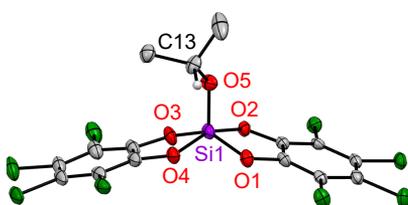


Abbildung 2.38: Festkörperstrukturen von a) $[\text{K}@18\text{-c-6}][\text{HCO}_2\text{-1}^{\text{Cl}}]$ und b) $[\text{K}@18\text{-c-6}][\text{H}_3\text{CCO}_2\text{-1}^{\text{Cl}}]$. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Kationen, kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome (außer das Formiat-Wasserstoffatom) wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Strukturparameter siehe Tabelle 2.16.

Tabelle 2.16: Ausgewählte Strukturparameter der Addukte $[\text{X-1}^{\text{Cl}}]^-$ (X = HCO_2 und H_3CCO_2); Bindungslängen [Å] und -winkel [°].

	$[\text{HCO}_2\text{-1}^{\text{Cl}}]^-$	$[\text{H}_3\text{CCO}_2\text{-1}^{\text{Cl}}]^-$
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$Z' \mid Z$	1 2	1 2
TP	0.362	0.274
Si1–X	1.6928(15)	1.690(3)
O5–C13	1.322(2)	1.341(5)
O6–C13	1.196(3)	1.215(5)
O5–C13–O6	123.0(2)	123.3(4)

Das Acetat-Addukt $[\text{H}_3\text{CCO}_2\text{-I}^{\text{Cl}}]^-$ kristallisiert ebenfalls in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül pro asymmetrischer Einheit (Abbildung 2.38b). Das Siliziumzentrum ist im Vergleich zum Formiat-Analogon weniger in Richtung der trigonalen Bipyramide verzerrt ($\text{TP} = 0.274$ vs. 0.362 in $[\text{HCO}_2\text{-I}^{\text{Cl}}]^-$), wohingegen die Si1-O1 -Bindungslängen fast gleich lang sind ($1.690(3)$ vs. $1.6928(15)$ Å). Im Vergleich zu den entsprechenden Bindungen des freien Acetats ist die C13-O5 -Bindung innerhalb des Anions verlängert ($1.341(5)$ Å) und die C13-O6 -Bindung verkürzt ($1.215(5)$ Å) (vgl. $1.2535(16)$ und $1.2474(17)$ Å in $[\text{NBu}_4][\text{H}_3\text{CCO}_2]$).^[166] In Übereinstimmung mit den anderen Strukturen ist der Grad der strukturellen Veränderung ausgeprägter als in dem entsprechenden Addukt mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.^[167]



$[\text{PrO-1}^{\text{Cl}}]^-$	
Raumgruppe	$P 2_1/c$
$Z' Z$	$2 8$
TP / TP^*	$0.200 / 0.247$
$\text{Si1-O5} / \text{Si1}^*-\text{O5}^*$	$1.631(3) / 1.626(3)$
$\text{O5-C13} / \text{O5}^*-\text{C13}^*$	$1.444(5) / 1.444(5)$

^[a]Parameter des zweiten Moleküls in der asym. Einheit gekennzeichnet mit *.

Abbildung 2.39: Festkörperstruktur von $[\text{NBu}_4][\text{PrO-1}^{\text{Cl}}]$ (nur eines von zwei Molekülen in der asym. Einheit ist dargestellt). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Kation und Wasserstoffatome (außer das CH-Wasserstoffatom) wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Strukturparameter siehe Tabelle.

Darüber hinaus wurden verschiedene Kristallstrukturen von $[\text{TfO-1}^{\text{Cl}}]^-$ mit variierendem Kation erhalten. Interessanterweise hat das Kation in den Triflat-Addukten einen deutlich geringeren Einfluss auf die Strukturparameter des Anions als in den bereits diskutierten Pseudohalogenid-Addukten. Abbildung 2.40 zeigt einen Überblick über die erhaltenen Strukturen. Diese unterscheiden sich sowohl im Gegenion ($[\text{K@18-c-6}]^+$ für $[\text{TfO-1}^{\text{Cl}}]_{\text{A}}^-$, Abbildung 2.40a; $[\text{Li@}(12\text{-c-4})_2]^+$ für $[\text{TfO-1}^{\text{Cl}}]_{\text{B}}^-$, Abbildung 2.40b, 2-(Dimethylamino)pyridin-1-ium kurz: $[2\text{-NMe}_2\text{-py-H}]^+$ für $[\text{TfO-1}^{\text{Cl}}]_{\text{C/D}}^-$, Abbildung 2.40c und d) als auch in der Koordinationsumgebung. Während die Strukturen A – C eine unbeeinflusste Koordinationsumgebung aufweisen, bildet das Pyridinium Kation in $[2\text{-NMe}_2\text{-py-H}][\text{TfO-1}^{\text{Cl}}]_{\text{D}}$ eine Wasserstoffbrückenbindung zu dem O1-Atom einer Perchlorocatecholato-Einheit aus (Abbildung 2.40d). Dies führt zu einer erheblich verlängerten Si1-O1 -Bindung ($1.746(2)$ Å) im Vergleich zu den durchschnittlichen $\text{Si1-O}_{\text{cat}}$ -Bindungslängen, die zwischen $1.716(2)$ und $1.725(4)$ Å liegen (siehe Tabelle 2.17). Ansonsten unterscheiden sich die Strukturparameter der verschiedenen $[\text{TfO-1}^{\text{Cl}}]$ -Strukturen jedoch nicht wesentlich. So sind beispielsweise alle pentavalenten Silizium-Koordinationsumgebungen nahezu ideal quadra-

tisch-pyramidal koordiniert (TP zwischen 0.003 und 0.095) und die Si1–O5-Bindungslängen (O5 ist das koordinierende Triflat-O-Atom) liegen alle im Bereich zwischen 1.731(4) und 1.766(3) Å. Selbst die Wasserstoffbrückenbindung in $[\text{TfO-1}^{\text{Cl}}]_{\text{D}}^-$ hat keinen signifikanten Einfluss auf die Si1–O5-Bindungslänge (1.743(10) Å) oder den Grad der Verzerrung (TP = 0.087). Die neutrale Verbindung Tris(pentafluorophenyl)silyltriflat ($\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Si}(\text{OTf})$ weist eine Si–O-Bindungslänge von 1.663(2) Å auf, was deutlich kürzer ist als in den anionischen Addukten $[\text{TfO-1}^{\text{Cl}}]^-$. Im Vergleich zum freien Triflat sind ebenfalls nur geringfügige Unterschiede der OTf-Einheit anzuführen. Lediglich die S1–O5-Bindung ist in den Addukten $[\text{TfO-1}^{\text{Cl}}]^-$ deutlich länger (1.485(9) – 1.515(3) Å) als beispielsweise in AgOTf (1.440(5) Å) oder $[\text{BPh}_2(\text{MesIm})_2][\text{OTf}]$ (1.440(3) Å).^[168] Dieselbe Aufweitung der Schwefel-Sauerstoff-Bindung ist auch im kovalenten $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Si}(\text{OTf})$ zu beobachten (S1–O1 1.510(2), S1–O(2-3)_{av} 1.433(3)).^[169] In dem struktur-verwandten Nonaflat-Addukt $[2\text{-NMe}_2\text{-py-H}][\text{NfO-1}^{\text{Cl}}]$ wurde

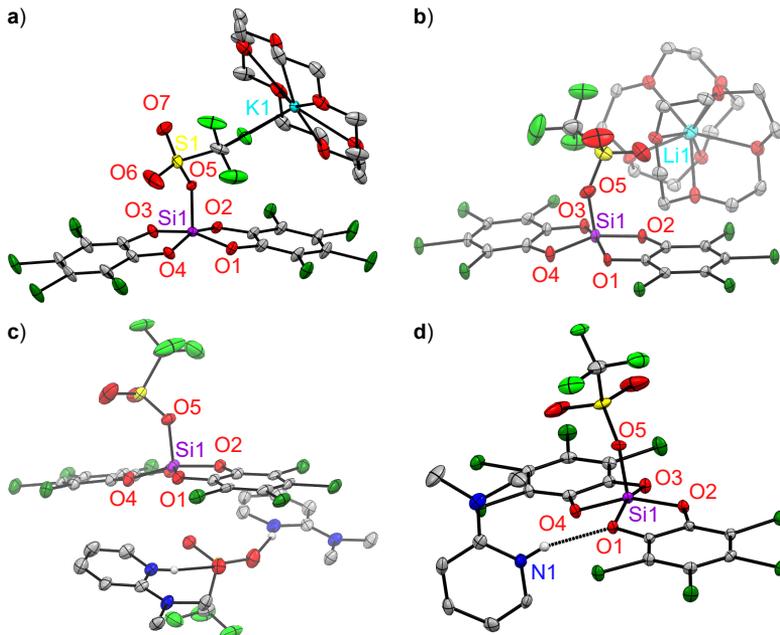


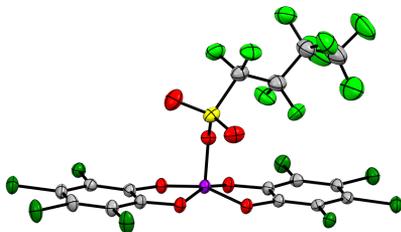
Abbildung 2.40: Festkörperstrukturen von a) $[\text{K@18-c-6}][\text{TfO-1}^{\text{Cl}}]_{\text{A}}$, b) $[\text{Li@12-c-4}]_2[\text{TfO-1}^{\text{Cl}}]_{\text{B}}$, c) $[2\text{-NMe}_2\text{-py-H}][\text{TfO-1}^{\text{Cl}}]_{\text{C}}$, d) $[2\text{-NMe}_2\text{-py-H}][\text{TfO-1}^{\text{Cl}}]_{\text{D}}$. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle, Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome und Fehlordnung wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. In b) und c) ist jeweils nur eines von zwei Molekülen in der asym. Einheit dargestellt. Ausgewählte Strukturparameter siehe Tabelle 2.17.

Tabelle 2.17: Ausgewählte Strukturparameter der Triflat-Addukte [TfO-1^{Cl}]⁻; Bindungslängen [Å].

	[TfO-1 ^{Cl}] _A ⁻	[TfO-1 ^{Cl}] _B ^{-[a]}	[TfO-1 ^{Cl}] _C ^{-[a]}	[TfO-1 ^{Cl}] _D ⁻
Raumgruppe	$P\bar{1}$	Cc	$P\bar{1}$	$P\ 2_1/n$
Z' Z	1 2	2 8	2 4	1 4
TP		0.095	0.003	
TP*	0.029	0.068	0.059	0.087
Si1-O5		1.731(4)	1.763(3)	1.743(10) ^[b]
Si1*-O5*	1.740(17) ^[b]	1.74(4) ^[b]	1.766(3)	
Si1-O1 ^[c]				1.746(2)
Si1-O(1-4) _{av}		1.718(4)	1.725(4)	1.716(2) ^[b]
Si1*-O(1*-4*) _{av}	1.721(13)	1.720(4) ^[b]	1.724(3)	(Si1-O(2-4) _{av})
S1-O5		1.484(5)	1.504(3)	
S1*-O5*	1.483(10) ^[b]	1.49(4) ^[b]	1.515(3)	1.494(4)
S1-O6		1.433(7)	1.421(4)	
S1*-O6*	1.423(6) ^[b]	1.486(19) ^[b]	1.423(5)	1.440(4) ^[b]
S1-O7		1.407(6)	1.394(4)	
S1*-O7*	1.418(5) ^[b]	1.416(15) ^[b]	1.416(4)	1.422(4) ^[b]
S1-C13		1.780(8)	1.826(6)	
S1*-C13*	1.812(7) ^[b]	1.81(2) ^[b]	1.825(6)	1.827(4) ^[b]

^[a]Parameter des zweiten Moleküls in der asym. Einheit gekennzeichnet mit *; ^[b]Gemittelte Bindungslänge des fehlgeordneten OTf; ^[c]Akzeptor der Wasserstoffbrückenbindung in [TfO-1^{Cl}]_D⁻.

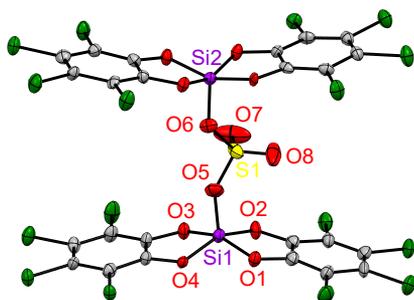
ebenfalls eine annähernd ideal quadratisch-pyramidale Struktur gefunden (TP = 0.037) und die Si1-O5-Bindungslänge ist mit 1.7258(18) Å etwas kürzer als in den Triflat-Addukten (Abbildung 2.41). Entsprechend ist die S1-O5-Bindung verglichen mit den anderen S1-O-Bindungen deutlich aufgeweitet (1.5269(17) vs. 1.412(2) vs. 1.430(2) Å). Von B(C₆F₅)₃ sind keine Triflat oder Nonafat-Addukte bekannt, ebenfalls existieren keine anderen strukturell charakterisierten anionischen Lewis-Säure-Addukte.



	[NfO-1 ^{Cl}] ⁻
Raumgruppe	$C\ 2/c$
Z' Z	1 8
TP	0.037
Si1-O5	1.7258(18)
S1-O5	1.5269(17)
S1-O6	1.412(2)
S1-O7	1.430(2)
S1-C13	1.823(3)

Abbildung 2.41: Festkörperstruktur von [2-NMe₂-py-H][NfO-1^{Cl}]. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Das Kation wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Strukturparameter siehe Tabelle.

Im Gegensatz zu allen bisher vorgestellten Addukten ergab die Reaktion von K_2SO_4 und $1^{\text{Cl}}(\text{Sulfolan})_2$ in Gegenwart des Kronenethers 18-Krone-6 oder von $[1^{\text{Cl}}]_n$ mit stöchiometrischen Mengen Dibenzo-18-Krone-6 (db-18-c-6) nicht das 1:1-Addukt, sondern ein verbrücktes, dianionisches 2:1-Addukt $[1^{\text{Cl}}\text{-SO}_4\text{-}1^{\text{Cl}}]^{2-}$ (Abbildung 2.42). Dieses trat unabhängig von der verwendeten Stöchiometrie auf. Beide Siliziumzentren sind pentakoordiniert und weisen leicht verzerrte qp -Geometrien auf ($\text{TP} = 0.052$ und 0.006). Das Sulfat-Dianion verbrückt beide Lewis-Säurezentren über seine S1–O5- und S1–O6-Einfachbindungen, während die beiden anderen S–O-Bindungen unbeteiligt bleiben. Verbindung $[1^{\text{Cl}}\text{-SO}_4\text{-}1^{\text{Cl}}]^{2-}$ stellt dabei ein seltenes Beispiel für ein Sulfat-Addukt einer Hauptgruppenelement-Lewis-Säure dar. Eine Recherche im *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) ergab, dass Sulfate im Allgemeinen hauptsächlich Teil ausgedehnter Ionengitter sind.^[170] Die Datenbank enthält nur ein Beispiel für eine an ein Sulfat-Dianion gebundene Hauptgruppenelement-Lewis-Säure, nämlich das Clathrat $\text{K}_2[(\text{SO}_4)(\text{AlMe}_3)_4]$,^[171] sowie einen ($\kappa^1\text{-SO}_4$)-Eisen-Porphyrin-Komplex.^[172] Die Bindungslängen in freiem K_2SO_4 wurden zu $1.459(4)$, $1.473(4)$ und $1.472(5)$ Å bestimmt,^[173] was in der gleichen Größenordnung liegt wie im Dianion $[1^{\text{Cl}}\text{-SO}_4\text{-}1^{\text{Cl}}]^{2-}$. Diverse Kristallisationsversuche mit verschiedenen Kationen führten wiederholt zu stark fehlgeordneten Sulfat-Einheiten in der Struktur des Dianions, weshalb eine detailliertere Diskussion der Bindungslängen an dieser Stelle nicht möglich ist.



$[1^{\text{Cl}}\text{-SO}_4\text{-}1^{\text{Cl}}]^{2-}$	
Raumgruppe	Cc
$Z' Z$	1 4
TP (Si1)	0.052
TP (Si2)	0.006
Si1–O5	1.690(4)
Si2–O6	1.689(4)

Abbildung 2.42: Festkörperstruktur von $[\text{K}@db\text{-}18\text{-}c\text{-}6]_2[1^{\text{Cl}}\text{-SO}_4\text{-}1^{\text{Cl}}]$. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Kationen und Fehlorderungen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Strukturparameter siehe Tabelle.

Mit diesem umfangreichen Datensatz verschiedener anionischer Silikate, die potentielle Zwischenstufen in der Lewis-Basen-Katalyse darstellen können (vgl. Abbildung 2.33a) wurde abschließend ein Vergleich ihrer strukturellen und elektronischen Unterschiede angestellt. Die gemittelten Si1–O(1–4)-Bindungslängen zu den Catecholato-Liganden ($\text{Si}-\text{O}_{\text{cat}}$) liefern einen metrischen Parameter für den Grad der strukturellen Aktivierung (Tabelle 2.18, Spalte

5). Obwohl für alle Addukte eine Aufweitung der Si–O_{cat}-Bindungen festgestellt wurde, korrelieren diese Werte weder mit den Si–X-Bindungslängen noch mit der X-Ionen-Affinität (Tabelle 2.12, Spalten 2/3). Interessanterweise induziert das Acetat die stärkste Verlängerung der Si–O-Bindung, was mit dessen ungewöhnlicher Aktivität bei der Lewis-Basen-Katalyse zusammenhängen könnte.^[139d, 174] Als Parameter für die elektronische Aktivierung der Siliziumzentren wurde eine natürliche Populationsanalyse (NPA) durchgeführt.⁷ Die Siliziumatome weisen in allen Addukten eine signifikant positive Polarisierung auf (+2.32 bis +2.00, Details siehe Kapitel 4.1.2.4), welche jedoch etwas weniger stark ausgeprägt ist als in der „freien“ Lewis Supersäure **1**^{Cl} (+2.38). Demnach ist hier die empirische Regel der Hypervalenz nicht zutreffend, sondern die Situation am Siliziumzentrum wird besser durch Hyperkoordination beschrieben.^[175] Interessanterweise sind die positiven Ladungen am Fluorid- (+2.32) und am Acetat-Addukt (+2.30), welche beide zu den am häufigsten verwendeten Verbindungen in der Lewis-Basen-Katalyse gehören, am größten.

Tabelle 2.18: Zusammenfassung der strukturellen Daten (Topologie Parameter TP, Si–X- und durchschnittliche Si–O_{cat}-Bindungslängen [Å]) der anionischen Addukte [X–**1**^{Cl}][–], [X₂–**1**^{Cl}]^{2–} und [**1**^{Cl}–SO₄–**1**^{Cl}]^{2–}.

[X– 1 ^{Cl}] [–]	[Y] ⁺	TP	d(Si–X)	d(Si–O _{cat})
F ^[38a]	K@18-c-6	0.047	1.6057(13)	1.7366(14)
Cl	HNEt ^t Pr ₂	0.278	2.0867(8)	1.7371(15)
Br	PPh ₄	0.002	2.2560(5)	1.7296(13)
I ^[a]	PPh ₄	0.027	2.5297(9)	1.735(2)
		0.053	2.5271(9)	1.735(2)
NC	NBu ₄	0.486	1.796(11)	1.7329(18)
NC	K@18-c-6	0.034	1.892(3)	1.727(2)
N ₃	NBu ₄	0.519	1.7659(14)	1.7370(11)
SCN	NBu ₄	0.430	1.755(4)	1.732(3)
SCN	PPh ₄	0.079	1.7969(16)	1.7289(13)
HCO ₂	K@18-c-6	0.362	1.6928(15)	1.7333(14)
H ₃ CCO ₂	K@18-c-6	0.274	1.690(3)	1.742(3)
TfO	K@18-c-6	0.029	1.740(17)	1.721(13)
[1 –SO ₄ – 1] ^{2–}	K@db-18-c-6	0.052	1.690(4)	1.739(3)
		0.006	1.689(4)	1.743(3)

^[a]kristallisiert mit zwei Molekülen pro asym. Einheit.

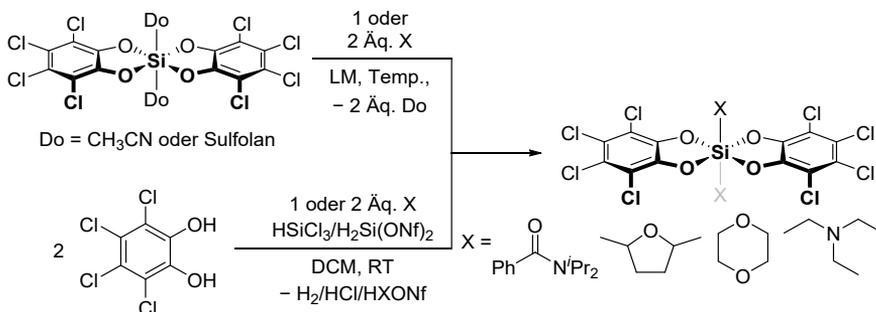
⁷ Die quantenmechanische Untersuchung mittels NPA wurde von L. GREB durchgeführt.

2.3.1.4 Fazit

In diesem Kapitel wurden eine Vielzahl anionischer, pentakoordinierter Silikate sowie zwei hexavalente Siliziumkomplexe auf Basis von $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$ vorgestellt und charakterisiert. Dabei stellen die Bromido-, Iodido-, Formiato-, Acetato-, Triflato-, Nonaflato- und Sulfato-Addukte die jeweils ersten anionischen Silikate ihrer Art dar. Die Diskussion der NMR-spektroskopischen und metrischen Parameter der Verbindungen und der Vergleich mit literaturbekannten Lewis-Säure-Addukten und den freien Anionen dient als Grundlage für das Verständnis der Lewis-Basen-Katalyse und erlaubt Rückschlüsse auf den Grad der Aktivierung dieser Anionen. Im Allgemeinen polarisiert $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$ die gebundenen Anionen deutlich stärker als die Referenz-Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Somit könnte $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$ Anwendung in der Substrataktivierung, z. B. bei der Erleichterung der Reduktion von schwer reduzierbaren Substraten finden.^[176] Insbesondere das anionische Formiat-Addukt ist hierbei von Bedeutung, da es ein wichtiges Zwischenprodukt für eine formelle CO_2 -Reduktion durch Verbindung $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$ darstellt.

2.3.2 Neutrale Addukte von 1^{Cl}

Im Rahmen dieser Arbeit konnte ebenfalls eine Reihe weiterer neutraler Addukte der Lewis-Supersäure 1^{Cl} synthetisiert werden. Diese wurden entweder durch Umsetzung des entsprechenden Acetonitril- ($1^{\text{Cl}} \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$) oder Sulfolan-Bis-Addukts ($1^{\text{Cl}} \cdot (\text{Sulfolan})_2$) oder durch Synthese der Lewis-Supersäure in Anwesenheit des Donors in DCM erhalten (Schema 2.6).



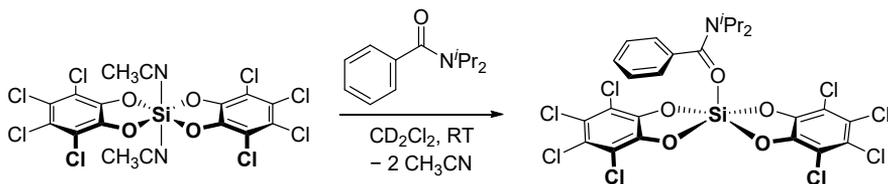
Schema 2.6: Synthesewege für die neutralen Addukte $1^{\text{Cl}} \cdot (\text{X})_n$ (X = DIBA, DMTHF, 1,4-Dioxan, NEt_3 , $n = 1$ oder 2) ausgehend von $1^{\text{Cl}} \cdot (\text{Do})_2$ oder $\text{cat}^{\text{Cl}}\text{H}_2$.

Bei Verwendung von primären und sekundären Aminen und Phosphinen ($\text{H}_2\text{N}^i\text{Pr}$, HNEt_2 , HNPh_2 , HNPh_3 , H_2PCy_2 , H_2PPh , HPCy_2 sowie HPPPh_2) konnte auf keinem der beiden Synthesewege ein (lösliches) Addukt erhalten werden, weshalb diese im Folgenden nicht diskutiert werden.

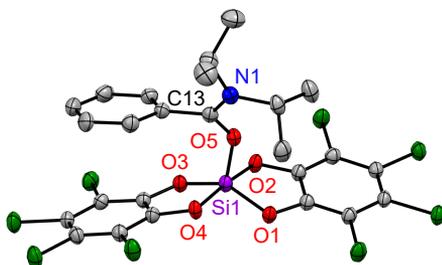
2.3.2.1 $1^{\text{Cl}} \cdot \text{DIBA}$

Versetzt man eine Suspension von $1^{\text{Cl}} \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ in CD_2Cl_2 mit einem Äquivalent N-Diisopropylbenzamid (DIBA), klärt diese innerhalb von wenigen Minuten auf. Es kommt, analog zu den Untersuchungen von TILLEY *et al.* mit Verbindung 1^{F} ,^[37] zur Bildung des Mono-Addukts $1^{\text{Cl}} \cdot \text{DIBA}$ (Schema 2.7). Dies wurde sowohl durch NMR-Spektroskopie als auch durch Einkristall-Strukturanalyse bestätigt (Abbildung 2.43). Auch die Verwendung von zwei oder mehr Äquivalenten DIBA führte zur Bildung des Mono-Adduktes, was in Einklang mit der berechneten Stabilität ($\Delta G_{\text{sol}} = -9.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ gegenüber $\text{trans}-1^{\text{Cl}} \cdot (\text{DIBA})_2$; PW6B95/def2-QZVPP (DCM, SMD)//PBEh-3c/def2-mSVP) liegt. Die C13–O5-Bindung im Mono-Addukt ist mit 1.313(2) Å etwas länger als im entsprechenden $1^{\text{F}} \cdot \text{DIBA}$ -Addukt (1.304(3) Å), wohingegen die C13–N1-Bindungen etwa gleich lang sind (1.300(2) Å in $1^{\text{Cl}} \cdot \text{DIBA}$ vs. 1.297(3) Å in $1^{\text{F}} \cdot \text{DIBA}$). Im entsprechenden Addukt von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ betragen die C–O- und

C–N-Bindungslängen 1.32(1) und 1.28(1) Å.^[177] Dies lässt darauf schließen, dass Verbindung 1^{Cl} Benzamide etwas weniger stark aktiviert als $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, jedoch stärker als 1^{F} . Seit ihrem Ursprung im Jahre 2006 stellt die Fixierung von CO_2 einen wichtigen Teil der FLP-Chemie dar.^[62c, 178] Daher wurde im Anschluss untersucht, ob das Addukt $1^{\text{Cl}}\cdot\text{DIBA}$ in der Lage ist, molekulares CO_2 zu binden. Allerdings wurde auch bei erhöhter Temperatur (50 °C) keine Reaktion zwischen $1^{\text{Cl}}\cdot\text{DIBA}$ und CO_2 (3 bar, CD_2Cl_2) festgestellt. Die starke Koordination des Benzamids verhindert demnach die Folgechemie mit der Verbindung, weshalb keine weiteren Untersuchungen angestellt wurden.



Schema 2.7: Synthese der Verbindung $1^{\text{Cl}}\cdot\text{DIBA}$.



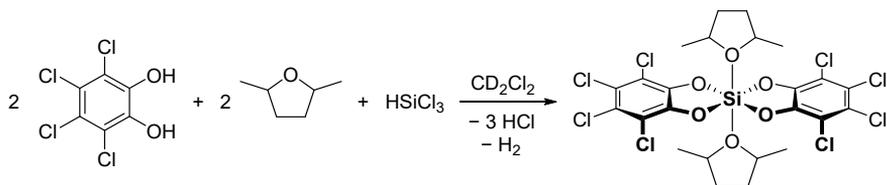
$1^{\text{Cl}}\cdot\text{DIBA}$	
Si1–O(1–4) _{av}	1.7261(13)
Si1–O5	1.7143(14)
C13–O5	1.313(2)
C13–N1	1.300(2)
O1–Si1–O2	88.11(6)
O1–Si1–O3	141.03(7)
O2–Si1–O4	172.61(7)
O5–C13–N1	117.07(15)

Abbildung 2.43: Festkörperstruktur der Verbindung $1^{\text{Cl}}\cdot\text{DIBA}$. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] siehe Tabelle.

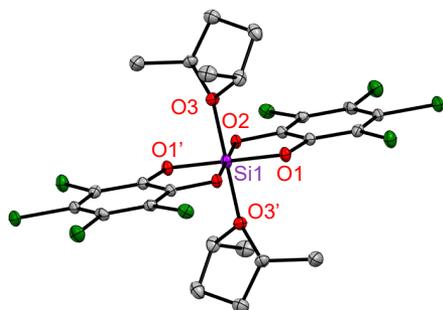
2.3.2.2 $1^{\text{Cl}}\cdot(\text{DMTHF})_2$

Um das 2,5-Dimethyl-THF-Addukt zu erhalten, wurden zunächst Perchlorocatechol und 2,5-Dimethyl-THF (DMTHF, Gemisch aus *cis*- und *trans*-Form) äquimolar in CD_2Cl_2 gemischt und anschließend 0.5 Äquivalente Trichlorsilan zugegeben (Schema 2.8). Die anfangs gelbliche Lösung färbte sich im Verlauf der Reaktion leicht blau, wobei mit bloßem Auge keine Gasentwicklung beobachtet werden konnte. Jedoch war im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_2Cl_2) ein Signal bei 4.60 ppm zu erkennen, was auf eine erfolgreiche Wasserstoff-Abspaltung hindeutet. Gleichzeitig verschoben sich die Signale der DMTHF-Protonen ins

Tieffeld, was auf eine erfolgte Koordination an das Lewis-saure Zentrum in 1^{Cl} zurückgeführt werden kann. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum waren für das DMTHF entsprechend verschobene Signale sowie ein neuer Signalsatz für die Catechol-Kohlenstoffatome sichtbar (145.4, 122.2 und 115.2 ppm). Durch die Strukturanalyse von Kristallen, die aus einer CD_2Cl_2 Lösung bei Raumtemperatur erhalten wurden, konnte ausschließlich und reproduzierbar das Bis-Addukt der Meso-Verbindung, *cis*-2,5-Dimethyl-THF, erhalten werden (Abbildung 2.44). Diese Beobachtung lässt sich durch DFT-Rechnungen rationalisieren, die eine leichte thermodynamische Stabilisierung des Bis-Addukts mit *cis*-DMTHF im Vergleich zum entsprechenden *trans*-2,5-Dimethyl-THF-Bis-Addukt aufzeigten ($\Delta G_{\text{sol}} = -15.4 \text{ kJ mol}^{-1}$; PW6B95/def2-QZVPP (DCM, SMD)//PBEh-3c/def2-mSVP). Jedoch führt die geringe Energiedifferenz dazu, dass in Lösung ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Addukten vorherrscht. Dies ist insbesondere daran zu erkennen, dass bei Verwendung von vier oder mehr Äquivalenten des *cis-trans*-DMTHF-Gemischs in der Synthese nicht zwei (oder mehr) Äquivalente *trans*-DMTHF in Lösung verbleiben, sondern



Schema 2.8: Synthese der Verbindung $1^{\text{Cl}}(\text{DMTHF})_2$.



$1^{\text{Cl}}(\text{cis-DMTHF})_2$	
Si1–O1	1.730(2)
Si1–O2	1.739(2)
Si1–O3	1.941(2)
O1–Si1–O1'	180.0
O1–Si1–O2	88.71(9)
O1–Si1–O3	90.98(9)
O3–Si1–O3'	180.0

Abbildung 2.44: Festkörperstruktur der Verbindung $1^{\text{Cl}}(\text{cis-DMTHF})_2$. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] siehe Tabelle.

zwei Sätze tieffeldverschobener Signale auftreten. Die Strukturparameter der Verbindung $1^{Cl}(\text{cis-DMTHF})_2$ befinden sich im erwarteten Bereich für hexakoordinierte Bis(catecholato)silane und die Koordinationsumgebung um das Siliziumzentrum ist nahezu ideal oktaedrisch. Die Si1–O3-Bindung ist mit 1.941(2) Å etwas länger als in dem THF-Bis-Addukt der Lewis-Säure 1^H (1.9188(12) Å, vgl. Abbildung 2.2, Seite 23), was auf den größeren sterischen Anspruch der Chlorid-Substituenten am Catechol und der Methyl-Gruppen am THF zurückgeführt werden kann. Andere Ether-Addukte der Lewis-Supersäure weisen ähnliche Bindungslängen auf ($1^{Cl}(\text{OEt}_2)_2$: 1.9570(16) und 1^{Cl}-DME : 1.9664(17) Å).^[38a] Die Bildung des Bis-Adduktes steht ebenfalls in Einklang mit den DFT-Berechnungen, welche eine Bevorzugung gegenüber dem Mono-*cis*-DMTHF-Addukt aufzeigten ($\Delta G_{\text{sol}} = -8.82 \text{ kJ mol}^{-1}$, PW6B95/def2-QZVPP (DCM, SMD)//PBEh-3c/def2-mSVP). Erhitzt man die Probe des *in situ* hergestellten $1^{Cl}(\text{DMTHF})_2$ in CD_2Cl_2 für drei Tage auf 50 °C, so entstehen sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum eine Reihe neuer tieffeldverschobener Signale (z.B. im Bereich von 5.8 – 5.4 ppm, vgl. Abbildung 2.45), die auf die Bildung von dehydrogenierten Verbindungen hindeuten. Weiterhin wurde ein Anstieg des Integrals des H_2 -Signals ($\delta(^1\text{H}) =$

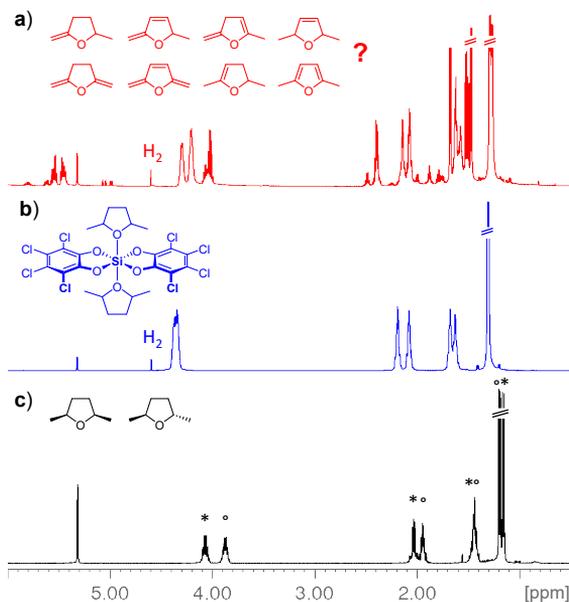
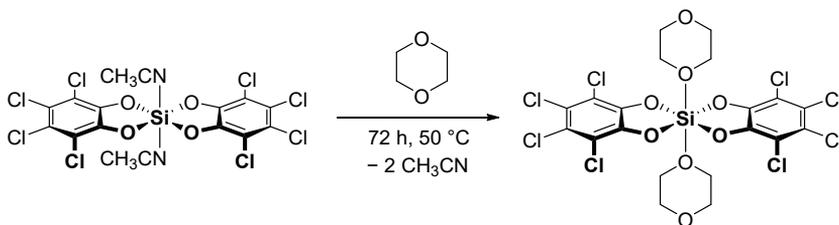


Abbildung 2.45: ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, CD_2Cl_2) von $1^{Cl}(\text{DMTHF})_2$; **a)** nach Erhitzen für drei Tage auf 50 °C; **b)** vor Erhitzen und **c)** freiem 2,5-Dimethyl-THF (*cis* (*)- und *trans* (°)-Mischung).

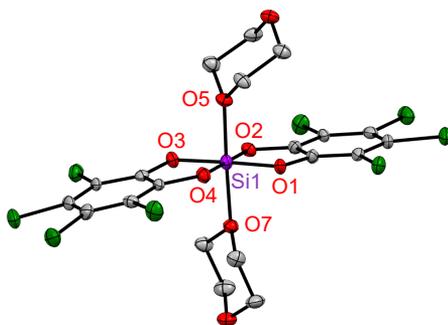
4.60 ppm) beobachtet. Jedoch war es nicht möglich, die organischen Reaktionsprodukte näher zu identifizieren oder die Bildung einer bestimmten Spezies zu forcieren. Setzt man die isolierte Verbindung $1^{Cl} \cdot (\text{DMTHF})_2$ mit einem Überschuss an DMTHF um, so wurde die Bildung der dehydrogenierten Spezies weder unter den gleichen Bedingungen noch nach dreitägigem Erhitzen einer *o*-DCB Lösung auf 110 °C beobachtet, was möglicherweise auf die schlechte Löslichkeit der Verbindung zurückgeführt werden kann. Daher wurde diese Reaktivität an dieser Stelle nicht weiter untersucht.

2.3.2.3 $1^{Cl} \cdot (\text{Diox})_2$

Es wurde untersucht, ob ein entsprechendes 1,4-Dioxan-Addukt der Lewis-Supersäure zugänglich ist. Dafür wurde Verbindung $1^{Cl} \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ in 1,4-Dioxan suspendiert und für 72 Stunden auf 50 °C erhitzt (Schema 2.9). Der farblose Feststoff löste sich jedoch nicht und eine Detektion des Addukts mittels NMR-Spektroskopie war nicht möglich. Jedoch konnten durch Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in die filtrierte 1,4-Dioxan-Lösung bei Raumtemperatur



Schema 2.9: Synthese der Verbindung $1^{Cl} \cdot (\text{Diox})_2$.



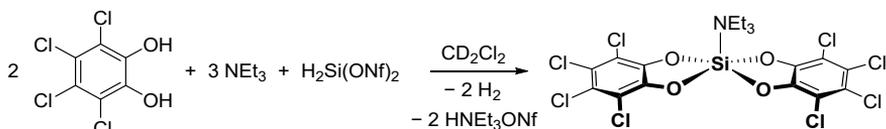
$1^{Cl} \cdot (\text{Diox})_2$	
Si1–O(1–4) _{av}	1.736(6)
Si1–O5	1.966(4)
Si1–O7	1.912(5)
O1–Si1–O2	92.6(3)
O1–Si1–O3	179.3(3)
O2–Si1–O4	178.0(3)
O1–Si1–O5	88.9(3)
O1–Si1–O7	90.6(3)
O5–Si1–O7	178.0(3)

Abbildung 2.46: Festkörperstruktur der Verbindung $1^{Cl} \cdot (\text{Diox})_2$. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] siehe Tabelle.

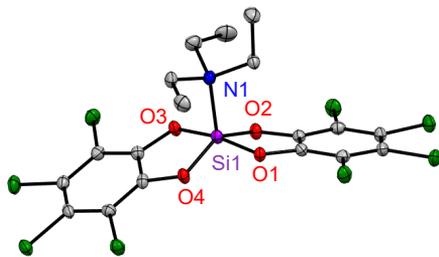
Kristalle für die Strukturanalyse erhalten werden. Im Festkörper liegt auch hier ein *trans*-Bis-Addukt vor ($\mathbf{1}^{\text{Cl}}(\text{Diox})_2$, vgl. Abbildung 2.46). Die Si1–O5/7-Bindungen sind mit 1.966(4) bzw. 1.912(5) Å recht unterschiedlich lang, wohingegen das DMTHF-Bis-Addukt durch das im Molekül enthaltene Inversionszentrum zwei exakt gleich lange Si–O-Abstände besitzt (1.941(2) Å). Die Bildung des Bis-Adduktes steht in Einklang mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen, welche eine Bevorzugung gegenüber dem Mono-Addukt aufwiesen ($\Delta G_{\text{sol}} = -17.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, PW6B95/def2-QZVPP (DCM, SMD)//PBEh-3c/def2-mSVP).

2.3.2.1 $\mathbf{1}^{\text{Cl}}\cdot\text{NEt}_3$

Da die Umsetzung von Perchlorocatechol mit HSiCl_3 in Anwesenheit von NEt_3 zur Bildung des Chlorid-Addukts $[\text{HNEt}_3][\text{Cl}\cdot\mathbf{1}^{\text{Cl}}]$ führte, wurde zunächst eine alternative Vorläufer-Verbindung synthetisiert.^[179] $\text{H}_2\text{Si}(\text{ONf})_2$ (ONf: Nonafluorobutansulfonat) eignet sich aufgrund der Abgangsgruppe ONf^- besser und führte zu einem vollständigen Umsatz zur gewünschten Verbindung. Dafür wurden drei Äquivalente NEt_3 in DCM mit zwei Äquivalenten Perchlorocatechol gemischt und tropfenweise mit $\text{H}_2\text{Si}(\text{ONf})_2$ versetzt (Schema 2.10). Es trat eine Gasentwicklung ein, welche durch NMR-Spektroskopie (CD_2Cl_2) als erfolgreiche Wasserstoffabspaltung identifiziert wurde ($\delta(^1\text{H}) = 4.60 \text{ ppm}$), während das Produkt in Lösung verblieb. Die erhaltene chemische Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -93.6 \text{ ppm}$ lässt auf ein pentavalentes Siliziumzentrum in Lösung schließen, welche auch im Festkörper gefunden wurde (Abbildung 2.47). Die Verbindung kristallisiert auch bei Verwendung eines Überschusses an NEt_3 als Mono-Addukt. Dies steht in Einklang mit den Ergebnissen der thermodynamischen Berechnungen, welche eine thermodynamische Bevorzugung des Mono-Adduktes gegenüber dem *trans*-Bis-Addukt ergaben ($\Delta G_{\text{sol}} = -30.1 \text{ kJ mol}^{-1}$, PW6B95/def2-QZVPP (DCM, SMD)//PBEh-3c/def2-mSVP). Die Si1–N1-Bindungslänge liegt mit 1.924(2) Å in der gleichen Größenordnung wie in anderen neutralen Stickstoff-Addukten von $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$ ($\mathbf{1}^{\text{Cl}}(\text{hppH})_2$: 1.9384(17), $\mathbf{1}^{\text{Cl}}(2\text{-NMe}_2\text{-py})$: 1.942(3) Å).



Schema 2.10: Synthese der Verbindung $\mathbf{1}^{\text{Cl}}\cdot\text{NEt}_3$.



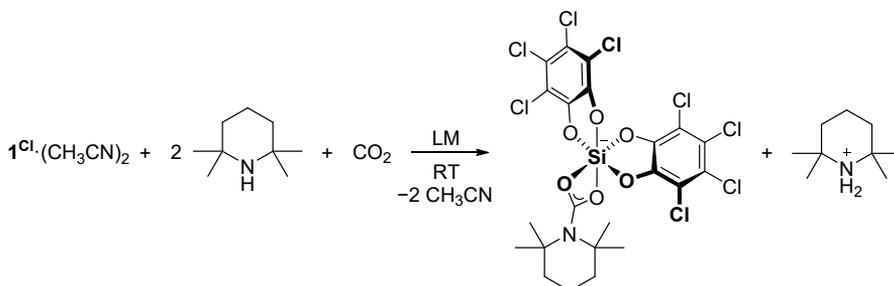
	$1^{\text{Cl}}\cdot\text{NEt}_3$
Si1–O1	1.7375(17)
Si1–O2	1.7317(19)
Si1–N1	1.924(2)
O1–Si1–O2	89.23(8)
O1–Si1–O3	154.63(9)
O2–Si1–O4	158.83(9)
O1–Si1–N1	102.50(8)

Abbildung 2.47: Festkörperstruktur der Verbindung $1^{\text{Cl}}\cdot\text{NEt}_3$. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] siehe Tabelle.

Der Versuch, mit dem Lewis-Paar $1^{\text{Cl}}\cdot\text{NEt}_3$ CO_2 zu aktivieren (DCM, Raumtemperatur oder $50\text{ }^\circ\text{C}$), schlug fehl, jedoch konnten Aldehyde wie Paraformaldehyd und *para*-Methylbenzaldehyd, analog zu den Experimenten in Kapitel 2.3.4.2, aktiviert werden. In beiden Experimenten insertierte die Carbonyl-Einheit in die Si–N-Bindung, was durch eine charakteristische Verschiebung der ehemaligen Aldehyd-Wasserstoffatome angezeigt wurde ($\delta(^1\text{H}) = 4.56$ und 5.86 ppm, vorher: 8.53 und 9.95 ppm). Im ^1H - ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum weisen die Signale darüber hinaus eine Kopplung zu den Siliziumsignalen bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -103.2$ bzw. -103.7 ppm auf, was die erfolgreiche Reaktion bestätigte.

2.3.3 CO_2 -Aktivierung mit 1^{Cl} und Stickstoff Lewis-Basen

Kombiniert man die Lewis-Supersäure 1^{Cl} mit der sterisch anspruchsvollen Lewis-Base 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (HTMP), erhält man ein frustriertes Lewis-Paar, welches in der Lage ist, molekulares CO_2 zu binden (Schema 2.11). Dafür wurde eine Suspension des Acetonitril-Bis-Addukts $1^{\text{Cl}}\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2$ in DCM mit zwei Äquivalenten HTMP versetzt und in einer CO_2 -Atmosphäre (2 bar) für fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die vollständige Reaktion war durch das Auflösen des schwerlöslichen Startmaterials ersichtlich und wurde durch NMR-Spektroskopie und Einkristall-Strukturanalyse bestätigt. Durch Verwendung von Chlorbenzol anstelle von DCM konnten die Reaktionsbedingungen auf 1 bar CO_2 und eine Reaktionszeit von nur 20 Minuten optimiert werden. Nach Ausfällen aus der Reaktionslösung mit *n*-Pentan wurde das Produkt $[\text{H}_2\text{TMP}][1^{\text{Cl}}\cdot(\text{CO}_2)\cdot(\text{TMP})]$ als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 84 % erhalten. Die Abwesenheit des Startmaterials $1^{\text{Cl}}\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2$ wurde abermals durch IR-Spektroskopie bestätigt (Abbildung 2.48). Im Spektrum des isolierten Produkts waren weder Acetonitril-Schwingungsbanden des Edukts ($\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2335$ und 2301 cm^{-1} , Abbildung 2.48a in grün) noch OH-Schwingungsbanden von freiem Catechol ($\nu(\text{O}-\text{H}) = 3500 - 3300\text{ cm}^{-1}$, Abbildung 2.48b in blau) zu erkennen. Stattdessen traten im Bereich von $3170 - 2900\text{ cm}^{-1}$ charakteristische $\nu(\text{N}-\text{H})$ Valenzschwingungen des Kations H_2TMP^+ auf. Die Bande bei 1550 cm^{-1} kann den C–O-Schwingungen des Carbamat-Fragments in $[1^{\text{Cl}}\cdot(\text{CO}_2)\cdot(\text{TMP})]^-$ zugeordnet werden und liegt im Gegensatz zu typischen C=O-Schwingungen ($1870 - 1630\text{ cm}^{-1}$) zu tieferen Wellenzahlen verschoben, da aufgrund des mesomeren Effekts in der O–C–O-Einheit der Doppelbindungscharakter der C–O-Bindung weniger stark ausgeprägt ist.



Schema 2.11: Bildung des CO_2 -Aktivierungsprodukts $[\text{H}_2\text{TMP}][1^{\text{Cl}}\cdot(\text{CO}_2)\cdot(\text{TMP})]$; LM = DCM oder Chlorbenzol.

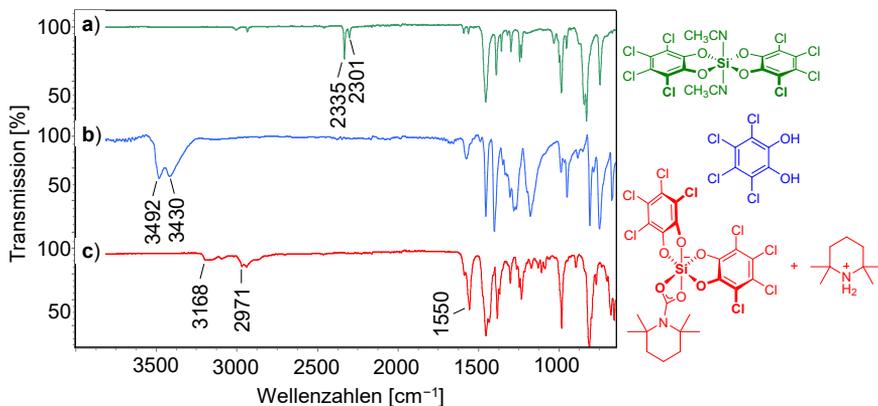


Abbildung 2.48: IR-Spektren (KBr-Presslinge) von **a)** Verbindung **1^{Cl}·(CH₃CN)₂**, **b)** *o*-Perchlorocatechol und **c)** [H₂TMP][1^{Cl}-(CO₂)-(TMP)].

Im ¹³C-NMR-Spektrum des Produkts tauchte neben den aromatischen Catechol-Signalen ein charakteristisches Signal bei 168.7 ppm auf, welches dem Carbamat-Kohlenstoffatom zugeordnet werden kann. Die starke Tieffeldverschiebung bestätigte die erfolgreiche Aktivierung des CO₂ (vgl. freies CO₂ δ(¹³C) = 125.4 ppm, CD₂Cl₂).^[180] Die chemische Verschiebung im ²⁹Si-NMR-Spektrum beträgt δ(²⁹Si) = -145.3 ppm und liegt damit im typischen Bereich für hexakoordinierte Silane. Durch Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte DCM-Lösung bei -40 °C konnten farblosen Kristalle erhalten werden. Die Einkristall-Strukturanalyse offenbarte ebenfalls eine (verzerrt) oktaedrische Umgebung um das Siliziumzentrum (Abbildung 2.49a), was im Einklang mit der Struktur in Lösung steht. Die O–C–O-Einheit koordiniert über beide Sauerstoffatome (κ²) an das Siliziumzentrum und die Si–O-Bindungen zur Carbamat-Einheit sind mit 1.852(2) und 1.828(2) Å deutlich länger als die zu den Catecholato-Sauerstoffatomen (Si–O(1–4)_{av} 1.769(2) Å). Die Carbamat-Einheit weist zudem zwei fast exakt gleich lange C13–O-Abstände auf (1.296(3) und 1.300(3) Å), welche zwischen den üblichen Längen für C–O-Einfach- und Doppelbindungen (1.43 und 1.20 Å) liegen.^[181] Gleichzeitig ist die C13–N1-Bindung mit 1.337(4) Å deutlich kürzer als eine C–N-Einfachbindung (1.47 Å) und kann eher als C=N-Doppelbindung beschrieben werden (vgl. Literatur: 1.30 Å für C=N).^[181] Beides verdeutlicht den ungewöhnlich starken Elektronenzug des Lewis-supersauren Siliziumzentrums in **1^{Cl}**.

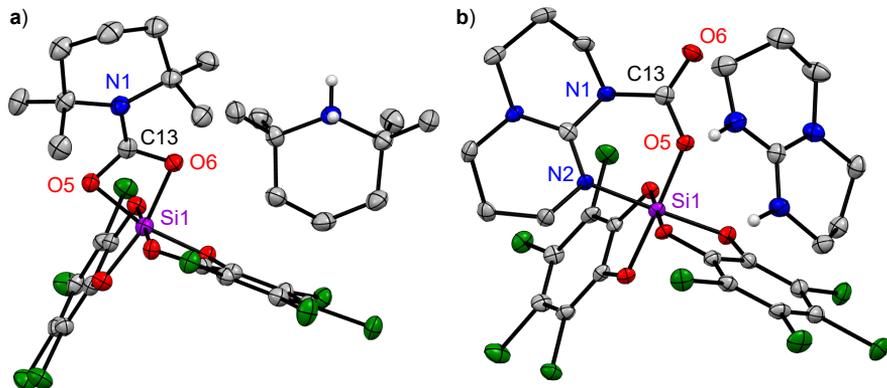
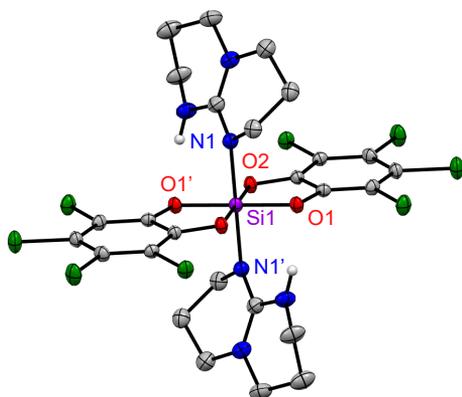


Abbildung 2.49: Festkörperstrukturen der CO_2 -Aktivierungsprodukte der Lewis-Supersäure 1^{Cl} und **a)** 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin ($[\text{H}_2\text{TMP}][1^{\text{Cl}}\text{-(CO}_2\text{)-(TMP)}]$) und **b)** 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-*a*]pyrimidin ($[\text{hppH}_2][1^{\text{Cl}}\text{-(CO}_2\text{)-(hpp)}]$). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle und kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] siehe Tabelle 2.19.

Tabelle 2.19: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindungen $[\text{H}_2\text{TMP}][1^{\text{Cl}}\text{-(CO}_2\text{)-(TMP)}]$ und $[\text{hppH}_2][1^{\text{Cl}}\text{-(CO}_2\text{)-(hpp)}]$

	$[1^{\text{Cl}}\text{-(CO}_2\text{)-(TMP)}]^-$	$[1^{\text{Cl}}\text{-(CO}_2\text{)-(hpp)}]^-$
Si1–O5	1.853(2)	1.774(3)
Si1–O6	1.828(2)	-
Si1–N2	-	1.875(3)
O5–C13	1.296(3)	1.304(5)
O6–C13	1.300(3)	1.214(5)
N1–C13	1.337(4)	1.409(5)
O5–Si1–O6	70.55(9)	-
O5–Si1–N2	-	88.38(13)
O5–C13–O6	109.9(2)	123.5(4)

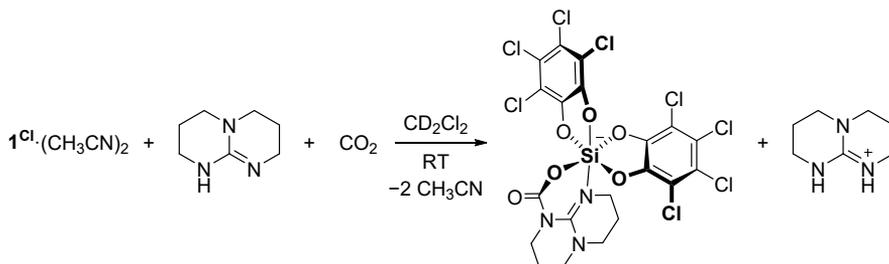
Im Anschluss wurde die strukturell verwandte Verbindung 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-*a*]pyrimidin (hppH) als Lewis-Base untersucht. Diese ist theoretisch in der Lage, bidentat an das Siliziumzentrum zu binden. Allerdings zeigte die Einkristall-Strukturanalyse, dass die Verbindung als *trans*-(κ^1 -hppH)₂-Addukt vorliegt (Abbildung 2.50). Die beiden hppH-Liganden spannen einen N–Si–N-Winkel von exakt 180° auf und das Siliziumzentrum ist ideal oktaedrisch von sechs Donoren umgeben.



$1^{\text{Cl}}\cdot(\text{hppH})_2$	
Si1–O1	1.7779(13)
Si1–O2	1.7581(13)
Si1–N1	1.9384(17)
O1–Si1–O1'	180.00(9)
O1–Si1–O2	89.21(6)
O1–Si1–N1	89.22(7)
N1–Si1–N1'	180.00(10)

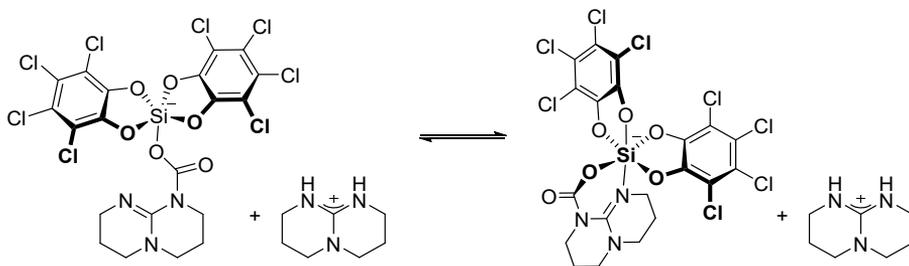
Abbildung 2.50: Festkörperstruktur der Verbindung $1^{\text{Cl}}\cdot(\text{hppH})_2$. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] siehe Tabelle.

Setzt man Verbindung $1^{\text{Cl}}\cdot(\text{hppH})_2$ unter analogen Reaktionsbedingungen mit CO₂ um, so tritt ebenfalls die Aktivierung des Kohlenstoffdioxids ein (vgl. Schema 2.12), jedoch liegt in dem entsprechenden Aktivierungsprodukt im Festkörper eine andere Koordinationsgeometrie vor (Abbildung 2.49b). Das CO₂-Fragment koordiniert nur über ein Sauerstoffatom an das Siliziumzentrum, welches ebenfalls durch das N3-Atom des hpp-Liganden koordiniert wird. Entsprechend ist der O5–Si1–N3-Winkel mit 88.38(3)° deutlich größer als in Verbindung [H₂TMP][$1^{\text{Cl}}\cdot(\kappa^2\text{-CO}_2)\cdot(\text{TMP})$] (O5–Si1–O6: 70.55(9)°) und damit insgesamt näher an der ideal oktaedrischen Koordinationsumgebung. In der Carbamat-Einheit liegen zwei deutlich unterscheidbare C13–O-Bindungslängen vor, wobei die C13–O5-Bindung einer Einfachbindung (1.304(5) Å) und die C13–O6-Bindung einer Doppelbindung (1.214(5) Å) entspricht. Die C13–N1-Bindung ist mit 1.409(5) Å ebenfalls deutlich länger als in der analogen TMP-Verbindung (1.337(4) Å) und besitzt im Gegensatz zu dieser Einfachbindungscharakter.



Schema 2.12: Bildung des CO₂-Aktivierungsprodukts [hppH₂][$1^{\text{Cl}}\cdot(\text{CO}_2)\cdot(\text{hpp})$].

Betrachtet man hingegen die Ergebnisse der NMR-Analytik (in CD_2Cl_2), tut sich ein komplizierteres Bild auf. In Lösung herrscht ein Gleichgewicht zwischen der ringgeöffneten pentavalenten Form und der geschlossenen hexakoordinierten Form von Verbindung $[\mathbf{1}^{\text{Cl}}(\text{CO}_2)\text{-(hpp)}]^-$ (Schema 2.13). Dies wird durch das Auftreten zweier Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -97.5$ (pentavalent, d. h. offen) und -157.3 ppm (hexavalent, d. h. geschlossen) deutlich. Für die Catecholsignale der hexavalenten Verbindung wird, entsprechend der niedrigeren Symmetrie, im ^{13}C -NMR-Spektrum ein Signalsatz von insgesamt 12 Kohlenstoffatomen beobachtet (jeweils 4 Signale um 147, 119 und 114 ppm), wohingegen für die offene Struktur nur drei chemisch inäquivalente Kohlenstoffatome vorhanden sind ($\delta(^{13}\text{C}) = 144.8, 122.8$ und 115.8 ppm).

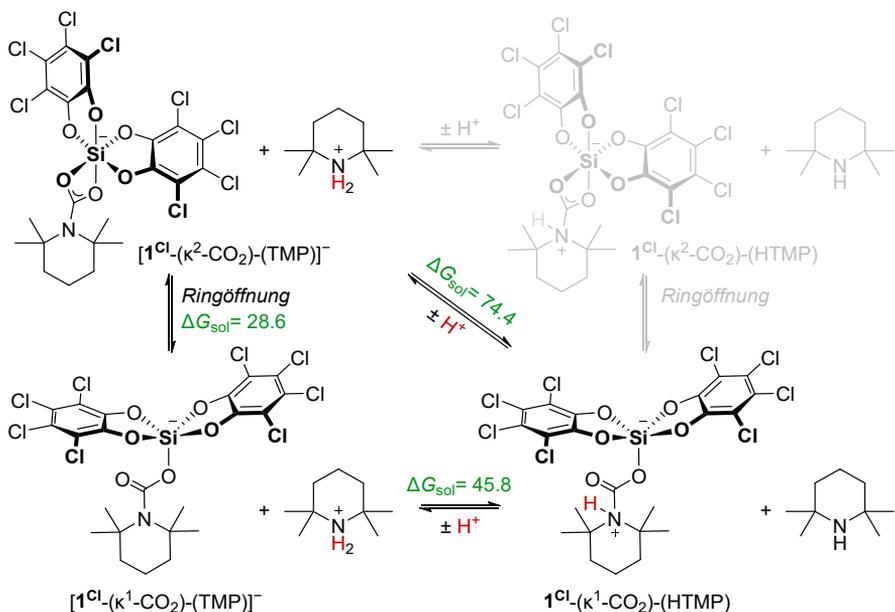


Schema 2.13: Gleichgewicht zwischen der ringgeöffneten, pentavalenten Form der Verbindung $[\mathbf{1}^{\text{Cl}}(\text{CO}_2)\text{-(hpp)}]^-$ und der entsprechenden geschlossenen, hexavalenten Form.

Wie mittels NMR-Spektroskopie in CD_2Cl_2 gezeigt wurde, war die Hydroborierung des aktivierten CO_2 mithilfe eines Äquivalents Pinakolboran (HBpin) auch nach 18-stündigem Erhitzen auf 50°C nicht erfolgreich. Unter Verwendung von 9-Borabicyklo[3.3.1]nonan (9-BBN) fand die Hydroborierung jedoch bereits unter katalytischen Bedingungen (5 Mol-% $\mathbf{1}^{\text{Cl}}(\text{hppH})_2$), wenn auch recht langsam, statt. Wie aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum hervorgeht, wurde das CO_2 nach dreitägigem Erhitzen einer 0.48 M CD_2Cl_2 -Lösung von $[\mathbf{9}\text{-BBN}]_2$ zu etwa 55 % hydroboriert. Da diese Reaktion jedoch ebenfalls organokatalytisch von hppH katalysiert wird (2.5 Mol-%, 25°C , 7 h),^[182] wurde die Untersuchung an dieser Stelle nicht fortgeführt. Die erfolgreiche Umsetzung mit 9-BBN zeigte jedoch auf, dass die Reduktion des aktivierten CO_2 -Fragments und damit eine anschließende Funktionalisierung durchaus möglich sind.

2.3.3.1 Steuerung des κ^2 - κ^1 -Gleichgewichts in $[\text{H}_2\text{TMP}][\text{I}^{\text{Cl}}\text{-(CO}_2\text{)-(TMP)}]$

Anschließend wurde untersucht, ob Verbindung $[\text{I}^{\text{Cl}}\text{-(CO}_2\text{)-(TMP)}]^-$ ebenfalls in eine ringgeöffnete, pentavalente Form überführt werden kann. Wie eingangs beschrieben, liegt diese im Festkörper sowie in Lösung hexakoordiniert vor, jedoch ist eine κ^1 -Koordination des Carbamat-Liganden ebenfalls denkbar (Schema 2.14, links unten). DFT-Rechnungen in der Gasphase haben gezeigt, dass die κ^2 -Koordination begünstigt ist ($\Delta G_{\text{sol}} = -28.6 \text{ kJ mol}^{-1}$), wenn das Stickstoffatom der Carbamat-Einheit deprotoniert vorliegt (vgl. Schema 2.14 linke Seite). Wird dieses jedoch protoniert, scheint die κ^1 -Koordination günstiger zu sein. Für die entsprechende geschlossene, protonierte Form der Verbindung ($\text{I}^{\text{Cl}}\text{-(}\kappa^2\text{-CO}_2\text{)-(HTMP)}$, Schema 2.14 oben rechts) konnte kein lokales Minimum gefunden werden. Bei der Geometrieoptimierung fand stets eine Ringöffnung hin zur pentavalenten Spezies statt. Demnach sollte eine Protonierung des anionischen $[\text{I}^{\text{Cl}}\text{-(}\kappa^2\text{-CO}_2\text{)-(TMP)}]^-$ zur ringgeöffneten, κ^1 -koordinierten Verbindung $\text{I}^{\text{Cl}}\text{-(}\kappa^1\text{-CO}_2\text{)-(HTMP)}$ (Schema 2.14 unten rechts) führen und die Steuerung eines Gleichgewichts zwischen beiden Formen ermöglichen.



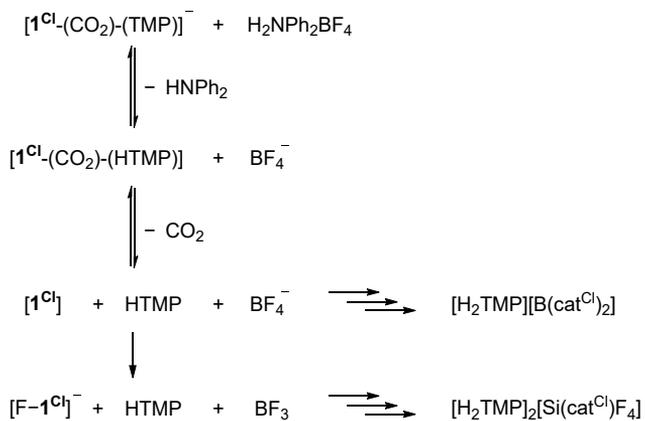
Schema 2.14: Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Spezies der Verbindung $[\text{H}_2\text{TMP}][\text{I}^{\text{Cl}}\text{-(CO}_2\text{)-(TMP)}]$ (κ^2 - und κ^1 -Koordination sowie verschiedene Protonierungszustände).

Um die pentakoordinierte Spezies zu erhalten, wurde zunächst versucht, die Reaktion mit nur einem Äquivalent HTMP durchzuführen und so eine Protonierung der TMP-Einheit im Reaktionsprodukt zu erzwingen. Allerdings konnte unter diesen Bedingungen lediglich ein Reaktionsumsatz von 50 % hin zum bekannten κ^2 -koordinierten Produkt $[\text{H}_2\text{TMP}][\text{I}^{\text{Cl}}(\kappa^2\text{-CO}_2)\text{-(TMP)}]$ erreicht werden. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit der berechneten Thermodynamik der Gleichgewichtsreaktion, welche mit $\Delta G_{\text{sol}} = 74.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf der κ^2 -Seite liegt (vgl. Schema 2.14, PW6B95/def2-QZVPP (DCM, SMD)//PBEh-3c/def2-mSVP).

Anschließend wurde untersucht, ob die Carbamat-Einheit durch Zugabe einer geeigneten Brønsted-Säure protoniert und so eine Steuerung des κ^2 - κ^1 -Gleichgewichts ermöglicht werden kann. Als Verbindung $[\text{H}_2\text{TMP}][\text{I}^{\text{Cl}}(\text{CO}_2)\text{-(TMP)}]$ mit einem Äquivalent der Säure $\text{H}_2\text{NPh}_2\text{BF}_4$ ($\text{pK}_s(\text{Ph}_2\text{NH}_2^+) = 0.78$ in H_2O)^[183] versetzt wurde, wurde das Carbamat-Fragment wie vermutet protoniert, was an dem Auftreten der Signale für HNPh_2 in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ersichtlich wurde. Gleichzeitig verschwand das charakteristische Signal des Carbamat-Kohlenstoffatoms bei $\delta(^{13}\text{C}) = 168.7 \text{ ppm}$ und es trat eine Resonanz für freies CO_2 bei $\delta(^{13}\text{C}) = 125.3 \text{ ppm}$ auf. Für die Catechol-Kohlenstoffatome der Lewis-Supersäure tauchte zunächst ein neuer Signalsatz ($\delta(^{13}\text{C}) = 145.1, 122.5$ und 115.0 ppm ; $\delta(^{29}\text{Si}) = -105.5 \text{ ppm}$, $d, ^1J_{\text{SiF}} = 191 \text{ Hz}$) auf. Mit fortschreitender Reaktionszeit (ab sechs Stunden) trat ein weiterer Signalsatz ($\delta(^{13}\text{C}) = 147.1, 122.2$ und 113.1 ppm ; $\delta(^{11}\text{B}) = 14.2 \text{ ppm}$) auf. Bei der Analyse von farblosen Kristallen, die aus dem Reaktionsgemisch bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ auskristallisierten, wurden das Fluorid-Addukt $[\text{H}_2\text{TMP}][\text{F-1}^{\text{Cl}}]$ sowie die Verbindung $[\text{TMPH}_2\cdots\text{Cl}\cdots\text{H}_2\text{TMP}][\text{B}(\text{cat}^{\text{Cl}})_2]$ identifiziert, welche durch Vergleich mit der Literatur den oben beobachteten Signalsätzen zugeordnet werden können.^[38b, 184]

Basierend auf diesen Beobachtungen lässt sich für die Reaktivität bei Protonierung mit $\text{H}_2\text{NPh}_2\text{BF}_4$ eine Kaskade aus mehreren Reaktionen vermuten (Schema 2.15). Zunächst wird das Stickstoffatom der Carbamat-Einheit in Verbindung $[\text{H}_2\text{TMP}][\text{I}^{\text{Cl}}(\text{CO}_2)\text{-(TMP)}]$ protoniert und ein Äquivalent HNPh_2 freigesetzt. Die protonierte Verbindung $\text{I}^{\text{Cl}}(\text{CO}_2)\text{-(HTMP)}$ zerfällt in die einzelnen Bestandteile I^{Cl} , CO_2 und HTMP, was einerseits durch die berechnete Thermodynamik unterstützt wird ($\Delta G_{\text{sol}} = -2.98 \text{ kJ mol}^{-1}$, PW6B95/def2-QZVPP (DCM, COSMO-RS)//PBEh-3c/def2-mSVP). Andererseits verschiebt der Entzug des gasförmigen CO_2 aus der Reaktion das Gleichgewicht auf die Produktseite. Da die freiwerdende Lewis-Supersäure I^{Cl} keine stabilisierenden Donoren mehr besitzt, ist die Verbindung äußerst reaktiv und abstrahiert instantan ein Fluoridion vom in der Lösung befindlichen BF_4^- -Anion. Durch anschließendes Ligandenscrambling zwischen Silizium und Bor entstehen als weitere Nebenprodukte dieser Reaktion $[\text{TMPH}_2\cdots\text{Cl}\cdots\text{H}_2\text{TMP}][\text{B}(\text{cat}^{\text{Cl}})_2]$

sowie [H₂TMP]₂[Si(cat^{Cl})F₄], welche ebenso durch Einkristall-Strukturanalyse nachgewiesen werden konnten (Abbildung 2.51). Eine ähnliche Reaktivität wurde bereits früher bei der Anwesenheit von SbF₆⁻ und PF₆⁻ Ionen beobachtet.^[38a] Das Auftreten eines freien Cl⁻-Anions in der Festkörperstruktur des Bis(catecholato)borats lässt ferner vermuten, dass die Lewis-Supersäure 1^{Cl} (in Verbindung mit einer geeigneten Lewis-Base) dazu in der Lage ist, Chloridionen vom Lösungsmittel DCM zu abstrahieren.



Schema 2.15: Reaktionskaskade bei Protonierung von Verbindung [H₂TMP][1^{Cl}-(CO₂)-(TMP)] mit H₂NPh₂BF₄.

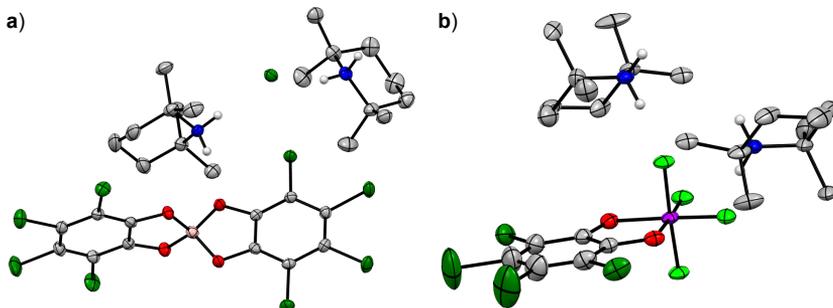


Abbildung 2.51: Festkörperstrukturen der Verbindungen a) [TMPH₂...Cl...H₂TMP][B(cat^{Cl})₂] und b) [H₂TMP]₂[Si(cat^{Cl})F₄]. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle und kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Um die Bildung des Fluorid-Addukts zu unterbinden, wurde das Gegenion der Säure H_2NPh_2^+ durch das robustere Triflat-Anion (OTf) ausgetauscht. Bei der Umsetzung von $[\text{H}_2\text{TMP}][\mathbf{1}^{\text{Cl}}\text{-(CO}_2\text{)-(TMP)}]$ mit $\text{H}_2\text{NPh}_2\text{OTf}$ in CD_2Cl_2 wurde mittels ^1H - und ^{13}C -NMR ebenfalls die Deprotonierung des Ammoniums festgestellt und es bildete sich erneut ein pentakoordiniertes Silan ($\delta(^{29}\text{Si}) = -106.6$ ppm). Die erhaltene chemische Verschiebung lässt auf die Entstehung des anionischen Triflat-Addukts $[\text{TfO-}\mathbf{1}^{\text{Cl}}]^-$ schließen (vgl. Kapitel 2.3.1; Dort wurde das Triflat-Addukt gezielt hergestellt). Die Verbindung $[\text{K@18-c-6}][\text{TfO-}\mathbf{1}^{\text{Cl}}]$ weist mit $\delta(^{29}\text{Si}) = -105.9$ ppm zwar eine leicht andere chemische Verschiebung auf, was aber auch durch den Einfluss des Kations erklärt werden kann. Durch weitere 2D-NMR-Experimente (^1H - ^{29}Si -HSQC und -HMBC-NMR) konnte ferner eine Kopplung zwischen HNPh_2 und dem Siliziumzentrum, welche im entsprechenden neutralen HNPh_2 -Addukt auftreten müsste, ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die Protonierung der Verbindung möglich ist und vermutlich die gewünschte Ringöffnung hin zu $\mathbf{1}^{\text{Cl}}\text{-(}\kappa^1\text{-CO}_2\text{)-(HTMP)}$ induziert. Allerdings zerfällt die Verbindung anschließend in ihre Bestandteile ($\mathbf{1}^{\text{Cl}}$, CO_2 und HTMP), was eine unkontrollierte Folgechemie nach sich zieht. Die freie Lewis-Säure reagierte aufgrund der fehlenden Stabilisierung durch Donoren mit allen zur Verfügung stehenden Reaktionspartnern zu verschiedensten Produkten. Nichtsdestotrotz kann Verbindung $[\text{H}_2\text{TMP}][\mathbf{1}^{\text{Cl}}\text{-(CO}_2\text{)-(TMP)}]$, welche in organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich ist, als Startmaterial für Folgereaktionen eingesetzt werden, um die Schwerlöslichkeit der Ausgangsverbindung $\mathbf{1}^{\text{Cl}}\text{.(Do)}_2$ (Do: CH_3CN oder Sulfolan) zu umgehen.

2.3.4 Addukte von Verbindung 1^{Cl} mit neutralen Bidonoren

Kombiniert man die Lewis-Säure 1^{Cl} mit geeigneten bidentaten Lewis-Basen, können Lewis-Paare erhalten werden, die eine durch Ringspannung induzierte Frustration aufweisen. Dafür muss die Lewis-Base eine Koordinationsstelle besitzen, welche bereitwillig an das Silizium Zentrum bindet, während die zweite aus sterischen oder elektronischen Gründen nur hemilabil bindet (Abbildung 2.52c). Durch diese Kombination werden die Vorteile bimolekularer (Abbildung 2.52a) und intramolekularer (Abbildung 2.52b) FLPs vereint: zum einen können die Verbindungen sehr einfach synthetisiert und zusammengestellt werden, zum anderen bietet dies eine maßgeschneiderte frustrierte Tasche und eine günstige Kinetik für die Bindungsaktivierung potenzieller Substrate.^[185] Gleichzeitig wird der größte Nachteil, die aufwendige Synthese, intramolekularer FLPs vermieden. Dieser neuartige Ansatz eignet sich besonders für Lewis-Säuren auf Silizium-Basis. Bor-Lewis-Säuren, die üblicherweise in der FLP-Chemie verwendet werden, sind für diesen Zweck ungeeignet, da Bor von einem einzigen Donor abgesättigt wird.^[186] Im Gegensatz dazu ist Silizium in der Lage, zwei Lewis-Basen zu koordinieren.^[142a, 142d] Darüber hinaus werden Silane in ihrem fünffach koordinierten Zustand positiver polarisiert, ein Prinzip, das in der Lewis-Base-aktivierten Silizium Lewis-Säure-Katalyse genutzt wird.^[140c]

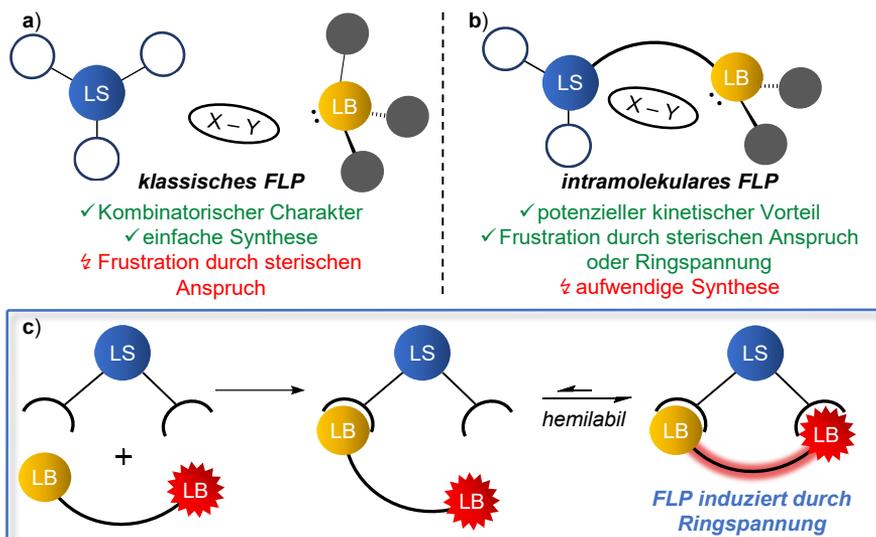
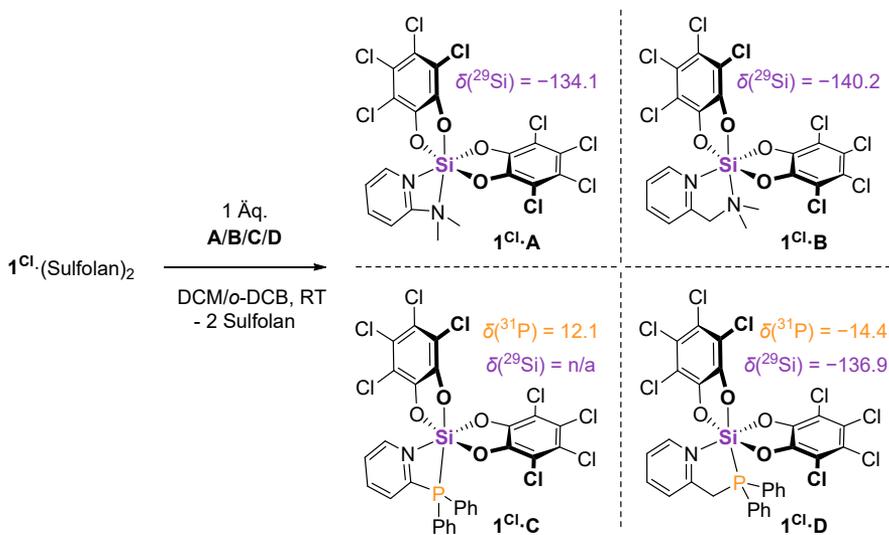


Abbildung 2.52: Vorteile und Nachteile von a) klassischen bimolekularen FLPs und b) intramolekularen FLPs; c) konzeptueller Ansatz bimolekularer FLPs auf Basis von Ringspannung.

2.3.4.1 Synthese und Charakterisierung

Die Zugabe von je einem Äquivalent der Hetero-Bidonoren **A** – **D** zu einer Suspension von $1^{\text{Cl}}\cdot(\text{Sulfolan})_2$ in DCM oder *o*-DCB führte zum teilweisen Auflösen des schwerlöslichen Startmaterials und zur Bildung der jeweiligen Addukte $1^{\text{Cl}}\cdot\mathbf{A}$ – $1^{\text{Cl}}\cdot\mathbf{D}$ (Schema 2.16). Diese Donoren wurden ausgewählt, da sie Bindungsstellen mit unterschiedlichem elektronischem Charakter (N in **A/B** vs. P in **C/D**) und andere N–Si–E-Bisswinkel (kleine Winkel mit **A/C** vs. größere mit **B/D**) aufweisen. In den ^1H -NMR-Spektren waren für alle Kombinationen deutliche Verschiebungen der Signale des Pyridin-Rings sichtbar. Für **C** und **D** war die Komplexierung auch durch die Verschiebung der ^{31}P -NMR-Signale von -4.0 auf 12.1 ppm (**C**) und von -11.0 auf -14.4 ppm (**D**) ersichtlich. ^{29}Si -NMR-Spektroskopie in Lösung zeigte chemische Verschiebungen von -134.1 bis -140.2 ppm (siehe Schema 2.16 in violett), welche alle im typischen Bereich für hexakoordinierte Silane liegen. Für $1^{\text{Cl}}\cdot\mathbf{D}$ bestätigte außerdem eine Si–P-Kopplung ($J_{\text{SiP}} = 161.5$ Hz) die Koordination des Phosphors an das Silizium. Für alle Addukte wurden durch Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in DCM oder Chlorbenzol für die Einkristall-Strukturanalyse geeignete Kristalle erhalten (Abbildung 2.53).



Schema 2.16: Reaktion von $1^{\text{Cl}}\cdot(\text{Sulfolan})_2$ mit den bidentaten Lewis-Basen **A** – **D** mit ^{29}Si - und ^{31}P -NMR-Signalen der Addukte. Entsprechende ^{31}P -NMR-Signale der Bidonoren vor der Reaktion: -4.0 (**C**) / -11.0 (**D**) (alle chemischen Verschiebungen in CD_2Cl_2).

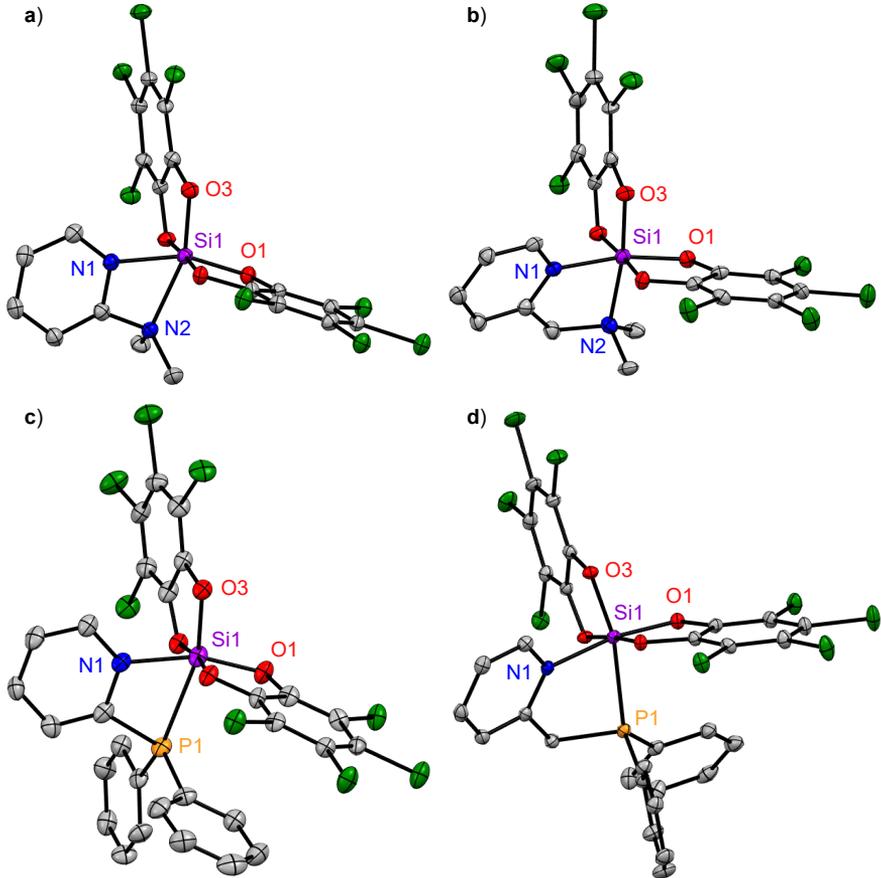


Abbildung 2.53: Festkörperstrukturen von a) $1^{Cl.A}$, b) $1^{Cl.B}$, c) $1^{Cl.C}$, und d) $1^{Cl.D}$. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] siehe Tabelle 2.20.

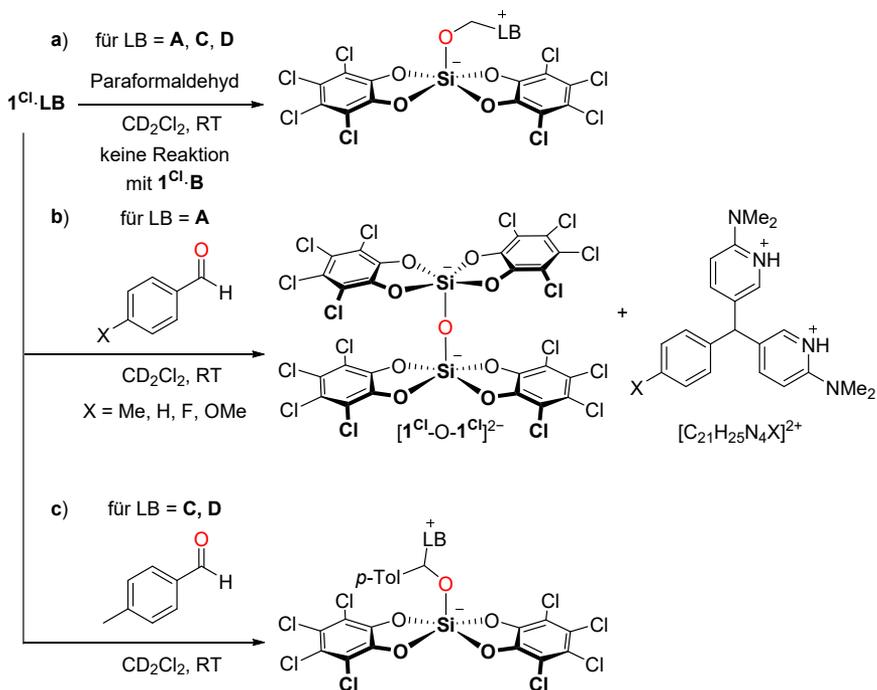
Tabelle 2.20: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $1^{Cl.A}$ – $1^{Cl.D}$.

	$1^{Cl.A}$	$1^{Cl.B}$		$1^{Cl.C}$	$1^{Cl.D}$
Si1–N1	1.942(3)	1.946(3)	Si1–N1	1.989(4)	1.9931(13)
Si1–N2	2.122(3)	2.030(4)	Si1–P1	2.496(2)	2.4525(5)
Si1–O(1–4) _{av}	1.742(2)	1.757(3)	Si1–O(1–4) _{av}	1.735(3)	1.7512(11)
N1–Si1–O1	158.75(12)	167.90(15)	N1–Si1–O1	161.87(19)	169.11(5)
N2–Si1–O3	159.64(11)	170.59(15)	P1–Si1–O3	162.08(14)	165.89(4)
N1–Si1–N2	65.79(11)	81.37(13)	N1–Si1–P1	67.54(12)	78.62(4)

1^{Cl}A und 1^{Cl}B weisen beide eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung um das Siliziumzentrum auf (Abbildung 2.53a und b). Während 1^{Cl}A ein viergliedriges Diazasilet bildet, enthält 1^{Cl}B einen weniger gespannten Diazasilol-Fünfring. Die Si–N1(Pyridin)-Bindungslängen liegen mit 1.942(3) und 1.946(3) Å in einem ähnlichen Bereich und sind vergleichbar mit anderen Bis(catecholato)silan-Stickstoff-Heterozyklus-Lewis-Paaren.^{[187][188]} Die Si–N2-Bindungslängen in 1^{Cl}A und 1^{Cl}B sind beide deutlich länger als die Si–N1-Bindungen (2.122(3) und 2.030(4) Å) und liegen im Bereich anderer Azasilole.^[91c, 189] Die Siliziumzentren in den entsprechenden Addukten mit den Pyridyl-Phosphan-Basen **C** und **D** (Abbildung 2.53c und d) sind ebenfalls verzerrt oktaedrisch umgeben und zeigen ähnliche Strukturparameter. Bemerkenswert ist, dass 1^{Cl}C und 1^{Cl}D die ersten jemals beobachteten SiO_4NP -Struktur motive darstellen. Dabei sind die Si–P-Abstände in 1^{Cl}C und 1^{Cl}D mit 2.496(2) und 2.4525(5) Å deutlich länger als in den literaturbekannten Phosphan-Komplexen von Silizium(IV)-Halogeniden ($\text{X} = \text{Cl}$ und Br ; 2.35 und 2.38 Å).^[190] Angesichts der stärkeren Lewis-Azidität von 1^{Cl} im Vergleich zu SiX_4 , weist dies auf eine Ringspannung hin, die sich auch in den längeren Si–E-Bindungen ($\text{E} = \text{N2/P1}$) und einer stärkeren Verzerrung der ideal-oktaedrischen Koordination in 1^{Cl}A und 1^{Cl}C im Vergleich zu 1^{Cl}B und 1^{Cl}D ausdrückt. Dies wird weiterhin durch die Betrachtung der N1–Si–E-Bisswinkel verdeutlicht. Die Bisswinkel der viergliedrigen Ringe in Verbindung 1^{Cl}A und 1^{Cl}C sind mit 65.75(11) und 67.54(12)° deutlich kleiner als in den weniger gespannten Systemen 1^{Cl}B und 1^{Cl}D (81.37(13) und 78.64(4)°).

2.3.4.2 Reaktivität gegenüber Carbonylverbindungen

Im Anschluss an die strukturelle Untersuchung wurde die Reaktivität der Addukte untersucht. So wurden 1^{Cl} (Sulfolan)₂ und **A** – **D** äquimolar gemischt und – ohne vorherige Isolation – Paraformaldehyd zugesetzt, einem simplen Substrat in der FLP-Chemie, welches von Relevanz für die Reduktion von CO_2 ist (Schema 2.17a).^[191] Mit allen Addukten außer 1^{Cl}B wurde eine sofortige Reaktion bei Raumtemperatur beobachtet. ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie zeigten die Insertion der C=O-Bindung in die Pyridin-Silizium-Bindung von 1^{Cl}A und in die Phosphor-Silizium-Bindung von $1^{\text{Cl}}\text{C}/1^{\text{Cl}}\text{D}$. ^{29}Si -NMR-Verschiebungen von –103.1, –102.6 und –102.3 ppm weisen auf ein fünffach koordiniertes Siliziumzentrum in den Produkten hin, welche jedoch nicht isoliert wurden. Die Struktur der Verbindung 1^{Cl} -(OCH₂)-**A** konnte jedoch durch Einkristall-Strukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 2.54a). Wie durch NMR-Analytik vermutet, ist das Silizium pentavalent von fünf Sauerstoffatomen umgeben, wobei das vormalige Aldehyd-Sauerstoffatom die apikale Position der quadratisch-pyramidalen Anordnung besetzt, während alle Catechol-Substituenten in der äquatorialen Ebene liegen.



Schema 2.17: Reaktivität der Addukte 1^{Cl}-A – 1^{Cl}-D gegenüber a) Paraformaldehyd und b/c) *para*-substituierten Benzaldehyden.

Weitere Reaktionen wurden mit *para*-substituierten Benzaldehyden durchgeführt (Schema 2.17b und c). Bei der Umsetzung von Verbindung 1^{Cl}-A mit verschiedenen Benzaldehyd-Derivaten trat eine Baeyer-Kondensation des jeweiligen Aldehyds und zwei Äquivalenten 2-Dimethylaminopyridin (A) ein. Das Sauerstoffatom des gleichzeitig gebildeten H_2O Moleküls verbrückt dabei zwei Einheiten der Lewis-Supersäure 1^{Cl} , was ebenfalls mithilfe von Einkristall-Strukturanalyse abgeleitet werden konnte (Schema 2.17b und Abbildung 2.54e). Das gebildete Triaryl-Methan-Derivat dient gleichzeitig als Base und liegt entsprechend den Ergebnissen der Einkristall-Strukturanalyse als zweifach protoniertes Kation vor. Mit dem weniger gespannten Addukt 1^{Cl}-B trat abermals keine Reaktion mit Benzaldehyden auf.

Bei der Umsetzung der Verbindungen 1^{Cl}-C und 1^{Cl}-D fand die Insertion der Carbonyl-Funktion in die Silizium-Phosphor-Bindung statt, und ein fünffach koordiniertes Siliziumzentrum wurde erneut durch NMR-Spektroskopie ($\delta(^{29}\text{Si}) = -101.9$ ppm für $1^{\text{Cl}}\text{-(}p\text{-Me-BA)-C}$ und -102.3 ppm für $1^{\text{Cl}}\text{-(}p\text{-Me-BA)-D}$) sowie Einkristall-Strukturanalyse nachgewiesen (Schema 2.17c und Abbildung 2.54b – d). Die chemische Verschiebung im ^{29}Si -

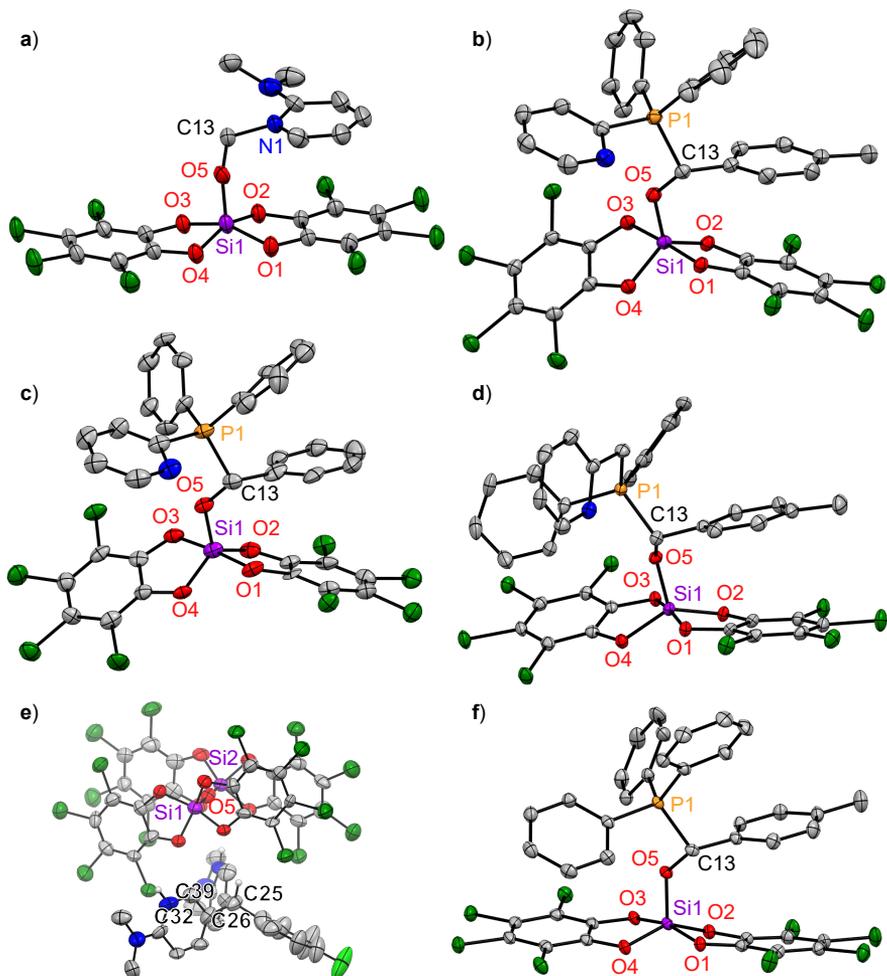


Abbildung 2.54: Festkörperstrukturen der Reaktionsprodukte mit Carbonylverbindungen: a) 1^{Cl} -(OCH₂)-A, b) 1^{Cl} -(*p*-Me-BA)-C, c) 1^{Cl} -(BA)-C, d) 1^{Cl} -(*p*-Me-BA)-D, e) [C₂₁H₂₅N₄F][1^{Cl} -O- 1^{Cl}] und f) 1^{Cl} -(*p*-Me-BA)-PPh₃. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von e) Si(1)-O(5) 1.583(9), Si(2)-O(5) 1.596(9), Si(1)-O(5)-Si(2) 177.7(6); C25-E(C26-C32-C39) 0.443; und Tabelle 2.21.

Tabelle 2.21: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] sowie Topologie-Parameter TP für die Verbindungen **1^{Cl}-(OCH₂)-A**, **1^{Cl}-(*p*-Me-BA)-C**, **1^{Cl}-(BA)-C**, **1^{Cl}-(*p*-Me-BA)-D** und **1^{Cl}-(*p*-Me-BA)-PPh₃**.

	1^{Cl}-(OCH₂)-A	1^{Cl}-(<i>p</i>-Me-BA)-C	1^{Cl}-(BA)-C^[a]	1^{Cl}-(<i>p</i>-Me-BA)-D	1^{Cl}-(<i>p</i>-Me-BA)-PPh₃
Si1–O5	1.696(4)	1.6654(13)	1.655(5) 1.659(5)	1.6592(17)	1.6611(13)
O5–C13	1.370(6)	1.410(2)	1.405(9) 1.404(8)	1.411(3)	1.408(2)
C13–N1	1.513(6)	-	-	-	-
C13–P1	-	1.8517(18)	1.849(8) 1.871(8)	1.849(2)	1.8570(18)
O1–Si1–O3	153.6(2)	176.33(6)	174.7(3) 175.4(3)	169.12(9)	164.64(7)
O2–Si1–O4	157.8(2)	123.06(6)	125.1(3) 125.8(3)	138.45(9)	145.57(7)
O1–Si1–O5	103.7(2)	95.10(6)	95.5(3) 95.7(2)	99.34(8)	100.41(6)
TP^[b]	0.07	0.89	0.83 0.95	0.51	0.94

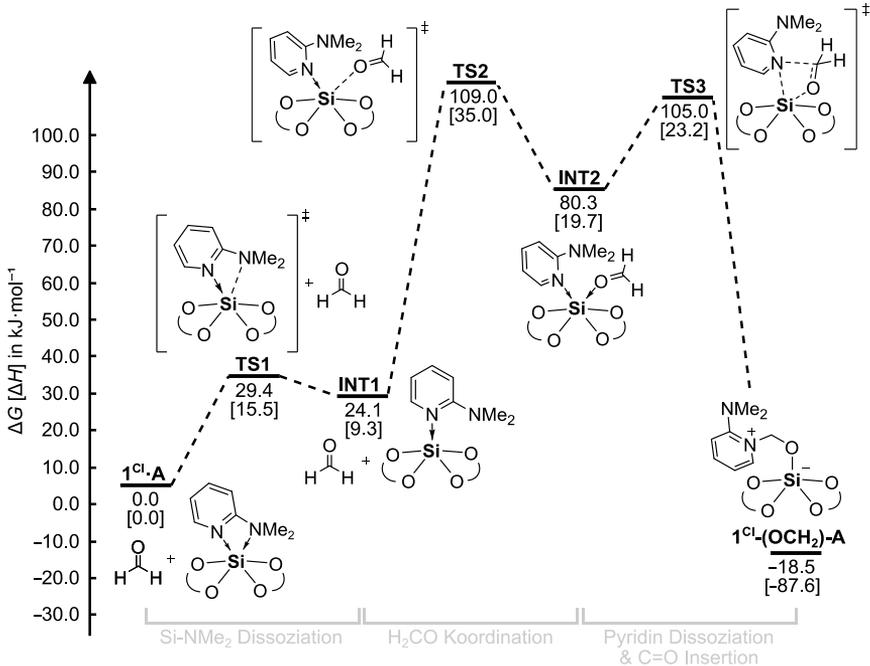
^[a]Strukturparameter beider Moleküle in der Elementarzelle; ^[b]der Topologie-Parameter berechnet sich nach $TP = (\theta_{ax}/\theta_{aq})/60^\circ$, wobei θ_{ax} den größten (O1–Si1–O3) und θ_{aq} den zweitgrößten (O2–Si1–O4) Winkel darstellt.

NMR-Spektrum ändert sich durch die Insertion und nachfolgende Dissoziation des sechsten Donors signifikant. In der hexakoordinierten Verbindung **1^{Cl}.D** betrug diese $\delta(^{29}\text{Si}) = -136.9$ ppm, wohingegen die Verbindungen **1^{Cl}-(*p*-Me-BA)-(Do)** (Do = **C**, **D**) chemische Verschiebungen aufweisen, die pentavalenten Spezies zuzuordnen sind ($\delta(^{29}\text{Si}) = -102.3$ und -101.9 ppm). Der Vergleich der erhaltenen Festkörperstrukturen zeigt, dass der Si1–O5 Abstand in allen Verbindungen, in denen Benzaldehyd-Derivate insertiert wurden, ähnlich groß ist (zwischen 1.655(5) und 1.6654(13) Å). Dagegen ist dieser Abstand im Falle des aktivierten Formaldehyd-Fragments in **1^{Cl}-(OCH₂)-A** mit 1.696(4) Å etwas größer, da das O5-Atom die apikale Position der fast ideal quadratisch-pyramidalen Koordinationsumgebung um das Siliziumzentrum (TP = 0.07) besetzt. Ein Topologie-Parameter (TP) von 0 entspricht einer ideal quadratisch-pyramidalen Koordinationsumgebung und TP = 1 einer ideal trigonal-bipyramidalen. Die Strukturen der übrigen Verbindungen lassen sich, aufgrund des höheren sterischen Anspruchs der Benzaldehyd-Einheit, eher als verzerrt trigonal-bipyramidal beschreiben (TP = 0.83 – 0.95), wobei das O5-Atom eine der äquatorialen Positionen besetzt. Für Verbindung **1^{Cl}-(*p*-Me-BA)-D** liegt eine Mischung aus beiden Grenzformen für pentavalente Verbindungen vor (TP = 0.51).

Zusammenfassend zeigte die Reaktivität gegenüber Carbonylverbindungen (alle Addukte außer **1^{Cl}.B** führten zur Reaktion), dass die angestrebte Differenzierung der Lewis-Paare durch die Natur des verwendeten Bidonors erfolgreich war und sich die Reaktivität von Lewis-Paaren mit **1^{Cl}** durch die Wahl des Bidonors steuern lässt.

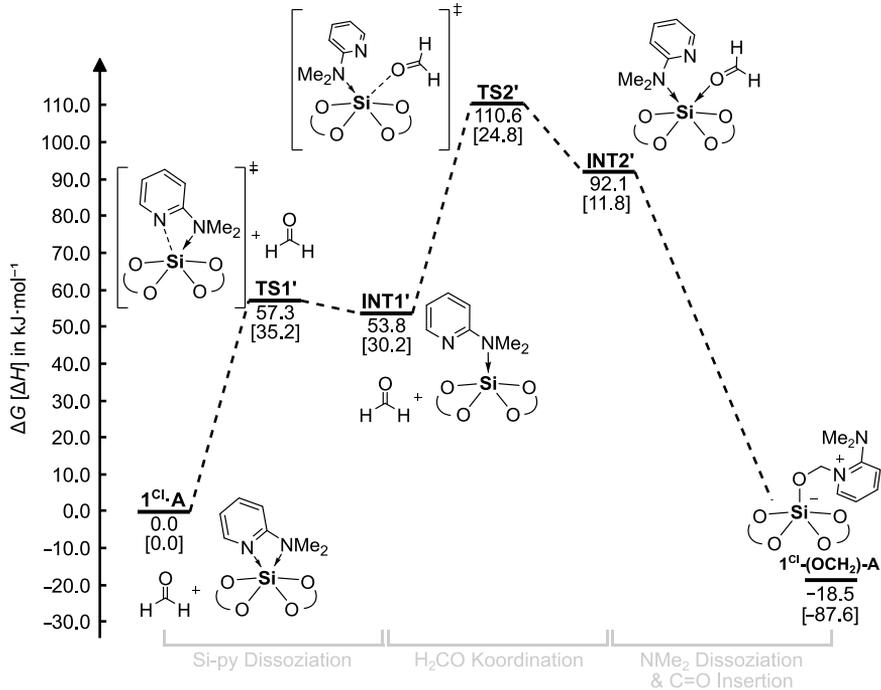
Um Ähnlichkeiten und Unterschiede mit Addukten monodentater Lewis-Basen zu untersuchen, wurde $\mathbf{1}^{\text{Cl}}(\text{Sulfolan})_2$ mit Paraformaldehyd und *para*-Methylbenzaldehyd in Gegenwart von jeweils zwei Äquivalenten Pyridin und PPh_3 umgesetzt. Mit Pyridin wurde keine Reaktivität beobachtet, wohingegen mit PPh_3 eine C=O-Insertion, analog zu den bidentaten Pyridyl-Phosphan-Basen, stattfand. Dies wurde ebenfalls per NMR-Analytik sowie Einkristall-Strukturanalyse bestätigt (Abbildung 2.54f). Um diese Beobachtungen nachvollziehen zu können, wurden umfassende DFT-Rechnungen zu den Mechanismen der Formaldehyd-Aktivierung mit den Systemen $\mathbf{1}^{\text{Cl}}\mathbf{A}$, $\mathbf{1}^{\text{Cl}}\mathbf{B}$, $\mathbf{1}^{\text{Cl}}\mathbf{C}$, $\mathbf{1}^{\text{Cl}}(\text{py})_2$ und $\mathbf{1}^{\text{Cl}}(\text{PPh}_3)_2$ durchgeführt (Schema 2.18 – Schema 2.23; PW6B95-D3(BJ)/def2-QZVPP (DCM, COSMO-RS)//PBEh-3c/def2-mSVP).

Für die Formaldehyd-Aktivierung mit Addukt $\mathbf{1}^{\text{Cl}}\mathbf{A}$ muss in einem ersten Schritt eine der beiden Si–N-Bindungen geöffnet werden. Prinzipiell sind beide Reaktionspfade plausibel und bei Raumtemperatur zugänglich, daher sollen diese nacheinander diskutiert werden. Schema 2.18 beschreibt den ersten möglichen Mechanismus, der mit der Öffnung des Vierrings in Verbindung $\mathbf{1}^{\text{Cl}}\mathbf{A}$ an der Si–NMe₂-Bindung beginnt ($\Delta G_{\text{sol}} = 24.1 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die nachfolgende Koordination von Formaldehyd und die Bindung erfolgen durchweg über Zwischenstufen und Übergangszustände mit geringen Barrieren (max. $\Delta H_{\text{gas}}^\ddagger = 35.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta G_{\text{sol}}^\ddagger = 109.0 \text{ kJ mol}^{-1}$). Der Gesamtprozess ist thermodynamisch begünstigt ($\Delta G_{\text{sol}} = -18.5 \text{ kJ mol}^{-1}$), was den experimentellen Befunden übereinstimmt.



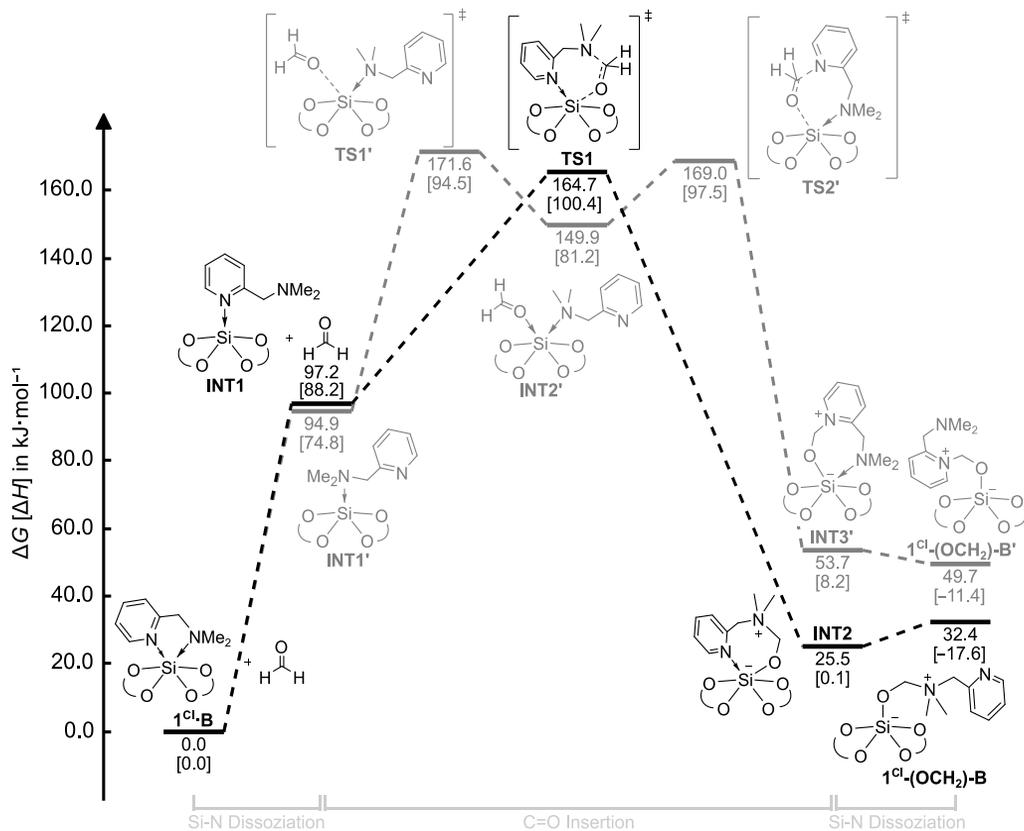
Schema 2.18: Reaktionskoordinate für das Binden von Formaldehyd an 1^{Cl}-A (PW6B95-D3(BJ)/def2-QZVPP//PBEh-3c/def2-mSVP) mit Si-NMe₂-Dissoziation als erstem Schritt. Die dargestellten Werte sind Lösungsmittel-korrigierte freie Enthalpien (DCM, COSMO-RS). Die Werte in eckigen Klammern sind Enthalpien in der Gasphase.

Der entsprechende Prozess, der über die Öffnung des Vierrings an der Si-Pyridin-Bindung verläuft, ist im Rahmen des Fehlers nahezu isoenergetisch und demnach ebenfalls zugänglich (max. $\Delta G^{\ddagger}_{\text{sol}} = 110.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, Schema 2.19). Nach der Ringöffnung durch Spaltung der Si-Pyridin-Bindung koordiniert das Formaldehydfragment an das Siliziumzentrum. Anschließend rotiert die Base **A** entlang der Si-N-Bindung, bis das Pyridin-Stickstoffatom in räumliche Nähe des aldehydischen Kohlenstoffatoms gelangt, um dieses nukleophil anzugreifen, wodurch das thermodynamische Minimum $1^{\text{Cl}}\text{-(OCH}_2\text{)-A}$ ohne weitere Reaktionsbarriere erreicht wird.



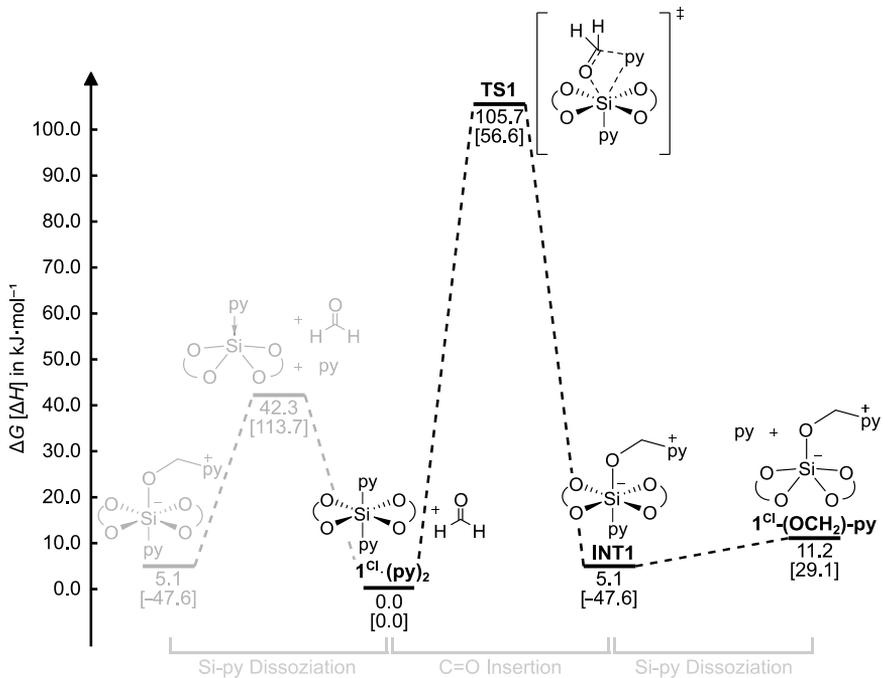
Schema 2.19: Reaktionskoordinate für das Binden von Formaldehyd an 1^{Cl}-A (PW6B95-D3(BJ)/def2-QZVPP//PBEh-3c/def2-mSVP) mit Si-Pyridin-Dissoziation als erstem Schritt. Die dargestellten Werte sind Lösungsmittel-korrigierte freie Enthalpien (DCM, COSMO-RS). Die Werte in eckigen Klammern sind Enthalpien in der Gasphase.

Im Gegensatz dazu sind für Verbindung 1^{Cl}-B sowohl die ringgeöffneten Intermediate (über die Pyridin- sowie die NMe_2 -Dissoziation vom Silizium) als auch alle nachfolgenden Schritte energiereicher (bis zu $\Delta G_{\text{sol}}^\ddagger = 164.7$ bzw. $171.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, Schema 2.20). Weiterhin ist die Gesamtreaktion mit $\Delta G_{\text{sol}} = 25.5$ bzw. 49.7 kJ mol^{-1} thermodynamisch ungünstig. Somit unterstreichen die erhaltenen Daten die experimentellen Befunde: Während für Verbindung 1^{Cl}-B weder bei Raumtemperatur noch bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Reaktion mit Paraformaldehyd eintritt, ermöglicht eine durch Ringspannung induzierte versteckte Frustration in 1^{Cl}-A diese Reaktion bereits bei Raumtemperatur, was im Einklang mit einer maximalen Barriere von $\Delta G_{\text{sol}}^\ddagger = 109.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ steht.



Schema 2.20: Reaktionskoordinate für das Binden von Formaldehyd an 1^{Cl}-B (PW6B95-D3(BJ)/def2-QZVPP//PBEh-3c/def2-mSVP). Die dargestellten Werte sind Lösungsmittel-korrigierte freie Enthalpien (DCM, COSMO-RS). Die Werte in eckigen Klammern sind Enthalpien in der Gasphase.

Für die entsprechende Reaktion von Formaldehyd und $1^{Cl}(\text{Pyridin})_2$ wurde eine ähnlich hohe Barriere gefunden wie für $1^{Cl}\cdot\text{A}$ (Schema 2.21), jedoch ist die Thermodynamik der Reaktion deutlich ungünstiger ($\Delta G_{\text{sol}} = 5.1$ vs. -18.5 kJ mol $^{-1}$ für $1^{Cl}\cdot\text{A}$). Die Dissoziation des ersten Äquivalents Pyridin (Pfad nach links, ausgegraut) wäre aus entropischer Sicht zwar günstig, jedoch ist die Enthalpiedifferenz zwischen Mono- und Bis-Addukt sehr groß ($\Delta H_{\text{gas}} = 113.7$ kJ mol $^{-1}$). Weiterhin wird dieser Weg durch das Auftreten einer termolekularen Reaktion zwischen $1^{Cl}(\text{py})$, Pyridin und Formaldehyd entropisch ungünstig und kann aufgrund der niedrigen Stoßwahrscheinlichkeit für drei separate Teilchen nahezu ausgeschlossen werden. Für eine alternative Route (schwarzer Pfad nach rechts) wurde ein Übergangszustand **TS1** gefunden, in dem die Si-Pyridin-Dissoziation und die C=O-Insertion konzentriert verlaufen ($\Delta G^{\ddagger}_{\text{sol}} = 105.7$ kJ mol $^{-1}$). Eine anschließende Freisetzung des zweiten Äquivalents Pyridin vom Intermediat **INT1** ist leicht endergon ($\Delta G_{\text{sol}} = 6.1$ kJ mol $^{-1}$).



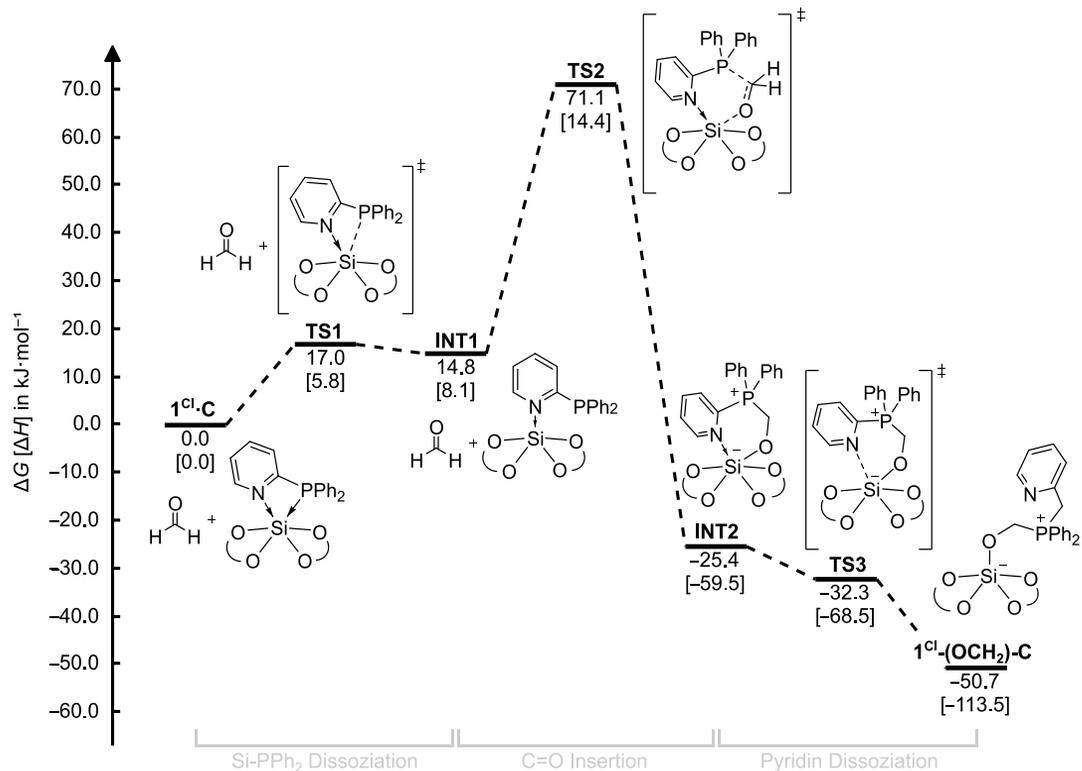
Schema 2.21: Reaktionskoordinate für das Binden von Formaldehyd an $1^{Cl}(\text{py})_2$ (PW6B95-D3(BJ)/def2-QZVPP//PBEh-3c/def2-mSVP). Die dargestellten Werte sind Lösungsmittel-korrigierte freie Enthalpien (DCM, COSMO-RS). Die Werte in eckigen Klammern sind Enthalpien in der Gasphase.

Trotz einer ähnlich hohen energetischen Barriere wie für Verbindung **1Cl.A** ($\Delta G^{\ddagger}_{\text{sol}} = 109.0 \text{ kJ mol}^{-1}$), wurde experimentell keine Aktivierung des Paraformaldehyds mit **1Cl.(py)₂** beobachtet. Möglicherweise existiert ein weiterer Reaktionspfad mit geringerer Barriere, welcher den oben dargestellten Weg inhibiert. Beispielweise könnte das Pyridin schrittweise durch das Formaldehyd verdrängt werden. Ferner könnte die Annahme in den Berechnungen, es handle sich um Formaldehyd-Monomere, den Widerspruch zu den experimentellen Daten erklären. Für die Experimente wurde Paraformaldehyd verwendet, was als kurzkettiges Polymer ($n = 8 - 100$) vorliegt. Ebenfalls ist denkbar, dass die schlechte Löslichkeit des Pyridin-Bis-Addukts die Reaktion schlichtweg unterbindet.

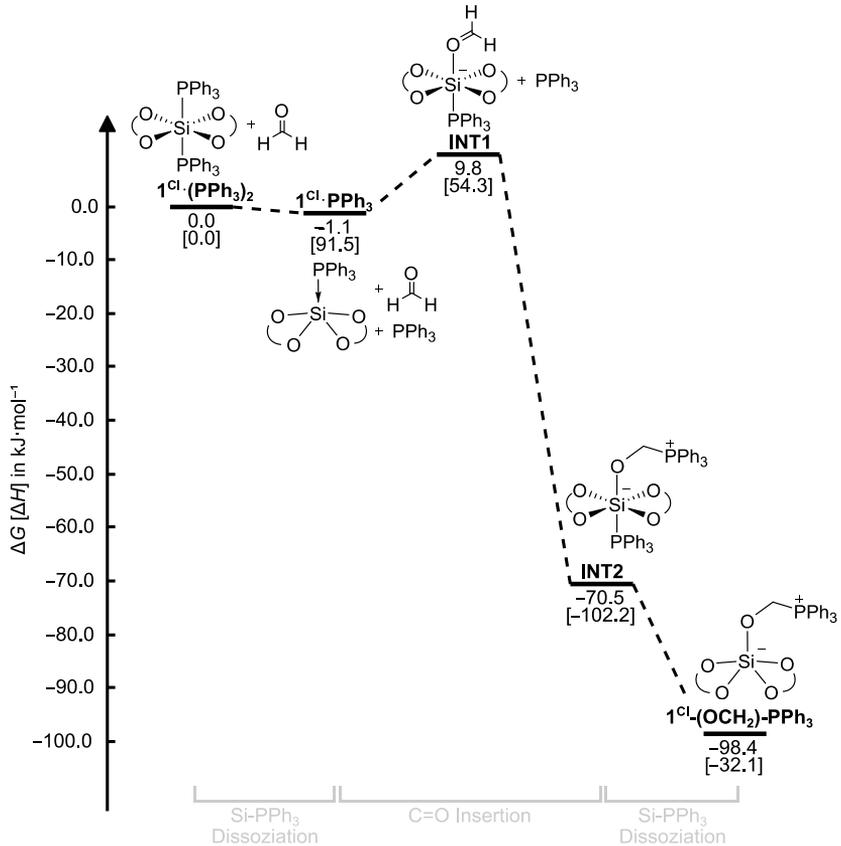
Anders sieht es bei den phosphorbasierten Systemen aus. Bei **1Cl.C** ist die Dissoziation des PPh₂-Seitenarms weniger endergon ($\Delta G^{\ddagger}_{\text{sol}} = 17.0 \text{ kJ mol}^{-1}$), und die anschließende Insertion des Formaldehyds in die frustrierte P-Si-Tasche verläuft über einen niedrigeren Übergangszustand ($\Delta G^{\ddagger}_{\text{sol}} = 71.1 \text{ kJ mol}^{-1}$, Schema 2.22) als bei Verbindung **1Cl.A** ($\Delta G^{\ddagger}_{\text{sol}} = 109.0 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die Gesamtreaktion zum thermodynamisch stabilen Produkt **1Cl-(OCH₂)-C** ist in Übereinstimmung mit den Experimenten deutlich exergon ($\Delta G_{\text{sol}} = -50.7 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Für das Triphenylphosphan-Bis-Addukt **1Cl.(PPh₃)₂**, welches experimentell ebenfalls erfolgreich Paraformaldehyd aktivierte, ist die Entropie-getriebene Dissoziation des ersten Äquivalents PPh₃ nahezu thermoneutral ($\Delta G_{\text{sol}} = -1.1 \text{ kJ mol}^{-1}$, Schema 2.23) und im Vergleich zur Dissoziation des Lewis-Addukts **1Cl.(Pyridin)₂** deutlich günstiger ($\Delta G_{\text{sol}} = 42.3 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die anschließende Koordination des Formaldehyds verläuft barrierefrei und die Gesamtinsertion ist ebenfalls stark exergon ($\Delta G_{\text{sol}} = -98.4 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Insgesamt ist die durch die Ringspannung induzierte Frustration bei den von Phosphanen abgeleiteten Addukten aufgrund der inhärent schwächeren Si-P-Bindung weniger ausgeprägt, was die ähnlichen Reaktivitäten (alle reagieren vollständig mit Paraformaldehyd) von **1Cl.C**, **1Cl.D** und **1Cl.(PPh₃)₂** erklärt.



Schema 2.22: Reaktionskoordinate für das Binden von Formaldehyd an 1^{Cl}C (PW6B95-D3(BJ)/def2-QZVPP//PBEh-3c/def2-mSVP). Die dargestellten Werte sind Lösungsmittel-korrigierte freie Enthalpien (DCM, COSMO-RS). Die Werte in eckigen Klammern sind Enthalpien in der Gasphase.



Schema 2.23: Reaktionskoordinate für das Binden von Formaldehyd an $1\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ (PW6B95-D3(B))/def2-QZVPP//PBEh-3c/def2-mSVP). Die dargestellten Werte sind Lösungsmittel-korrigierte freie Enthalpien (DCM, COSMO-RS). Die Werte in eckigen Klammern sind Enthalpien in der Gasphase.

2.3.4.3 Einsatz in der Katalyse

Schließlich wurde der Einfluss der Ringspannung bei der katalytischen Dehydrokupplung von Dimethylaminoboran untersucht (Tabelle 2.22). Bei Erhitzen des Substrats auf 100 °C ohne Katalysator oder mit katalytischen Mengen von $1^{\text{Cl}}\cdot\text{B}$ in *o*-DCB fand auch nach 24 Stunden keine Reaktion statt. In Gegenwart des frustrierten Lewis-Paares $1^{\text{Cl}}\cdot\text{A}$ erfolgte dagegen ein vollständiger Umsatz mit einer $[\text{Me}_2\text{NBH}_2]_2$ -Ausbeute von 89 %. Die Dehydrokupplung trat auch in Gegenwart von $1^{\text{Cl}}\cdot(\text{Sulfolan})_2$ oder des bidentaten Donors **A** allein auf, wenn auch deutlich weniger effizient.

Tabelle 2.22: Katalytische Dehydrokupplung von Dimethylaminoboran in 0.5 ml *o*-DCB/ C_6D_6 (99:1), 100 °C, 5 Mol-% Katalysator. Die Werte entsprechen der Konversion des Substrats und die Werte in Klammern der Ausbeute des Hauptprodukts $[\text{Me}_2\text{NBH}_2]_2$.

$\text{HMe}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3 \xrightarrow[\substack{\text{o-DCB:C}_6\text{D}_6, \\ 100\text{ °C, Zeit}}]{5\text{ Mol-\% Kat.}} \frac{1}{2} \begin{array}{c} \text{Me}_2\text{N}-\text{BH} \\ \quad \\ \text{HB}-\text{NMe}_2 \end{array} + \text{H}_2 + \text{Nebenprodukte}$				
Zeit	$1^{\text{Cl}}\cdot\text{A}$	$1^{\text{Cl}}\cdot\text{B}$	$1^{\text{Cl}}\cdot(\text{Sulfolan})_2$	A
1.50 h	28.2 (15.4)	0.0 (0.0)	15.0 (4.6)	0.2 (0.2)
6.33 h	68.6 (55.4)	0.0 (0.0)	42.5 (28.5)	7.0 (6.5)
20.8 h	97.1 (88.6)	0.7 (0.7)	80.3 (69.1)	52.0 (47.2)

2.3.4.4 Fazit

Zusammenfassend wurden in diesem Kapitel Addukte der siliziumbasierten Lewis-Super-säure 1^{Cl} mit heteroleptischen bidentaten Donoren beschrieben, einschließlich der neuartigen SiO_4PN -Motive der Verbindungen $1^{\text{Cl}}\cdot\text{C}$ und $1^{\text{Cl}}\cdot\text{D}$. Zum ersten Mal fungierte ein neutrales Silan als Lewis-Säure in einem versteckten FLP für die Bindung von Carbonylen sowie eine Amino-Boran-Dehydrokupplung. Interessanterweise werden die Reaktivitäten durch Ring-spannungs-induzierte Frustration sowie Hemilabilität der bidentaten Donoren bestimmt. Diese Erkenntnisse zeigen neue Wege für die Gestaltung von FLPs auf, die die Vorteile bimolekularer und intramolekularer Systeme vereinen könnten.

2.3.5 Katalytische Heterodehydrokupplung mit 1^{Cl}

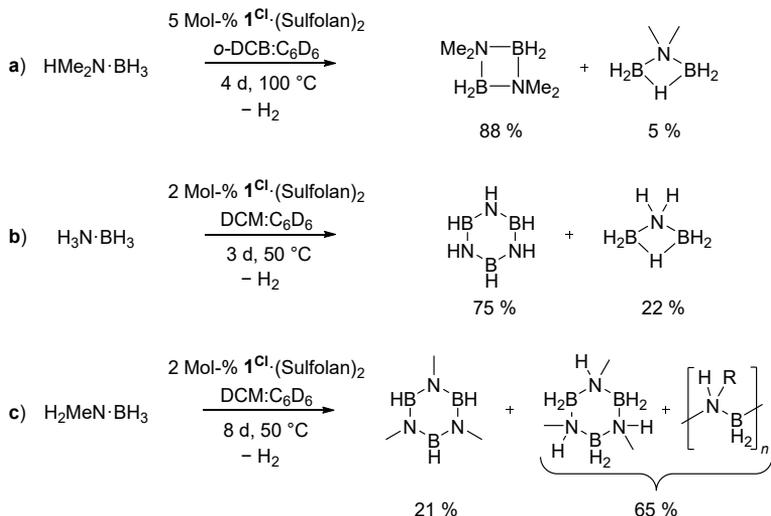
Verbindung 1^{Cl} kann als Katalysator in verschiedenen Heterodehydrokupplung eingesetzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Dehydrokupplung von Amino- und Phosphinoboranen sowie die Kupplung von Aminen und Silanen untersucht.

2.3.5.1 Dehydrokupplung von (Alkyl)aminoboranen

Wie im letzten Kapitel gezeigt, kann die Dehydrokupplung von Dimethylaminoboran $\text{HMe}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$ mit katalytischen Mengen $1^{\text{Cl}}\cdot(\text{Sulfolan})_2$ durchgeführt werden (Schema 2.24a). Damit stellt 1^{Cl} eine der wenigen *p*-Block-Element Lewis-Säuren dar, die B–N-Dehydrokupplungsreaktionen katalysieren.^[192] Beispielsweise ist die katalytische Dehydrokupplung von Dimethylaminoboran mit der gängigen Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ allein nicht möglich,^[193] in Kombination mit der sterisch anspruchsvollen Lewis-Base P^tBu_3 nur stöchiometrisch.^[194] Eine katalytische Dehydrokupplung wurde bisher nur mit wenigen Hauptgruppenelement-basierten FLPs beobachtet.^[195]

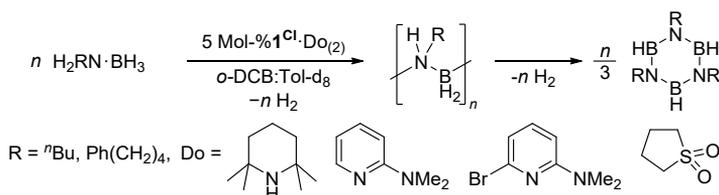
Für die Dehydrokupplung des unsubstituierten Amminborans $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ sind ebenfalls nur wenige Hauptgruppenelement-basierte Katalysatoren bekannt. Beispielsweise kann $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ die Reaktion katalysieren, wenngleich nur bei erhöhter Temperatur.^[196] Im Gegensatz dazu ist 1^{Cl} , eingesetzt als Bis-Sulfolan-Addukt, in der Lage, die Dehydrokupplung bereits bei Raumtemperatur zu katalysieren ($\text{DCM}:\text{C}_6\text{D}_6$ (4:1), 2 Mol-%). Die Erhöhung der Temperatur auf 50 °C führte zu einem vollständigen Reaktionsumsatz nach drei Tagen und lieferte das zyklische Trimer Borazin $[\text{HNBH}]_3$ als Hauptprodukt (Schema 2.24b). Damit stellt 1^{Cl} ein seltenes Beispiel für einen Hauptgruppenelement-Katalysator dar, der für die Dehydrogenierung von Amminboran genutzt werden kann, was beispielsweise für die Wasserstoffspeicherung von großem Interesse ist.^[197] Die Bildung von Borazin sowie anderen oligomeren Dehydrokupplungsprodukten anstelle von polymerem $[\text{H}_2\text{NBH}_2]_n$ wurde bei anderen Hauptgruppenelement vermittelten Reaktionen ebenfalls beobachtet.^[195d-f]

Durch die Verwendung des mono-substituierten Derivats Methylaminoboran $\text{H}_2\text{MeN}\cdot\text{BH}_3$, sollte anschließend die Bildung von polymerem $[\text{HMeNBH}_2]_n$ untersucht werden. Diese Reaktion ist für Übergangsmetall-Katalysatoren bereits gut erforscht,^[198] jedoch sind nur sehr wenige Hauptgruppenelement-Verbindungen bekannt, die die Dehydrokupplung katalysieren.^[195b-d,199] Aufgrund der geringen Löslichkeit von $\text{H}_2\text{MeN}\cdot\text{BH}_3$ in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln (auf welche man jedoch bei der Verwendung von 1^{Cl} angewiesen ist) fand jedoch bei Temperaturen unter 50 °C keine Reaktion statt. Bei erhöhten Temperaturen, die



Schema 2.24: Katalytische Dehydrokupplungen der Amino-Borane **a)** $\text{HMe}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$, **b)** $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ und **c)** $\text{H}_2\text{MeN}\cdot\text{BH}_3$ mit Verbindung $1^{\text{Cl}}\cdot(\text{Sulfolan})_2$, Lösungsmittelgemische: **a)** 99:1, **b)** 4:1 und **c)** 4:1.

zu einer besseren Löslichkeit von $\text{MeNH}_2\cdot\text{BH}_3$ im verwendeten Lösungsmittelgemisch (DCM:C₆D₆ oder *o*-DCB:Tol-d₈ jeweils 4:1) führten, trat abermals das zyklische Trimer 1,3,5-Trimethyl-Borazin $[\text{MeNBH}]_3$, ($\delta(^{11}\text{B}) = 33.2 \text{ ppm}$ in *o*-DCB:Tol-d₈ bzw. 33.4 ppm in DCM:C₆D₆) auf (vgl. Schema 2.24c). Weiterhin wurden mittels ¹¹B-NMR-Spektroskopie die Produkte $[\text{HMeNBH}_2]_3$ ($\delta(^{11}\text{B}) = -4.6$ bzw. -4.9 ppm) sowie verschieden große Oligo- oder Polymere $[\text{HMeNBH}_2]_n$ ($\delta(^{11}\text{B}) = -3.0$ bis -7.3 bzw. -3.5 bis -7.6 ppm) identifiziert. Dabei wurde im Verlauf der Reaktion eine Intensitäts-Abnahme der Signale im Bereich von -3.0 bis -7.6 ppm festgestellt, wohingegen das $[\text{MeNBH}]_3$ -Signal an Intensität gewann. Diese Beobachtung lässt ferner vermuten, dass 1^{Cl} in der Lage dazu ist, Oligomere bzw. Polymere zum entsprechenden zyklischen 1,3,5-Trialkylborazin-Derivat abzubauen (vgl. Schema 2.25). Die Umsetzung von 1^{Cl} mit isoliertem Polymer wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht, wäre für zukünftige Studien jedoch durchaus interessant.



Schema 2.25: Katalytische Dehydrokupplung von $\text{H}_2\text{RN}\cdot\text{BH}_3$ mit $1^{\text{Cl}}\cdot\text{Do}_{(2)}$ ($\text{R} = n\text{Bu}$ und $\text{Ph}(\text{CH}_2)_4$, $\text{Do} = \text{HTMP}$, 2-NMe₂-py, 6-Br-2-NMe₂-py und (Sulfolan)₂).

Weder die Variation der Reaktionsbedingungen in Temperatur (20 – 130 °C), Katalysatorbeladung (2 – 10 Mol-%) und Lösungsmittel (DCM, Benzol, *o*-DFB, *o*-DCB sowie Gemische dieser), noch der Zusatz verschiedener Lewis-Basen (PAD $_2^t$ Bu, P(*o*-Tol) $_3$, P(*p*-MeO-OPh) $_3$, THF, Collidin oder 2-NMe $_2$ -py) führten zu einer zügigeren Dehydrokupplung, sodass die Bildung des thermodynamisch favorisierten [MeNBH] $_3$ anstelle des Polymers [HMeNBH $_2$] $_n$ nicht unterbunden werden konnte.

Um die aufgetretenen Probleme in der Reaktionsführung zu umgehen und möglicherweise länger-kettige Polymere zu erhalten, wurden im Anschluss die Alkylaminoborane H $_2$ RN·BH $_3$ mit längeren Resten (R = t Bu und Ph(CH $_2$) $_4$) synthetisiert.^[198c, 200] Dadurch sollte deren Löslichkeit im verwendeten Lösungsmittelgemisch *o*-DCB:Tol-*d* $_8$ (4:1) verbessert und somit die kinetische Kontrolle der Reaktion ermöglicht werden. MANNERS *et al.* konnten in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen für beide Verbindungen hochmolekulare Polymere erhalten (M_w ([H t BuNBH $_2$] $_n$) = 405000 Da, M_n ([H(Ph(CH $_2$) $_4$)NBH $_2$] $_n$) = 158800 Da).^[198c, 200] Für die Dehydrokupplungsreaktionen von H $_2$ RN·BH $_3$ wurde 1^{Cl} (HTMP) in katalytischen Mengen eingesetzt. Die Lewis-Säure allein (in Form ihres Sulfolan-Bis-Addukts) sowie in Verbindung mit anderen Lewis-Basen (2-NMe $_2$ -py, 6-Br-2-NMe $_2$ -py) dehydrogenierten die Alkylaminoborane ebenfalls, jedoch wurden mit 1^{Cl} (HTMP) die höchsten Molekulargewichte erhalten. Mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie und GPC-Analyse wurden im Verlauf der Reaktion jeweils drei verschiedene Produkte identifiziert: das zyklische Trimer [RNBH] $_3$ ($\delta(^{11}\text{B})$ = 33.2 für R = t Bu bzw. 33.7 ppm für R = Ph(CH $_2$) $_4$), poly- bzw. oligomere Spezies [HRNBH $_2$] $_n$ ($\delta(^{11}\text{B})$ = 1.9 bis -12.9 bzw. 1.8 bis -12.4 ppm) und (in geringen Mengen) das zyklische H $_2$ B(μ -H)(μ -NRH)BH $_2$ ($\delta(^{11}\text{B})$ = -23.0 bzw. -21.6 ppm, vgl. Schema 2.24). Für beide Derivate wurden allerdings Molekulargewichte von maximal M_n = 9670 Da (für R = t Bu) und 11600 Da (für R = Ph(CH $_2$) $_4$) erhalten, zudem zeigte die Auswertung mittels GPC meist multimodale Verteilungen. Folglich eignet sich Verbindung 1^{Cl} zwar nicht als Katalysator für die Herstellung hochmolekularer Alkylaminoboran-Polymere, ist jedoch durchaus in der Lage, N–B-Bindungen effizient zu dehydrokuppeln und kurz-kettige [MeHNBH $_2$] $_n$ -Oligomere sowie [RHNBH $_2$] $_n$ -Polymere (R = t Bu, Ph(CH $_2$) $_4$) mit moderaten Molekulargewichten zu generieren. Bemerkenswerterweise stellt Verbindung 1^{Cl} somit den ersten Übergangsmetallfreien Katalysator für die Herstellung polymerer Alkylaminoborane dar. Mit den bisher bekannten Systemen wurden lediglich die zyklischen Produkte 1,3,5-Trimethylborazin und -Borazan sowie Oligomere bis zu einer Länge von n = 17 gefunden,^[195b] wohingegen die Dehydrokupplung der länger-kettigen Alkylaminoborane nicht untersucht wurde.

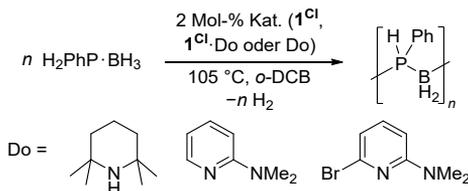
2.3.5.2 Polymerisation von Phenylphosphinoboran $\text{H}_2\text{PhP}\cdot\text{BH}_3$

Im Anschluss wurde die katalytische Polymerisation von Phenylphosphinoboran $\text{H}_2\text{PhP}\cdot\text{BH}_3$ untersucht. Durch *in situ* ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie sowie GPC-Analyse der isolierten Feststoffe konnte gezeigt werden, dass durch den Einsatz katalytischer Mengen $1^{\text{Cl}}(-\text{Do})$ (Do = HTMP, 2-NMe₂-py und 6-Br-2-NMe₂-py) hochmolekulare Polyphosphinoborane erhalten werden konnten (Tabelle 2.23 und Schema 2.26). Insbesondere in Kombination mit sterisch anspruchsvollen Lewis-Basen (bezeichnet als Donoren „Do“) konnten nach Optimierung der Reaktionsbedingungen (1 M Lösungen des Monomers in *o*-DCB: Tol-d₈ (4:1), 2 Mol-% Katalysator, 24 h, 105 °C) Polymere mit hohen Molekulargewichten erhalten werden (M_n bis zu 55000 Da). Bemerkenswerterweise wurden in Reaktionen, in denen ausschließlich katalytische Mengen der entsprechenden Base eingesetzt wurden, ähnlich hohe Molekulargewichte erzielt (siehe dazu Abbildung 2.55, es sind exemplarisch die Ergebnisse der Polymerisation mit je 2 Mol-% 1^{Cl} , $1^{\text{Cl}}(2\text{-NMe}_2\text{-py})$ oder 2-NMe₂-py als Katalysator gezeigt). Dies wurde bisher noch nie beobachtet und stellt eine sehr interessante Möglichkeit dar, Polyphosphinoborane mittels organischer Katalyse zu synthetisieren. Da dies jedoch den Rahmen dieser Dissertation übersteigen würde, wurden die Studien an dieser Stelle nicht weiter fortgeführt.

Tabelle 2.23: Ergebnisse der katalytischen Dehydrokupplung von $\text{H}_2\text{PhP}\cdot\text{BH}_3$ (1M in *o*-DCB, 105 °C, 24 h).

#	Katalysator (2 Mol-%)	Umsatz nach 24 h	GPC ^[a]	$M_{n,\text{max}}$ [Da]
1	1^{Cl}	unvollständig ^[b]	sehr breit, oligomer	9030
2	$1^{\text{Cl}}(\text{HTMP})$	vollständig	bimodal	30810
3	$1^{\text{Cl}}(2\text{-NMe}_2\text{-pyNMe}_2)$	vollständig	trimodal	54960
4	$1^{\text{Cl}}(6\text{-Br-}2\text{-NMe}_2\text{-pyNMe}_2)$	vollständig	trimodal	48220
5	2-NMe ₂ -pyNMe ₂	vollständig	bimodal	40830
6	6-Br-2-NMe ₂ -pyNMe ₂	vollständig	bimodal	69980

^[a]bimodal: zwei lokale Maxima; trimodal: drei lokale Maxima; ^[b]92 % Reaktionsumsatz (ermittelt durch Integration des ^{11}B -NMR) zu hauptsächlich oligomeren Spezies.



Schema 2.26: Katalytische Dehydrokupplung von $\text{H}_2\text{PhP}\cdot\text{BH}_3$ bei 105 °C in *o*-DCB und mit jeweils 2 Mol-% 1^{Cl} , $1^{\text{Cl}}\cdot\text{Do}$ oder Do (Do = HTMP, 2-NMe₂-py und 6-Br-2-NMe₂-py).

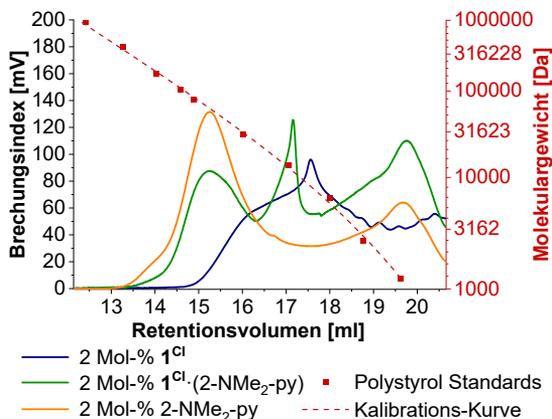


Abbildung 2.55: GPC-Spektren der gefällten Produkte nach 24 h, 100 °C, *o*-DCB mit verschiedenen Katalysatoren (1 mg ml⁻¹ in THF mit 0.1 Gew.-% ⁿBu₄Br im Eluent). Molekulargewichte siehe Tabelle 2.23 Einträge 1, 3 und 5.

2.3.5.3 Dehydrokupplung von Silanen und Aminen

Neben der Dehydrokupplung von Amino- und Phosphinoboranen kann **1Cl** auch als Katalysator in der Heterodehydrokupplung von Silanen und Aminen verwendet werden. Dabei stellt **1Cl** den ersten nicht-Metall Katalysator dar, der in der Lage dazu ist, sekundäre Amine mit geringem sterischem Anspruch zu kuppeln.^[201] Unter Verwendung von 5 Mol-% **1Cl** konnten Diethylamin, Pyrrolidin und Piperidin mit Phenylsilan innerhalb von 24 Stunden vollständig zu den entsprechenden Aminosilanen gekuppelt werden (100 °C, *o*-DCB).

Zunächst wurden unter Verwendung der Modellsubstrate Diethylamin und Phenylsilan verschiedene nicht-koordinierende Lösungsmittel(gemische) untersucht. Als Maß für den Reaktionsumsatz wurden für alle Screenings jeweils die Integrale der ¹H-NMR-Signale von Edukt und Produkt verglichen. Es zeigte sich, dass die Reaktion in polaren Lösungsmitteln, wie beispielsweise *o*-DCB, deutlich schneller abläuft als in unpolaren. Im Vergleich zur Reaktion in reinem C₆D₆ wurde die Zeit bis zum vollständigen Umsatz in einem 4:1-Gemisch aus *o*-DCB:C₆D₆ deutlich verkürzt (von 19 auf 5 Stunden bei 100 °C, 10 Mol-% **1Cl**, siehe Tabelle 2.24, Einträge 1 und 2). Anschließend wurden in diesem Lösungsmittelgemisch verschiedene Katalysatorsysteme untersucht (Einträge 3 – 10). Es zeigte sich, dass **1Cl** in Verbindung mit sterisch anspruchsvollen Lewis-Basen (P(*o*-Tol)₃, P(^tBu)₃, HTMP, 2-NMe₂-py, 6-Br-2-NMe₂-py sowie Collidin) nicht effizienter ist als ohne zusätzliche Base,

daher wurde für die anschließenden Screenings die Lewis-Supersäure allein als Katalysator verwendet. Eine Reduktion der Katalysatorbeladung auf 5 Mol-% verlängerte die Dauer bis zur vollständigen Reaktion von 4 auf 18 Stunden, wohingegen bei einer Katalysatorbeladung von 2 Mol-% eine deutlich längere Reaktionszeit von 30 Stunden benötigt wurde (Einträge 11 und 12). Das anschließende Substrat-Screening wurde daher mit einer Katalysatorbeladung von 5 Mol-% durchgeführt.

Tabelle 2.24: Ergebnisse des Lösungsmittel- und Substrat-Screenings der Dehydrokupplung von Diethylamin und Phenylsilan; Zeit bis zum vollständigen Reaktionsumsatz, bestimmt mittels *in situ* ¹H-NMR-Spektroskopie.

$\text{HNEt}_2 + \text{H}_3\text{SiPh} \xrightarrow[100\text{ }^\circ\text{C, LM, Zeit}]{\text{X Mol-\% } \mathbf{1}^{\text{Cl}}\text{-Do}} \text{PhH}_2\text{Si-NEt}_2 + \text{H}_2$			
Eintrag	Katalysator ^[a]	Lösungsmittel ^[b]	Zeit [h]
1	$\mathbf{1}^{\text{Cl}}$	C ₆ D ₆	19
2	$\mathbf{1}^{\text{Cl}}$	<i>o</i> -DCB:C ₆ D ₆ (4:1)	4
3	$\mathbf{1}^{\text{Cl}}$ -HTMP	<i>o</i> -DCB:C ₆ D ₆ (4:1)	9
4	$\mathbf{1}^{\text{Cl}}$ ·(HTMP) ₂	<i>o</i> -DCB:C ₆ D ₆ (4:1)	6
5	$\mathbf{1}^{\text{Cl}}$ ·(2-NMe ₂ -py)	<i>o</i> -DCB:C ₆ D ₆ (4:1)	6
6	$\mathbf{1}^{\text{Cl}}$ ·(6-Br-2-NMe ₂ -py)	<i>o</i> -DCB:C ₆ D ₆ (4:1)	6
7	$\mathbf{1}^{\text{Cl}}$ ·collidine	<i>o</i> -DCB:C ₆ D ₆ (4:1)	6
8	$\mathbf{1}^{\text{Cl}}$ ·P(<i>o</i> -Tol) ₃	<i>o</i> -DCB:C ₆ D ₆ (4:1)	6
9	$\mathbf{1}^{\text{Cl}}$ ·P ^t Bu ₃	<i>o</i> -DCB:C ₆ D ₆ (4:1)	6
10	HTMP	<i>o</i> -DCB:C ₆ D ₆ (4:1)	-
11	5 Mol-% $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$	<i>o</i> -DCB:C ₆ D ₆ (4:1)	18
12	2 Mol-% $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$	<i>o</i> -DCB:C ₆ D ₆ (4:1)	30

^[a]10 Mol-% Katalysator, wenn nicht anders angegeben.

Es zeigte sich, dass die Dehydrokupplung von Diethylamin mit Diphenylsilan ebenfalls möglich ist, wenngleich deutlich langsamer als mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Phenylsilan (Tabelle 2.25, Eintrag 2). Hingegen wurde für die Substrate Diethylamin und 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan (TMDS) – auch nach längerem Erhitzen – keine Reaktion beobachtet (Eintrag 3). Anschließend wurde Phenylsilan mit verschiedenen Aminen umgesetzt (Einträge 4 – 13). Dabei trat für HNⁱPr₂ und die primären Amine H₂NⁱPr, Benzylamin (H₂NBn) und Pyrrol – auch nach Erhitzen oder Zugabe eines bis zu fünffachen Überschusses an Amin – keine Reaktion ein. Für H₂NⁱBu, H₂N^oBu, H₂NPh und H₂NDipp (Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl) konnte lediglich ein sehr geringer Reaktionsumsatz zu nicht näher

identifizierten Reaktionsprodukten festgestellt werden, was auf eine stöchiometrische Reaktion mit dem Katalysator hinweist. Jedoch konnten die sekundären Amine Pyrrolidin ($\text{HN}(\text{CH}_2)_4$) und Piperidin ($\text{HN}(\text{CH}_2)_5$) mit je einem Äquivalent Phenylsilan zu den entsprechenden Aminosilanen umgesetzt werden. Durch Einsatz eines Überschusses an Amin (jeweils fünf Äquivalente) konnte unter den gewählten Bedingungen innerhalb von fünf Stunden ein vollständiger Reaktionsumsatz erzielt werden. Dagegen zeigte sich erneut, dass die Substrate nur sehr langsam mit dem Diphenylsilan und gar nicht mit TMDS gekuppelt werden konnten (Einträge 14 – 17).

Tabelle 2.25: Ergebnisse des Substrat-Screenings verschiedener Amine und Silane mit 5 Mol-% **1Cl** bei 100 °C in *o*-DCB: C_6D_6 (4:1).

Amin	+	Silan	$\xrightarrow[100\text{ °C, 24 h, } o\text{-DCB:C}_6\text{D}_6]{5\text{ Mol-\% } \mathbf{1Cl}}$	Aminosilan	+	H_2
Eintrag	Amin	Silan		Reaktion		
1	HNEt ₂	H ₃ SiPh		✓		
2	HNEt ₂	H ₂ SiPh ₂		✓		
3	HNEt ₂	TMDS		–		
4	HN ⁱ Pr ₂	H ₃ SiPh		–		
5	H ₂ N ⁱ Pr	H ₃ SiPh		–		
6	H ₂ NBn	H ₃ SiPh		–		
7	Pyrrol	H ₃ SiPh		–		
8	H ₂ N ⁱ Bu	H ₃ SiPh		(–)		
9	H ₂ N ^o Bu	H ₃ SiPh		(–)		
10	H ₂ NPh	H ₃ SiPh		(–)		
11	H ₂ NDipp	H ₃ SiPh		(–)		
12	HN(CH ₂) ₄	H ₃ SiPh		✓		
13	HN(CH ₂) ₅	H ₃ SiPh		✓		
14	HN(CH ₂) ₄	H ₂ SiPh ₂		(✓)		
15	HN(CH ₂) ₅	H ₂ SiPh ₂		(✓)		
16	HN(CH ₂) ₄	TMDS		–		
17	HN(CH ₂) ₅	TMDS		–		

✓ vollständige Reaktion innerhalb von 24 h oder weniger, (✓) unvollständige Reaktion (ca. 30 % nach 48 h), (–) sehr geringer Umsatz nach 7 Tagen (ca. 5 %), – keine Reaktion.

3

ZUSAMMENFASSUNG

Ziel dieser Arbeit war es, durch die Kombination aus Strukturaufklärung, Untersuchung der Lewis-Azidität sowie der Reaktivität von Bis(catecholato)silanen ein umfassendes Bild über diese Klasse der neutralen Silizium Lewis-Säuren zu erhalten (Abbildung 3.1).

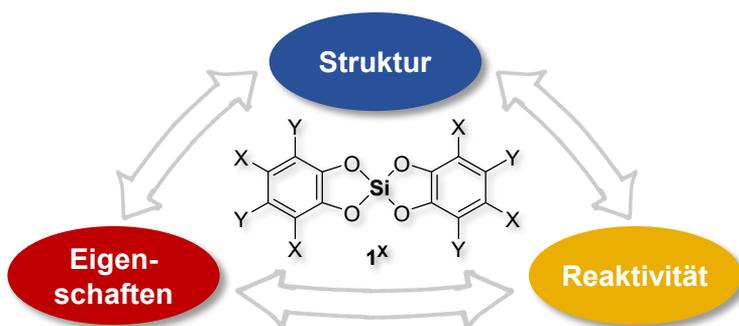


Abbildung 3.1: Überblick über die Themenblöcke dieser Dissertation.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde die Struktur der Bis(catecholato)silane beleuchtet. Durch die Kombination aus theoretischen sowie experimentellen Analysemethoden wurde ein umfassendes Bild erhalten und die seit 1979 umstrittene Struktur der Stammverbindung Bis(catecholato)silan 1^H final bestimmt.

Durch Gasphasen-Elektronenbeugungs-Experimente konnte bestätigt werden, dass 1^H ohne stabilisierende Donoren eine tetraedrische Struktur einnimmt. In der kondensierten Phase ist Verbindung 1^H jedoch metastabil und oligomerisiert in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln wie DCM oder Benzol. Hierbei wurde eine Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Oligomer-Größenverteilung gefunden, welche sich über einen weiten Bereich (2 – 65 Monomer-Einheiten) erstreckte. Die Oligomerisierung konnte zudem quantenmechanisch rationalisiert werden. Die Klasse der Bis(catecholato)silane zeichnet sich durch eine spontane, nicht katalysierte Si-O- σ -Bindungsmetathese mit ungewöhnlich

niedrigen Barrieren aus ($\Delta G^{\ddagger}_{\text{sol}} = 55.2 - 109.7 \text{ kJ mol}^{-1}$), welche eine konstitutionelle Dynamik der Verbindungen zulassen. Im Festkörper existiert $\mathbf{1}^{\text{H}}$ ebenfalls in verschiedenen großen Oligomeren, möglicherweise sogar bis hin zu Polymeren. Durch weitere theoretische Berechnungen konnte eine Bevorzugung des Strukturmotivs \mathbf{B}' (zyklische über zwei Catechole verbrückte Oligomere) aufgezeigt werden und es gelang, das zyklische Dekamer $[\mathbf{1}^{\text{H}}]_{10}$ durch Einkristall-Strukturanalyse nachzuweisen (Abbildung 3.2).

Ergänzende Untersuchungen an Derivaten des Bis(catecholato)silans $\mathbf{1}^{\text{X}}$ zeigten ferner, dass sterisch anspruchsvollere Verbindungen wie beispielsweise $\mathbf{1}^{\text{Bu}}$ auf monomerem und dimerem Niveau vorliegen und nicht weiter oligomerisieren. Dagegen werden Lewis-supersaure Verbindungen wie $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$ durch geeignete Lewis-Basen stabilisiert. Obwohl Si–O-Bindungen im Allgemeinen thermodynamisch sehr stabil sind ($\text{BDE} = 798 \text{ kJ mol}^{-1}$),^[124] stellt die niederenergetische Barriere für die Si–O- σ -Bindungsmetathese ein allgemeines Phänomen innerhalb der Klasse der Bis(catecholato)silane dar. Verbindung $\mathbf{1}^{\text{F}}$ zeigte erstaunliche Ähnlichkeiten zur unsubstituierten Stammverbindung $\mathbf{1}^{\text{H}}$. In Lösung fand ebenfalls eine spontane Oligomerisierung bei Raumtemperatur statt, wobei in diesem Fall bevorzugt ein zyklisches Tetradekamer $[\mathbf{1}^{\text{F}}]_{14}$ ausgebildet wurde, welches den ersten neutralen perfluorierten Riesenmakrozyklus darstellt. Wie durch die Einlagerung von zwei Molekülen *o*-Carboran gezeigt werden konnte, kann dieser als potenzielle Wirtsverbindung eingesetzt werden.

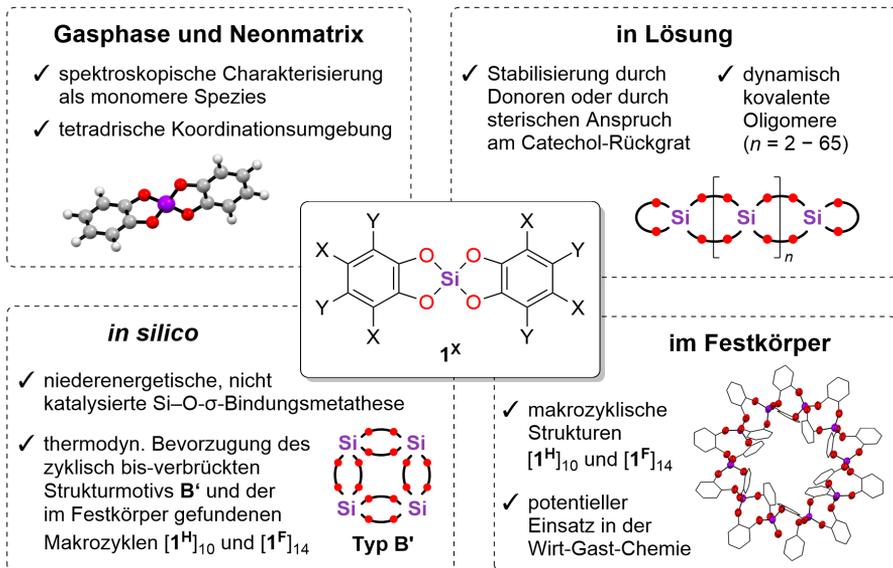


Abbildung 3.2: Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 2.1.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden verschiedene Derivate des Bis(catecholato)silans $\mathbf{1}^X \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ mit $X = \text{H}, \text{tBu}, \text{F}, \text{Cl}$ und Br vorgestellt und hinsichtlich ihrer Lewis-Azidität untersucht (Abbildung 3.3). Durch die Kombination von effektiven (Gutmann-Beckett, katalytische Effizienz) und globalen (theoretische und relative experimentelle Fluorid- und Chloridionen-Affinitäten) Skalierungsmethoden wurde ein übereinstimmender Lewis-Aziditätstrend für $\mathbf{1}^X$ von $X = \text{tBu} < \text{H} \ll \text{F} < \text{Cl} < \text{Br}$ gefunden. Dabei zeigten die perhalogenierten Lewis-Säuren $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$ und $\mathbf{1}^{\text{Br}}$ herausragend hohe Fluoridionen-Affinitäten in der Gasphase (507 und 538 kJ mol^{-1}), welche die von SbF_5 (496 kJ mol^{-1}) übersteigen, und sich somit als neue Lewis-Supersäuren qualifizieren. Die angewandten theoretischen Analysen zeigten auf, dass entgegen der allgemeinen Vorstellung einer zunehmenden Elektronegativität der Substituenten X eher ihre abnehmende Fähigkeit zur π -Rückbindung in das Catechol-Aromatensystem ($\text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$) die beobachteten Lewis-Aziditäten erklärt.

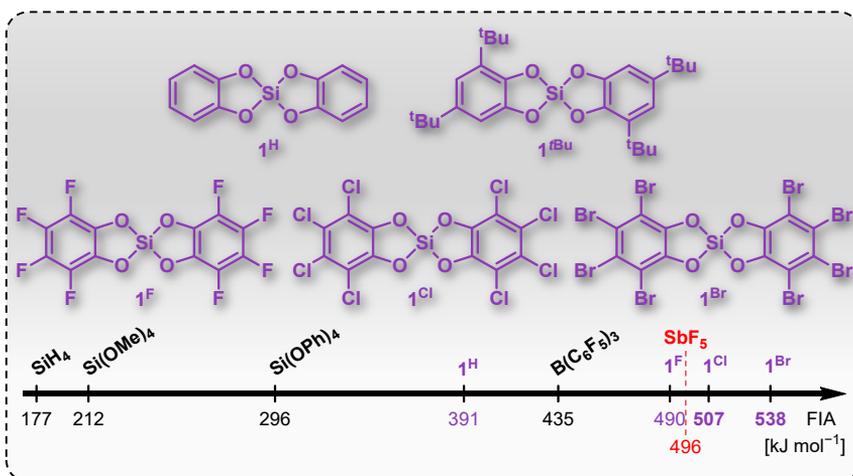
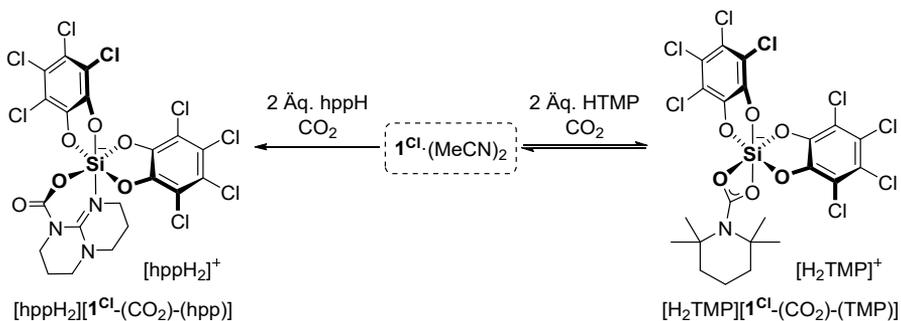


Abbildung 3.3: Übersicht über die verschiedenen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Bis(catecholato)silane $\mathbf{1}^X \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ und Vergleich ihrer (Gasphasen-)Fluoridionen-Affinitäten mit anderen Lewis-Säuren (DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVQZ).

Im dritten Teil der Arbeit wurde die Lewis-Supersäure $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$ eingehend untersucht. Zunächst wurde eine Reihe neuartiger anionischer Addukte – darunter die jeweils ersten Bromido-, Iodido-, Formiato-, Acetato-, Triflato-, Nonaflato- und Sulfato-Silikate – synthetisiert und strukturell charakterisiert. Der Vergleich ihrer NMR-spektroskopischen Daten und metrischen Parameter aus der Einkristall-Strukturanalyse mit literaturbekannten Lewis-Säure-Addukten und den freien Anionen dient als Grundlage für das Verständnis der Lewis-Basen-Katalyse und erlaubt Rückschlüsse auf den Grad der Aktivierung dieser Anionen. Im

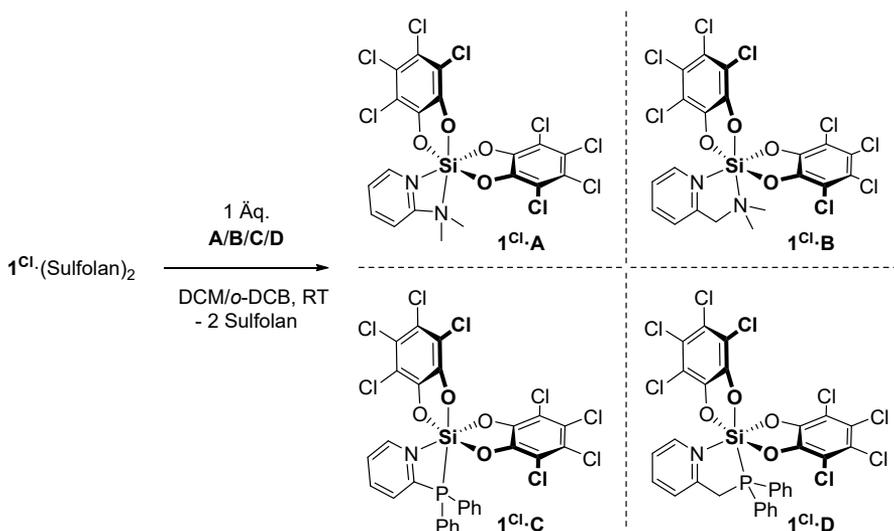
Allgemeinen polarisiert 1^{Cl} die gebundenen Anionen deutlich stärker als die Referenz-Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Somit könnte 1^{Cl} Anwendung in der Substrataktivierung, z. B. bei der Erleichterung der Reduktion von schwer reduzierbaren Substraten finden.^[176] Insbesondere das anionische Formiat-Addukt ist hierbei von Bedeutung, da es ein wichtiges Zwischenprodukt bei der CO_2 -Reduktion mit Verbindung 1^{Cl} darstellt.

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass Verbindung 1^{Cl} auch mit neutralen Donoren stabile Mono- und Bis-Addukte bildet. In Kombination mit den Stickstoff Lewis-Basen 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (HTMP) und 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-*a*]-pyrimidin (hppH) war es ferner möglich, CO_2 zu binden und die entsprechenden Carbamate $[\text{H}_2\text{TMP}][1^{\text{Cl}}\text{-(CO}_2\text{)-(TMP)}]$ und $[\text{hppH}_2][1^{\text{Cl}}\text{-(CO}_2\text{)-(hpp)}]$ zu erhalten (Schema 3.1). Für letztere wurde ein Gleichgewicht zwischen geschlossener κ^2 -gebundener Form und der ringgeöffneten, pentavalenten Spezies gefunden, allerdings konnte keine Reversibilität der Reaktion festgestellt werden. Dagegen kann die CO_2 -Fixierung in Verbindung $[\text{H}_2\text{TMP}][1^{\text{Cl}}\text{-(CO}_2\text{)-(TMP)}]$ durch Protonierung mit einer externen Säure rückgängig gemacht werden. Jedoch führte der anschließende Zerfall der Verbindung in ihre Bestandteile (1^{Cl} , CO_2 und HTMP) zu einer unkontrollierten Folgechemie, da keine stabilisierenden Donoren zugegen waren. Nichtsdestotrotz kann Verbindung $[\text{H}_2\text{TMP}][1^{\text{Cl}}\text{-(CO}_2\text{)-(TMP)}]$, welche in organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich ist, als alternative Vorläuferverbindung für Reaktionen der Lewis-Supersäure 1^{Cl} eingesetzt werden, um die Schwerlöslichkeit der Ausgangsverbindung $1^{\text{Cl}}(\text{Do})_2$ (Do: CH_3CN oder Sulfolan) zu umgehen.



Schema 3.1: CO_2 -Fixierung mittels Verbindung 1^{Cl} und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (H_2TMP) oder 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-*a*]pyrimidin (hppH).

Des Weiteren bildet die Lewis-Supersäure 1^{Cl} auch mit bidentaten, heteroleptischen Donoren stabile Addukte. Die Donoren **A** – **D** (siehe Schema 3.2) wurden ausgewählt, da sie Bindungsstellen mit unterschiedlichem elektronischem Charakter (N in **A/B** vs. P in **C/D**) und verschiedene N–Si–E-Bisswinkel (kleine Winkel mit **A/C** vs. größere mit **B/D**) aufweisen. Durch diese Kombination wird eine Reaktivität erzeugt, welche auf der Hemilabilität der bidentaten Donoren sowie der Ringspannungs-induzierten Frustration der Lewis-Paare beruht. Die Addukte 1^{Cl} ·**A**, 1^{Cl} ·**C** und 1^{Cl} ·**D**, reagierten bereitwillig mit Carbonylverbindungen wie Paraformaldehyd und verschiedenen Benzaldehyden, wobei die C=O-Einheit in die Si–E-Bindung insertierte. Die Reaktivität gegenüber Carbonylverbindungen zeigte, dass die angestrebte Differenzierung der Lewis-Paare durch die Natur des verwendeten Bidonors erfolgreich war und sich die Reaktivität von Lewis-Paaren mit 1^{Cl} durch die Wahl des Bidonors steuern lässt. Insgesamt ist die durch die Ringspannung induzierte Frustration bei den von Phosphanen abgeleiteten Addukten aufgrund der inhärent schwächeren Si–P-Bindung jedoch weniger ausgeprägt. Die experimentellen Befunde wurden ebenfalls durch umfassende DFT-Rechnungen zu den Mechanismen der Formaldehyd-Aktivierung untermauert. Diese Erkenntnisse zeigen neue Wege für die Gestaltung von frustrierter Lewis-Paare auf, die die Vorteile bimolekularer und intramolekularer Systeme vereinen könnten.



Schema 3.2: Synthese der Addukte 1^{Cl} ·**A**, 1^{Cl} ·**B**, 1^{Cl} ·**C** und 1^{Cl} ·**D**.

Abschließend wurde die Eignung von Verbindung **1^{Cl}** als Katalysator in verschiedenen Heterodehydrokupplungsreaktionen untersucht. Neben der Dehydrokupplung von Amino- und Phosphinoboranen kann **1^{Cl}** auch als Katalysator in der Heterodehydrokupplung von Silanen und Aminen verwendet werden. Dabei stellt **1^{Cl}** den ersten nicht-Metall Katalysator dar, der in der Lage dazu ist, sekundäre Amine mit geringem sterischem Anspruch zu kuppeln.

Zusammenfassend thematisierte das letzte Kapitel dieser Arbeit verschiedene Charakteristika der ersten, neutralen Silizium Lewis-Supersäure Bis(perchlorocatecholato)silan. Die Addukt-Bildung und die Reaktivität von Verbindung **1^{Cl}** wurden eingehend untersucht und verschiedene Einsatzmöglichkeiten in der Katalyse konnten aufgezeigt werden.

4

EXPERIMENTAL SECTION

4.1 General Considerations

Unless stated otherwise, all manipulations were carried out under a dry argon atmosphere by using standard Schlenk techniques to prevent oxidation and hydrolysis of the sensitive compounds. Solvents were taken from a solvent purification system (MB-SPS-800, MBraun) or purchased already dry from the manufacturer and stored over molecular sieves. Deuterated solvents were purchased from Eurisotop or Deutero GmbH. Prior to use, all solvents were degassed by three freeze-pump-thaw cycles or, in the case of acetonitrile, by saturation with argon and stored over activated molecular sieves (3 or 4 Å respectively) in J. Young or Normag ampoules under a dry argon atmosphere. All glassware, syringes, magnetic stirring bars and needles were thoroughly dried. The commercially available chemicals were used as received (from companies: abcr GmbH, Acros Organics, Alfa Aesar, Fluorochem, Sigma-Aldrich, Strem Chemicals Inc. or TCI Deutschland GmbH). ${}^t\text{Bu}_a\text{p}^{\text{CF}_3}$,^[202] 2,2'-silaspirobiindane,^[106a] $\text{cat}^{\text{F}}\text{H}_2$,^[203] $\text{cat}^{\text{Cl}}\text{H}_2$,^[38a] $\mathbf{I}^{\text{Cl}}\cdot(\text{sulfolane})_2$,^[38c] $\text{H}_2\text{Si}(\text{ONf})_2$,^[179] $\text{H}_2\text{NPh}_2\text{BF}_4$,^[183a] 2-((dimethylamino)methyl)pyridine,^[204] $\text{H}_2\text{PhP}\cdot\text{BH}_3$,^[205] $\text{H}_2{}^n\text{BuN}\cdot\text{BH}_3$,^[198c] and $\text{H}_2(\text{Ph}(\text{CH}_2)_4\text{N})\cdot\text{BH}_3$ ^[200] were prepared according to literature known procedures. All air sensitive compounds were stored in a glove box (Sylatech Y-05-G-7986 or MBraun LABmaster dp, MB-20-G) under N_2 atmosphere. Purity and identity of the compounds were confirmed by high resolution multinuclear NMR spectroscopy (including MAS and DOSY), elemental analysis, IR spectroscopy, mass spectrometry, gas-phase electron diffraction and or single crystal X-Ray diffraction.

4.1.1 Analytical Methods

Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

^1H -, ^7Li -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^{19}F -, ^{29}Si - and ^{31}P -NMR spectra were collected with various Bruker NMR spectrometers (*Heidelberg*: Avance DPX 200 MHz, Avance II 400 MHz or Avance III 600 MHz; *Victoria*: Avance NEO 500 MHz, AV II 360 MHz, or AV III 300 MHz) and referenced to the solvent in use. Measurements were carried out by the mass spectrometry facility of the Institute of Inorganic and Organic Chemistry of Heidelberg University or by myself. Measurements were performed at room temperature (295 K), unless stated otherwise. Chemical shifts δ are given in parts per million (ppm). Chemical shifts of ^1H and ^{13}C nuclei are given relative to the tetramethylsilane (TMS) resonance and are referenced to the residual proton signal of the deuterated solvent in use. Chemical shifts of heteronuclei are given relative to the resonances of the following substances: $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (^{11}B), CFCl_3 (^{19}F), TMS (^{29}Si) and H_3PO_4 (^{31}P). All ^{13}C -NMR spectra were recorded broadband decoupled. For signal assignment, 2D correlation experiments (^1H - ^1H -COSY, ^1H - ^{13}C -HMBC, ^1H - ^{13}C -HSQ) and DEPT-135 NMR spectra were conducted when necessary. NMR data is reported as follows: chemical shift δ [ppm], multiplicity (s = singlet, bs = broad singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, qt = quintet, sext = sextet, m = multiplet and combinations), scalar spin-spin coupling constant [Hz] as $^X J_{\text{AB}}$ (X = number of chemical bonds between coupled nuclei A and B), integration value, assignment (if possible).

Magic Angle Spinning (MAS) NMR

^{13}C - and ^{29}Si -MAS NMR experiments were conducted on a Bruker Avance III 500 MHz NMR spectrometer equipped with a standard bore (54 mm room temperature bore) 11.7 T magnet. A double resonance magic angle sample spinning (MAS) probe was used for 4.0 mm spinners. The probe is doubly tuned to the frequency of the observe nucleus – ^{13}C at 125.8 MHz and ^{29}Si at 99.4 MHz – and to the frequency of ^1H at 500.22 MHz. Chemical shift referencing was done by the substitution method following the IUPAC recommendations: ^{13}C chemical shifts were calibrated setting the CH_2 -signal position in adamantane to 38.47 ppm and calculating the ^{29}Si reference frequency using the tabulated values (19.867187 for ^{29}Si and 25.145020 for ^{13}C). Following this procedure ^{29}Si chemical shifts refer to the IUPAC recommended standard Me_4Si (CDCl_3 , $\phi = 1\%$). During the NMR measurements the rotor was spun at the magic angle (54.7°) at a rotation frequency of 10 kHz. The sample temperature was not regulated. NMR spectra were processed and plotted with TopSpin 4.0.8.^[206]

Diffusion Ordered Spectroscopy (DOSY)

Diffusion-NMR experiments were performed on a BRUKER *Avance NEO 600* FT NMR spectrometer, operating at ^1H resonance frequency of 600 MHz. The instrument was equipped with a 5 mm BBO cryoprobe (Prodigy) exhibiting a z-gradient coil delivering a maximum gradient strength of 6.57 G mm^{-1} at 10 A. ^1H -NMR spectra were referenced to the residual protons of the deuterated solvents. The temperature unit of the instrument was calibrated according to the manual of the manufacturer of the instrument using the temperature dependence of the proton chemical shift difference of methanol. Diffusion coefficients have been corrected according to the diffusion coefficient of H_2O ($2.299 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at 298 K) reported in the literature.^[207] The corresponding proportional factor $D_{\text{H}_2\text{O, lit.}}/D_{\text{H}_2\text{O, est.}}$ was determined on a sample of acetone- d_6 equipped with a capillary containing H_2O . Prior to data collection, the sample was kept within the magnet for three hours at the respective temperature to obtain stable temperature conditions.

Diffusion-NMR experiments have been performed using the *dstebpgp3s* pulse sequence delivered by the manufacturer. Proton diffusion data have been collected with 16k data points and a spectral width of 7150 Hz. The relaxation delay was set to 10 s. The diffusion delay time (big Delta, Δ) was set to 80 ms. The gradient duration time (little delta, $\delta/2$) has been adjusted to values between 700 and 1700 μs . The gradient strength within the diffusion experiments was incremented linearly using 16 steps. The diffusion data have been analysed with the *T1/T2* and the DOSY module of the BRUKER TopSpin[®] software package.

The error in determining the diffusion constant was estimated to be $\leq \pm 5\%$. The error in the calculation of the hydrodynamic radius r_{H} using eq. 1 is estimated to be within the same range. Note, that the error in the corresponding volumes V_{H} , calculated according to eq. 2, increases to be $\leq \pm 17\%$. It is also worth to note, that in cases of small molecules exhibiting radii which are in the range of that of the solvent and a non-spherical shape of the solute molecule as well can cause further major discrepancies in the calculation of r_{H} .

The hydrodynamic radii have been calculated by the Stokes-Einstein equation:

$$D = \frac{k_{\text{B}} \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_{\text{H}}} \quad (\text{eq. 1})$$

D = diffusion constant

k_{B} = Boltzmann constant

r_{H} = hydrodynamic radius

T = temperature

η = viscosity of the solvent

Volume of a sphere is given by:
$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (\text{eq. 2})$$

Table 4.1: Dynamic viscosities of DCM,^[a] benzene^[208] und THF.^[209]

T [K]	η (DCM) [Pa s]	η (benzene) [Pa s]	η (THF) [Pa s]
293	0.00043	0.0006537	0.00048
313	–	0.0004910	–
343	–	0.0003540	–

^[a]calculated value by eq. 3, received by fitting the $\eta(T)$ values for DCM from ref.^[210] () using Microsoft Excel.

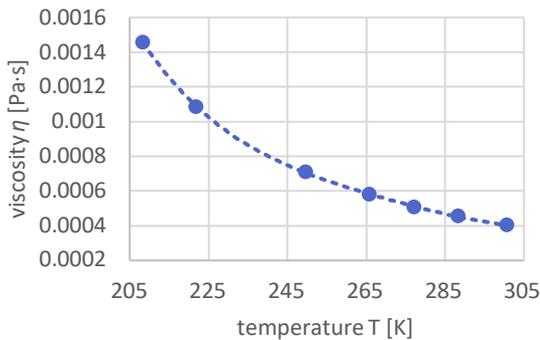


Table 4.2: Experimental $\eta(T)$ values for DCM.^[210]

T [K]	η [Pa·s]
208.38	0.001457
221.89	0.0010867
249.64	0.000709
265.81	0.0005793
277.26	0.0005093
288.45	0.0004548
300.76	0.0004043

Fitting function (dashed line):

$$\eta(T) = 2.18842 \cdot 10^{-11} T^4 - 2.38935 \cdot 10^{-8} T^3 + 9.81674 \cdot 10^{-6} T^2 - 1.80488 \cdot 10^{-3} T + 1.26226 \cdot 10^{-1} \quad (\text{eq. 3})$$

Deviation of calculated viscosities from literature data is less than 1 %.

Elemental Analysis

Elemental analyses for the determination of C, H and N content were performed by the staff of the microanalytical laboratory of the Chemical Institutes of Heidelberg University on an elemental analyzer (vario EL or vario MICRO cube, Elementar Analysensysteme GmbH).

Infrared (IR) Spectroscopy

IR spectra were collected either on an FT-IR spectrometer (Merlin Excalibur FT 3000, BioRad) as KBr pellet or as solids deposited on an ATR crystal and recorded on an Agilent Cary 630 FTIR spectrometer in a glovebox with N₂ atmosphere. The wavenumber $\tilde{\nu}$ is given in cm⁻¹ and IR data is reported as followed: w = weak, m = medium, s = strong, v = very, br = broad. ATR-IR spectra were processed with MicroLab PC and the program Spectragryph v1.2.14 was used for graphical representation.^[211]

Mass Spectrometry

High resolution mass spectrometry (HR-MS) was done with a Bruker ApexQe FT-ICR instrument coupled to an electrospray ionization (ESI) source operating in negative ion mode or a JEOL AccuTOF GCx instrument which is equipped with an electron ionization (EI) source operating in positive ion mode. Measurements were carried out by the mass spectrometry facility of the Institute of Organic Chemistry of Heidelberg University. Samples were prepared with dichloromethane as solvent under inert conditions with an approximate analyte concentration of $c = 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. They were immediately analyzed after being brought in contact with air.

Gas Electron Diffraction (GED)

Electron diffraction patterns for compounds **1^H** and **1^{Bu}** were recorded on the heavily improved Balzers Eldigraph KD-G2 gas-phase electron diffractometer at Bielefeld University. Experimental details are listed in Table 4.3; instrumental details are reported elsewhere.^[108a, 108b] The electron diffraction patterns, three for each, long and short, nozzle-to-plate distances, were measured on Fuji BAS-IP MP 2025 imaging plates, which were scanned by using a calibrated Fuji BAS 1800II scanner. For intensity curves, and data tables see external document.^[212] They were obtained by applying the method described earlier.^[213] Electron wavelengths were refined using carbon tetrachloride diffraction patterns, recorded in the same series of experiments as the substances under investigation.^[214] Analysis of the measured electron diffraction intensities has been done using least-squares method implemented in the UNEX program.^[215] Geometrical models of the molecules have been defined in form of a Z-matrix. Initial values of parameters and fixed differences between values of parameters in each group were taken from TPSSh/def2TZVPP calculations. Amplitudes of interatomic vibrations and vibrational corrections have been calculated for both molecules with the VibModule program based on harmonic and cubic force fields from TPSSh/def2TZVPP computations.^[216]

Table 4.3: Details of the gas-phase electron diffraction experiments of compounds **1^H** and **1^{tBu}**.

parameters	Si(cat ^H) ₂ (1^H)		Si(cat ^{tBu}) ₂ (1^{tBu})	
	Short detector distance	Long detector distance	Short detector distance	Long detector distance
nozzle-to-plate distance [mm]	250.0	500.0	250.0	500.0
accelerating voltage [kV]	60	60	60	60
fast electron current [μ A]	1.50	1.50	1.50	1.50
electron wavelength ^[a] [\AA]	0.04881910	0.04862178	0.04875450	0.04869110
nozzle temperature [K]	290	288	295	287
Sample pressure ^[b] [mbar]	$2.1 \cdot 10^{-7}$	$2.2 \cdot 10^{-7}$	$1.6 \cdot 10^{-7}$	$1.7 \cdot 10^{-7}$
Residual gas pressure ^[c] [mbar]	$8.2 \cdot 10^{-8}$	$7.0 \cdot 10^{-8}$	$1.2 \cdot 10^{-7}$	$9.5 \cdot 10^{-8}$
exposure time, s	20	20	20	20
used s range, \AA^{-1}	4.8 to 31.2	2.4 to 15.4	4.8 to 29.8	2.1 to 15.0
number of inflection points ^[d]	4	5	5	5
R_f factor	5.312	3.534	6.025	4.789

^[a]Determined from CCL₄ diffraction patterns measured in the same experiment. ^[b]During the measurement in the diffraction chamber. ^[c]Between measurements in the diffraction chamber. ^[d]Number of inflection points on the background lines.

Matrix Isolation

Prior to matrix isolation experiment the deposition rate has been evaluated the using a separate vacuum chamber that allows to determine the deposition rate as a function of the voltage applied to the Knudsen effusion cell. The deposition rate in the matrix isolation experiment has then been set to 0.13 Hz s^{-1} which is a sufficiently low value so that in combination with a Neon gas flow rate of 8.0 ml min^{-1} formation of aggregated species is highly unlikely. A detailed description of the experimental setup can be found elsewhere.^[217]

Gel Permeation Chromatography (GPC)

For sample **1^H**: GPC was performed with a Shimadzu Nexera recycling GPC equipped with a preparative LC-40D pump and a SIL-40C autosampler (flow rate 5 ml min⁻¹, pressure: 11 bar). Three semi-preparative PSS SDV columns (300 × 21.2 mm) with 100 Å porosity in DCM are used for separations of molecules between 100 – 10000 Da. The separation temperature is held stable between –10 °C and 100 °C by a CTO-40C column oven. The SPD-M40A photo diode array detects full UV/vis spectra in the range of 190 – 800 nm with a maximum sampling frequency of 100 Hz in-line.

For polyamino- and polyphosphinoboranes: GPC was performed on a Malvern RI max Gel Permeation Chromatograph, equipped with an automatic sampler, a pump, an injector, and inline degasser. The columns (styrene/divinyl benzene gel, 1xT5000 and 1xT3000) were maintained at 35 °C. Sample elution was detected by means of a differential refractometer. THF (VWR), containing 0.1 wt% [ⁿBu₄N]Br, was used as the eluent at a flow rate of 1.0 ml min⁻¹. Samples were dissolved in THF (1 mg ml⁻¹), filtered through a 0.2 μm PTFE syringe filter before injection (100 μl). Calibration was conducted using commercially available monodisperse polystyrene standards (Aldrich, M_P = 1.2 – 42000 kDa). Data for low molar mass components (i.e. M_n < 1200 Da) is estimated.

Single crystal X-ray diffraction

Suitable crystals for single-crystal structure determination were taken directly from the mother liquor, taken up in perfluorinated polyether oil and fixed on a cryo loop. Full shells of intensity data were collected at low temperatures with a Nonius-Kappa charge-coupled device diffractometer (graphite-monochromated Mo-K_α radiation, temperature 120 K, compounds Si(^tBu_{ap}CF₃)₂, **1^{Cl}**.(OPe_t)₂, **1^tBu.(DMF)₂, [2-NMe₂-py-H][NfO-**1^{Cl}**], **1^{Cl}**.(DMTHF)₂, **1^{Cl}**.NEt₃, **1^{Cl}**.(Diox)₂, **1^{Cl}**.DIBA, [H₂TMP][**1^{Cl}**-(CO₂)-(TMP)], [H₂TMP]₂[Si(cat^{Cl})F₄], [TMPH₂...Cl...H₂TMP][B(cat^{Cl})₂] and [H₂TMP][F-**1^{Cl}**], a Rigaku Supernova diffractometer (graphite-monochromated Mo-K_α radiation, temperature 100 K, 2,2'-silaspirobiindane (C₁₆H₁₆Si)) or a dual source Bruker D8 Venture diffractometer (Mo-K_α radiation, microfocus X-ray tube, Photon III detector, temperature 100 K, all other compounds). Data were processed with the standard standard Nonius software^[218] or Bruker (SAINT, APEX3) software package.^[219] Multiscan absorption correction was applied using the SADABS program.^[220] The structures were solved by intrinsic phasing^[221] and refined using the SHELXTL software package (Version 2014/6 and 2018/3).^[222] Graphical handling of the structural data during solution and refinement was performed with Olex2^[223] and shelXle.^[224]**

All non-hydrogen atoms were given anisotropic displacement parameters. Hydrogen atoms bound to carbon were input at calculated positions and refined with a riding model.

For data visualization, Mercury 2020.3.0 was used.^[225] The thermal displacement ellipsoids are shown at the probability level of 50%. CCDC numbers for all compounds are given in chapter 6.4 and contain the supplementary crystallographic data. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre's and FIZ Karlsruhe's joint Access Service via <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>.

Electron density attributed to solvent of crystallization which could not be modelled was removed from the structures of $[\mathbf{1}^{\text{H}}]_{10}$, $[\mathbf{1}^{\text{cum}}]_2$, $[\mathbf{1}^{\text{F}}]_{14'(\text{DCM})_x}$, $[\mathbf{1}^{\text{F}}]_{14'(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_x}$, $[\mathbf{1}^{\text{F}}]_{14'(\text{C}_6\text{H}_5\text{F})_5}$, $[\mathbf{1}^{\text{F}}]_{14'(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2)_3}$, $[\text{PPh}_4][\text{Br}-\mathbf{1}^{\text{Cl}}]$, $[\text{PPh}_4][\text{I}-\mathbf{1}^{\text{Cl}}]$, $[\text{2-NMe}_2\text{-py-H}][\text{NfO}-\mathbf{1}^{\text{Cl}}]$, $\mathbf{1}^{\text{Cl}}(\text{DIBA})$, $\mathbf{1}^{\text{Cl}}(\text{DMTHF})_2$, $[\text{hppH}_2][\mathbf{1}^{\text{Cl}}(\text{CO}_2)\text{-(hpp)}]$, $\mathbf{1}^{\text{Cl}}\text{C}$, $[\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{F}][\mathbf{1}^{\text{Cl}}\text{-O}-\mathbf{1}^{\text{Cl}}]$, $\mathbf{1}^{\text{Cl}}(\textit{p}\text{-Me-BA})\text{-C}$ and $\mathbf{1}^{\text{Cl}}(\text{BA})\text{-C}$ with the BYPASS procedure,^[224] as implemented in PLATON (squeeze/hybrid).^[225] Partial structure factors from the solvent masks were included in the refinement as separate contributions to F_{calc} .

For $[\mathbf{1}^{\text{H}}]_{10}$ 376 electrons were found in a volume of 1424 \AA^3 in two voids per unit cell. This is consistent with the presence of 4 benzene and 4 toluene molecules per unit cell (1 and 1 per formula unit) which account for 368 electrons per unit cell. The void of the benzene molecule is inside the cavity of the macrocycle while the void of the toluene molecule is at the outside of the ring. Additionally, 7 toluene molecules are located at the outside of the ring. For $[\mathbf{1}^{\text{cum}}]_2$ 33 electrons were found in a volume of 222 \AA^3 in one void per unit cell. This is consistent with the presence of 1.5 CH_3CN per unit cell which account for 33 electrons per unit cell. For $[\mathbf{1}^{\text{F}}]_{14'(\text{DCM})_x}$ 724 electrons were found in a volume of 2104 \AA^3 in one void per unit cell. This is consistent with the presence of 18 DCM per unit cell (9 per formula unit) which account for 756 electrons per unit cell. Since the detected void stretches beyond the cavity of the macrocycle, a definite number of hosted DCM molecules could not be determined, resulting the composition $[\mathbf{1}^{\text{F}}]_{14'(\text{DCM})_x}$. Additionally, 8 DCM molecules are located at the outside of the ring. For $[\mathbf{1}^{\text{F}}]_{14'(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_x}$ 2716 electrons were found in a volume of 9585 \AA^3 in one void per unit cell. This is consistent with the presence of 48 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ per unit cell (12 per formula unit) which account for 2784 electrons per unit cell. Since the detected void stretches beyond the cavity of the macrocycle, a definite number of hosted $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ molecules could not be determined, resulting the composition $[\mathbf{1}^{\text{F}}]_{14'(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_x}$. For $[\mathbf{1}^{\text{F}}]_{14'(\text{C}_6\text{H}_5\text{F})_5}$ 278 electrons were found in a volume of 948 \AA^3 in one void per unit cell. This is consistent with the presence of 6 $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ per unit cell (3 per formula unit) which account for 300 electrons per unit cell. Another

two molecules of C_6H_5F are located at the rim-positions. This results in a total of 5 C_6H_5F molecules per formula unit ($[I^F]_{14}(C_6H_5F)_5$). Additionally, 11 C_6H_5F molecules are located at the outside of the ring. For $[I^F]_{14}(C_6H_4F_2)_3$ 732 and 234 electrons were found in a volume of 2464 and 682 \AA^3 in two voids per unit cell. This is consistent with the presence of 12 and 4 $C_6H_4F_2$ per unit cell (6 and 2 per formula unit) which account for 696 and 232 electrons per unit cell. Since the second detected void is located in the cavity, and one $C_6H_4F_2$ molecule is located at the rim-position, we suggest the composition $[I^F]_{14}(C_6H_4F_2)_3$. Additionally, 7 $C_6H_4F_2$ molecules are located at the outside of the ring. For $[I^F]_{14}(o-C_2B_{10}H_{12})_2$ no masking was performed. Although the obtained data is quite weak, the position of the o-carborane was clearly assured. As the X-ray scattering factors for boron and carbon are very similar the absolute assignments should be regarded as tentative. For $[PPh_4][Br-I^{Cl}]$ 41 electrons were found in a volume of 115 \AA^3 in one void per unit cell. This is consistent with the presence of 1 DCM per unit cell which accounts for 42 electrons per unit cell. For $[PPh_4][I-I^{Cl}]$ 180 electrons were found in a volume of 399 \AA^3 in two voids per unit cell. This is consistent with the presence of 4.5 DCM per unit cell which account for 189 electrons per unit cell. For $[2-NMe_2\text{-py-H}][NfO-I^{Cl}]$ 56 electrons were found in a volume of 440 \AA^3 in one void per unit cell. This is consistent with the presence of 1.3 DCM per unit cell (0.17 per formula unit) which account for 56 electrons per unit cell. For $I^{Cl}(\text{DIBA})$ 86 electrons were found in a volume of 360 \AA^3 in one void per unit cell. This is consistent with the presence of 2 DCM per unit cell (0.5 per formula unit) which account for 84 electrons per unit cell. For $I^{Cl}(\text{DMTHF})_2$ 264 electrons were found in a volume of 894 \AA^3 in one void per unit cell. This is consistent with the presence of 6 DCM per unit cell (1.5 per formula unit) which account for 252 electrons per unit cell. For $[hppH_2][I^{Cl}(\text{CO}_2)\text{-}(hpp)]$ 42 electrons were found in a volume of 128 \AA^3 in one void per unit cell. This is consistent with the presence of 1 DCM per unit cell (0.5 per formula unit) which account for 42 electrons per unit cell. For $I^{Cl}\text{-C}$ 120 electrons were found in a volume of 374 \AA^3 in one void per unit cell. This is consistent with the presence of 3 DCM per unit cell (1.5 per formula unit) which account for 126 electrons per unit cell. For $[C_{21}H_{25}N_4F][I^{Cl}\text{-O-I}^{Cl}]$ 257 electrons were found in a volume of 691 \AA^3 in one void per unit cell. This is consistent with the presence of 6 DCM per unit cell (3 per formula unit) which account for 252 electrons per unit cell. For $I^{Cl}\text{-}(p\text{-Me-BA})\text{-C}$ 332 electrons were found in a volume of 1028 \AA^3 in one void per unit cell. This is consistent with the presence of 8 DCM per unit cell (1 per formula unit) which account for 336 electrons per unit cell. For $I^{Cl}\text{-}(BA)\text{-C}$ 88 electrons were found in a volume of 362 \AA^3 in one void per unit cell. This is consistent with the presence of 2 DCM per unit cell (0.5 per formula unit) which account for 84 electrons per unit cell.

4.1.2 Computational Methods

4.1.2.1 ^{29}Si -NMR shift calculation

^{29}Si -NMR chemical shifts of all compounds were calculated based on the PBEh-3c (compounds based on $\mathbf{1}^{\text{H}}$ and $\mathbf{1}^{\text{F}}$, $[\text{X}-\mathbf{1}^{\text{Cl}}]^-$), TPSS-D3(BJ)/def2-TZVPP (compounds $\mathbf{1}^{\text{tBu}}$ and $[\mathbf{1}^{\text{tBu}}]_2$) or PW6B95-D3(BJ)/def2-TZVPP (compounds *trans*- $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$.(CH₃CN)₂ and $[\text{Cl}-\mathbf{1}^{\text{X}}]^-$) structures using the respective modules^[226] in the ADF program package, with the PBE0 hybrid functional^[227] and a triple- ζ Slater type basis set (TZ2P)^[228], in which relativistic spin orbit contributions to the magnetic shielding constants were treated by the two-component zero order regular approximation (SO-ZORA).^[229] Solvation (DCM) was modeled with COSMO^[230] as implemented in ADF.^[231] NMR chemical shifts are given relative to TMS (0 ppm), calculated at the same level of theory. For the trimer and tetramer structures, the average value for the position equivalent nuclei are given in *Abbildung 2.5* and *Schema 2.2* of the main text.

Table 4.4: Calculated ^{29}Si -NMR shifts (using ADF, PBE0/TZ2P; DCM, COSMO-RS).

Compound		^{29}Si -NMR calc. [ppm]
$\mathbf{1}^{\text{H}}$		-37.3
$[\mathbf{1}^{\text{H}}]_2$		-67.0
$[\mathbf{1}^{\text{H}}]_3$	Si1	-69.3
	Si2	-102.1
	Si3	-69.0
$[\mathbf{1}^{\text{H}}]_4$	Si1	-68.7
	Si2	-96.4
	Si3	-96.5
	Si4	-68.1
$\mathbf{1}^{\text{tBu}}$		-38.2
$[\mathbf{1}^{\text{tBu}}]_2$	Si1	-67.0
	Si2	-67.9
<i>trans</i> - $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$.(CH ₃ CN) ₂		-146.9
<i>trans</i> - $\mathbf{1}^{\text{F}}$.(CH ₃ CN) ₂		-136.9
$\mathbf{1}^{\text{F}}$.(CH ₃ CN)		-92.6
$\mathbf{1}^{\text{F}}$		-34.7
$[\mathbf{1}^{\text{F}}]_2$		-66.0
$[\mathbf{1}^{\text{F}}]_3$	Si1	-66.2 (av)
	Si2	-114.7

Table 4.5: Calculated ^{29}Si -NMR shifts for $[\text{Cl}-\mathbf{1}^{\text{X}}]^-$ (using ADF, PBE0/TZ2P; DCM, COSMO-RS).

Compound	^{29}Si -NMR calc. [ppm]	^{29}Si -NMR exp. [ppm] ^[a]
$[\text{Cl}-\mathbf{1}^{\text{H}}]^-$	-91.8	-91.6
$[\text{Cl}-\mathbf{1}^{\text{tBu}}]^-$	-91.6	-91.8
$[\text{Cl}-\mathbf{1}^{\text{F}}]^-$	-88.7	-87.1
$[\text{Cl}-\mathbf{1}^{\text{Cl}}]^-$	-91.7	-90.4
$[\text{Cl}-\mathbf{1}^{\text{Br}}]^-$	-94.1	-92.5

^[a]in CD₂Cl₂ at rt.

4.1.2.2 Geometry Optimization, Single Point Energies and Solvation Correction for the Oligomerization Process of Compounds $\mathbf{1^H}$, $\mathbf{1^F}$ (Chapter 2.1)

Geometry optimizations and single point energy calculations have been performed with ORCA 4.2.1.^[232] Geometry optimization of compound $\mathbf{1^H}$, $\mathbf{1^F}$, their oligomers as well as for $\mathbf{1^{cum}}$ and $[\mathbf{1^{cum}}]_2$ was performed with the PBEh-3c/def2-mSVP as implemented in ORCA, using *grid5* settings.^[233] The optimization of oligomers of $\mathbf{1^{tBu}}$ with PBEh-3c were, for unknown reasons, prone to large negative frequencies. Hence, all species related with $\mathbf{1^{tBu}}$ (monomer, dimers, trimers and transition states) were optimized with the TPSS density functional,^[234] and the def2-TZVPP basis set,^[235] including Grimme's semi-empirical dispersion correction^[236] with Becke-Johnson damping function^[237] (D3(BJ)). All calculated geometries have been confirmed as energetic minima on the potential energy surface by analytical calculation of harmonic frequencies at the PBEh-3c level, or numerical calculations at the TPSS/def2-TZVPP level, revealing only positive Hessian eigenvalues, or one imaginary frequency for the transition states. Enthalpies at 298.15 K have been calculated at the same level of theory by using the rigid-rotor harmonic oscillator (RRHO) approximation,^[238] as implemented in ORCA. Final single point energies for the structures were obtained with double-hybrid DSD-BLYP,^[239] including Grimme's semi-empirical dispersion correction^[236] with Becke-Johnson damping function^[237] (D3(BJ)) and the def2-QZVPP^[235] basis set. In all DFT computations, the resolution-of-identity^[240] and "chain of spheres"^[241] approximation in the form of RIJCOSX was used in combination with matching auxiliary basis sets (def2/J).^[242] For the double-hybrid functionals, including MP2 correlation, the def2/C auxiliary basis set was applied. Solvation free energies were obtained by COSMO-RS in DCM as implemented in ADF^[243] based on BP86/TZP^[228] single point energy calculations for the electrostatic solute-solvent interaction on the PBEh-3c or TPSS-D3(BJ)/def2-TZVPP gas-phase structures.^[244]

Oligomerization of compounds $\mathbf{1^H}$, $\mathbf{1^{tBu}}$ and $\mathbf{1^{cum}}$

For compounds $\mathbf{1^H}$ and $\mathbf{1^{tBu}}$ and $\mathbf{1^F}$ stable Van der Waals precomplexes were found between two monomeric units, which remain tetrahedral at silicon. Lewis adducts with direct $O_{\text{Monomer1}} \rightarrow Si_{\text{Monomer2}}$ interaction were found as unstable towards dissociation into the monomers or dimerization. For the dimer $[\mathbf{1^{tBu}}]_2$, several diastereomers and conformers were considered (conformers $[\mathbf{1^{tBu}}]_2\text{-A}$ to $[\mathbf{1^{tBu}}]_2\text{-E}$, see Table 6.3, page VI). The most stable conformer $[\mathbf{1^{tBu}}]_2\text{-E}$ was chosen as reference for the computations of transition states. For the trimer and tetramer, only one diastereomer was considered, based on the preferred orientation adopted in $[\mathbf{1^{tBu}}]_2\text{-E}$. Likewise, for the $[\mathbf{1^{cum}}]_2$ the input structure was chosen based

on the preferred diastereomer found for $[1^{Bu}]_2$, and the converged structure was found to be consistent with the molecular structure for $[1^{cum}]_2$ obtained from SCXRD. Corresponding computed data is listed Table 6.1 – Table 6.7 (see pages IV – IX).

Intramolecular Si–O bond metathesis of dimer $[1^{Bu}]_2$

The most stable compound (conformer E) was chosen as reference for the computations of the transition state for the exchange reaction. Corresponding computed data is listed in Table 6.8 and Table 6.9 (see page X).

4.1.2.3 Geometry Optimization and Single Point Energies for FIA/CIA Computations of Compounds 1^X (Chapter 2.2)

Geometry optimizations and single point energy calculations have been performed with ORCA 4.0.1.^[232, 245] The resolution-of-identity^[240] approximation for the Coulomb integrals was used in all cases (RIJCOSX), with application of corresponding auxiliary basis sets.^[242] Previous benchmark studies on the ideal method for geometry optimization revealed the PW6B95^[246] including Grimme's semi-empirical dispersion correction^[236] with Becke-Johnson damping function^[237] (D3(BJ)) and the def2-TZVPP^[235, 247] basis set as ideal to reproduce the experimental solid-state structural parameters. All calculated geometries have been confirmed as energetic minima on the potential energy surface by analytical calculation of harmonic frequencies at the BP86-D3(BJ)/def2-SVP level, revealing only positive values. Enthalpies at 298 K have been calculated with the same level of theory by using the rigid-rotor harmonic oscillator (RRHO) approximation,^[238] as implemented in ORCA. The final single point electronic energies for the evaluation of FIA/CIA were calculated with the highly accurate and linear scaling version of domain based localized pair natural orbitals based coupled cluster theory (DLPNO-CCSD(T)), as implemented in ORCA 4.0.^[248] It has been shown that the DLPNO-CCSD(T) method reproduces experimentally obtained bond energies within an accuracy of $< 1 \text{ kcal mol}^{-1}$.^[249] Benchmark calculations with TightPNO vs NormalPNO settings revealed a change of energies by $< 1 \text{ kcal/mol}^{-1}$, thus NormalPNO settings and the default thresholds were used throughout these studies. Dunning's augmented correlation consistent aug-cc-pVQZ basis set and matching auxiliary basis sets were used for

all DLPNO-CCSD(T) single point energies. As it can be expected with this basis set size, no extrapolation techniques or BSSE corrections are required for an accurate description.^[250]

The final FIA/CIA reaction enthalpies were calculated according to the scheme proposed by Krossing,^[17, 251] using the therein given G3 anchor points and isodesmic reactions. Due to heavy linear dependencies in the FIA calculation for Si(OPh)₄ with DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVQZ, the smaller cc-pVQZ basis set (without augmented functions) had to be used exclusively in this case. Based on comparative computations of the FIA with cc-pVQZ vs. aug-cc-pVQZ (SiH₄, Si(OMe)₄, Si(cat)₂), an amount of 6 kJ mol⁻¹ was added to the cc-pVQZ value of Si(OPh)₄. Table 6.10 – Table 6.12 list all relevant data for the FIA and CIA calculation.

EDA of the fluoride adducts [F-1^X]⁻

The energy decomposition analysis (EDA) scheme (based on BP86-D3/TZ2P, ADF) arbitrarily decomposes the interaction energies (ΔE_{int}) between the *prepared* monomers into contributions of Pauli repulsion (ΔE_{Pauli}), electrostatic interaction (ΔE_{elstat}), orbital interaction (ΔE_{orb}) and dispersion (ΔE_{disp}). To obtain the final association energies (D_e) between the *relaxed* fragments, the preparation energies (ΔE_{prep}) have to be added to the interaction energies. The intuitive fragmentation into two closed shell monomeric species (fluoride + neutral Lewis acid) was chosen, and the corresponding EDA values can be found in chapter 2.2.4.

NBO analysis of fluoride adducts [F-1^X]⁻

Natural localized molecular orbitals (NLMO) and second order perturbation energies were obtained by NBO analysis with NBO 7.0,^[252] based on PBE0-D3/def2-TZVPP densities obtained from ORCA. The values can be found in chapter 2.2.4.

QTAIM analysis of the Si-F bonds in the fluoride adducts [F-1^X]⁻

The quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) analyses were performed on the PBE0-D3/def2-TZVPP electron densities, using the AIMAll software with default integration.^[253] To describe and compare the nature of chemical bonds, a variety of descriptors have been developed in the context of Bader's theory of AIM, specifically at the so-called bond critical points (BCP).^[136, 254] The components considered in the QTAIM analysis are the electron density, $\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$, and the Laplacian of the density, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ and the delocalization index (δ).

Low electron densities and positive Laplacians are an indication for closed shell (ionic) interactions whereas the opposite is found for shared (covalent) bonds. The respective values can be found in chapter 2.2.4.

4.1.2.4 Geometry Optimization, Single Point Energies and Solvation Correction and NPA for the Anionic Adducts $[X-1^{Cl}]^-$ (Chapter 2.3.1)

Structure Optimization

All computations have been performed with ORCA 4.2.1.^[255] Geometry optimizations were carried out with PBEh-3c/def2-mSVP, using *grid5* settings.^[233,256] All obtained structures have been approved to be energetic minima on the potential energy surface by analytical calculation of harmonic frequencies at the PBEh-3c level. Structures with imaginary frequencies $>10\text{ cm}^{-1}$ have been reoptimized with *grid6*, *TightOPT* and *VeryTightSCF* settings. Unscaled ZPEs and thermal corrections at 298 K from the rigid-rotor harmonic oscillator (RRHO) approximation^[238] were carried over for enthalpy calculation. As starting geometries, VSEPR structures preoptimized with UFF were used.^[257]

CCSD(T)/CBS

For accurate treatment of the respective adduct affinity, we choose the respective TMS-system anchor enthalpies of $\text{Me}_3\text{Si}^+ + X^- \rightarrow [\text{Me}_3\text{Si-X}]$, computed on coupled cluster theory with single and double excitations and perturbative triples correction (CCSD(T))^[258] as implemented before.^[259] The frozen core approximation was used with the default number of core electrons per element (see table 9.9 in ORCA 4.2.1 manual). The CCSD(T) total energies were extrapolated to the complete basis set limit (CBS) by using a two-point extrapolation scheme^[260] for the adjacent aug-cc-pVnZ level basis sets $n = T, Q$:

$$E^{CBS}(X, Y) = \frac{E_{HF}(X)e^{-\alpha\sqrt{Y}} - E_{HF}(Y)e^{-\alpha\sqrt{X}}}{e^{-\alpha\sqrt{Y}} - e^{-\alpha\sqrt{X}}} + \frac{X^\beta E_C(X) - Y^\beta E_C(Y)}{X^\beta - Y^\beta}$$

$E_{HF}(X)$ = HF energy of basis set with cardinal number X ($X = 3, Y = 4$); $E_C(X)$ = correlation energy of basis set X; $\alpha = 5.79$ and $\beta = 3.05$ as calibrated in ref.^[260c]

For atoms up to bromine, the augmented correlation consistent basis sets aug-cc-pVnZ ($n = T, Q$) were used.^[261] For heavier atoms ($>$ bromine), ECP-based versions of correlation consistent basis sets with weighted core functions, aug-cc-pwCVnZ-PP ($n = T, Q$)^[262] were used in combination with the SK-MCDHF-RSC effective core potentials.^[263]

For the obtained CCSD(T)/CBS benchmark values see Table 6.13, page XIV.

Single Point Energies with DLPNO-CCSD(T):

The single point electronic energies for the accurate calculation of the respective adduct affinity were calculated with the linear scaling version of domain based localized pair natural orbitals based coupled cluster theory (DLPNO-CCSD(T)), as implemented in ORCA 4.2.1.^[248] The *NormalPNO* and its threshold settings were used for the PNO localization. Like with canonical CCSD(T), for atoms up to bromine, the correlation consistent basis sets aug-cc-pVQZ were used.^[261] For heavier atoms (> bromine), ECP-based versions of correlation consistent basis sets with weighted core functions, aug-cc-pwCVQZ-PP^[262] were used, including the SK-MCDHF-RSC effective core potentials.^[263] To speed up the HF-part, the resolution of identity “chain of spheres” RIJCOSX approximation (*gridX6*) was used with the respective auxiliary basis sets.^[241]

For the obtained X-ion affinities see Table 6.14. page XV.

Natural Population Analysis (NPA)

Natural bond orbitals (NBO)^[135] analyze the electron density distribution. In recent work, it was shown that the hybrid PBE0 functional^[227, 264] is among the best performing functionals for the accurate description of the electron density distribution, referenced against exact all-electron coupled-cluster singles and doubles densities.^[265] Hence, the wavefunction for the gas-phase optimized structures were recomputed with PBE0/def2-TZVPP at fine grid6 settings, and analyzed with NBO 7.0.^[266] The NPA charges at silicon can be found in Table 4.6.

Table 4.6: Calculated Si natural charges of $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$ and $[\text{X}-\mathbf{1}^{\text{Cl}}]^-$ (PBE0/def2-TZVPP).

Compound	Natural charge
$\mathbf{1}^{\text{Cl}}$	2.383
$[\text{F}-\mathbf{1}^{\text{Cl}}]^-$	2.316
$[\text{Cl}-\mathbf{1}^{\text{Cl}}]^-$	2.082
$[\text{Br}-\mathbf{1}^{\text{Cl}}]^-$	2.033
$[\text{I}-\mathbf{1}^{\text{Cl}}]^-$	1.997
$[\text{N}_3-\mathbf{1}^{\text{Cl}}]^-$	2.198
$[\text{SCN}-\mathbf{1}^{\text{Cl}}]^-$	2.231
$[\kappa^1\text{-HCOO}-\mathbf{1}^{\text{Cl}}]^-$	2.288
$[\kappa^1\text{-H}_3\text{CCOO}-\mathbf{1}^{\text{Cl}}]^-$	2.296
$[\kappa^1\text{-TfO}-\mathbf{1}^{\text{Cl}}]^-$	2.292

4.1.2.5 Geometry optimization, Single Point Energies and Solvation Correction for Neutral Adducts and CO₂-Activation with 1^{Cl} (Chapters 2.3.2 and 2.3.3)

Geometry optimizations and single point energy calculations have been performed with ORCA 4.2.1.^[232] The structures of all involved compounds were optimized with the PBEh-3c/def2-mSVP as implemented in ORCA, using *grid5* settings.^[233] All calculated structures have been confirmed as energetic minima on the potential energy surface by analytical calculation of harmonic frequencies at the PBEh-3c level, revealing only positive Hessian eigenvalues, or one negative in case of the transition state. Enthalpies at 298.15 K have been calculated at the same level of theory by using the rigid-rotor harmonic oscillator (RRHO) approximation,^[238] as implemented in ORCA. The following input line was used:

```
! PBEh-3c Grid5 OPT TightSCF FREQ
```

Final single point enthalpies were obtained on PW6B95^[246]-D3(BJ)/def2-QZVPP^[235, 247, 267] including Grimme's semi-empirical dispersion correction (D3)^[236] with Becke-Johnson damping function (BJ).^[237]

In all DFT computations, the resolution-of-identity^[240] and "chain of spheres"^[241] approximation in the form of RIJCOSX was used in combination with matching auxiliary basis sets (def2/J).^[242] Solvation effects were considered implicitly, using the Universal Solvent Model (SMD), as implemented in the Orca program package.^[268] The following input line was used:

```
! RKS PW6B95 def2-QZVPP D3 ABC RIJCOSX AutoAux grid5 finalgrid7
gridx6 TightSCF

%cpcm
smd true
SMDsolvent "CH2Cl2"
end
```

4.1.2.6 DFT-calculations of formaldehyde activation with different 1^{Cl} Lewis Pairs (Chapter 2.3.4)

Geometry optimizations and single point energy calculations have been performed with ORCA 4.2.1.^[232] The structures of all involved compounds were optimized with the PBEh-3c/def2-mSVP as implemented in ORCA, using *grid5* settings.^[233] All calculated structures have been confirmed as energetic minima on the potential energy surface by analytical calculation of harmonic frequencies at the PBEh-3c level, revealing only positive Hessian eigenvalues, or one negative in case of the transition state. Enthalpies at 298.15 K have been

calculated at the same level of theory by using the rigid-rotor harmonic oscillator (RRHO) approximation,^[238] as implemented in ORCA. The following input line was used:

```
! PBEh-3c Grid5 OPT TightSCF FREQ
```

Final single point enthalpies were obtained on PW6B95^[246]-D3(BJ)/def2-QZVPP^[235, 247, 267] including Grimme's semi-empirical dispersion correction (D3)^[236] with Becke-Johnson damping function (BJ).^[237]

In all DFT computations, the resolution-of-identity^[240] and "chain of spheres"^[241] approximation in the form of RIJCOSX was used in combination with matching auxiliary basis sets (def2/J).^[242]

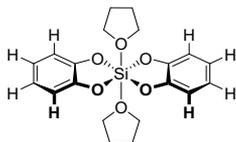
Solvation free energies were obtained by COSMO-RS in dichloromethane as implemented in ADF^[243] based on BP86/TZP^[228] single point energy calculations for the electrostatic solute-solvent interaction on the PBEh-3c gas-phase structures.^[244] The following input line was used:

```
! PW6B95 D3BJ def2-QZVPP RIJCOSX def2/J grid5 finalgrid7 gridx6  
TightSCF
```

The numerical data and a summary of all the relevant values can be found in Table 6.15 – Table 6.19 (see pages XVIII – XXI).

4.2 Synthetic Procedures

4.2.1	$\mathbf{1}^{\text{H}}$.(THF) ₂	156
4.2.2	Si ^{(tBu)_{ap}CF₃}) ₂	157
4.2.3	General Procedure: Preparation of $\mathbf{1}^{\text{H}}$.Donor	158
4.2.4	[F] ₁₄ -solvent	159
4.2.5	[F] ₁₄ -(<i>o</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₂) ₂	161
4.2.6	General Procedure: Preparation of $\mathbf{1V}^{\text{X}}$.(CH ₃ CN) ₂	161
4.2.7	General Procedure: Preparation of $\mathbf{1}^{\text{X}}$.(DMF) ₂	163
4.2.8	General Procedure: Preparation of Et ₃ PO-Adducts.....	164
4.2.9	Bis(perchlorocatecholato)silane [$\mathbf{1}^{\text{Cl}}$] _{<i>n</i>}	167
4.2.10	[PPh ₄][Cl- $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$]	168
4.2.11	[PPh ₄][Br- $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$]	169
4.2.12	[PPh ₄][I- $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$]	170
4.2.13	[NBu ₄][NC- $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$].....	171
4.2.14	[NBu ₄] ₂ [(NC) ₂ - $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$].....	171
4.2.15	[NBu ₄][N ₃ - $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$]	172
4.2.16	[NBu ₄] ₂ [(N ₃) ₂ - $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$]	173
4.2.17	[PPh ₄][SCN- $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$] and [NBu ₄][SCN- $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$].....	174
4.2.18	[K@(18-c-6)][HCO ₂ - $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$]	175
4.2.19	[K@(18-c-6)][H ₃ CCO ₂ - $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$].....	176
4.2.20	[Li@(12-c-4) ₂][TfO- $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$].....	177
4.2.22	[K@18-c-6][TfO- $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$].....	178
4.2.23	[2-NMe ₂ -py-H][TfO- $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$] and [2-NMe ₂ -py-H] ₂ [OTf][TfO- $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$]	178
4.2.24	[K@db-18-c-6] ₂ [$\mathbf{1}^{\text{Cl}}$ -SO ₄ - $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$].....	179
4.2.25	$\mathbf{1}^{\text{Cl}}$.DIBA.....	180
4.2.26	$\mathbf{1}^{\text{Cl}}$.(DMTHF) ₂	181
4.2.27	$\mathbf{1}^{\text{Cl}}$.(Diox) ₂	182
4.2.28	$\mathbf{1}^{\text{Cl}}$.NEt ₃	183
4.2.29	[H ₂ TMP][$\mathbf{1}^{\text{Cl}}$ -(CO ₂)-(TMP)].....	184
4.2.30	$\mathbf{1}^{\text{Cl}}$.(hppH) ₂	185
4.2.31	[hppH ₂][$\mathbf{1}^{\text{Cl}}$ -(CO ₂)-(hpp)]	186
4.2.32	Catalytic Hydroboration of CO ₂ with 9-BBN.....	187
4.2.33	$\mathbf{1}^{\text{Cl}}$.A	188
4.2.34	$\mathbf{1}^{\text{Cl}}$.B	189
4.2.35	$\mathbf{1}^{\text{Cl}}$.C	190
4.2.36	$\mathbf{1}^{\text{Cl}}$.D.....	191
4.2.37	Reaction of $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$.(donor) with aldehydes.....	192
4.2.38	General procedure for the reaction of $\mathbf{1}^{\text{Cl}}$.(donor) with aldehydes.....	195
4.2.39	Dehydrogenative coupling of dimethylamine borane.....	199

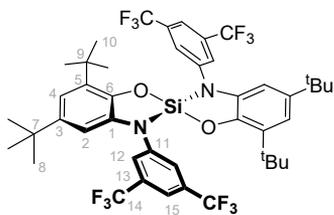
4.2.1 $1^{\text{H}}\cdot(\text{THF})_2$ 

15 mg of $\text{Si}(\text{cat}^{\text{H}})_2$ were dissolved in 0.5 ml THF-d_8 . Slow evaporation of THF led to the formation of suitable colorless crystals for SCXRD. Analysis confirmed the same solid state structure as obtained by the group of HAHN.^[89]

1^{H}-NMR (600 MHz, THF-d_8): $\delta = 6.63$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$, $^5J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, 4H, *meta*- H_{cat}), 6.52 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$, $^5J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, 4H, *ortho*- H_{cat}), 3.57 (bs, 8H, *ortho*- H_{THF}), 1.72 (bs, 8H, *meta*- H_{THF}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, THF-d_8): $\delta = 150.2$ (*ipso*- C_{cat}), 119.3 (*ortho*- C_{cat}), 111.7 (*meta*- C_{cat}), 67.4 (*ortho*- C_{THF}), 25.3 (*meta*- C_{THF}).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (119 MHz, THF-d_8): $\delta = -131.6$.

4.2.2 $\text{Si}(\text{tBu}^{\text{ap}}\text{CF}_3)_2$ 

DBU (42.1 mg, 276.5 μmol ; 4.00 eq.), 2-((3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)amino)-4,6-di-*tert*-butylphenol (60.1 mg, 138.6 μmol , 2.00 eq.) and SiBr_4 (24.1 mg, 69.3 μmol , 1.00 eq.) were dissolved in C_6D_6 and stirred for 24 h. Single-crystals for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of *n*-pentane into a saturated solution of benzene at room temperature. A yield was not determined.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.66 (bs, 2H, H-15), 7.49 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 4H, H-12), 7.00 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 2H, H-4), 6.75 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 2H, H-2), 1.46 (s, 18H, H-10), 1.20 (s, 18H, H-8).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): δ = 7.42 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 4H, H-12), 7.37 (bs, 2H, H-15), 7.14 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 2H, H-4), 6.88 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 2H, H-2), 1.56 (s, 18H, H-10), 1.20 (s, 18H, H-8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, C_6D_6): δ = 145.6, 141.4, 140.8, 135.2, 133.5 (q, $^1J_{\text{CF}} = 33.7$ Hz, C_{14}), 125.5, 123.7, 122.9 (C_{15}), 121.9, 120.1, 118.2 (C_{12}), 116.5 (C_4), 106.5 (C_2), 34.6 (C_7, C_9), 31.1 (C_8), 29.3 (C_{10}).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, C_6D_6): δ = -63.3.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CD_2Cl_2): δ = -63.8.

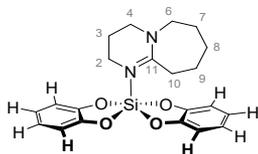
$^{29}\text{Si-NMR}$ (119 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = -40.5.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (119 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ = -41.6.

4.2.3 General Procedure: Preparation of 1^{H} -Donor

15 mg of 1^{H} were dissolved in 0.5 ml CD_2Cl_2 and 1 eq. of a Lewis basic Donor (Donor = DBU, HMPA or DMI) was added, the obtained colorless solution was stirred for 3 h.

4.2.3.1 1^{H} ·(DBU)

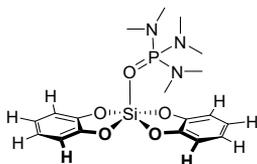


1^{H} -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 6.81 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$, $^5J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, 4H, *meta*-H_{cat}), 6.68 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$, $^5J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, 4H, *ortho*-H_{cat}), 3.48 (s, 2H, H_{DBU-2}), 3.38 – 3.32 (m, 2H, H_{DBU-6}), 3.23 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 2H, H_{DBU-4}), 3.11 (bs, 2H, H_{DBU-10}), 1.76 (s, 2H, H_{DBU-3}), 1.70 (s, 4H, H_{DBU-8/9}), 1.55 (s, 2H, H_{DBU-7}).

^{13}C -NMR (151 MHz, CD_2Cl_2): δ = 148.8 (*ipso*-C_{cat}), 119.5 (*ortho*-C_{cat}), 111.4 (*meta*-C_{cat}), 54.4 (C_{DBU-6}), 49.6 (C_{DBU-4}), 42.0 (C_{DBU-2}), 32.1 (C_{DBU-10}), 29.2 (C_{DBU-8}), 26.4 (C_{DBU-7}), 24.5 (C_{DBU-9}), 20.8 (C_{DBU-3}). C_{DBU-11} could not be detected.

^{29}Si -NMR (119 MHz, CD_2Cl_2): δ = -98.7.

4.2.3.2 1^{H} ·(HMPA)

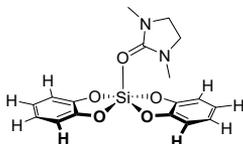


1^{H} -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 6.80 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$, $^5J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, 4H, *meta*-H_{cat}), 6.67 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$, $^5J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, 4H, *ortho*-H_{cat}), 2.51 (d, $^3J_{\text{HP}} = 10.3$ Hz, 18H, CH₃-HMPA).

^{13}C -NMR (151 MHz, CD_2Cl_2): δ = 149.1 (*ipso*-C_{cat}), 119.2 (*ortho*-C_{cat}), 111.2 (*meta*-C_{cat}), 36.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5.2$ Hz, CH₃-HMPA).

^{31}P -NMR (243 MHz, CD_2Cl_2): δ = 23.2.

^{29}Si -NMR (119 MHz, CD_2Cl_2): δ = -107.3.

4.2.3.3 1^{H} -(DMI)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 6.82 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$, $^5J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, 4H, *meta*- H_{cat}), 6.70 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$, $^5J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, 4H, *ortho*- H_{cat}), 3.46 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-DMI}$), 2.72 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-DMI}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): δ = 161.2 ($\text{C}_{\text{q-DMI}}$), 148.7 (*ipso*- C_{cat}), 119.7 (*ortho*- C_{cat}), 111.4 (*meta*- C_{cat}), 46.2 ($\text{CH}_2\text{-DMI}$), 31.8 ($\text{CH}_3\text{-DMI}$).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (119 MHz, CD_2Cl_2): δ = -104.5.

4.2.4 $[1^{\text{F}}]_{14}$ -solvent

Bis acetonitrile adduct $1^{\text{F}}\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2$ was prepared according the literature.^[37, 38b] The solid compound was sublimed at 250 °C under $5.0\cdot 10^{-2}$ mbar dynamic vacuum for 4 h. Under such conditions, the coordinated CH_3CN dissociated first, as was observed by IR-spectroscopy (see ref^[38b] and chapter 2.1.8) followed by the sublimation of putative, monomeric 1^{F} .

Anal. calc. for monomeric 1^{F} : C 37.13; O 16.49; F 39.15; Si 7.23; **found**: C 37.26.

EI-MS (m/z): **calc.** for monomeric $[1^{\text{F}}\text{-H}]^+$: 388.95; **found**: 388.7.

Attempts to characterize the macrocyclic compound or possible oligomers during the formation process by mass spectrometry was attempted with MALDI, EI, ESI, LIFDI and DART. Unfortunately, no suitable signals of larger fragments could be observed, likely provoked by the high moisture sensitivity of the oligomers.

The white powdery sublimate partially dissolved (>43 wt%) in various solvents (DCM, chlorobenzene, fluorobenzene, *o*-DFB) and was separated from the remaining solids before crystallization. The amount of formed crystalline material was determined to be in a range of 40-50 wt%.

4.2.4.1 [1^F]₁₄·(DCM)_x

Colorless crystals of **1** containing a total of 17 DCM molecules (9 squeezed and 8 located outside the ring) per formula unit were obtained from a saturated solution of the sublimate in DCM.

NMR signals of the saturated solution prior to crystallization:

¹⁹F-NMR (376 MHz, CD₂Cl₂): δ = -158.1, -158.5, -162.6, -163.0.

¹³C- and ²⁹Si-NMR spectra could not be obtained due to limited solubility in DCM.

4.2.4.2 [1^F]₁₄·(C₆H₅Cl)_x

Colorless crystals of **1** containing a total of 12 chlorobenzene molecules (all squeezed) per unit cell were obtained from a saturated solution of the sublimate in chlorobenzene.

NMR signals of the saturated solution prior to crystallization:

¹⁹F-NMR (376 MHz, C₆H₅Cl): δ = -158.1, -161.9.

²⁹Si-NMR spectra could not be obtained due to limited solubility in chlorobenzene.

4.2.4.3 [1^F]₁₄·(C₆H₅F)₅

Colorless crystals of **1** containing a total of 16 fluorobenzene molecules (3 squeezed in a void inside the ring, 2 located on the rim-region and 11 located outside the ring) per formula unit were obtained from a saturated solution of the sublimate in fluorobenzene.

NMR signals of the saturated solution prior to crystallization:

¹⁹F-NMR (376 MHz, C₆H₅F): δ = -158.3, -162.3.

²⁹Si-NMR (119 MHz, C₆H₅F): δ = -100.5, -100.8.

4.2.4.4 [1^F]₁₄·(C₆H₄F₂)₃

Colorless crystals of **1** containing a total of 16 *o*-difluorobenzene molecules (6 squeezed in a void outside and 2 squeezed in a void inside the ring, 1 located on the rim-region and 7 located outside the ring) per unit cell were obtained from a saturated solution of the sublimate in *o*-DFB.

NMR signals of the saturated solution prior to crystallization:

¹⁹F-NMR (376 MHz, *o*-C₆H₄F₂): δ = -158.0, -162.6.

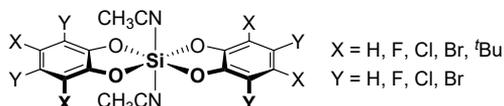
²⁹Si-NMR (119 MHz, *o*-C₆H₄F₂): δ = -100.6, -101.0.

4.2.5 $[1^F]_{14} \cdot (o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2$

$\text{Si}(\text{cat}^F)_2 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ was sublimed at 250 °C under $5.0 \cdot 10^{-2}$ mbar dynamic vacuum for 4 h. The white powdery sublimate was dissolved in DCM and separated from the remaining solids. A solution of *o*-carborane (*o*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$) in DCM was added and the mixture was crystallized *via* gaseous diffusion of *n*-pentane into the DCM solution at -40 °C. No evidence of host-guest interaction in solution could be obtained by ^{19}F - or ^{11}B -NMR spectroscopy.

4.2.6 General Procedure: Preparation of $1^X \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$

Bis(catecholato)silanes as Acetonitrile-Bis-Adducts



To a solution of 2 eq. catechol in acetonitrile, 1 eq. HSiCl_3 was added dropwise. The reaction was stirred for 1 h at room temperature until initial gas evolution was completed. During this period frequent exchange of the gaseous phase was performed. Afterwards the reaction was stirred at 40 °C for 12 h (24 h for $X = ^t\text{Bu}$). The precipitate was collected by filtration under argon atmosphere and washed 3 times with 5 ml DCM. The product was dried *in vacuo* for 8 h and stored under argon atmosphere. In the case of $X = ^t\text{Bu}$, $Y = \text{H}$ the crude product was purified by sublimation ($1.1 \cdot 10^{-1}$ mbar, 250 °C). Depending on the Lewis acidity of the product either the adduct-free acid ($X = \text{H, } ^t\text{Bu, F}$) or the CH_3CN -bis-adduct ($X = \text{Cl, Br}$) was formed. The analytical data agreed with the literature data.^[37, 82c, 88, 128]

4.2.6.1 Bis(catecholato)silane 1^{H}

Catechol (2 eq., 2.79 g, 25.3 mmol), HSiCl_3 (1 eq., 1.71 g, 12.7 mmol, 1.28 ml) and 8 ml CH_3CN were employed to yield 1^{H} as a colorless solid (2.76 g, 11.3 mmol, 89 %).

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.15 - 6.86$ (m, 8H, H_{cat}).

^{13}C -NMR spectra could not be obtained due to limited solubility.

EI-HRMS (m/z): $[M]^+$ calc.: 244.01864; found: 244.01946.

4.2.6.2 Bis(3,5-di-*tert*-butyl-catecholato)silane 1^{FBu}

3,5-Di-*tert*-butylcatechol (2 eq., 300 mg, 1.35 mmol), HSiCl₃ (1 eq., 91.4 mg, 0.675 mmol, 67.5 μl) and 3 ml CH₃CN were employed to yield **1^{FBu}** as a colorless solid (240 mg, 0.51 mmol, 76 %).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.02 (d, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 2H, H_{cat-4}), 6.99 (d, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 2H, H_{cat-6}), 1.39 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.30 (s, 18H, C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 31.7, 29.6, aromatic and quaternary ¹³C-NMR signals were not visible due to poor solubility.

²⁹Si-NMR spectra could not be obtained due to limited solubility.

EI-HRMS (m/z): [M]⁺ **calc.**: 468.26904; **found**: 468.26670.

4.2.6.3 Bis(perfluorocatecholato)silane 1^F

Tetrafluorocatechol (2 eq., 1.20 g, 6.59 mmol), HSiCl₃ (1 eq., 446 mg, 3.29 mmol, 333 μl) and 10 ml CH₃CN were employed to yield **1^F** as a colorless solid (1.29 g, 2.73 mmol, 83 %).

¹⁹F-NMR (376 MHz, CD₂Cl₂): δ = -158.1 (m, 4F), -162.6 (m, 4F).

¹³C- and ²⁹Si-NMR spectra could not be obtained due to limited solubility.

4.2.6.4 Bis(perchlorocatecholato)silane 1^{Cl}

Tetrachlorocatechol (2 eq., 3.43 g, 13.8 mmol), HSiCl₃ (1 eq., 930 mg, 6.87 mmol, 694 μl) and 20 ml CH₃CN were employed to yield **1^{Cl}**·(CH₃CN)₂ as a colorless solid (3.54 g, 5.88 mmol, 85 %).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.00 (bs, 6H, CH₃CN).

¹³C- and ²⁹Si-NMR spectra could not be obtained due to limited solubility.

EI-HRMS (m/z): [M - 2 CH₃CN]⁺ **calc.**: 515.7069 **found**: 515.7075.

Anal. calc. for C₁₆H₆Cl₈N₂O₄Si: C 31.93; H 1.00; N 4.65; **found**: C 31.59; H 1.18; N 4.68.

4.2.6.5 Bis(perbromocatecholato)silane $\mathbf{1^{Br}}$

Tetrabromocatechol (2 eq., 1.86 g, 4.37 mmol), HSiCl_3 (1 eq., 296 mg, 2.19 mmol, 221 μl) and 10 ml CH_3CN were employed to yield $\mathbf{1^{Br}} \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ CH_3CN as a colorless solid (1.62 g, 1.69 mmol, 77 %).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.98$ (s, 6H, CH_3CN).

$^{13}\text{C-}$ and $^{29}\text{Si-NMR}$ spectra could not be obtained due to limited solubility.

ESI-HRMS (neg., MeOH trace additive): $[\text{MeO-1}^{\text{Br}}]^-$ m/z calc. 906.3135; found: 906.3304.

Anal. calc. for $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{Br}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$: C 20.07; H 0.63; N 2.93; found: C 19.63; H 0.76; N 2.43.

4.2.7 General Procedure: Preparation of $\mathbf{1^X} \cdot (\text{DMF})_2$

Bis(catecholato)silanes as DMF-bis-Adducts

In order to obtain $^{13}\text{C-NMR}$ data, the DMF-adducts of $\mathbf{1^X}$ with $X = \text{tBu, Cl and Br}$ were prepared. To a solution of the corresponding catechol (2 eq., 100 μmol) in 0.5 ml $\text{DMF:C}_6\text{D}_6$ (9:1), HSiCl_3 (1 eq., 50 μmol) was added. The reaction was mixed until initial gas evolution was completed and monitored by NMR.

The bad solubility of the DMF-adducts of $\mathbf{1^X}$ with $X = \text{H and F}$ inhibited $^{13}\text{C-NMR}$ spectroscopy. Furthermore, no $^{29}\text{Si-NMR}$ signals of all DMF-adducts could be obtained.

4.2.7.1 Bis(3,5-di-*tert*-butyl-catecholato)silane $\mathbf{1^{\text{tBu}}} \cdot (\text{DMF})_2$

Single-crystals for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of *n*-pentane into a saturated solution of DMF at room temperature.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMF:C}_6\text{D}_6$): $\delta = 149.7$ ($\text{C}_{\text{cat}}\text{-5}$), 145.1 ($\text{C}_{\text{cat}}\text{-1}$), 139.3 ($\text{C}_{\text{cat}}\text{-3}$), 131.4 ($\text{C}_{\text{cat}}\text{-2}$), 111.4 ($\text{C}_{\text{cat}}\text{-4}$), 106.8 ($\text{C}_{\text{cat}}\text{-6}$), 34.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

4.2.7.2 Bis(perchlorocatecholato)silane $\mathbf{1^{\text{Cl}}} \cdot (\text{DMF})_2$

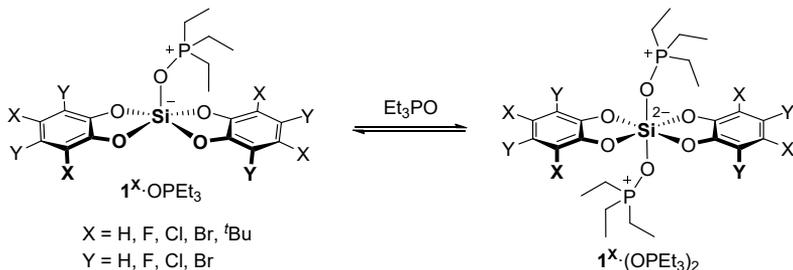
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMF:C}_6\text{D}_6$): $\delta = 149.4$ (*ipso*- C_{cat}), 117.3 (*ortho*- C_{cat}), 112.5 (*meta*- C_{cat}).

4.2.7.3 Bis(perbromocatecholato)silane $\mathbf{1^{\text{Br}}} \cdot (\text{DMF})_2$

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMF:C}_6\text{D}_6$): $\delta = 151.0$ (*ipso*- C_{cat}), 111.6 (*ortho*- C_{cat}), 105.4 (*meta*- C_{cat}).

4.2.8 General Procedure: Preparation of Et₃PO-Adducts

Assessment of Lewis Acidity by the Gutmann-Beckett Method



To a suspension of 0.25 μmol $\mathbf{1}^{\text{X}}$ in 0.5 ml CD_2Cl_2 , triethylphosphine oxide (Et_3PO) was successively added (0.5 eq., 1.0 eq., 2.0 eq. and 3.0 eq.) and monitored via $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ -NMR spectroscopy. The occurrence of a broad signal at around 70 ppm in the ^{31}P -NMR spectra was attributed to the coordination of a third Et_3PO in the coordination sphere of the bis-adducts (see scheme above), in analogy to a literature report.^[269] Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by gaseous diffusion of either *n*-pentane or Et_2O into solutions of CD_2Cl_2 .

Table 4.7: Experimental ^{31}P -NMR chemical shifts of $\mathbf{1}^{\text{X}} \cdot \text{OPEt}_3$ and $\mathbf{1}^{\text{X}} \cdot (\text{OPEt}_3)_2$ ($\text{X} = \text{}^t\text{Bu}, \text{G}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$; 162 MHz, CD_2Cl_2).

	$\delta (^{31}\text{P})$ [ppm]	$\delta (^{31}\text{P})$ [ppm]
	mono-adduct	bis-adduct
$\mathbf{1}^{\text{}^t\text{Bu}}$	81.6	70.5
$\mathbf{1}^{\text{H}}$	83.2	67.7
$\mathbf{1}^{\text{F}}$	86.6	72.2
$\mathbf{1}^{\text{Cl}}$	87.2	73.1
$\mathbf{1}^{\text{Br}}$	87.3	73.1

Free Et_3PO (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta (^{31}\text{P}) = 50.5$ ppm.

4.2.8.1 $\mathbf{1}^{\text{H}} \cdot \text{OPEt}_3$

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.84 - 6.80$ (m, 4H, *meta*-H_{cat}), 6.72 - 6.68 (m, 4H, *ortho*-H_{cat}), 1.99 - 1.97 (m, 6H, CH_2), 1.03 (dt, $^2J_{\text{HP}} = 18.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 9H, CH_3).

^{31}P -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 83.2$.

4.2.8.2 1^{H} ·(OPEt₃)₂

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6.83 – 6.77 (m, 4H, *meta*-H_{cat}), 6.71 – 6.66 (m, 4H *ortho*-H_{cat}), 1.82 (dq, ²J_{HP} = 12.0 Hz, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 12H, CH₂), 1.07 (dt, ³J_{HP} = 17.3 Hz, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 18H, CH₃).

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): δ = 67.7 (bs).

²⁹Si-NMR (119 MHz, CD₂Cl₂): δ = –110.2 (bs).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ = 148.9 (*ipso*-C_{cat}), 119.4 (*ortho*-C_{cat}), 111.3 (*meta*-C_{cat}), 18.7 (d, ¹J_{CP} = 65.0 Hz, CH₂), 5.4 (d, ²J_{CP} = 4.9 Hz, CH₃).

4.2.8.3 1^{tBu} ·OPEt₃

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6.80 (d, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 2H H_{cat}-4), 6.68 (d, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 2H H_{cat}-4), 1.96 (dq, ²J_{HP} = 12.1 Hz, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 6H, CH₂), 1.41 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.28 (s, 18H C(CH₃)₃), 1.04 (dt, ³J_{HP} = 18.4 Hz, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 9H, CH₃).

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): δ = 81.6.

4.2.8.4 1^{tBu} ·(OPEt₃)₂

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6.80 (d, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 2H, H_{cat}-4), 6.68 (d, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 2H H_{cat}-6), 1.84 (dq, ²J_{HP} = 12.0 Hz, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 12H, CH₂), 1.41 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.28 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.07 (dt, ³J_{HP} = 17.7 Hz, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 18H, CH₃).

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): δ = 70.5.

4.2.8.5 1^{F} ·OPEt₃

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.06 (dq, ²J_{HP} = 11.8 Hz, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 6H, CH₂) 1.11 (dt, ³J_{HP} = 19.2 Hz, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 9H, CH₃).

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): δ = 86.6.

4.2.8.6 $\text{I}^{\text{F}}\cdot(\text{OPEt}_3)_2$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.91 - 1.89$ (m, 12H, CH_2), 1.08 – 1.05 (m, 18H, CH_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 72.2$ (bs).

4.2.8.7 $\text{I}^{\text{Cl}}\cdot\text{OPEt}_3$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): 2.04 (dq, $^2J_{\text{HP}} = 12.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 6H, CH_2), 1.10 (dt, $^3J_{\text{HP}} = 18.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 9H, CH_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 87.2$.

4.2.8.8 $\text{I}^{\text{Cl}}\cdot(\text{OPEt}_3)_2$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.01 - 1.97$ (m, 12H), 1.04 – 1.02 (m, 18H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 145.0$ (*ipso*- C_{cat}), 122.6 (*ortho*- C_{cat}), 115.4 (*meta*- C_{cat}), 17.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 64.3$ Hz, CH_2), 5.4 (CH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (119 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -156.0$ (bs).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 73.1$.

4.2.8.9 $\text{I}^{\text{Br}}\cdot\text{OPEt}_3$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): 2.04 (dq, $^2J_{\text{HP}} = 12.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 6H, CH_2), 1.10 (dt, $^3J_{\text{HP}} = 18.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 9H, CH_3).

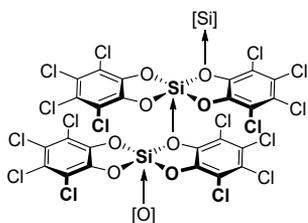
$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 87.3$.

4.2.8.10 $\text{I}^{\text{Br}}\cdot(\text{OPEt}_3)_2$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.02 - 1.98$ (m, 12H, CH_2), 1.03 – 1.02 (m, 18H, CH_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 73.1$.

4.2.9 Bis(perchlorocatecholato)silane [1^{Cl}]_n

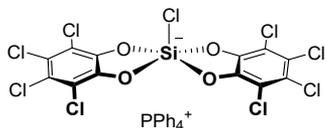


To a solution of perchlorocatechol (2.00 g, 8.07 mmol, 2.00 eq.) and dibutyl sulfone (611 mg, 3.43 mmol, 0.85 eq.) in 30 ml dry DCM, trichlorosilane (489 μ l, 4.84 mmol, 1.20 eq.) was added neat. The flask was subsequently closed and the resulting pale yellow reaction mixture was stirred at 50 °C for 20 h, which resulted in the precipitation of the target compound. After completion, the reaction mixture was condensed to dryness to remove excess silane. The residue was re-suspended in 30 ml DCM, filtered through a G4 frit and washed three times with DCM. After drying *in vacuo*, the target compound was isolated as a white solid (1.78 g, 3.42 mmol, 85 %).

Solution phase NMR spectra of the compound could not be recorded, due to its poor solubility in non-donor solvents.

²⁹Si-MAS-NMR (99.4 MHz): $\delta = -103.5$.

Anal. calc. for C₁₂Cl₈SiO₄: C 27.73; **found:** C 28.36; H 0.38.

4.2.10 [PPh₄][Cl-1^{Cl}]

A suspension of 1^{Cl}·(sulfolane)₂ (30.0 mg, 39.5 μmol, 1.00 eq.) and PPh₄Cl (13.3 mg, 35.5 μmol, 0.90 eq.) in 0.5 ml CD₂Cl₂ was stirred at room temperature for 1 h. The resulting colorless solution was then characterized by NMR spectroscopy. Single-crystals for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of *n*-pentane into a saturated solution of CD₂Cl₂ at -40 °C.

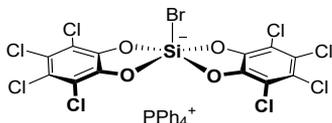
¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 7.90 – 7.84 (m, 4H *para*-H_{phenyl}), 7.71 (td, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ³J_{HH} = 3.6 Hz, 8H, *meta*-H_{phenyl}), 7.63 – 7.55 (m, 8H, *ortho*-H_{phenyl}).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 145.4 (*ipso*-C_{cat}), 136.0 (d, ⁴J_{CP} = 3.0 Hz, *para*-C_{phenyl}), 134.8 (d, ³J_{CP} = 10.3 Hz, *meta*-C_{phenyl}), 130.9 (d, ²J_{CP} = 12.9 Hz, *ortho*-C_{phenyl}), 121.7 (*ortho*-C_{cat}), 117.8 (d, ¹J_{CP} = 89.6 Hz, *ipso*-C_{phenyl}), 115.0 (*meta*-C_{cat}).

³¹P-NMR (243 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 23.2.

²⁹Si-NMR (119 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = -90.5.

Anal. calc. for C₃₆H₂₀BrCl₈O₄PSi: C 46.04; H 2.15; **found:** C 45.18; H 2.55.

4.2.11 [PPh₄][Br-1^{Cl}]

A suspension of [1^{Cl}]_n (30.0 g, 57.7 μmol, 1.00 eq.) and PPh₄Br (24.2 mg, 57.7 μmol, 1.00 eq.) in 0.5 ml CD₂Cl₂ was stirred at room temperature for 3 h. The resulting solution was concentrated *in vacuo*. The target compound crystallized at -40 °C and was isolated through filtration. After three times of washing with cold DCM, the crystals were dried *in vacuo* to yield the compound, which was slightly contaminated with the respective chloride-adduct, formed through reaction of the target compound with the chlorinated solvent (26.0 mg, 27.7 μmol, 48 %). Single-crystals for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of *n*-pentane into a saturated solution of CD₂Cl₂ at room temperature.

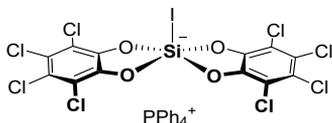
¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 7.91 – 7.85 (m, 4H *para*-H_{phenyl}), 7.72 (td, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ³J_{HH} = 3.6 Hz, 8H, *meta*-H_{phenyl}), 7.63 – 7.54 (m, 8H, *ortho*-H_{phenyl}).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 145.2 (*ipso*-C_{cat}), 136.1 (d, ⁴J_{CP} = 3.1 Hz, *para*-C_{phenyl}), 134.8 (d, ³J_{CP} = 10.3 Hz, *meta*-C_{phenyl}), 130.9 (d, ²J_{CP} = 13.0 Hz, *ortho*-C_{phenyl}), 122.0 (*ortho*-C_{cat}), 117.8 (d, ¹J_{CP} = 89.9 Hz, *ipso*-C_{phenyl}), 115.2 (*meta*-C_{cat}).

³¹P-NMR (243 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 23.3.

²⁹Si-NMR (119 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = -96.0.

Anal. calc. for C₃₆H₂₀BrCl₈O₄PSi: C 46.04; H 2.15; **found:** C 45.18; H 2.55.

4.2.12 [PPh₄][I-1^{Cl}]

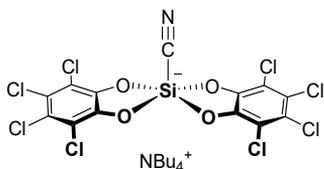
A suspension of 1^{Cl}·(sulfolane)₂ (40.0 mg, 52.6 μmol, 1.00 eq.) and PPh₄I (24.5 mg, 52.6 μmol, 1.00 eq.) in 0.5 ml CD₂Cl₂ was stirred at room temperature for 18 h. The resulting off-white suspension was then characterized by NMR spectroscopy. Single-crystals for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of *n*-pentane into a saturated solution of CD₂Cl₂ at room temperature.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 7.92 – 7.87 (m, 4H *para*-H_{phenyl}), 7.73 (td, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ³J_{HH} = 3.6 Hz, 8H, *meta*-H_{phenyl}), 7.62 – 7.58 (m, 8H, *ortho*-H_{phenyl}).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 144.9 (*ipso*-C_{cat}), 136.0 (d, ⁴J_{CP} = 3.0 Hz, *para*-C_{phenyl}), 134.7 (d, ³J_{CP} = 10.4 Hz, *meta*-C_{phenyl}), 130.9 (d, ²J_{CP} = 12.9 Hz, *ortho*-C_{phenyl}), 122.1 (*ortho*-C_{cat}), 117.8 (d, ¹J_{CP} = 89.6 Hz, *ipso*-C_{phenyl}), 115.3 (*meta*-C_{cat}).

³¹P-NMR (243 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 23.2.

²⁹Si-NMR (119 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = -113.4.

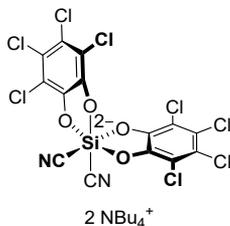
4.2.13 $[\text{NBu}_4][\text{NC-1}^{\text{Cl}}]$ 

A suspension of $1^{\text{Cl}}(\text{sulfolane})_2$ (20.0 mg, 26.3 μmol , 1.00 eq.) and PPh_4CN (7.06 mg, 26.3 μmol , 1.00 eq.) in 0.5 ml CD_2Cl_2 was stirred at room temperature for 18 h. The resulting off-white suspension was then characterized by NMR spectroscopy. Single-crystals for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of *n*-pentane into a saturated solution of CD_2Cl_2 at room temperature.

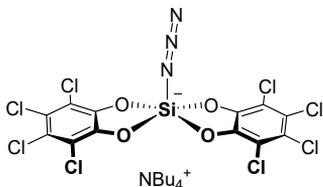
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = 2.72 - 2.70$ (m, 8H, CH_2), 1.31 - 1.27 (m, 8H, CH_2), 1.11 - 1.09 (m, CH_2), 0.74 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.30$ Hz, 12H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = 145.5$ (*ipso*- C_{cat}), 122.4 (*ortho*- C_{cat}), 115.4 (*meta*- C_{cat}), 59.3 (N- CH_2), 24.2 (CH_2), 20.1 (CH_2), 13.7 (CH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (119 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = -102.8$.

4.2.14 $[\text{NBu}_4]_2[(\text{NC})_2\text{-1}^{\text{Cl}}]$ 

A solution of $[\text{H}_2\text{TMP}][1^{\text{Cl}}\text{-(CO}_2\text{)-(TMP)}]1^{\text{Cl}}(\text{sulfolane})_2$ (20.0 mg, 23.6 μmol , 1.00 eq.) and PPh_4CN (24.2 mg, 47.3 μmol , 2.00 eq.) in 0.5 ml *o*-DCB was stirred for 18 h. Characterization by NMR spectroscopy showed a mixture of different compounds, but single-crystals for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of *n*-pentane into a saturated solution of *o*-DCB at room temperature and revealed the bis-adduct $[\text{NBu}_4]_2[(\text{NC})_2\text{-1}^{\text{Cl}}]$.

4.2.15 [NBu₄][N₃-1^{Cl}]

A suspension of 1^{Cl}·(CH₃CN)₂ (100 mg, 166 μmol, 1.00 eq.) and NBu₄N₃ (47.3 mg, 166 μmol, 1.00 eq.) in 1.5 ml *o*-DCB was stirred at room temperature for 18 h. A clear colorless solution was obtained. The solution was filtered through a syringe filter to remove any fine insoluble solids (starting materials). The solvent was removed *in vacuo* and the product was obtained in quantitative yields as colorless solids. Single-crystals for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of *n*-pentane into a saturated solution of *o*-DCB at room temperature.

¹H-NMR (600 MHz, *o*-DCB:C₆D₆ (50:1), 295 K): δ = 2.71 – 2.69 (m, 8H, CH₂), 1.30 – 1.24 (m, 8H, CH₂), 1.12 – 1.08 (m, CH₂), 0.75 (t, ³J_{HH} = 7.30 Hz, 12H, CH₃).

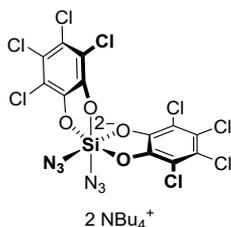
¹³C-NMR (151 MHz, *o*-DCB:C₆D₆ (50:1), 295 K): δ = 146.3 (*ipso*-C_{cat}), 122.1 (*ortho*-C_{cat}), 115.1 (*meta*-C_{cat}), 59.0 (N-CH₂), 23.9 (CH₂), 19.9 (CH₂), 13.7 (CH₃).

²⁹Si-NMR (119 MHz, *o*-DCB:C₆D₆ (50:1), 295 K): δ = -99.9.

¹⁵N-NMR (61 MHz, *o*-DCB:C₆D₆ (50:1), 295 K): δ = 249.2 (-N=N=N⁻), 236.0 (-N=N=N), 175.4 (-N=N=N).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2963 (m), 2934 (m), 2876 (m), 2137 (s), 1454 (vs), 1387 (s), 1315 (m), 1302 (m), 1249 (m), 1234 (m), 988 (vs), 833 (s), 811 (vs), 736 (m), 712 (m), 698 (m), 660 (m).

Anal. calc. for C₂₈H₃₆Cl₈N₄O₄Si: C 41.81; H 4.51; N 6.97; **found:** C 42.05; H 4.35; N 7.02.

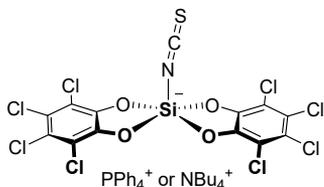
4.2.16 $[\text{NBu}_4]_2[(\text{N}_3)_2\text{-1}^{\text{Cl}}]$ 

A solution of $[\text{NBu}_4][\text{N}_3\text{-1}^{\text{Cl}}]$ (20.0 mg, 24.9 μmol , 1.00 eq.) and NBu_4N_3 (7.10 mg, 24.9 μmol , 1.00 eq.) in 0.5 ml *o*-DCB was stirred at room temperature for 18 h. A clear colorless solution was obtained. The solvent was removed *in vacuo* and the product was obtained in quantitative yields as colorless solids. Single-crystals for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of *n*-pentane into a saturated solution of *o*-DCB at room temperature.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, *o*-DCB: C_6D_6 (50:1), 295 K): $\delta = 3.04 - 3.00$ (m, 16H, CH_2), 1.51 – 1.45 (m, 16H, CH_2), 1.24 – 1.20 (m, CH_2), 0.80 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 24H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, *o*-DCB: C_6D_6 (50:1), 295 K): $\delta = 149.5$ (*ipso*- C_{cat}), 118.2 (*ortho*- C_{cat}), 112.9 (*meta*- C_{cat}), 59.0 (N- CH_2), 24.1 (CH_2), 20.1 (CH_2), 13.8 (CH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (119 MHz, *o*-DCB: C_6D_6 (50:1), 295 K): $\delta = -155.1$.

4.2.17 [PPh₄][SCN-1^{Cl}] and [NBu₄][SCN-1^{Cl}]

A suspension of [1^{Cl}]_n (30.0 g, 57.7 μmol, 1.00 eq.) and PPh₄SCN (22.9 mg, 57.7 μmol, 1.00 eq.) in 0.5 ml CD₂Cl₂ was stirred at room temperature for 16 h. The resulting pink solution was characterized by NMR spectroscopy. Single-crystals for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of *n*-pentane into a saturated solution of CD₂Cl₂ at room temperature.

The reaction of 1^{Cl}·(sulfolane)₂ and NBu₄SCN led to similar chemical shifts in the respective NMR spectra for the [SCN-1^{Cl}]⁻ anion but was less selective. Colorless crystals suitable for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of pentane into a saturated solution of [NBu₄][SCN-1^{Cl}] in CD₂Cl₂ at room temperature.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 7.90 – 7.84 (m, 4H *para*-H_{phenyl}), 7.72 (td, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ³J_{HH} = 3.6 Hz, 8H, *meta*-H_{phenyl}), 7.63 – 7.57 (m, 8H, *ortho*-H_{phenyl}).

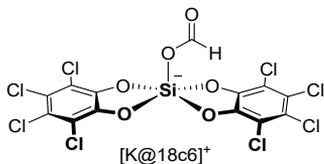
¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 145.5 (*ipso*-C_{cat}), 136.0 (d, ⁴J_{CP} = 3.0 Hz, *para*-C_{phenyl}), 134.8 (d, ³J_{CP} = 10.3 Hz, *meta*-C_{phenyl}), 130.9 (d, ²J_{CP} = 12.9 Hz, *ortho*-C_{phenyl}), 122.0 (*ortho*-C_{cat}), 117.8 (d, ¹J_{CP} = 89.6 Hz, *ipso*-C_{phenyl}), 115.1 (*meta*-C_{cat}).

³¹P-NMR (243 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 23.2.

²⁹Si-NMR (119 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = -110.6 (br s).

LIFDI-MS (m/z): [M]⁻ **calc.**: 573.68, **found**: 573.72.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3075 (w), 2081 (vs), 1587 (m), 1450 (vs), 1388 (s), 1300 (m), 1233 (m), 1108 (s), 988 (s), 952 (m), 820 (vs), 721 (vs).

4.2.18 [K@{(18-c-6)}][HCO₂-1^{Cl}]

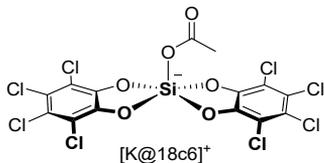
A suspension of **1^{Cl}**·(sulfolane)₂ (40.0 mg, 52.6 μmol, 1.00 eq.), HCO₂K (4.42 mg, 52.6 μmol, 1.00 eq.) and 18-crown-6 (13.9 mg, 52.6 μmol, 1.00 eq.) in 0.5 ml CD₂Cl₂ was stirred at room temperature for 18 h. The resulting colorless solution was characterized by NMR spectroscopy. Single-crystals for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of *n*-pentane into a saturated solution of CD₂Cl₂ at -40 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 8.22 (s, 1H, HCOO), 3.53 (s, 24H, CH₂).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 160.9 (br s, HCOO), 145.7 (br s, *ipso*-C_{cat}), 121.8 (br s, *ortho*-C_{cat}), 114.9 (br s, *meta*-C_{cat}), 70.4 (CH₂).

²⁹Si-NMR (119 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = -107.9.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2888 (m), 1720 (m), 1453 (vs), 1389 (m), 1351 (m), 1300 (s), 1102 (vs), 988 (s), 960 (s), 817 (br, vs), 710 (br, s).

4.2.19 $[\text{K}@(\mathbf{18-c-6})][\text{H}_3\text{CCO}_2\text{-I}^{\text{Cl}}]$ 

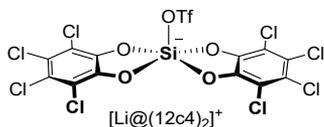
A suspension of $[\text{I}^{\text{Cl}}]_n$ (30.0 mg, 57.7 μmol , 1.00 eq.), $\text{H}_3\text{CCO}_2\text{K}$ (5.66 mg, 57.7 μmol , 1.00 eq.) and 18-crown-6 (15.3 mg, 57.7 μmol , 1.00 eq.) in 0.5 ml of a solvent mixture of *o*-DCB and C_6D_6 (50:1) was stirred at room temperature for 2 h. The resulting pink solution was characterized by NMR spectroscopy. Single-crystals for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of *n*-pentane into a saturated solution of CD_2Cl_2 at -40°C .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, *o*-DCB: C_6D_6 (50:1), 295 K): $\delta = 3.26$ (s, 24H, CH_2), 1.82 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, *o*-DCB: C_6D_6 (50:1), 295 K): $\delta = 146.9$ (br s, *ipso*- C_{cat}), 121.3 (br, s, *ortho*- C_{cat}), 114.8 (br s, *meta*- C_{cat}), 70.2 (CH_2), 22.4 (br s, CH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (119 MHz, *o*-DCB: C_6D_6 (50:1), 295 K) $\delta = -107.6$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3068$ (w), 1574 (m), 1456 (vs), 1435 (s), 1251 (m), 1126 (s), 1108 (m), 1034 (s), 745 (vs).

4.2.20 [Li@{(12-c-4)}₂][TfO-1^{Cl}]

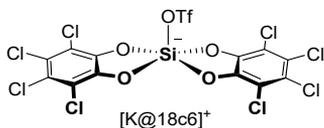
A suspension of [**1**^{Cl}]_n (35.0 mg, 67.3 μmol, 1.00 eq.), LiOTf (10.5 mg, 67.3 μmol, 1.00 eq.) and 12-crown-4 (21.8 μl, 135 μmol, 2.00 eq.) in 0.5 ml CD₂Cl₂ was stirred at room temperature for 90 min. The resulting brown suspension was filtered through a syringe filter and concentrated *in vacuo*. The target compound crystallized at -40°C and the resulting brown crystals were carefully washed with cold DCM before drying *in vacuo* to yield the target compound (17.0 mg, 20.0 μmol, 30 %). Single-crystals for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of *n*-pentane into a saturated solution of CD₂Cl₂ at room temperature.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 3.68 (s, 16H, CH₂).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 145.2 (*ipso*-C_{cat}), 122.5 (*ortho*-C_{cat}), 115.4 (*meta*-C_{cat}), 67.7 (CH₂).

⁷Li-NMR (233 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = -0.7.

²⁹Si-NMR (119 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = -106.1.

4.2.22 [K@18-c-6][TfO-1^{Cl}]

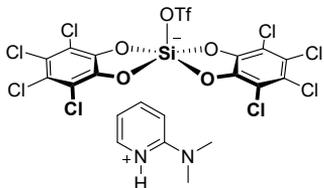
A suspension of [1^{Cl}]_n (30.0 mg, 57.7 μmol, 1.00 eq.), KOTf (10.9 mg, 57.7 μmol, 1.00 eq.) and 18-crown-6 (15.3 mg, 57.7 μmol, 1.00 eq.) in 0.5 ml CD₂Cl₂ was stirred at room temperature for 4 h. The resulting colorless suspension was characterized by NMR spectroscopy. Single-crystals for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of *n*-pentane into a saturated solution of CD₂Cl₂ at -40 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 3.58 (s, 24H).

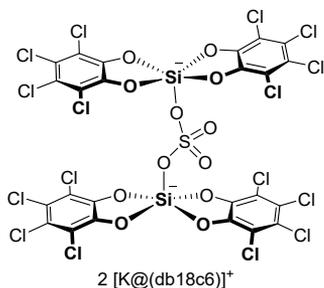
¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 145.2 (*ipso*-C_{cat}), 122.5 (*ortho*-C_{cat}), 119.4 (q, ¹J_{CF} = 319.0 Hz, CF₃), 115.4 (*meta*-C_{cat}), 70.5 (CH₂).

¹⁹F-NMR (376 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = -77.7.

²⁹Si-NMR (119 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = -105.9.

4.2.23 [2-NMe₂-py-H][TfO-1^{Cl}] and [2-NMe₂-py-H]₂[OTf][TfO-1^{Cl}]

The reactions of 1^{Cl}·(sulfolane)₂ and 2-(dimethylamino)pyridinium triflate ([2-NMe₂-py-H]-[OTf]) in CD₂Cl₂ or *o*-DCB led to similar chemical shifts in the respective NMR spectra for the [TfO-1^{Cl}]⁻ anion but were less selective. Single-crystals for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of *n*-pentane into a saturated solution of CD₂Cl₂ room temperature and by gaseous diffusion of *n*-pentane into a saturated solution of *o*-DCB at room temperature whereby the latter conditions led to the crystallization of [2-NMe₂-py-H]₂[OTf][TfO-1^{Cl}].

4.2.24 [K@db-18-c-6]₂[1^{Cl}-SO₄-1^{Cl}]

A suspension of 1^{Cl}·(sulfolane)₂ (40.0 mg, 52.6 μmol, 2.00 eq.), K₂SO₄ (4.58 mg, 26.3 μmol, 1.00 eq.) and dibenzo-18-crown-6 (19.0 mg, 52.6 μmol, 2.00 eq.) in 0.5 ml CD₂Cl₂ or *o*-DCB was stirred at room temperature for 4 h. The resulting colorless solution was characterized by NMR spectroscopy. Single-crystals for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of *n*-pentane into a saturated solution of CD₂Cl₂ with pentane at room temperature.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 6.92 – 6.88 (m, 8H, CH), 6.83 – 6.80 (m, 8H, CH), 4.14 – 4.11 (m, 16H, CH₂), 3.96 – 3.94 (m, 16H, CH₂).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 151.3 (*ipso*-C_{db18c6}), 149.9 (*ipso*-C_{cat}), 126.4 (*ortho*-C_{db18c6}), 126.1 (*ortho*-C_{cat}), 119.0 (*meta*-C_{cat}), 116.1 (*meta*-C_{db18c6}), 73.9 (CH₂), 71.8 (CH₂).

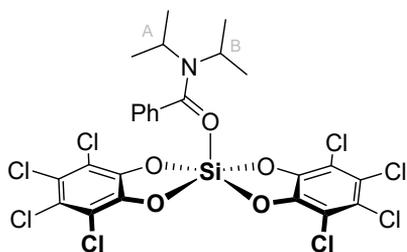
²⁹Si-NMR (119 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = –108.0.

¹H-NMR (600 MHz, *o*-DCB:C₆D₆ (50:1), 295 K): δ = 6.79 – 6.76 (m, 8H, CH), 6.60 – 6.57 (m, 8H, CH), 3.89 – 3.86 (m, 16H, CH₂), 3.72 – 3.70 (m, 16H, CH₂).

¹³C-NMR (151 MHz, *o*-DCB:C₆D₆ (50:1), 295 K): δ = 147.5 (*ipso*-C_{db18c6}), 145.9 (*ipso*-C_{cat}), 121.8 (*ortho*-C_{db18c6}), 121.6 (*ortho*-C_{cat}), 114.7 (*meta*-C_{cat}), 111.9 (*meta*-C_{db18c6}), 69.3 (CH₂), 67.6 (CH₂).

²⁹Si-NMR (119 MHz, *o*-DCB:C₆D₆ (50:1), 295 K): δ = –107.4.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3068 (w), 1574 (w), 1456 (s), 1435 (s), 1251 (m), 1126 (s), 1034 (s), 745 (vs), 659 (s).

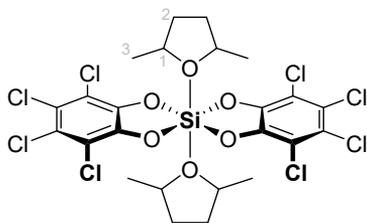
4.2.25 1^{Cl}-DIBA

To a suspension of $\text{Si}(\text{cat}^{\text{Cl}})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (20.0 mg, 33.2 μmol) in 0.5 ml CD_2Cl_2 , 1 eq. DIBA (6.82 mg, 33.2 μmol) were added. The suspension dissolved immediately. The product was isolated by crystallization (17.1 mg, 71 %). Single-crystals for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of *n*-pentane into a saturated solution of DCM at -40°C .

¹H-NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.34 – 7.25 (m, 5H, H_{phenyl}), 3.99 (h, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1H, CH-A), 3.82 (h, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1H, CH-B), 1.37 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6H, CH_3 -B), 1.21 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6H, CH_3 -A).

¹³C-NMR (151 MHz, CD_2Cl_2): δ = 171.6 (C=O), 144.6 (*ipso*- C_{cat}), 132.2 (*para*- C_{phenyl}), 129.3 (*meta*- C_{phenyl}), 126.4 (*ortho*- C_{phenyl}), 122.6 (*ortho*- C_{cat}), 115.4 (*meta*- C_{cat}), 56.6 (CH-A), 51.4 (CH-B), 20.2 (CH_3 -B) 19.9 (CH_3 -A). *ipso*- C_{phenyl} was not visible.

²⁹Si-NMR (79 MHz, CD_2Cl_2): δ = -105.6 .

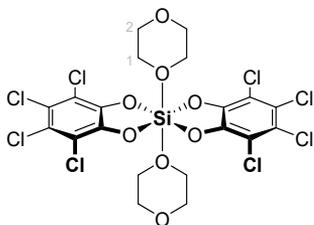
4.2.26 $1^{\text{Cl}} \cdot (\text{DMTHF})_2$ 

To a solution of 2 eq. perchlorocatechol (150 mg, 605 μmol) and 2 eq. 2,5-dimethyl-THF (*cis-trans*-mixture, 60.6 mg, 605 μmol) in 5 ml DCM, 1.2 eq. HSiCl_3 (49.2 mg, 363 μmol) were added dropwise. The reaction was stirred for 18 h at room temperature. The colorless precipitate was collected by filtration, washed 3 times with DCM and dried *in vacuo* for 18 h. The product was obtained as a colorless solid (0.112 g, 181 μmol , 60 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 4.32 - 4.10$ (m, 4H, $\text{H}_{\text{DMTHF-1/1}'}$), 2.18 - 1.96 (m, 4H, $\text{H}_{\text{DMTHF-2/2}'}$), 1.67 - 1.47 (m, 4H, $\text{H}_{\text{DMTHF-2/2}'}$), 1.25 (pt, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, 12H, $\text{H}_{\text{DMTHF-3/3}'}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 145.3$ (*ipso*- C_{cat}), 122.1 (*ortho*- C_{cat}), 115.2 (*meta*- C_{cat}), 77.7 (1C, $\text{C}_{\text{DMTHF-1}}$), 76.7 (1C, $\text{C}_{\text{DMTHF-1}'}$), 34.1 (1C, $\text{C}_{\text{DMTHF-2}}$), 32.9 (1C, $\text{C}_{\text{DMTHF-2}'}$), 21.5 (1C, $\text{C}_{\text{DMTHF-3}}$), 21.2 (1C, $\text{C}_{\text{DMTHF-3}'}$). Two signals each are visible for CH, CH_2 and CH_3 , since the compound exhibits a dynamic equilibrium between several adduct-species (mono- and bis- as well as *cis*- and *trans*-DMTHF) in solution (see chapter 2.3.2.2).

$^{29}\text{Si-NMR}$ spectra could not be obtained due to limited solubility.

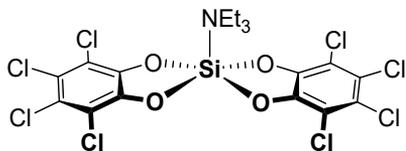
4.2.27 $1^{\text{Cl}} \cdot (\text{Diox})_2$ 

A suspension of $1^{\text{Cl}} \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ (20.0 mg, 33.2 μmol) in 0.5 ml 1,4-dioxane was heated to 50 °C for 72 h. NMR spectroscopy of the resulting suspension did not show detectable amounts of any bis(perchlorocatecholato)silane in solution, but gaseous diffusion of *n*-pentane into the filtered dioxane solution at room temperature yielded suitable single-crystals for SCXRD.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 1,4-dioxane): $\delta = 3.51$ (bs, 8H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 67.2$ (CH_2). C_{cat} were not visible due to limited solubility.

$^{29}\text{Si-NMR}$ spectra could not be obtained due to limited solubility.

4.2.28 $1^{\text{Cl}}\cdot\text{NEt}_3$ 

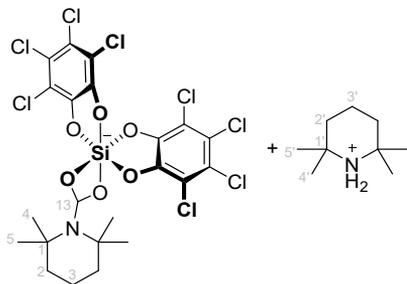
To a solution of 2 eq. perchlorocatechol (63.1 mg, 255 μmol) and 4 eq. NEt_3 (52.1 mg, 605 μmol) in 0.5 ml CD_2Cl_2 , 1 eq. $\text{H}_2\text{Si}(\text{ONf})_2$ (80.0 mg, 127 μmol) were added dropwise. The reaction was stirred for 3 h at room temperature. The product was not isolated, and the NMR contains 2 eq. of the byproduct $[\text{HNEt}_3][\text{ONf}]$. A yield was not determined.

Single-crystals for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of *n*-pentane into a saturated solution of DCM at $-40\text{ }^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.64$ (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 6H, CH_2), 1.10 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 9H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 144.7$ (*ipso*- C_{cat}), 123.9 (*ortho*- C_{cat}), 115.9 (*meta*- C_{cat}), 47.1 (CH_2), 10.5 (CH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (119 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -93.6$.

4.2.29 [H₂TMP][1^{Cl}-(CO₂)-(TMP)]

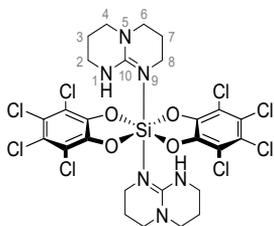
To a suspension of $\text{Si}(\text{cat}^{\text{Cl}})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (138 mg, 229 mmol) in chlorobenzene (2 ml), 2 eq. HTMP (64.8 mg, 458 mmol) were added. The suspension was stirred in an atmosphere of CO_2 (1 bar) for 30 min until everything was dissolved. The product was precipitated by the addition of 2 ml *n*-pentane and filtrated off after storing at $-40\text{ }^\circ\text{C}$ over night. The product was obtained as a colorless solid (0.162 g, 0.193 mmol, 84 %).

Single-crystals for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of *n*-pentane into a saturated solution of chlorobenzene at $-40\text{ }^\circ\text{C}$.

¹H-NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 6.69 (bs, 2H, NH_2), 1.80 – 1.76 (m, 2H, $\text{H}_{\text{TMP-3}}$), 1.73 – 1.69 (m, 4H, $\text{H}_{\text{TMP-2}}$), 1.65 – 1.61 (m, 4H, $\text{H}_{\text{TMP-2}'}$), 1.61 – 1.56 (m, 2H, $\text{H}_{\text{TMP-3}'}$), 1.42 (s, 12H, $\text{H}_{\text{TMP-4}}$, $\text{H}_{\text{TMP-5}}$), 1.37 (s, 12H, $\text{H}_{\text{TMP-4}'}$, $\text{H}_{\text{TMP-5}'}$).

¹³C-NMR (151 MHz, CD_2Cl_2): δ = 168.7 (C-13), 146.8 (*ipso*- C_{cat}), 121.0 (*ortho*- C_{cat}), 114.5 (*meta*- C_{cat}), 59.4 ($\text{C}_{\text{TMP-1}}$), 51.4 ($\text{C}_{\text{TMP-1}'}$), 41.4 ($\text{C}_{\text{TMP-2}}$), 38.2 ($\text{C}_{\text{TMP-2}'}$), 31.2 ($\text{C}_{\text{TMP-4}^{\text{t}}}$, $\text{C}_{\text{TMP-5}^{\text{t}}$), 29.0 ($\text{C}_{\text{TMP-4}}$, $\text{C}_{\text{TMP-5}}$), 18.4 ($\text{C}_{\text{TMP-3}'}$), 16.2 ($\text{C}_{\text{TMP-3}}$).

²⁹Si-NMR (79 MHz, CD_2Cl_2): δ = -145.3 .

4.2.30 $1^{\text{Cl}} \cdot (\text{hppH})_2$ 

To a suspension of $1^{\text{Cl}} \cdot (\text{sulfolane})_2$ (10.0 mg, 13.2 μmol , 1.00 eq.) in 0.5 ml DCM or *o*-DCB hppH (3.7 mg, 31.3 μmol , 2.00 eq.) was added. The suspension was stirred for 1 day but poor solubility of the desired product inhibited complete dissolution. The product was not isolated, and the NMR contains 2 eq. of the byproduct sulfolane.

Single-crystals for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of *n*-hexane into a saturated solution of DCM at $-40\text{ }^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$: No NMR in deuterated solvent was conducted.

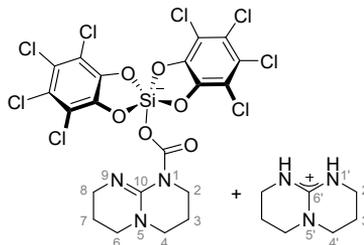
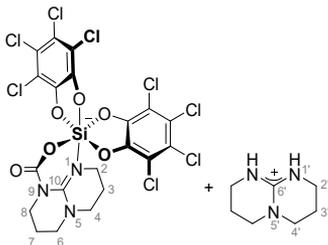
$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, *o*-DCB): $\delta = 154.2$ ($\text{C}_{\text{hppH-10}}$), 146.8 (*ipso*- C_{cat}), 120.8 (*ortho*- C_{cat}), 115.7 (*meta*- C_{cat}), 48.2 ($\text{C}_{\text{hppH-4/8}}$), 47.4 ($\text{C}_{\text{hppH-4/8}}$), 42.2 ($\text{C}_{\text{hppH-2/6}}$), 38.7 ($\text{C}_{\text{hppH-2/6}}$), 22.7 ($\text{C}_{\text{hppH-3/7}}$), 22.1 ($\text{C}_{\text{hppH-3/7}}$).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (119 MHz, *o*-DCB): $\delta = -151.0$.

4.2.31 [hppH₂][I^{Cl}-(CO₂)-(hpp)]

To a suspension of I^{Cl}-(sulfolane)₂ (20.0 mg, 26.3 μmol, 1.00 eq.) in 0.5 ml CD₂Cl₂ hppH (7.33 mg, 52.6 μmol, 2.00 eq.) was added. The suspension was stirred for 16 h in an atmosphere of CO₂ (1 bar). The product was not isolated, and the NMR contains 2 eq. of the byproduct sulfolane.

Single-crystals for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of *n*-pentane into a saturated solution of DCM at -40 °C and show the hexacoordinate form of [hppH₂][I^{Cl}-(CO₂)-(hpp)].



¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.31 (bs, 2H, NH₂), 4.19 – 4.14 (m, 4H, H_{hpp}-2/8), 3.69 – 3.63 (m, 4H, H_{hpp}-2'), 3.50 – 3.44 (m, 4H, H_{hpp}-4/6), 3.44 – 3.36 (m, 4H, H_{hpp}-4'), 2.00 – 1.95 (m, 4H, H_{hpp}-3/7), 1.93 – 1.87 (m, 4H, H_{hpp}-2').

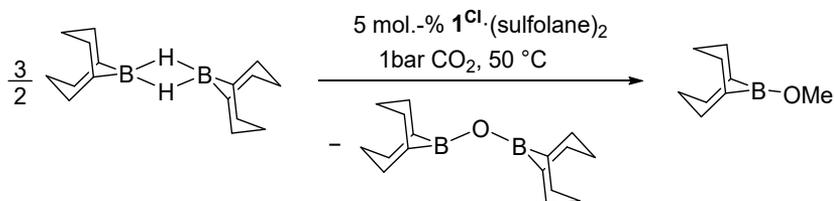
¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ = 153.4 (C_{hppH}-10), 151.8 (C-13), 151.1 (C_{hppH}-6'), 147.4 (*ipso*-C_{cat}), 147.3 (*ipso*-C_{cat}), 147.0 (*ipso*-C_{cat}), 146.9 (*ipso*-C_{cat}), 120.1 (*ortho*-C_{cat}), 119.6 (*ortho*-C_{cat}), 119.5 (*ortho*-C_{cat}), 119.2 (*ortho*-C_{cat}), 114.6 (*meta*-C_{cat}), 114.2 (*meta*-C_{cat}), 113.8 (*meta*-C_{cat}), 113.7 (*meta*-C_{cat}), 49.4 (C_{hppH}-4/8), 49.3 (C_{hppH}-4/8), 47.3 (2C, C_{hppH}-4'), 42.5 (C_{hppH}-2/6), 42.2 (C_{hppH}-2/6), 38.6 (2C, C_{hppH}-2'), 22.0 (C_{hppH}-3/7), 21.4 (C_{hppH}-3/7), 21.0 (2C, C_{hppH}-3').

²⁹Si-NMR (119 MHz, CD₂Cl₂): δ = -157.3.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.31 (bs, 2H, NH₂), 3.69 – 3.63 (m, 4H, H_{hpp}-2'), 3.44 – 3.36 (m, 4H, H_{hpp}-4'), 3.36 – 3.32 (m, 4H, H_{hpp}-2/8), 3.12 – 3.09 (m, 4H, H_{hpp}-4/6), 1.93 – 1.87 (m, 4H, H_{hpp}-2'), 1.72 – 1.67 (m, 4H, H_{hpp}-3/7).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ = 153.6 (C_{hppH}-10), 151.8 (C-13), 151.1 (C_{hppH}-6'), 144.8 (*ipso*-C_{cat}), 122.8 (*ortho*-C_{cat}), 115.8 (*meta*-C_{cat}), 48.4 (C_{hppH}-4/8), 48.0 (C_{hppH}-4/8), 47.3 (2C, C_{hppH}-4'), 41.0 (C_{hppH}-2/6), 39.1 (C_{hppH}-2/6), 38.6 (2C, C_{hppH}-2'), 21.9 (C_{hppH}-3/7), 21.0 (2C, C_{hppH}-3'), 20.9 (C_{hppH}-3/7).

²⁹Si-NMR (119 MHz, CD₂Cl₂): δ = -97.5.

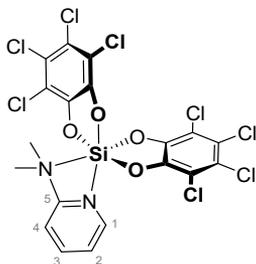
4.2.32 Catalytic Hydroboration of CO₂ with 9-BBN

9-Borabicyclo[3.3.1]nonane (58.6 mg, 240 μmol , 1.00 eq.) was suspended in 0.5 ml CD_2Cl_2 and $1^{\text{Cl}} \cdot (\text{sulfolane})_2$ (4.56 mg, 6.00 μmol , 0.05 eq.) and hppH (1.67 mg, 12.0 μmol , 0.10 eq.) were added. The mixture was heated in atmosphere of CO₂ (1 bar) to 50 °C for 3 days. The extent of reaction ξ was determined by integration of the ^{11}B -NMR signals to be 55 %.

9-BBN-O-9-BBN (37 %): $\delta(^{11}\text{B}) = 58.9$ ppm.

9-BBN-OMe (18 %): $\delta(^{11}\text{B}) = 57.1$ ppm.

[9-BBN]₂ (45 %): $\delta(^{11}\text{B}) = 27.8$ ppm.

4.2.33 $1^{\text{Cl}}\cdot\mathbf{A}$ 

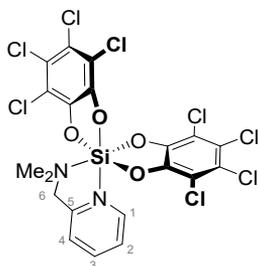
To a suspension of $1^{\text{Cl}}\cdot(\text{sulfonamide})_2$ (0.31 g, 0.42 mmol, 1.00 eq.) in 12 ml DCM, 2-(dimethylamino)pyridine (**A**, 0.05 g, 0.42 mmol, 1.00 eq.) was added dropwise and the reaction mixture was stirred for 1 hour. A weakly cloudy off-white solution was obtained. 12 ml *n*-pentane were added and the precipitate was filtered off, washed two times with 10 ml DCM: *n*-pentane 1:1 and dried *in vacuo*. The product was obtained as a colorless solid (0.24 g, 0.37 mmol, 91 %). Single-crystals for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of *n*-pentane into a saturated solution of chlorobenzene at $-40\text{ }^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.40$ (*pseudo-t*, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{py-1}}$), 8.26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{py-4}}$), 7.75 – 7.72 (m, 2H, $\text{H}_{\text{py-2}}$, $\text{H}_{\text{py-3}}$), 3.08 (s, 6H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 157.1$ ($\text{C}_{\text{py-5}}$), 146.9 ($\text{C}_{\text{py-1}}$), 145.6 (*ipso*- C_{cat}), 142.1 ($\text{C}_{\text{py-3}}$), 127.5 ($\text{C}_{\text{py-2}}$), 122.4 (*ortho*- C_{cat}), 118.2 (C-4), 115.6 (*meta*- C_{cat}), 47.8 (2C, CH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (119 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -134.1$.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, *o*-DCB): $\delta = -133.8$.

4.2.34 $1^{\text{Cl}}\cdot\mathbf{B}$ 

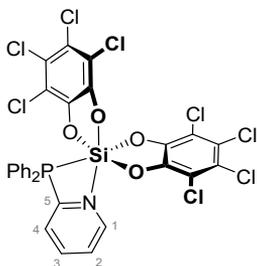
To a suspension of $1^{\text{Cl}}\cdot(\text{sulfolane})_2$ (25 mg, 33 μmol , 1.00 eq.) in 0.5 ml CD_2Cl_2 was added 2-((dimethylamino)methyl)pyridine (**B**, 4.5 mg, 33 μmol , 1.00 eq.). Dissolution of the poorly soluble starting material indicated complete reaction. The product was not isolated and contains 2 eq. of sulfolane. Single-crystals for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of *n*-pentane into a saturated solution of DCM at $-40\text{ }^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.96 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.5 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{py-1}}$), 8.14 (td, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.7, 1.6 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{py-3}}$), 7.69 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.7 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{py-2}}$), 7.57 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8, 1.2 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{py-4}}$), 4.89 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 15.3 Hz, 1H, CH_2), 3.87 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 15.3 Hz, 1H, CH_2), 3.11 (s, 3H, CH_3), 2.32 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): δ = 149.8 ($\text{C}_{\text{py-5}}$), 147.0 ($\text{C}_{\text{py-1}}$), 146.2 (*ipso*- C_{cat}), 146.1 (*ipso*- C_{cat}), 145.5 (*ipso*- C_{cat}), 145.4 (*ipso*- C_{cat}), 143.5 ($\text{C}_{\text{py-3}}$), 126.4 ($\text{C}_{\text{py-2}}$), 124.0 ($\text{C}_{\text{py-4}}$), 122.1 (*ortho*- C_{cat}), 121.8 (*ortho*- C_{cat}), 121.7 (*ortho*- C_{cat}), 121.2 (*ortho*- C_{cat}), 115.7 (*meta*- C_{cat}), 115.4 (*meta*- C_{cat}), 115.3 (*meta*- C_{cat}), 115.1 (*meta*- C_{cat}), 63.5 (CH_2), 50.1 (CH_3), 49.0 (CH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (119 MHz, CD_2Cl_2): δ = -140.2 .

$^{29}\text{Si-NMR}$ (119 MHz, *o*-DCB): δ = -139.9 .

4.2.35 $\mathbf{1}^{\text{Cl}} \cdot \mathbf{C}$ 

To a suspension of $\mathbf{1}^{\text{Cl}} \cdot (\text{sulfolane})_2$ (170 mg, 224 μmol , 1.00 eq.) in 20 ml DCM was added a solution of 2-(diphenylphosphine)pyridine (**C**, 59 mg, 224 μmol , 1.00 eq.) in 5 ml DCM. The reaction mixture was stirred over night and the precipitate was washed three times with 5 ml DCM:*n*-pentane 1:1 and dried *in vacuo*. The product was collected as a colorless solid (150 mg, 192 μmol , 85 %).

Single-crystals for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of *n*-pentane into a saturated solution of DCM at $-40\text{ }^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$, 1H, $\text{H}_{\text{py}-1}$), 8.23 (*pseudo-t*, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$, 1H, $\text{H}_{\text{py}-3}$), 7.92 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$, 1H, $\text{H}_{\text{py}-4}$), 7.81 (bs, 1H, $\text{H}_{\text{py}-2}$), 7.55 – 7.49 (m, 2H, *para*- H_{phenyl}), 7.49 – 7.43 (m, 4H, *meta*- H_{phenyl}), 7.49 – 7.35 (m, 4H, *ortho*- H_{phenyl}).

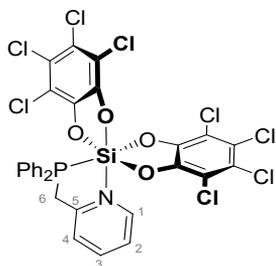
$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): δ = 145.2 ($\text{C}_{\text{py}-1}$), 145.2 (*ipso*- C_{cat}), 143.4 ($\text{C}_{\text{py}-3}$), 133.7 (*meta*- C_{phenyl}), 132.4 ($\text{C}_{\text{py}-4}$), 132.0 (*para*- C_{phenyl}), 129.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.3$ Hz, *ortho*- C_{phenyl}), 143.4 ($\text{C}_{\text{py}-2}$), 122.9 (*ortho*- C_{cat}), 116.3 (*meta*- C_{cat}).

Due to bad solubility, the signals of C_{phenyl} and C_{py} are better visible in the $^{13}\text{C-HSCQ}$ experiment as cross-correlation peaks. Therefore, the *ipso*- C_{phenyl} and the $\text{C}_{\text{py}-5}$ signals were not observed.

$^{31}\text{P-NMR}$ (243 MHz, CD_2Cl_2): δ = 12.1.*

$^{29}\text{Si-NMR}$ could not be obtained due to bad solubility in common organic solvents.

*for comparison, the shift of the free base: $^{31}\text{P-NMR}$ (243 MHz, CD_2Cl_2): δ = -4.0 .

4.2.36 1^{Cl}.D

To a suspension of 1^{Cl}·(sulfolane)₂ (230 mg, 303 μmol, 1.00 eq.) in 10 ml chlorobenzene was added a solution of 2-((diphenylphosphino)methyl)pyridine (**D**, 84 mg, 303 μmol, 1.00 eq.) in 5 ml chlorobenzene. A weakly cloudy yellow solution was obtained. 15 ml *n*-pentane were added and the precipitate was filtered off, washed two times with 5 ml *n*-pentane and dried *in vacuo*. The product was collected as a colorless solid (235 mg, 295 μmol, 97 %).

Single-crystals for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of *n*-pentane into a saturated solution of chlorobenzene at -40 °C and from a saturated chlorobenzene solution at room temperature.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9.20 (dd, *J*_{HH} = 6.0, 1.9 Hz, 1H, H_{py-1}), 8.06 (ddd, *J*_{HH} = 7.5, 7.5, 1.0 Hz, 1H, H_{py-3}), 7.64 (ddd, *J*_{HH} = 7.5, 5.9, 1.4 Hz, 1H, H_{py-2}), 7.59 (d, ³*J*_{HH} = 7.8 Hz, 1H, H_{py-4}), 7.53 (td, *J*_{HH} = 7.2, 1.6 Hz, 2H, *para*-H_{phenyl}), 7.46 – 7.41 (m, 4H, *ortho*-H_{phenyl}), 7.42 – 7.33 (m, 4H, *meta*-H_{phenyl}), 4.10 (d, ²*J*_{HP} = 11.0 Hz, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ = 151.6 (C_{py-5}), 148.5 (C_{py-1}), 145.6 (*ipso*-C_{cat}), 142.9 (C_{py-3}), 133.2 (d, ³*J*_{CP} = 10.6 Hz, 4C, *meta*-C_{phenyl}), 132.5 (*para*-C_{phenyl}), 129.6 (d, ²*J*_{CP} = 10.3 Hz, 4C, *ortho*-C_{phenyl}), 127.6 (d, ³*J*_{CP} = 5.3 Hz, C_{py-4}), 125.3 (C_{py-2}), 124.9 (*ipso*-C_{phenyl}), 121.9 (*ortho*-C_{cat}), 115.9 (*meta*-C_{cat}), 31.3 (d, ¹*J*_{CP} = 27.0 Hz, CH₂ (C_{py-6})).

³¹P-NMR (243 MHz, CD₂Cl₂): δ = -14.4.*

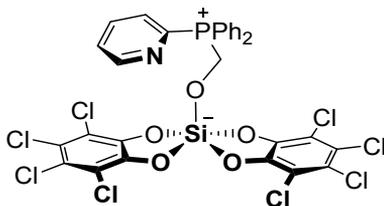
²⁹Si-NMR (119 MHz, CD₂Cl₂): δ = -136.9 (d, ¹*J*_{SiP} = 161.5 Hz).

*for comparison, the shift of the free base: ³¹P-NMR (243 MHz, CD₂Cl₂): δ = -11.0.

4.2.37 Reaction of 1^{Cl} -(donor) with aldehydes

The following section describes experimental procedures for the reaction of 1^{Cl} -(donor) with aldehydes. Isolation of the products was not attempted, but successful reaction confirmed by multi-nuclear NMR spectroscopy, and if possible, SCXRD. Hence, the samples may contain residuals of sulfolane or excessive donor or substrate.

4.2.37.1 Reaction of 1^{Cl} -C + paraformaldehyde



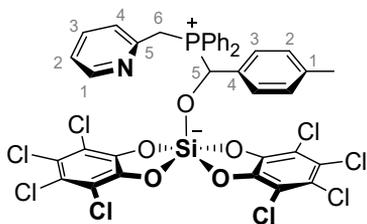
To a suspension of 1^{Cl} -(sulfolane)₂ (22.8 mg, 30.0 μmol , 1.00 eq.) in 0.5 ml CD_2Cl_2 C (7.90 mg, 30.0 μmol , 1.00 eq.) and paraformaldehyde (0.9 mg, 30.0 μmol , 1.00 eq.) were added. The suspension remained turbid, indicating the poor solubility of the formed product or incomplete reaction (even after 4 weeks). The product was not isolated, and the NMR contains 2 eq. of sulfolane.

^1H -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.78 (d, J_{HH} = 4.8 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{py-1}}$), 7.91 – 7.85 (m, 1H, $\text{H}_{\text{py-4}}$), 7.76 – 7.72 (m, 2H, *para*- H_{phenyl}), 7.65 – 7.59 (m, 4H, *ortho*- H_{phenyl}); 2H, $\text{H}_{\text{py-2}}$, $\text{H}_{\text{py-3}}$), 7.59 – 7.53 (m, 4H, *meta*- H_{phenyl}), 5.49 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 2.1 Hz, 2H, CH_2 -aldehyde).

^{13}C -NMR (151 MHz, CD_2Cl_2): δ = 152.5 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 19.5 Hz, $\text{C}_{\text{py-1}}$), 148.3 ($\text{C}_{\text{py-5}}$), 145.6 (*ipso*- C_{cat}), 138.0 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 9.9 Hz, $\text{C}_{\text{py-2}}$), 135.7 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 3.1 Hz, *para*- C_{phenyl}), 134.4 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 9.3 Hz, *ortho*- C_{phenyl}), 131.8 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 22.7 Hz, $\text{C}_{\text{py-3}}$), 130.4 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 12.5 Hz, *meta*- C_{phenyl}), 128.6 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 3.6 Hz, $\text{C}_{\text{py-2}}$), 121.7 (*ortho*- C_{cat}), 115.5 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 83.7 Hz, *ipso*- C_{phenyl}), 114.9 (*meta*- C_{cat}), 59.2 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 69.7 Hz, CH_2 -aldehyde).

^{31}P -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): δ = 13.7.

^{29}Si -NMR (120 MHz, CD_2Cl_2): δ = -102.6 (d, $^3J_{\text{SiP}}$ = 11.9 Hz).

4.2.37.2 Reaction of $1^{\text{Cl}}\cdot\text{D} + p\text{-Me-benzaldehyde}$ 

To a suspension of $1^{\text{Cl}}(\text{pyCH}_2\text{PPh}_2)$ (28.0 mg, 35.1 μmol , 1.00 eq.) in 0.5 ml CD_2Cl_2 *p*-Me-benzaldehyde (4.2 mg, 35.1 μmol , 1.00 eq.) was added. The suspension became clear indicating the complete consumption of the poorly soluble starting material and a quantitative formation of the product. The product was isolated as a white solid by precipitation with *n*-pentane (27.4 mg, 85 %).

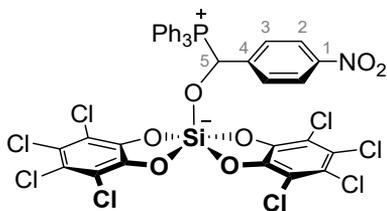
Single-crystals for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of *n*-pentane into a saturated solution of DCM at -40°C .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.49$ (ddd, $J_{\text{HH}} = 4.9, 1.8, 0.9$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{py-1}}$), 7.75 (*pseudo*-tq, $J_{\text{HH}} = 7.5, 1.5$ Hz, 1H, *para*- $\text{H}_{\text{phenyl-a}}$), 7.61 – 7.54 (m, 1H, *para*- $\text{H}_{\text{phenyl-b}}$), 7.54 – 7.48 (m, 1H, $\text{H}_{\text{py-3}}$), 7.54 – 7.48 (m, 2H, *ortho*- $\text{H}_{\text{phenyl-b}}$), 7.54 – 7.48 (m, 2H, *meta*- $\text{H}_{\text{phenyl-a}}$), 7.43 (ddd, $J_{\text{HH}} = 11.3, 8.3, 1.3$ Hz, 2H, *ortho*- $\text{H}_{\text{phenyl-a}}$), 7.41 – 7.32 (m, 2H, *meta*- $\text{H}_{\text{phenyl-b}}$), 7.18 (*pseudo*-ddt, $J_{\text{HH}} = 7.5, 5.0, 1.2$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{py-2}}$), 6.94 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{py-4}}$), 6.94 (d, $^2J_{\text{HP}} = 8.2$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{aldehyde-5}}$), 6.78 – 6.72 (m, 4H, $\text{H}_{\text{aldehyde-2}}, \text{H}_{\text{aldehyde-3}}$), 4.03 – 3.91 (m, 2H, CH_2), 2.16 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-aldehyde}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 149.9$ ($\text{C}_{\text{py-1}}$), 149.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.2$ Hz, $\text{C}_{\text{py-5}}$), 146.3 (*ipso*- C_{cat}), 144.9 (*ipso*- C_{cat}), 140.5 ($\text{C}_{\text{aldehyde-1}}$), 140.4 ($\text{C}_{\text{aldehyde-4}}$), 137.9 ($\text{C}_{\text{py-3}}$), 135.3 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, *para*- $\text{C}_{\text{phenyl-a}}$), 134.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.0$ Hz, *ortho*- $\text{C}_{\text{phenyl-a}}$), 134.7 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, *para*- $\text{C}_{\text{phenyl-b}}$), 133.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.6$ Hz, *ortho*- $\text{C}_{\text{phenyl-b}}$), 129.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 18.2$ Hz, *meta*- $\text{C}_{\text{phenyl-b}}$), 129.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 17.8$ Hz, *meta*- $\text{C}_{\text{phenyl-a}}$), 129.0 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, $\text{C}_{\text{aldehyde-2}}$), 127.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.4$ Hz, $\text{C}_{\text{aldehyde-3}}$), 124.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.8$ Hz, $\text{C}_{\text{py-4}}$), 123.6 ($\text{C}_{\text{py-2}}$), 122.0 (*ortho*- C_{cat}), 120.8 (*ortho*- C_{cat}), 117.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 81.7$ Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{phenyl-b}}$), 116.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 80.5$ Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{phenyl-a}}$), 114.9 (*meta*- C_{cat}), 114.6 (*meta*- C_{cat}), 72.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 67.5$ Hz, $\text{C}_{\text{aldehyde-5}}$), 29.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 51.4$ Hz, CH_2), 21.1 (d, $^6J_{\text{CP}} = 1.3$ Hz, $\text{CH}_3\text{-aldehyde}$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (243 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 23.9$.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (119 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -101.9$ (d, $^3J_{\text{SiP}} = 21.8$ Hz).

4.2.37.3 Reaction of $1^{\text{Cl}}(\text{PPh}_3) + p\text{-NO}_2\text{-benzaldehyde}$ 

To a suspension of $1^{\text{Cl}}(\text{sulfolane})_2$ (15.5 mg, 20.4 μmol , 1.00 eq.) in 0.5 ml CD_2Cl_2 PPh_3 (5.4 mg, 20.4 μmol , 1.00 eq.) and $p\text{-NO}_2\text{-benzaldehyde}$ (3.1 mg, 20.4 μmol , 1.00 eq.) were added. The suspension became clear indicating the complete consumption of the poorly soluble starting material and quantitative formation of the aldehyde-activation product. The product was not isolated and the NMR contains 2 eq. of sulfolane.

Single-crystals for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of n -pentane into a saturated solution of DCM at $-40\text{ }^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.83$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{aldehyde-2}}$), 7.80 – 7.76 (m, 3H, $para\text{-C}_{\text{phenyl}}$), 7.59 – 7.55 (m, 6H, $ortho\text{-C}_{\text{phenyl}}$), 7.48 – 7.42 (m, 6H, $meta\text{-C}_{\text{phenyl}}$), 7.08 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$, $^4J_{\text{HP}} = 2.2$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{aldehyde-3}}$), 6.58 (d, $^2J_{\text{HP}} = 3.3$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{aldehyde-5}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 148.7$ (d, $^5J_{\text{CP}} = 3.2$ Hz $\text{C}_{\text{aldehyde-1}}$) 145.9 ($ipso\text{-C}_{\text{cat}}$), 144.6 ($ipso\text{-C}_{\text{cat}}$), 140.3 ($\text{C}_{\text{aldehyde-4}}$), 136.0 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, $para\text{-C}_{\text{phenyl}}$), 134.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.9$ Hz, $meta\text{-C}_{\text{phenyl}}$), 130.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.4$ Hz, $ortho\text{-C}_{\text{phenyl}}$), 129.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.2$ Hz, $\text{C}_{\text{aldehyde-3}}$), 123.5 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.6$ Hz, $\text{C}_{\text{aldehyde-2}}$), 122.4 ($ortho\text{-C}_{\text{cat}}$), 121.2 ($ortho\text{-C}_{\text{cat}}$), 115.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 82.7$ Hz, $ipso\text{-C}_{\text{phenyl}}$), 115.2 ($meta\text{-C}_{\text{cat}}$), 114.7 ($meta\text{-C}_{\text{cat}}$), 74.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 69.8$ Hz, $\text{C}_{\text{aldehyde-5}}$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (243 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 21.7$.

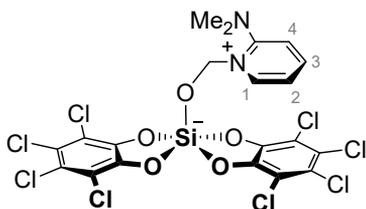
$^{29}\text{Si-NMR}$ (119 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -102.3$ (d, $^3J_{\text{SiP}} = 19.8$ Hz).

4.2.38 General procedure for the reaction of 1^{Cl} ·A (donor) with aldehydes

The following reactions were performed at NMR scale, according to the general procedure:

To a suspension of 1^{Cl} ·(sulfolane)₂ (20.0 mg, 26.3 μmol , 1.00 eq.) in 0.5 ml DCM or *o*-DCB were added one equivalent of a bidentate Lewis base/two equivalents of a monodentate Lewis base and one equivalent of paraformaldehyde or *para*-substituted benzaldehyde. The occurrence of a reaction was judged by the clearing of the suspension and/or characteristic NMR shifts (for example the former-aldehydic carbon/proton signals in ¹³C and ¹H NMR). Single-crystals for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of *n*-pentane into a saturated solution of DCM or *o*-DCB -40 °C (DCM) or room temperature (*o*-DCB).

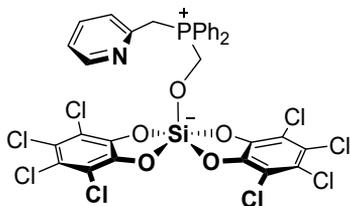
4.2.38.1 Reaction of 1^{Cl} ·A + paraformaldehyde



After mixing of the compounds a colorless suspension was obtained.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.35 (dd, J_{HH} = 6.7, 1.8 Hz, 1H, H_{py-1}), 7.75 (ddd, J_{HH} = 8.9, 7.1, 1.8 Hz, 1H, H_{py-3}), 7.03 (td, J_{HH} = 6.9, 1.3 Hz, 1H, H_{py-2}), 6.95 (dt, J_{HH} = 8.9, 0.9 Hz, 1H, H_{py-4}), 5.73 (s, 2H, CH₂-aldehyde), 3.10 (s, 6H, CH₃).

²⁹Si-NMR (80 MHz, CD₂Cl₂): δ = -103.1 .

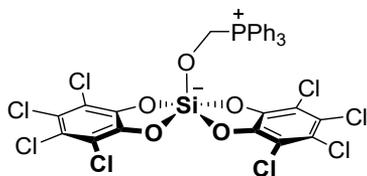
4.2.38.3 Reaction of $1^{\text{Cl}}\cdot\text{D}$ + paraformaldehyde

After mixing of the compounds a colorless suspension was obtained. $^1\text{H-NMR}$ was indicating formation of the desired product beside some unidentified side-products.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.23$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{py-1}}$), 7.65 (td, $J_{\text{HH}} = 7.7, 1.9$ Hz, 2H, *para*- H_{phenyl}), 7.60 – 7.56 (m, 1H, $\text{H}_{\text{py-3}}$), 7.57 – 7.53 (m, 4H, *meta*- H_{phenyl}), 7.50 – 7.44 (m, 4H, *ortho*- H_{phenyl}), 7.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{py-4}}$), 7.15 – 7.09 (m, 1H, $\text{H}_{\text{py-2}}$), 5.28 (d, $^2J_{\text{HP}} = 2.1$ Hz, 2H, CH_2 -aldehyde), 4.36 (d, $^2J_{\text{HP}} = 14.4$ Hz, 2H, CH_2 -py).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 21.3$.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -102.3$.

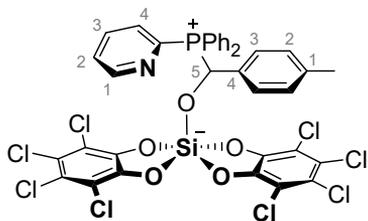
4.2.38.4 Reaction of $1^{\text{Cl}}\cdot(\text{PPh}_3)_2$ + paraformaldehyde

After mixing of the compounds a colorless suspension was obtained.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.78 - 7.73$ (m, 3H, *para*- H_{phenyl}), 7.60 – 7.51 (m, 12H, *ortho*- H_{phenyl} , *meta*- H_{phenyl}), 5.39 (d, $^2J_{\text{HP}} = 1.6$ Hz, 2H, CH_2 -aldehyde).

$^{31}\text{P-NMR}$ (243 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 17.7$.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (119 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -102.9$.

4.2.38.5 Reaction of $1^{\text{Cl}}\cdot\text{C} + p\text{-Me-benzaldehyde}$ 

After mixing of the compounds a colorless solution was obtained immediately.

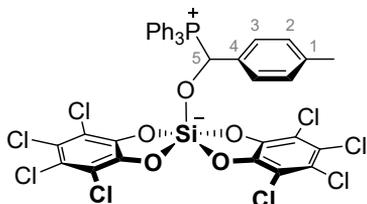
Suitable colorless single-crystals for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of *n*-pentane into a saturated solution of DCM at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.85$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{py-1}}$), 7.79 – 7.69 (m, 5H), 7.65 – 7.55 (m, 2H), 7.54 – 7.43 (m, 4H), 7.23 (ddd, $J_{\text{HH}} = 11.6, 8.4, 1.3$ Hz, 2H), 6.82 – 6.69 (m, 4H), 6.65 (d, $^2J_{\text{HP}} = 3.3$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{aldehyde-5}}$), 2.16 (d, $J = 2.4$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-aldehyde}$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 15.8$.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -102.3$ (d, $^3J_{\text{SiP}} = 22.3$ Hz).

4.2.38.6 Reaction of $1^{\text{Cl}}\cdot(\text{PPh}_3)_2 + p\text{-Me-benzaldehyde}$



After mixing of the compounds for several minutes a colorless solution was obtained.

Suitable colorless single-crystals for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of *n*-pentane into a saturated solution of DCM at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.72$ (dd, $J_{\text{HH}} = 7.6, 1.8$ Hz, 3H, *para*- H_{phenyl}), 7.53 (*pseudo*-td, $J_{\text{HH}} = 7.9, 3.5$ Hz, 6H, H_{phenyl}), 7.48 – 7.39 (m, 6H, H_{phenyl}), 6.83 – 6.71 (m, 4H, $\text{H}_{\text{aldehyde}}$), 6.40 (s, 1H, $\text{H}_{\text{aldehyde-5}}$), 2.18 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-aldehyde}$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (243 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 20.2$.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -102.3$ (d, $^3J_{\text{SiP}} = 21.3$ Hz).

4.2.38.7 Reaction of $1^{\text{Cl}}\cdot\text{A} + p\text{-X-benzaldehyde}$

After mixing of the compounds, colored solutions (for X = Me and H: orange, F: red, NO_2 : yellow, OMe: purple-dark red) along with colorless solids were obtained. For X = H, F and OMe. Suitable colorless single-crystals for SCXRD were obtained by gaseous diffusion of *n*-pentane into a saturated solution of DCM at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.2.39 Dehydrogenative coupling of dimethylamine borane

Dimethylamine borane (15.5 mg, 263.1 μmol , 1.00 eq.) was dissolved in 0.5 ml *o*-DCB:C₆D₆ (99:1) and 5 mol-% catalyst (**1^{Cl}-A**, **1^{Cl}-B**, **1^{Cl}-(sulfolane)₂** or **A**) was added. The mixture was heated in an NMR tube to 100 °C and followed immediately *in situ* by ¹¹B-NMR spectroscopy. The extent of reaction ξ was determined by integration of the ¹¹B-NMR signals (for this data see *Tabelle 2.22* in the main part). Figure 4.1 exemplary shows the course of the reaction catalyzed by **1^{Cl}-A**. The dehydrogenation is accompanied by the formation of (μ -NMe₂)B₂H₅ (δ (¹¹B) = -17.5 ppm) and minor byproducts at 2.1 and 9.2 ppm.

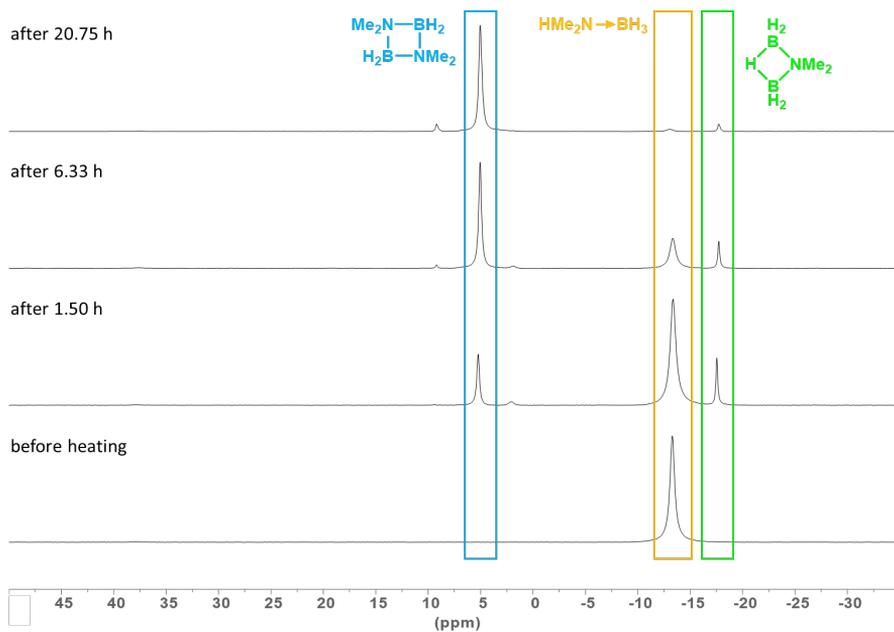


Figure 4.1: ¹¹B{¹H}-NMR spectra (64 MHz, *o*-DCB:C₆D₆ (99:1), RT) of the dehydrogenative coupling of HMe₂N-BH₃ (δ = -13.4 ppm, orange box) with 5 mol-% **1^{Cl}-A** at 100 °C. Stacked spectra resemble different reaction times. Respective ¹¹B-NMR shifts of the product (Me₂N-BH₂): δ = 5.2 ppm (blue box) and the byproduct H₂B(μ -H)(μ -NMe₂)BH₂: δ = -17.5 ppm (green box).

5

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, The Chemical Catalog Company, New York, **1923**; b) G. N. Lewis, *J. Frankl. Inst.* **1938**, *226*, 293-313.
- [2] L. Greb, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17881–17896.
- [3] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.
- [4] a) J. R. Gaffen, J. N. Bentley, L. C. Torres, C. Chu, T. Baumgartner, C. B. Caputo, *Chem* **2019**, *5*, 1567-1583; b) S. Kunzler, S. Rathjen, A. Merk, M. Schmidtman, T. Muller, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 15123-15130.
- [5] a) U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatsh. Chem.* **1975**, *106*, 1235-1257; b) M. A. Beckett, G. C. Strickland, J. R. Holland, K. Sukumar Varma, *Polymer* **1996**, *37*, 4629-4631.
- [6] R. F. Childs, D. L. Mulholland, A. Nixon, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 809-812.
- [7] D. G. Brown, R. S. Drago, T. F. Bolles, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *90*, 5706-5712.
- [8] H. Bohrer, N. Trapp, D. Himmel, M. Schleep, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7489-7499.
- [9] a) A. R. Jupp, T. C. Johnstone, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 7029-7035; b) R. G. Parr, L. v. Szentpály, S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1922-1924; c) M. Méndez, A. Cedillo, *Comput. Theor. Chem.* **2013**, *1011*, 44-56.
- [10] K. Muther, P. Hrobarik, V. Hrobarikova, M. Kaupp, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16579-16594.
- [11] A. E. Ashley, T. J. Herrington, G. G. Wildgoose, H. Zaher, A. L. Thompson, N. H. Rees, T. Kramer, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14727-14740.
- [12] T. E. Mallouk, G. L. Rosenthal, G. Mueller, R. Brusasco, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3167-3173.
- [13] P. Erdmann, J. Leitner, J. Schwarz, L. Greb, *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 987-994.
- [14] a) J. W. Larson, T. B. McMahon, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4018-4023; b) K. O. Christe, D. A. Dixon, D. McLemore, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 151-153.
- [15] P. Erdmann, L. Greb, *ChemPhysChem* **2021**, *22*, 935-943.

- [16] a) G. J. P. Britovsek, J. Ugolotti, A. J. P. White, *Organometallics* **2005**, *24*, 1685-1691; b) R. C. Neu, E. Y. Ouyang, S. J. Geier, X. Zhao, A. Ramos, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4285-4294.
- [17] L. O. Müller, D. Himmel, J. Stauffer, G. Steinfeld, J. Slattery, G. Santiso-Quiñones, V. Brecht, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7659-7663.
- [18] a) G. A. Olah, O. Farooq, S. M. F. Farnia, J. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *110*, 2560-2565; b) G. A. Olah, K. Laali, O. Farooq, *J. Org. Chem.* **2002**, *49*, 4591-4594.
- [19] a) A. Kraft, N. Trapp, D. Himmel, H. Bohrer, P. Schluter, H. Scherer, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9371-9380; b) A. Kraft, J. Beck, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12975-12980.
- [20] a) M. Rohde, L. O. Müller, D. Himmel, H. Scherer, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1218-1222; b) A. Martens, O. Petersen, H. Scherer, I. Riddlestone, I. Krossing, *Organometallics* **2017**, *37*, 706-711.
- [21] D. Chakraborty, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.* **2007**, *37*, 685-695.
- [22] a) G. S. Hair, A. H. Cowley, R. A. Jones, B. G. McBurnett, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4922-4923; b) S. Feng, G. R. Roof, E. Y. X. Chen, *Organometallics* **2002**, *21*, 832-839.
- [23] A. K. Jaiswal, K. K. Goh, S. Sung, R. D. Young, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1934-1937.
- [24] a) M. A. Dureen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8396-8397; b) G. Menard, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4409-4412; c) G. Menard, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8272-8275; d) G. Ménard, T. M. Gilbert, J. A. Hatnean, A. Kraft, I. Krossing, D. W. Stephan, *Organometallics* **2013**, *32*, 4416-4422.
- [25] C. B. Caputo, L. J. Hounjet, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Science* **2013**, *341*, 1374-1377.
- [26] a) M. H. Holthausen, M. Mehta, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6538-6541; b) J. Zhou, L. L. Liu, L. L. Cao, D. W. Stephan, *Chem* **2018**, *4*, 2699-2708; c) P. Mehlmann, T. Wittler, L. F. B. Wilm, F. Dielmann, *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 1139-1143.
- [27] D. Roth, J. Stirn, D. W. Stephan, L. Greb, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 15845-15851.
- [28] B. Pan, F. P. Gabbai, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9564-9567.
- [29] a) D. Lentz, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *502*, 83-88; b) P. Huppmann, H. Labischinski, D. Lentz, H. Pritzkow, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *487*, 7-25.
- [30] H. F. Klare, M. Oestreich, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9176-9184.
- [31] K. Müther, J. Mohr, M. Oestreich, *Organometallics* **2013**, *32*, 6643-6646.
- [32] A. R. Nödling, K. Müther, V. H. G. Rohde, G. Hilt, M. Oestreich, *Organometallics* **2014**, *33*, 302-308.
- [33] H. Großekappenberg, M. Reißmann, M. Schmidtman, T. Müller, *Organometallics* **2015**, *34*, 4952-4958.

- [34] R. Ramirez-Contreras, N. Bhuvanesh, J. Zhou, O. V. Ozerov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10313-10315.
- [35] S. Steinhauer, J. Bader, H. G. Stammler, N. Ignat'ev, B. Hoge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5206-5209.
- [36] A. Rosenheim, O. Sorge, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1920**, *53*, 932-939.
- [37] A. L. Liberman-Martin, R. G. Bergman, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5328-5331.
- [38] a) R. Maskey, M. Schädler, C. Legler, L. Greb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1717-1720; b) D. Hartmann, M. Schädler, L. Greb, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7379-7388; c) T. Thorwart, D. Roth, L. Greb, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 10422-10427.
- [39] H. C. Brown, H. I. Schlesinger, S. Z. Cardon, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 325-329.
- [40] S. J. Geier, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12632-12633.
- [41] S. J. Geier, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3476-3477.
- [42] G. Wittig, E. Benz, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 1999-2013.
- [43] W. Tochtermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 351-371.
- [44] a) D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440-9441; b) S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5997-6000.
- [45] G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124-1126.
- [46] P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Frohlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072-5074.
- [47] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880-1881.
- [48] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46-76.
- [49] a) E. Otten, R. C. Neu, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9918-9919; b) R. C. Neu, E. Otten, A. Lough, D. W. Stephan, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 170-176.
- [50] a) A. J. Cardenas, B. J. Culotta, T. H. Warren, S. Grimme, A. Stute, R. Frohlich, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7567-7571; b) M. Sajid, A. Stute, A. J. Cardenas, B. J. Culotta, J. A. Hepperle, T. H. Warren, B. Schirmer, S. Grimme, A. Studer, C. G. Daniliuc, R. Frohlich, J. L. Petersen, G. Kehr, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10156-10168.
- [51] a) I. Peuser, R. C. Neu, X. Zhao, M. Ulrich, B. Schirmer, J. A. Tannert, G. Kehr, R. Frohlich, S. Grimme, G. Erker, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9640-9650; b) C. M. Mömming, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6643-6646.
- [52] a) M. A. Dureen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13559-13568; b) H. C. Brown, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *2*, 65-72.
- [53] a) M. Sajid, A. Klose, B. Birkmann, L. Liang, B. Schirmer, T. Wiegand, H. Eckert, A. J. Lough, R. Fröhlich, C. G. Daniliuc, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 213-219; b) A. Adenot, N. Wolff, G. Lefèvre, J.-C. Berthet, P. Thuéry, T. Cantat, *Chem. Eur. J.* **2019**.

- [54] P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8050-8053.
- [55] J. S. McCahill, G. C. Welch, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4968-4971.
- [56] M. A. Dureen, G. C. Welch, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9910-9917.
- [57] M. Ullrich, K. S. Seto, A. J. Lough, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2009**, 2335-2337.
- [58] C. Kreitner, S. J. Geier, L. J. Stanlake, C. B. Caputo, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6771-6777.
- [59] D. W. Stephan, *Top. Curr. Chem.* **2013**, *332*, 1-44.
- [60] a) M. Ingleson, V. Fasano, *Synthesis* **2018**, *50*, 1783-1795; b) D. J. Scott, M. J. Fuchter, A. E. Ashley, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5689-5700; c) J. Lam, K. M. Szkop, E. Mosaferi, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3592-3612.
- [61] a) D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10018-10032; b) D. W. Stephan, *Science* **2016**, *354*, 10; c) D. W. Stephan, *Chem* **2020**, *6*, 1520-1526.
- [62] a) D. W. Stephan, *Science* **2016**, *354*; b) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400-6441; c) D. W. Stephan, G. Erker, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2625-2641; d) D. W. Stephan, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 306-316; e) D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10018-10032; f) W. Meng, X. Feng, H. Du, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 191-201; g) N. Li, W. X. Zhang, *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 1360-1370.
- [63] F. A. LeBlanc, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 789-792.
- [64] a) A. E. Ashley, A. L. Thompson, D. O'Hare, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9839-9843; b) M. A. Courtemanche, A. P. Pulis, E. Rochette, M. A. Legare, D. W. Stephan, F. G. Fontaine, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9797-9800; c) X. Hu, T. Zhao, Y. Wu, Z. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *7*.
- [65] T. Wang, M. Xu, A. R. Jupp, Z. W. Qu, S. Grimme, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 25771-25775.
- [66] A. K. Eckhardt, M. Y. Riu, P. Muller, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 21252-21257.
- [67] J. Guo, O. Cheong, K. L. Bamford, J. Zhou, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 1855-1858.
- [68] E. Rochette, V. Desrosiers, Y. Soltani, F. G. Fontaine, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12305-12311.
- [69] a) S. Roters, C. Appelt, H. Westenberg, A. Hepp, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9033-9045; b) J. Boudreau, M. A. Courtemanche, F. G. Fontaine, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11131-11133; c) G. Menard, J. A. Hatnean, H. J. Cowley, A. J. Lough, J. M. Rawson, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6446-6449.
- [70] a) T. S. De Vries, A. Prokofjevs, E. Vedejs, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4246-4282; b) P. Koelle, H. Noeth, *Chem. Rev.* **2002**, *85*, 399-418; c) W. E. Piers, S. C. Bourke, K. D.

- Conroy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5016-5036; d) P. Eisenberger, A. M. Bailey, C. M. Crudden, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17384-17387.
- [71] a) L. J. Hounjet, C. B. Caputo, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2629-2635; b) M. Perez, L. J. Hounjet, C. B. Caputo, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18308-18310; c) M. Perez, C. B. Caputo, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 10917-10921.
- [72] B. Inés, S. Holle, R. Goddard, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *122*, 8567-8569.
- [73] a) G. R. Whittell, E. I. Balmond, A. P. M. Robertson, S. K. Patra, M. F. Haddow, I. Manners, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 3967-3975; b) M. Reißmann, A. Schäfer, S. Jung, T. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 6736-6744; c) A. Schäfer, M. Reißmann, A. Schäfer, M. Schmidtman, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9381-9386; d) S. A. Weicker, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13027-13034; e) A. Schäfer, M. Reißmann, A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12636-12638; f) T. J. Herrington, B. J. Ward, L. R. Doyle, J. McDermott, A. J. P. White, P. A. Hunt, A. E. Ashley, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12753-12756.
- [74] A. Berkefeld, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10660-10661.
- [75] B. Waerder, M. Pieper, L. A. Korte, T. A. Kinder, A. Mix, B. Neumann, H. G. Stammler, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13416-13419.
- [76] T. A. Kinder, S. Blomeyer, M. Franke, F. Depenbrock, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 3933-3939.
- [77] P. Sarkar, S. Das, S. K. Pati, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 15180-15189.
- [78] T. A. Kinder, R. Pior, S. Blomeyer, B. Neumann, H. G. Stammler, N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 5899-5903.
- [79] A. Rosenheim, B. Raibmann, G. Schendel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1931**, *196*, 160-176.
- [80] A. Weiss, G. Reiff, A. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *311*, 151-179.
- [81] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley & Sons Ltd, **1979**.
- [82] a) R. Schwarz, W. Kuchen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1951**, *266*, 185-192; b) J. J. Zuckerman, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1962**, 873-876; c) H. R. Allcock, T. A. Nugent, L. A. Smeltz, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1972**, *2*, 97-104.
- [83] H. Meyer, G. Nagorsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 551-553.
- [84] E.-U. Würthwein, P. von Ragué Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 553-554.
- [85] a) J. D. Dunitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 1034; b) G. Nagorsen, H. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 1034; c) J. W. Bibber, C. L. Barnes, D. van der Helm, J. J. Zuckerman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 668-674; d) W. Hönl, U. Dettlaff-Weglikowska, L. Walz, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 623-624.
- [86] D. Schomburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 65.

- [87] J. J. Harland, R. O. Day, J. F. Vollano, A. C. Sau, R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5269-5270.
- [88] E. Hey-Hawkins, U. Dettlaff-Weglikowska, D. Thiery, H. G. von Schnering, *Polyhedron* **1992**, *11*, 1789-1794.
- [89] F. E. Hahn, M. Keck, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1402-1407.
- [90] a) R. R. Holmes, R. O. Day, J. J. Harland, J. M. Holmes, *Organometallics* **1984**, *3*, 347-353; b) R. R. Holmes, R. O. Day, J. J. Harland, A. C. Sau, J. M. Holmes, *Organometallics* **1984**, *3*, 341-347; c) R. R. Holmes, R. O. Day, V. Chandrasekhar, J. J. Harland, J. M. Holmes, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2016-2020; d) R. R. Holmes, R. O. Day, V. Chandrasekhar, J. M. Holmes, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2009-2015; e) C. L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3170-3171; f) F. P. Boer, J. J. Flynn, J. W. Turley, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6973-6977; g) U. Dettlaff-Weglikowska, E. Hey-Hawkins, H. G. Schnering, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 609-614.
- [91] a) J. J. Flynn, F. P. Boer, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5756-5761; b) J. A. Cella, J. D. Cargioli, E. A. Williams, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 13-17; c) F. Carré, G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Réyé, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 489-491.
- [92] a) C. Y. Wong, J. D. Woollins, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 175-241; b) D. F. Evans, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, C. Y. Wong, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2383.
- [93] E. P. A. Couzijn, J. C. Slootweg, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18127-18140.
- [94] a) J. H. Small, D. J. McCord, J. Greaves, K. J. Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11588-11589; b) R. Tacke, M. Pülm, I. Richter, B. Wagner, R. Willeke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 2169-2177; c) R. Tacke, O. Seiler, in *Silicon Chemistry* (Eds.: U. Schubert, P. Jutzi), Wiley-VCH, **2007**.
- [95] D. Hartmann, L. Greb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 22510-22513.
- [96] R. R. Gupta, M. D. Lechner, H. C. Marsmann, *Chemical Shifts and Coupling Constants for Silicon-29*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2008**.
- [97] J. Schraml, V. Chvalovský, M. Mägi, E. Lippmaa, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1981**, *46*, 377-390.
- [98] M. Bamberg, M. Bursch, A. Hansen, M. Brandl, G. Sentis, L. Kunze, M. Bolte, H. W. Lerner, S. Grimme, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 10865-10871.
- [99] R. Azhakar, S. P. Sarish, G. p. Tavčar, H. W. Roesky, J. Hey, D. Stalke, D. Koley, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3028-3036.
- [100] R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, J. Hey, D. Stalke, *Organometallics* **2011**, *30*, 3853-3858.
- [101] Durchgeführt von Prof. Lutz Greb.
- [102] T. Thorwart, laufende Dissertation
- [103] Diese Arbeiten fanden in Zusammenarbeit mit Dr. Jan-Hendrik Lamm und Dr. Andreas Mix an der Universität Bielefeld statt.

- [104] a) Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 524-560; b) L. Avram, Y. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11556-11563; c) E. J. Cabrita, S. Berger, *Magn. Reson. Chem.* **2001**, *39*, S142-S148; d) D. Zuccaccia, A. Macchioni, *Organometallics* **2005**, *24*, 3476-3486; e) R. Neufeld, M. John, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6994-6998; f) R. Neufeld, T. L. Teuteberg, R. Herbst-Irmer, R. A. Mata, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4796-4806; g) R. Neufeld, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12624-12628; h) C. Schnegelsberg, S. Bachmann, M. Kolter, T. Auth, M. John, D. Stalke, K. Koszinowski, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7752-7762.
- [105] a) A. Macchioni, G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 479-489; b) J. H. Lamm, P. Niermeier, A. Mix, J. Chmiel, B. Neumann, H. G. Stammer, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7938-7942; c) E. Weisheim, C. G. Reuter, P. Heinrichs, Y. V. Vishnevskiy, A. Mix, B. Neumann, H. G. Stammer, N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12436-12448; d) J. Tomaschautzky, B. Neumann, H. G. Stammer, A. Mix, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 1645-1659.
- [106] a) Y. Inoue, A. Sugimoto, K. Mizuno, *J. Chem. Res.* **2000**, *2000*, 528-529; b) Synthetisiert von Dr. Jan-Hendrik Lamm, Universität Bielefeld.
- [107] Y. Liu, Z. Wang, X. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5922-5932.
- [108] a) C. G. Reuter, Y. V. Vishnevskiy, S. Blomeyer, N. W. Mitzel, *Z. Naturforsch. B* **2016**, *71*, 1-13; b) R. J. F. Berger, M. Hoffmann, S. A. Hayes, N. W. Mitzel, *Z. Naturforsch. B* **2009**, *64*, 1259-1268; c) Durchgeführt von Dr. Jan Schwabedissen, Universität Bielefeld.
- [109] L. H. Boonstra, F. C. Mijlhoff, G. Renes, A. Spelbos, I. Hargittai, *J. Mol. Struct.* **1975**, *28*, 129-135.
- [110] C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, B. Beagley, J. M. Freeman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1969**, *65*.
- [111] Q. Shen, *J. Mol. Struct.* **1979**, *51*, 61-67.
- [112] V. A. Naumov, S. A. Shaidulin, *J. Struct. Chem.* **1974**, *15*, 115-117.
- [113] G. Schultz, I. Serke, I. Kapovits, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1979**, *75*.
- [114] O. V. Dorofeeva, I. F. Shishkov, N. M. Karasev, L. V. Vilkov, H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.* **2009**, *933*, 132-141.
- [115] W. Hönle, U. Dettlaff-Weglikowska, L. Walz, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 615-617.
- [116] a) A. L. Spek, PLATON, Utrecht University, The Netherlands; b) A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *7*-13.
- [117] R. Sure, S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1672-1685.
- [118] R. Pollice, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3489-3506.
- [119] B. Frank, N. W. M., S. Hans - Jörg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11158-11171.
- [120] W. B. Yi, J. J. Ma, L. Q. Jiang, C. Cai, W. Zhang, *J. Fluorine Chem.* **2014**, *157*, 84-105.

- [121] a) W.-H. Lin, W. I. Bailey, R. J. Lagow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1350-1352; b) W. D. Clark, T. Y. Lin, S. D. Maleknia, R. J. Lagow, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5933-5934; c) T. Y. Lin, H. W. Roesky, R. J. Lagow, *Synth. Commun.* **1993**, *23*, 2451-2456; d) T.-Y. Lin, W.-H. Lin, W. D. Clark, R. J. Lagow, S. B. Larson, S. H. Simonsen, V. M. Lynch, J. S. Brodbelt, S. D. Maleknia, C.-C. Liou, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5172-5179.
- [122] C. A. Tretbar, J. A. Neal, Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**.
- [123] a) A. Harada, S. Takahashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1352-1353; b) K. Ohta, S. Konno, Y. Endo, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 6525-6528; c) K. Sadrerafi, E. E. Moore, M. W. Lee, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2015**, *83*, 159-166; d) J. Nekvinda, B. Gruner, D. Gabel, W. M. Nau, K. I. Assaf, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 12970-12975.
- [124] J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill, **1999**.
- [125] a) W. E. G. Müller, *Silicon biomineralization*, Vol. 33, Springer., **2003**; b) E. Baeuerlein, *Handbook of biomineralization: biological aspects and structure formation*, Wiley, Weinheim, **2009**; c) J. C. Furgal, C. U. Lenora, *Physical Sciences Reviews* **2020**, *5*, 20190024.
- [126] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3276-3289; b) R. C. Osthoff, A. M. Bueche, W. T. Grubb, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4659-4663; c) P. Zheng, T. J. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2024-2027; d) Y. Nishimura, J. Chung, H. Muradyan, Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**.
- [127] C. J. Heard, L. Grajciar, C. M. Rice, S. M. Pugh, P. Nachtigall, S. E. Ashbrook, R. E. Morris, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 4690.
- [128] A. K. Chekalov, A. I. Prokof'ev, N. N. Bubnov, S. P. Solodovnikov, A. A. Zhdanov, M. I. Kabachnik, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1981**, *30*, 2064-2071.
- [129] a) U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatsh. Chem.* **1975**, *106*, 1235-1257; b) M. A. Beckett, G. C. Strickland, J. R. Holland, K. Sukumar Varma, *Polymer* **1996**, *37*, 4629-4631.
- [130] H. C. Brown, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4979-4987.
- [131] M. Schädler, Master thesis, **2018**.
- [132] S. Steinhauer, T. Böttcher, N. Schwarze, B. Neumann, H.-G. Stammer, B. Hoge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13269-13272.
- [133] a) V. Jonas, G. Frenking, M. T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8741-8753; b) K. R. Leopold, M. Canagaratna, J. A. Phillips, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 57-64; c) D. G. Anderson, A. J. Blake, S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, A. J. Welch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 107-108.
- [134] a) K. Kitaura, K. Morokuma, *Int. J. Quantum Chem.* **1976**, *10*, 325-340; b) L. Zhao, M. Hermann, W. H. E. Schwarz, G. Frenking, *Nat. Rev. Chem.* **2019**, *3*, 48-63.

- [135] a) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899-926; b) E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 1-42.
- [136] a) R. F. W. Bader, H. Essén, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 1943-1960; b) D. Stalke *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9264-9278.
- [137] C. Outeiral, M. A. Vincent, A. Martin Pendas, P. L. A. Popelier, *Chem. Sci.* **2018**.
- [138] M. Fugel, M. F. Hesse, R. Pal, J. Beckmann, D. Jayatilaka, M. J. Turner, A. Karton, P. Bultinck, G. S. Chandler, S. Grabowsky, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 15275-15286.
- [139] a) C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371-1448; b) A. D. Dilman, S. L. Ioffe, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 733-772; c) S. Rendler, M. Oestreich, *Synthesis* **2005**, *2005*, 1727-1747; d) S. E. Denmark, G. L. Beutner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1560-1638; e) D. Chen, C. Ni, Y. Zhao, X. Cai, X. Li, P. Xiao, J. Hu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12632-12636; f) K. Kikushima, M. Grellier, M. Ohashi, S. Ogoshi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16191-16196; g) W. B. Liu, D. P. Schuman, Y. F. Yang, A. A. Toutov, Y. Liang, H. F. T. Klare, N. Nesnas, M. Oestreich, D. G. Blackmond, S. C. Virgil, S. Banerjee, R. N. Zare, R. H. Grubbs, K. N. Houk, B. M. Stoltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6867-6879; h) C. P. Johnston, T. H. West, R. E. Dooley, M. Reid, A. B. Jones, E. J. King, A. G. Leach, G. C. Lloyd-Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 11112-11124; i) P. Asgari, Y. Hua, A. Bokka, C. Thiamsiri, W. Prasitwatcharakorn, A. Karedath, X. Chen, S. Sardar, K. Yum, G. Leem, B. S. Pierce, K. Nam, J. Gao, J. Jeon, *Nat. Catal.* **2019**; j) A. García-Domínguez, T. H. West, J. J. Primozić, K. M. Grant, C. P. Johnston, G. G. Cumming, A. G. Leach, G. C. Lloyd-Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14649-14663.
- [140] a) E. D. S. E. Vedejs, *Lewis base catalysis in organic synthesis.*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2016**; b) S. E. Denmark, T. Wynn, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6199-6200; c) S. E. Denmark, G. L. Beutner, T. Wynn, M. D. Eastgate, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3774-3789.
- [141] a) V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.* **1975**, *15*, 207-237; b) V. Gutmann, *The donor-acceptor approach to molecular interactions*, Plenum Press, New York, **1978**.
- [142] a) J. Wäglar, U. Böhme, E. Kroke, in *Functional Molecular Silicon Compounds I: Regular Oxidation States* (Ed.: D. Scheschkewitz), Springer International Publishing, Cham, **2014**, pp. 29-105; b) A. A. Nikolin, V. V. Negrebetsky, *Russ. Chem. Rev.* **2014**, *83*, 848; c) W. Levason, G. Reid, W. Zhang, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1319-1341; d) D. Kost, I. Kalikhman, in *Organic Silicon Compounds*, John Wiley & Sons, Ltd, **2009**; e) S. N. Tandura, M. G. Voronkov, N. V. Alekseev, in *Structural Chemistry of Boron and Silicon*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1986**, pp. 99-189.
- [143] A. Corma, H. García, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4307-4366.
- [144] N. Kano, in *Organosilicon Compounds* (Ed.: V. Y. Lee), Academic Press, **2017**, pp. 645-716.

- [145] a) E. Bär, W. P. Fehlhammer, D. K. Breiting, J. Mink, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 82, L17-L19; b) M. Fritz, D. Rieger, E. Bär, G. Beck, J. Fuchs, G. Holzmann, W. P. Fehlhammer, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 198-200, 513-526; c) J. Harloff, D. Michalik, S. Nier, A. Schulz, P. Stoer, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 5452-5456; d) Z. M. Smallwood, M. F. Davis, J. G. Hill, L. J. R. James, P. Portius, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 4583-4591; e) J. Harloff, K. C. Laatz, S. Lerch, A. Schulz, P. Stoer, T. Strassner, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2020, 2457-2464.
- [146] a) W. Heining, R. Stucka, G. Nagorsen, *Z. Naturforsch. B* **1986**, 41, 702-707; b) S. P. Narula, R. Shankar, M. Kumar, Meenu, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2716-2718; c) S. P. Narula, Meenu, R. D. Anand, J. K. Puri, R. Shankar, *Main Group Met. Chem.* **2000**, 23, 405-408; d) P. Portius, M. Davis, *Dalton Trans.* **2010**, 527-532.
- [147] a) A. C. Filippou, P. Portius, G. Schnakenburg, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12396-12397; b) P. Portius, A. C. Filippou, G. Schnakenburg, M. Davis, K.-D. Wehrstedt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8013-8016; c) W. P. Fehlhammer, W. Beck, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 1053-1082; d) P. Portius, M. Davis, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 17141-17152.
- [148] a) S. Arlt, K. Bläsing, J. Harloff, K. C. Laatz, D. Michalik, S. Nier, A. Schulz, P. Stoer, A. Stoffers, A. Villinger, *ChemistryOpen* **2021**, 10, 62-71; b) W. Heining, K. Polborn, G. Nagorsen, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 857-861; c) O. Seiler, R. Bertermann, N. Buggisch, C. Burschka, M. Penka, D. Tebbe, R. Tacke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1403-1411; d) O. Seiler, C. Burschka, K. Götz, M. Kaupp, S. Metz, R. Tacke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2667-2670; e) C. Logemann, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 758-760; f) P. Portius, B. Peerless, M. Davis, R. Campbell, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 8976-8984; g) Y. Wang, S. DeCarlo, L. Wang, L. Stevens, F. Chen, P. Zavalij, B. Eichhorn, *Inorganic Chemistry* **2019**, 58, 8915-8917; h) I. Georg, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Z. Naturforsch. B* **2021**, 76, 335-339.
- [149] J. Tillmann, L. Meyer, J. I. Schweizer, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, M. C. Holthausen, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 9234-9239.
- [150] Durchgeführt von Philipp Erdmann.
- [151] a) M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7444-7447; b) A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 7276-7281.
- [152] C. Laurence, J.-F. Gal, in *Lewis Basicity and Affinity Scales*, John Wiley & Sons, Ltd, **2009**.
- [153] N. Ansmann, Master thesis, **2022**.
- [154] B. Wrackmeyer, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 57* (Ed.: G. A. Webb), Academic Press, **2006**, pp. 1-49.
- [155] A. Asadi, A. G. Avent, C. Eaborn, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, M. M. Meehan, J. D. Smith, *Organometallics* **2002**, 21, 2183-2188.
- [156] R. R. Holmes, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 257-265.

- [157] S. Arlt, J. Harloff, A. Schulz, A. Stoffers, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12321-12328.
- [158] I. C. Vei, S. I. Pascu, M. L. H. Green, J. C. Green, R. E. Schilling, G. D. W. Anderson, L. H. Rees, *Dalton Trans.* **2003**, 2550-2557.
- [159] J. Weiß, B. Theis, S. Metz, C. Burschka, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 3216-3228.
- [160] S. B. Hendricks, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47*, 2904-2920.
- [161] M. F. Silva Valverde, E. Theuergarten, T. Bannenberg, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 9400-9408.
- [162] S. P. Narula, R. Shankar, M. Kumar, R. K. Chadha, C. Janaik, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1268-1273.
- [163] S. Nuzzo, B. Twamley, J. A. Platts, R. J. Baker, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13296-13298.
- [164] J. A. Odendal, J. C. Bruce, K. R. Koch, D. A. Haynes, *Cryst. Eng. Comm.* **2020**, *22*, 7399-7406.
- [165] a) S. D. Tran, T. A. Tronic, W. Kaminsky, D. Michael Heinekey, J. M. Mayer, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *369*, 126-132; b) T. Voss, T. Mahdi, E. Otten, R. Fröhlich, G. Kehr, D. W. Stephan, G. Erker, *Organometallics* **2012**, *31*, 2367-2378; c) R. Kather, E. Lork, M. Vogt, J. Beckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 636-641.
- [166] J. Hurmalainen, M. A. Land, K. N. Robertson, C. J. Roberts, I. S. Morgan, H. M. Tuononen, J. A. Clyburne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7484-7487.
- [167] S. Mitu, M. C. Baird, *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 225-232.
- [168] a) W. Grochala, M. K. Cyranski, M. Derzsi, T. Michalowski, P. J. Malinowski, Z. Mazej, D. Kurzydowski, W. Kozminski, A. Budzianowski, P. J. Leszczynski, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2034-2047; b) A. Kouton, Y. Gao, V. Carta, *Acta Crystallogr. E* **2020**, *76*, 673-676.
- [169] V. V. Levin, A. D. Dilman, P. A. Belyakov, A. A. Korlyukov, M. I. Struchkova, V. A. Tartakovsky, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *2004*, 5141-5148.
- [170] a) E. Coronado, S. Curreli, C. Gimenez-Saiz, C. J. Gomez-Garcia, A. Alberola, E. Canadell, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11314-11324; b) A. Yokoyama, T. Kojima, S. Fukuzumi, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6445-6450; c) K. Kozma, M. Wang, P. I. Molina, N. P. Martin, Z. Feng, M. Nyman, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 11086-11093.
- [171] R. D. Rogers, J. L. Atwood, *Organometallics* **2002**, *3*, 271-274.
- [172] W. R. Scheidt, Y. J. Lee, M. G. Finnegan, *Inorg. Chem.* **2002**, *27*, 4725-4730.
- [173] J. A. McGinney, *Acta Crystallogr. B* **1972**, *28*, 2845-2852.
- [174] G. L. Beutner, S. E. Denmark, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9086-9096.
- [175] N. Kocher, J. Henn, B. Gostevskii, D. Kost, I. Kalikhman, B. Engels, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5563-5568.
- [176] a) R. Maskey, C. Bendel, J. Malzacher, L. Greb, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 17386-17389; b) V. Hosseiniasab, A. C. McQuilken, A. G. Bakhoda, J. A. Bertke, Q. K. Timerghazin, T. H. Warren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 10854-10858.

- [177] D. J. Parks, W. E. Piers, M. Parvez, R. Atencio, M. J. Zaworotko, *Organometallics* **1998**, *17*, 1369-1377.
- [178] A. E. Ashley, D. O'Hare, *Top. Curr. Chem.* **2013**, *334*, 191-217.
- [179] C. J. Ritter, C. Hu, A. V. G. Chizmeshya, D. Klewer, I. S. T. Tsong, J. Kouvetakis, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9855-9864.
- [180] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [181] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry & Physics*, 65 ed., CRC Press, **1984**.
- [182] a) N. von Wolff, G. Lefèvre, J. C. Berthet, P. Thuéry, T. Cantat, *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 4526-4535; b) C. Das Neves Gomes, E. Blondiaux, P. Thuéry, T. Cantat, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7098-7106.
- [183] a) F. Santoro, M. Althaus, C. Bonaccorsi, S. Gischig, A. Mezzetti, *Organometallics* **2008**, *27*, 3866-3878; b) D. Dolman, R. Stewart, *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 903-910.
- [184] D. Vogler, N. Wolf, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 14354-14366.
- [185] a) D. W. Stephan, S. Greenberg, T. W. Graham, P. Chase, J. J. Hastie, S. J. Geier, J. M. Farrell, C. C. Brown, Z. M. Heiden, G. C. Welch, M. Ullrich, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12338-12348; b) A. P. Lathem, B. L. Rinne, M. A. Maldonado, Z. M. Heiden, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 2032-2039; c) M. Heshmat, L. Liu, B. Ensing, in *Frustrated Lewis Pairs* (Eds.: J. Chris Sloatweg, A. R. Jupp), Springer International Publishing, Cham, **2021**, pp. 167-208.
- [186] T. A. Gazis, D. Willcox, R. L. Melen, in *Frustrated Lewis Pairs* (Eds.: J. Chris Sloatweg, A. R. Jupp), Springer International Publishing, Cham, **2021**, pp. 209-235.
- [187] a) J. Wagler, A. Kämpfe, *CSD Communication* **2014**; b) A. L. Liberman-Martin, D. S. Levine, W. Liu, R. G. Bergman, T. D. Tilley, *Organometallics* **2016**, *35*, 1064-1069.
- [188] Für Strukturparameter siehe Anhang
- [189] F. Carré, C. Chuit, R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *446*, C6-C8.
- [190] W. Levason, D. Pugh, G. Reid, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5185-5193.
- [191] a) C. M. Mömning, G. Kehr, B. Wibbeling, R. Fröhlich, G. Erker, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7556-7564; b) E. Theuergarten, J. Schlösser, D. Schlüns, M. Freytag, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9101-9110; c) W. Uhl, C. Appelt, *Organometallics* **2013**, *32*, 5008-5014; d) R. Declercq, G. Bouhadir, D. Bourissou, M.-A. Légaré, M.-A. Courtemanche, K. S. Nahi, N. Bouchard, F.-G. Fontaine, L. Maron, *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 2513-2520; e) D. Tofan, F. P. Gabbai, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6768-6778; f) G. Ghattas, C. Bizzarri, M. Hölscher, J. Langanke, C. Gürtler, W. Leitner, M. A. Subhani, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3205-3208; g) Y. H. Lee, E. B. Nam, J. Lee, S. U. Lee, M. H. Lee, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 13198-13201; h) A. Ramos, A. Antiñolo, F. Carrillo-Hermosilla, R. Fernández-Galán, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 9998-10012.
- [192] R. L. Melen, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 775-788.

- [193] C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9424-9434.
- [194] A. J. M. Miller, J. E. Bercaw, *Chem. Commun.* **2010**, 46.
- [195] a) C. Appelt, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4256-4259; b) M. W. Lui, N. R. Paisley, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2134-2145; c) M. Boudjelel, E. D. Sosa Carrizo, S. Mallet-Ladeira, S. Massou, K. Miqueu, G. Bouhadir, D. Bourissou, *ACS Catalysis* **2018**, *8*, 4459-4464; d) Z. Mo, A. Rit, J. Campos, E. L. Kolychev, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3306-3309; e) J. Possart, W. Uhl, *Organometallics* **2018**, *37*, 1314-1323; f) D. H. A. Boom, E. J. J. de Boed, E. Nicolas, M. Nieger, A. W. Ehlers, A. R. Jupp, J. C. Slootweg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 586-592.
- [196] F. H. Stephens, R. T. Baker, M. H. Matus, D. J. Grant, D. A. Dixon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 746-749.
- [197] C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 279-293.
- [198] a) N. Blaquiere, S. Diallo-Garcia, S. I. Gorelsky, D. A. Black, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14034-14035; b) V. Pons, R. T. Baker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9600-9602; c) A. Staubitz, A. Presa Soto, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6212-6215; d) A. Staubitz, M. E. Sloan, A. P. Robertson, A. Friedrich, S. Schneider, P. J. Gates, J. Schmedt auf der Gunne, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13332-13345; e) H. C. Johnson, A. P. Robertson, A. B. Chaplin, L. J. Sewell, A. L. Thompson, M. F. Haddow, I. Manners, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11076-11079; f) F. Anke, D. Han, M. Klahn, A. Spannenberg, T. Beweries, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 6843-6847; g) G. M. Adams, A. L. Colebatch, J. T. Skornia, A. I. McKay, H. C. Johnson, G. C. Lloyd Jones, S. A. Macgregor, N. A. Beattie, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1481-1495; h) M. Trose, M. Reiss, F. Reiss, F. Anke, A. Spannenberg, S. Boye, A. Lederer, P. Arndt, T. Beweries, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 12858-12862; i) G. M. Adams, D. E. Ryan, N. A. Beattie, A. I. McKay, G. C. Lloyd-Jones, A. S. Weller, *ACS Catalysis* **2019**, *9*, 3657-3666; j) E. A. LaPierre, B. O. Patrick, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 20009-20015; k) F. Anke, S. Boye, A. Spannenberg, A. Lederer, D. Heller, T. Beweries, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 7889-7899; l) T. M. Boyd, K. A. Andrea, K. Baston, A. Johnson, D. E. Ryan, A. S. Weller, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 482-485; m) D. E. Ryan, K. A. Andrea, J. J. Race, T. M. Boyd, G. C. Lloyd-Jones, A. S. Weller, *ACS Catalysis* **2020**, *10*, 7443-7448; n) C. N. Brodie, T. M. Boyd, L. Sotorrios, D. E. Ryan, E. Magee, S. Huband, J. S. Town, G. C. Lloyd-Jones, D. M. Haddleton, S. A. Macgregor, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 21010-21023; o) P. Hasche, J. Haak, F. Anke, C. Kubis, W. Baumann, H.-J. Drexler, H. Jiao, T. Beweries, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 3514-3526.
- [199] L. Wirtz, W. Haider, V. Huch, M. Zimmer, A. Schafer, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 6176-6184.

- [200] D. A. Resendiz-Lara, G. R. Whittell, E. M. Leitao, I. Manners, *Macromolecules* **2019**, 52, 7052-7064.
- [201] L. Greb, S. Tamke, J. Paradies, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 2318-2320.
- [202] S. Mukherjee, T. Weyhermüller, E. Bothe, K. Wieghardt, P. Chaudhuri, *Dalton Trans.* **2004**, 3842-3853.
- [203] S. Ramanathan, D. Sang, V. Kumar, D. M. Lemal, in *Efficient Preparations of Fluorine Compounds* (Ed.: H. W. Roesky), John Wiley & Sons, Inc., **2013**, pp. 252-255.
- [204] B.-S. Kim, J. Jiménez, F. Gao, P. J. Walsh, *Org. Lett.* **2015**, 17, 5788-5791.
- [205] M. Hurtado, M. Yáñez, R. Herrero, A. Guerrero, J. Z. Dávalos, J.-L. M. Abboud, B. Khater, J.-C. Guillemin, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 4622-4629.
- [206] Bruker TopSpin 4.0.8, 2019, <https://www.bruker.com/products/mr/nmr/software/topspin.html>
- [207] a) W. S. Price, H. Ide, Y. Arata, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 448-450; b) R. Mills, *J. Phys. Chem.* **2002**, 77, 685-688.
- [208] For dynamic viscosity data of benzene see: http://www.ddbst.de/en/EED/PCP/VIS_C31.php
- [209] For dynamic viscosity data of THF see: http://www.ddbst.com/en/EED/PCP/VIS_C159.php
- [210] T. W. Phillips, K. P. Murphy, *J. Chem. Eng. Data* **2002**, 15, 304-307.
- [211] © Friedrich Menges, 2001-2020, <https://www.effemm2.de/spectragryph/> Last Change: 11 January, 2021
- [212] D. Hartmann, T. Thorwart, R. Muller, J. Thusek, J. Schwabedissen, A. Mix, J. H. Lamm, B. Neumann, N. W. Mitzel, L. Greb, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 18784-18793.
- [213] Y. V. Vishnevskiy, *J. Mol. Struct.* **2007**, 833, 30-41.
- [214] Y. V. Vishnevskiy, *J. Mol. Struct.* **2007**, 871, 24-32.
- [215] Y. V. Vishnevskiy, "UNEX, v. 1.6.0", <http://unexprog.org>, **2013**.
- [216] a) V. A. Sipachev, *J. Mol. Struct.* **1985**, 121, 143-151; b) V. A. Sipachev, *J. Mol. Struct.* **2001**, 567-568, 67-72; c) V. A. Sipachev, *J. Mol. Struct.* **2004**, 693, 235-240; d) Y. V. Vishnevskiy, Y. A. Zhabanov, *Journal of Physics: Conference Series* **2015**, 633.
- [217] a) O. Hübner, H.-J. Himmel, *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 9181-9188; b) J. Thusek, M. Hoffmann, O. Hübner, O. Tverskoy, U. H. F. Bunz, A. Dreuw, H. J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 15147-15154; c) J. Thusek, M. Hoffmann, O. Hübner, S. Germer, H. Hoffmann, J. Freudenberg, U. H. F. Bunz, A. Dreuw, H. J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2020**, 27, 2072-2081.
- [218] <https://www.nonius.nl/KappaCCD/manuals/denzo-smn/>
- [219] a) Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, 276, 307-326; b) SAINT, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany, **2016**.

- [220] a) G. M. Sheldrick, SADABS, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany, **2004-2014**;
b) L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **2015**,
48, 3-10.
- [221] a) G. M. Sheldrick, SHELXT, Program for Crystal Structure Solution, University of
Göttingen, Germany, **2014-2018**; b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2015**, 3-8.
- [222] a) G. M. Sheldrick, SHELXL-20xx, University of Göttingen and Bruker AXS GmbH,
Karlsruhe, Germany, **2012-2018**; b) W. Robinson, G. M. Sheldrick, (Eds.: N. W.
Isaaks, M. R. Taylor), Ch. 22, IUCr and Oxford University Press, Oxford, UK, **1988**;
c) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, 64, 112-122; d) G. M. Sheldrick, *Acta
Crystallogr. C* **2015**, 71, 3-8.
- [223] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J.
Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339-341.
- [224] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, 44, 1281-
1284.
- [225] C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M.
Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.*
2020, 53, 226-235.
- [226] a) G. Schreckenbach, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 606-611; b) M. Krykunov,
T. Ziegler, E. v. Lenthe, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, 109, 1676-1683.
- [227] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158-6170.
- [228] E. Van Lenthe, E. J. Baerends, *J. Comput. Chem.* **2003**, 24, 1142-1156.
- [229] a) E. v. Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 4597-4610; b)
E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 9783-9792; c)
E. van Lenthe, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 6505-6516; d)
S. K. Wolff, T. Ziegler, E. van Lenthe, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 7689-
7698.
- [230] A. Klamt, G. Schuurmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799-805.
- [231] C. C. Pye, T. Ziegler, *Theor. Chem. Acc.* **1999**, 101, 396-408.
- [232] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 73-78.
- [233] S. Grimme, J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, A. Hansen, *J. Chem. Phys.* **2015**, 143,
054107.
- [234] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91,
146401.
- [235] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829-5835.
- [236] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 1-19.
- [237] a) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 1456-1465; b) E. R.
Johnson, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123; c) A. D. Becke, E. R. Johnson, *J.
Chem. Phys.* **2005**, 122, 1-5.
- [238] S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 9955-9964.
- [239] S. Kozuch, D. Gruzman, J. M. L. Martin, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 20801-20808.

- [240] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652-660.
- [241] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98-109.
- [242] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119-124.
- [243] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931-967.
- [244] a) F. Eckert, A. Klamt, *AIChE J.* **2002**, *48*, 369-385; b) A. Klamt, M. Diedenhofen, *J. Comput. Aided Mol. Des.* **2010**, *24*, 357-360; c) A. Klamt, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2224-2235; d) A. Klamt, B. Mennucci, J. Tomasi, V. Barone, C. Curutchet, M. Orozco, F. J. Luque, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 489-492.
- [245] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2017**, e1327-n/a.
- [246] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5656-5667.
- [247] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [248] a) F. Neese, A. Hansen, D. G. Liakos, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 064103; b) C. Riplinger, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 034106; c) C. Riplinger, B. Sandhoefer, A. Hansen, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 134101.
- [249] E. Paulechka, A. Kazakov, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 4379-4387.
- [250] G. Bistoni, A. A. Auer, F. Neese, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 865-873.
- [251] H. Böhler, N. Trapp, D. Himmel, M. Schleep, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7489-7499.
- [252] J. NBO 7.0. E. D. Glendening, K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, and F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison (2018).
- [253] T. A. K. AIMAll (Version 17.01.25), TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2017 (aim.tkgristmill.com).
- [254] a) R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893-928; b) F. Cortés-Guzmán, R. F. W. Bader, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 633-662.
- [255] F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 224108.
- [256] A. T. Cavasin, A. Hillisch, F. Uellendahl, S. Schneckener, A. H. Göller, *J. Chem. Inf. Model.* **2018**, *58*, 1005-1020.
- [257] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024-10035.
- [258] G. D. I. Purvis, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910-1918.
- [259] a) L. Greb, P. Erdmann, *ChemPhysChem* **2021**; b) P. Erdmann, J. Leitner, J. Schwarz, L. Greb, *ChemPhysChem* **2020**.
- [260] a) T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, J. Noga, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9639-9646; b) A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen, A. K. Wilson, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 243-252; c) F. Neese, E. F. Valeev, *J. Chem.*

- Theory Comput.* **2011**, 7, 33-43; d) D. G. Liakos, F. Neese, *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 4801-4816.
- [261] a) R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 6796-6806; b) D. E. Woon, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1358-1371; c) A. K. Wilson, D. E. Woon, K. A. Peterson, T. H. D. Jr., *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 7667-7676.
- [262] K. A. Peterson, K. E. Yousaf, *J. Chem. Phys.* **2010**, 133, 174116.
- [263] I. S. Lim, H. Stoll, P. Schwerdtfeger, *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 034107.
- [264] M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 5029-5036.
- [265] M. G. Medvedev, I. S. Bushmarinov, J. Sun, J. P. Perdew, K. A. Lyssenko, *Science* **2017**, 355, 49-52.
- [266] NBO 7.0; E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, P. Karafiloglou, C. R. Landis, and F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI (2018)
- [267] F. Weigend, F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 12753-12762.
- [268] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 6378-6396.
- [269] E. L. Myers, C. P. Butts, V. K. Aggarwal, *Chem. Commun.* **2006**, 4434-4436.

6

ANHANG

6.1 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung	Abkürzung	Bedeutung
a.u.	engl.: <i>atomic units</i>	DME	Dimethoxyethan
ADF	engl.: <i>Amsterdam Density Functional</i>	DMTHF	cis-1,5-Dimethyl-THF
Äq.	Äquivalent(e)	Do	Donor
av.	engl.: <i>average</i>	DOSY	engl.: <i>diffusion-ordered spectroscopy</i>
BDE	Bindungsdissoziationsenergie	EDA	engl.: <i>energy decomposition analysis</i>
ber. / calc.	berechnet	EI	engl.: <i>electron ionisation</i>
br	breit	ESI	Elektrospray-Ionisation
Bn	Benzyl	Et	Ethyl
cat ^x	X-substituiertes Catechol (1,2-Dihydroxybenzol)	<i>et al.</i>	lat.: <i>et alii</i>
CCDC	engl.: <i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>	Et ₂ O	Diethylether
COSY	engl.: <i>correlation spectroscopy</i>	exp.	experimentell
CH ₃ CN	Acetonitril	FIA	Fluoridionen-Affinität
D	Doublett	Gew.-%	Massenprozent
db-18-c-6	Dibenzo-18-Krone-6	GPC	Gel Permeations Chromatographie
DCM	Dichlormethan	HIA	Hydridionen-Affinität
DFT	Dichtefunktionaltheorie		1,3,4,6,7,8-Hexahydro-
Dipp	Diisopropyl	hppH	2H-pyrimido[1,2- <i>a</i>]-pyrimidin

Abkürzung	Bedeutung	Abkürzung	Bedeutung
HMBC	engl.: <i>heteronuclear multiple bond correlation</i>	ONf	Nonaflat
H ₂ TMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin	OTf	Triflat
HOMO	engl.: <i>highest occupied molecular orbital</i>	<i>p</i> -	<i>para</i> -
HSAB	engl.: <i>hard and soft acids and bases</i> (Pearson Konzept)	Ph	Phenyl
HSQC	engl.: <i>heteronuclear single quantum coherence</i>	Pemp	2,3,4,5,6-Pentamethylphenyl
<i>in vacuo</i>	am Hochvakuum	ppm	engl.: <i>parts per million</i> (10 ⁻⁶ , Anteile pro Million)
<i>in silico</i>	Quantenmechanisch	PPN	Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium
<i>in situ</i>	unmittelbar nach Herstellung	q	Quartett
IR	Infrarot (~780 nm bis 1 mm)	QTAIM	Quantentheorie der Atome in Molekülen
Kat.	Katalysator	s	Singulett
LUMO	engl.: <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>	sol	solvatisiert
m	Multipllett	t	Triplet
MAS	engl.: <i>magic angle spinning</i>	^t Bu	<i>Tertiär-Butyl</i>
Me	Methyl	TP	Topologie Parameter
Mes	Mesityl	THF	Tetrahydrofuran
MW	engl.: <i>molecular weight</i>	TMS	Tetramethylsilan
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl	TOF	engl.: <i>turn over frequency</i>
NBO	natürliche Bindungsorbitale	TON:	engl.: <i>turn over number</i>
NMR	engl.: <i>nuclear magnetic resonance</i>	TTP	Tetratriflylpropen
NPA	natürliche Populationsanalyse	vgl. / vs.	vergleiche
<i>o</i>	<i>ortho</i>	VT	variable Temperatur
<i>o</i> -DCB	<i>ortho</i> -Dichlorbenzol	XIA	X-Ionen-Affinität
<i>o</i> -DFB	<i>ortho</i> -Difluorbenzol	ZIA	Z-Ionen-Affinität
		ZPE	engl.: <i>zero point energy</i>

6.2 Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung
\ddagger	Aktivierungs-
d	Abstand
δ	Chemische Verschiebung in ppm
D	Diffusionskoeffizient in $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
Δ	Differenz
E	<i>single point</i> Energie in kJ mol^{-1}
η	Viskosität in $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
G	freie Reaktionsenthalpie in kJ mol^{-1}
H	Reaktionsenthalpie in kJ mol^{-1}
${}^nJ_{AB}$	Kopplungskonstante zwischen den Kernen A und B in Hz
k_B	Boltzmann-Konstante ($1.38064 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$)
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl in cm^{-1}
r_H	hydrodynamischer Radius in \AA
R_t	Retentionszeit in min
S	Entropie in $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
T	Temperatur in $^\circ\text{C}$ oder Kelvin
V_H	hydrodynamisches Volumen in \AA^3

6.3 Computational Data Tables

6.3.1 Computational Data for Chapter 2.1

Table 6.1: Computation of thermodynamic and kinetic data for the oligomerization of compound 1^H at the PBEh-3c/def2-mSVP level of theory.

Compound	$E [E_h]$ (PBEh-3c) D3	$E [kJ mol^{-1}]$	ther. corr [kcal mol ⁻¹]	ther. corr. [kJ mol ⁻¹]	summed H [kJ mol ⁻¹]	T*S [kcal mol ⁻¹]	T*S [kJ mol ⁻¹]	summed G [kJ mol ⁻¹]
$[1^H]$	-1050.660529	-2758509.2	123.7	519.9	-2757989.3	31.8	133.0	-2758122.3
$[1^H]_2$	-2101.349981	-5517094.4	249.26	1044.4	-5516050.0	49.41	206.7	-5516256.7
$[1^H]_2$ -precomplex	-2101.339104	-5517065.8	249.10	1043.7	-5516022.1	49.88	208.7	-5516230.8
Acetonitrile (CH_3CN)	-132.453993	-347758.0	31.62	134.6	-347623.3	17.85	74.7	-347698.0
$[1^H]$ - CH_3CN	-1183.115823	-3106270.6	156.79	657.8	-3105612.7	37.19	155.6	-3105768.3
$[1^H]$ - CH_3CN_2	-1315.592210	-3454087.3	190.84	800.2	-3453287.2	45.18	189.0	-3453476.2
$[1^H]_3$	-3152.039784	-8275680.5	374.9	1569.5	-8274110.9	66.95	280.1	-8274391.0
$[1^H]_4$	-4202.737266	-11034286.7	500.42	2094.2	-11032192.5	82.36	344.6	-11032537.1
TS- $[1^H]_{1\rightarrow 2}$	-2101.304272	-5516974.4	246.09	1031.1	-5515943.2	45.92	192.1	-5516135.4
TS- $[1^H]_{2\rightarrow 3}$	-3152.018144	-8275623.6	374.49	1567.8	-8274055.8	63.41	265.3	-8274321.1
Thermodynamics		ΔE			ΔH			ΔG
$[1^H] \rightarrow [1^H]_2$ -precomplex		-47.4			-43.5			13.8
$[1^H]_2$ -precomplex $\rightarrow [1^H]_2$		-28.5			-27.9			1.7
$[1^H] \rightarrow [1^H]_2$		-75.9			-71.4			-12.1
$[1^H]_2 \rightarrow [1^H]_3$		-76.9			-71.6			-12.0
$[1^H]_3 \rightarrow [1^H]_4$		-97.0			-92.2			-23.7
4 $[1^H] \rightarrow [1^H]_4$		-249.8			-235.2			-47.8
Thermodynamics CH_3CN								
$[1^H] + 2 CH_3CN \rightarrow trans-[1^H]-CH_3CN_2$		-62.2			-51.2			42.1
$[1^H] + CH_3CN \rightarrow [1^H]-CH_3CN$		-3.4			-0.1			52.0
$[1^H]-CH_3CN + CH_3CN \rightarrow [1^H]-CH_3CN_2$		-58.8			-51.1			-9.9
Kinetics								
2 $[1^H] \rightarrow TS-[1^H]_{1\rightarrow 2}$		44.1			35.4			109.3
$[1^H]_2 \rightarrow TS-[1^H]_{2\rightarrow 3}$		-20.0			-16.5			57.9

Table 6.2: Computation of thermodynamic and kinetic data for the oligomerization of compound 1^H at the DSD-BLYP/def2-QZVPP D3 level of theory (including ZPE and thermal correction from PBEh-3c/def2-mSVP).

Compound	$E [E_h]$ DSDBLYP-D3/ def2-QZVPP D3	E [kJ mol ⁻¹]	summed H [kJ mol ⁻¹]	summed G [kJ mol ⁻¹]	correction G_{sol} [kcal mol ⁻¹]	correction G_{sol} [kJ mol ⁻¹]	summed G_{sol} [kJ mol ⁻¹]
$[1^H]$	-1052.0116	-2762056.4	-2761536.5	-2761669.5	-9.0	-37.45792944	-2761707.0
$[1^H]_2$	-2104.0546	-5524195.4	-5523151.0	-5523357.7	-17.0	-71.17163912	-5523428.9
$[1^H]_2$ -precomplex	-2104.0415	-5524161.0	-5523117.3	-5523326.0	-15.6	-65.35654856	-5523391.4
Acetonitrile (CH ₃ CN)	-132.6612	-348302.1	-348167.5	-348242.2	-5.1	-21.19103952	-348263.3
$[1^H]$ -CH ₃ CN	-1184.6673	-3110343.9	-3109686.1	-3109841.7	-20.0	-83.77849136	-3109925.4
$[1^H]$ -CH ₃ CN ₂	-1317.3438	-3458686.2	-3457886.0	-3458075.0	-25.5	-106.4834276	-3458181.5
$[1^H]_3$	-3156.0993	-8286338.7	-8284769.2	-8285049.3	-23.6	-98.56441264	-8285147.9
$[1^H]_4$	-4208.1554	-11048511.9	-11046417.7	-11046762.3	-28.7	-120.076867	-11046882.4
TS- $[1^H]_{1\rightarrow 2}$	-2104.0079	-5524072.6	-5523041.5	-5523233.6	-16.9	-70.60366112	-5523304.2
TS- $[1^H]_{2\rightarrow 3}$	-3156.0702	-8286262.2	-8284694.4	-8284959.7	-24.1	-100.6645296	-8285060.3
Thermodynamics		ΔE	ΔH	ΔG			ΔG_{sol}
2 $[1^H] \rightarrow [1^H]_2$ -precomplex		-48.2	-44.3	13.0			22.6
$[1^H]_2$ -precomplex $\rightarrow [1^H]_2$		-34.3	-33.6	-31.6			-37.3
2 $[1^H] \rightarrow [1^H]_2$		-82.5	-77.9	-18.6			-14.9
$[1^H] + [1^H]_2 \rightarrow [1^H]_3$		-86.9	-81.7	-22.0			-12.0
$[1^H] + [1^H]_3 \rightarrow [1^H]_4$		-116.8	-112.0	-43.5			-27.5
4 $[1^H] \rightarrow [1^H]_4$		-286.2	-271.6	-84.1			-54.4
Thermodynamics CH₃CN							
$[1^H] + 2 \text{ CH}_3\text{CN} \rightarrow [1^H]$ -CH ₃ CN ₂		-25.5	-14.5	78.8			52.2
$[1^H] + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow [1^H]$ -CH ₃ CN		14.6	17.9	70.0			44.9
$[1^H]$ -CH ₃ CN + CH ₃ CN $\rightarrow [1^H]$ -CH ₃ CN ₂		-40.2	-32.5	8.8			7.3
Kinetics							
2 $[1^H] \rightarrow \text{TS-}[1^H]_{1\rightarrow 2}$		40.2	31.5	105.4			109.7
$[1^H] + [1^H]_2 \rightarrow \text{TS-}[1^H]_{2\rightarrow 3}$		-10.4	-6.8	67.6			75.6

Oligomerization of compound 1^{IBu}

Table 6.3: Computation of thermodynamic and kinetic data for the oligomerization of compound 1^{IBu} at the TPSS-D3/def2-TZVPP level of theory.

Compound	<i>E</i> [E _h] TPSS-D3/ def2-TZVPP	<i>E</i> [kJ mol ⁻¹]	ther. corr. [kcal mol ⁻¹]	ther. corr. [kJ mol ⁻¹]	summed H [kJ mol ⁻¹]	T [‡] S [kcal mol ⁻¹]	T [‡] S [kJ mol ⁻¹]	summed G [kJ mol ⁻¹]
[1 ^{IBu}]	-1682.558406	-4417557.1	409.5	1715.7	-4415841.4	61.1	255.4	-4416096.8
[1 ^{IBu}] ₂ -A	-3365.160404	-8835228.6	821.25	3435.3	-8831793.4	103.37	432.5	-8832225.9
[1 ^{IBu}] ₂ -B	-3365.162765	-8835234.8	821.31	3435.5	-8831799.3	103.83	434.4	-8832233.7
[1 ^{IBu}] ₂ -C	-3365.150739	-8835203.3	821.12	3434.7	-8831768.5	105.12	439.8	-8832208.3
[1 ^{IBu}] ₂ -D	-3365.159264	-8835225.6	821.28	3435.4	-8831790.2	104.73	438.2	-8832228.4
[1 ^{IBu}] ₂ -E	-3365.168772	-8835250.6	821.24	3435.2	-8831815.4	104.3	436.5	-8832251.8
[1 ^{IBu}] ₃	-5047.765367	-13252908.0	1233.41	5158.1	-13247749.9	147.6	617.3	-13248367.2
[1 ^{IBu}] ₄	-6730.364418	-17670571.8	1645.1	6879.0	-17663692.8	191.1	799.4	-17664492.2
[1 ^{IBu}] ₂ -precomplex	-3365.157633	-8835221.4	821.01	3434.3	-8831787.1	105.15	439.9	-8832227.0
Acetonitrile (CH ₃ CN)								
[1 ^{IBu}]-CH ₃ CN	-1815.399883	-4766332.4	441.75	1849.0	-4764483.4	67.8	283.7	-4764767.1
[1 ^{IBu}]-CH ₃ CN ₂	-1948.246257	-5115120.5	473.12	1980.1	-5113140.4	73.02	305.5	-5113446.0
TS-[1 ^{IBu}] ₁ → ₂	-3365.143446	-8835184.1	820.47	3432.0	-8831752.1	102.94	430.7	-8832182.8
TS-[1 ^{IBu}] ₂ → ₃	-5047.757156	-13252886.4	1232.55	5154.5	-13247731.9	145.67	609.5	-13248341.4
Thermodynamics		ΔE			ΔH			ΔG
2 [1 ^{IBu}] → [1 ^{IBu}] ₂ -precomplex		-107.2			-104.4			-33.4
2 [1 ^{IBu}] → [1 ^{IBu}] ₂ -A		-114.5			-110.6			-32.3
2 [1 ^{IBu}] → [1 ^{IBu}] ₂ -B		-120.6			-116.6			-40.1
2 [1 ^{IBu}] → [1 ^{IBu}] ₂ -C		-89.1			-85.8			-14.7
2 [1 ^{IBu}] → [1 ^{IBu}] ₂ -D		-111.5			-107.5			-34.8
2 [1 ^{IBu}] → [1 ^{IBu}] ₂ -E		-136.4			-132.6			-58.2
[1 ^{IBu}] + [1 ^{IBu}] ₂ -E → [1 ^{IBu}] ₃		-100.3			-93.1			-18.6
[1 ^{IBu}] + [1 ^{IBu}] ₃ → [1 ^{IBu}] ₄		-106.7			-101.6			-28.2
Thermodynamics CH₃CN								
[1 ^{IBu}] + 2 CH ₃ CN → [1 ^{IBu}]-CH ₃ CN ₂		-60.9			-54.5			45.8
[1 ^{IBu}] + CH ₃ CN → [1 ^{IBu}]-CH ₃ CN		-24.0			-19.7			27.2
[1 ^{IBu}]-CH ₃ CN + CH ₃ CN → [1 ^{IBu}]-CH ₃ CN ₂		-36.9			-34.7			18.6
Kinetics								
2 [1 ^{IBu}] → TS-[1 ^{IBu}] ₁ → ₂		-69.9			-69.4			10.8
[1 ^{IBu}] ₂ -E + [1 ^{IBu}] → TS-[1 ^{IBu}] ₂ → ₃		-78.7			-75.2			7.3

Table 6.4: Computation of thermodynamic and kinetic data for the oligomerization of compound **1^{Ibu}** at the DSD-BLYP/def2-QZVPP D3 level of theory (including ZPE and thermal correction from TPSS-D3/def2-TZVPP).

Compound	$E [E_H]$ DSDBLYP-D3/def2-QZVPP D3	$E [kJ mol^{-1}]$	summed $H [kJ mol^{-1}]$	summed $G [kJ mol^{-1}]$	correction $G_{sol} [kcal mol^{-1}]$	correction $G_{sol} [kJ mol^{-1}]$	summed $G_{sol} [kJ mol^{-1}]$
[1^{Ibu}]	-1680.4958	-4412141.7	-4410426.0	-4410681.4	-17.9	-74.960544	-4410756.4
[1^{Ibu}]₂-A	-3361.0297	-8824383.5	-8820948.2	-8821380.7			
[1^{Ibu}]₂-B	-3361.0337	-8824393.9	-8820958.4	-8821392.8			
[1^{Ibu}]₂-C	-3361.0254	-8824372.3	-8820937.5	-8821377.3			
[1^{Ibu}]₂-D	-3361.0380	-8824405.2	-8820969.8	-8821408.0	-30.6	-128.01392	-8821536.0
[1^{Ibu}]₂-E	-3361.0401	-8824410.7	-8820975.4	-8821411.9	-31.2	-130.52825	-8821542.4
[1^{Ibu}]₃	-5041.5796	-13236667.3	-13231509.2	-13232126.5	-40.3	-168.50909	-13232295.0
[1^{Ibu}]₄	-6722.1172	-17648918.6	-17642039.6	-17642839.0	-50.5	-211.40769	-17643050.4
[1^{Ibu}]₂-precomplex	-3361.0326	-8824391.1	-8820956.8	-8821396.7	-29.2	-122.20535	-8821518.9
CH₃CN	-132.6612	-348302.0	-348173.0	-348248.2	-5.1	-21.19104	-348269.4
[1^{Ibu}]-CH₃CN	-1813.1604	-4760452.7	-4758603.7	-4758887.4	-27.4	-114.55227	-4759001.9
[1^{Ibu}]-CH₃CN₂	-1945.8338	-5108786.6	-5106806.5	-5107112.0	-32.0	-133.77708	-5107245.8
TS-[1^{Ibu}]₁→₂	-3361.0094	-8824330.1	-8820898.1	-8821328.8	-30.8	-128.79607	-8821457.6
TS-[1^{Ibu}]₂→₃	-5041.5635	-13236624.9	-13231470.3	-13232079.8	-40.9	-170.95188	-13232250.8
Thermodynamics		ΔE	ΔH	ΔG			ΔG_{sol}
2 [1^{Ibu}] → [1^{Ibu}]₂-precomplex		-107.6	-104.8	-33.9			-6.2
2 [1^{Ibu}] → [1^{Ibu}]₂-A		-100.1	-96.3	-17.9			
2 [1^{Ibu}] → [1^{Ibu}]₂-B		-110.4	-106.4	-29.9			
2 [1^{Ibu}] → [1^{Ibu}]₂-C		-88.8	-85.5	-14.5			
2 [1^{Ibu}] → [1^{Ibu}]₂-D		-121.8	-117.8	-45.1			-23.2
2 [1^{Ibu}] → [1^{Ibu}]₂-E		-127.2	-123.5	-49.1			-29.7
[1^{Ibu}] + [1^{Ibu}]₂-E → [1^{Ibu}]₃		-114.9	-107.7	-33.2			3.8
[1^{Ibu}] + [1^{Ibu}]₃ → [1^{Ibu}]₄		-109.6	-104.5	-31.1			1.0
Thermodynamics CH₃CN							
[1^{Ibu}] + 2 CH₃CN → [1^{Ibu}]-CH₃CN₂		-40.8	-34.4	65.9			49.4
[1^{Ibu}] + CH₃CN → [1^{Ibu}]-CH₃CN		-8.9	-4.7	42.3			23.9
[1^{Ibu}]-CH₃CN + CH₃CN → [1^{Ibu}]-CH₃CN₂		-31.9	-29.8	23.6			25.6
Kinetics							
2 [1^{Ibu}] → TS-[1^{Ibu}]₁→₂		-46.7	-46.1	34.0			55.2
[1^{Ibu}]₂-E + [1^{Ibu}] → TS-[1^{Ibu}]₂→₃		-72.4	-68.9	13.5			48.1

Oligomerization of compound 1^{cum}

Table 6.5: Computation of thermodynamic and kinetic data for the oligomerization of compound 1^{cum} at the PBEh-3c/def2-mSVP level of theory.

Compound	$E [E_{\text{H}}]$	$E [\text{kJ mol}^{-1}]$	ther. corr	ther. corr.	summed H	T^*S	T^*S	summed G
	PBEh-3c D3		[kcal mol ⁻¹]	[kJ mol ⁻¹]	[kJ mol ⁻¹]	[kcal mol ⁻¹]	[kJ mol ⁻¹]	[kJ mol ⁻¹]
$[1^{\text{cum}}]$	-2443.577323	-6415612.3	573.0	2400.0	-6413212.3	74.0	309.7	-6413521.9
$[1^{\text{cum}}]_2$	-4887.214966	-12831382.9	1147.74	4800.0	-12826582.9	128.79	538.9	-12827121.7
Thermodynamics		ΔE			ΔH			ΔG
$2 [1^{\text{cum}}] \rightarrow [1^{\text{cum}}]_2$		-158.4			-158.3		-80.5	-77.9

Table 6.6: Computation of thermodynamic and kinetic data for the oligomerization of compound 1^{cum} at the DSD-BLYP/def2-QZVPP D3 level of theory (including ZPE and thermal correction from PBEh-3c/def2-mSVP).

Compound	$E [E_{\text{H}}]$ DSD-BLYP-D3/ def2-QZVPP D3	$E [\text{kJ mol}^{-1}]$	summed H	summed G	correction G_{sol}	correction	summed G_{sol}
			[kJ mol ⁻¹]	[kJ mol ⁻¹]	[kcal mol ⁻¹]	G_{sol} [kJ mol ⁻¹]	[kJ mol ⁻¹]
$[1^{\text{cum}}]$	-2446.8582	-6424226.2	-6421826.2	-6422135.9	-25.4	-106.30505	-6422242.2
$[1^{\text{cum}}]_2$	-4893.7819	-12848624.4	-12843824.4	-12844363.2	-41.7	-174.62677	-12844537.9
Thermodynamics		ΔE	ΔH	ΔG			ΔG_{sol}
$2 [1^{\text{cum}}] \rightarrow [1^{\text{cum}}]_2$		-172.0	-172.0	-91.5			-53.6

Oligomerization of compound 1^F

Table 6.7: Computation of thermodynamic and kinetic data for the oligomerization dimerization and trimerization of 1^F units and the dissociation of CH₃CN at the DSD-BLYP/def2-QZVPP D3 level of theory (including ZPE and thermal correction PBEh-3c D3).

Compound	<i>E</i> [E _H] PBEh-3c D3	Enth. Corr. [kJ mol ⁻¹]	T*S [kJ mol ⁻¹]	<i>E</i> [E _H] DSD-BLYP- D3/def2QZVPP	<i>E</i> [kJ mol ⁻¹]	<i>H</i> [kJ mol ⁻¹]	<i>G</i> [kJ mol ⁻¹]	<i>G</i> (COSMO-RS) [kJ mol ⁻¹]	comp. ²⁹ Si-NMR
1 ^F	-1842.9984	365.3	174.6	-1845.6675	-4845800.0	-4845434.6	-4845609.2	-4845648.2	-34.68
“Precomplex“	-3686.0192	735.0	283.8	-3691.3571	-9691658.1	-9690923.1	-9691206.8	-9691267.7	-34.88
[1 ^F] ₂	-3686.0304	735.3	285.6	-3691.3695	-9691690.6	-9690955.3	-9691240.9	-9691312.5	-65.96
[1 ^F] ₃	-5529.0570	1105.0	393.7	-5537.0683	14537572.8	14536467.7	14536861.4	-14536957.3	-66.2 (av)
transition state 1	-3685.9926	732.7	275.7	-3691.3285	-9691583.1	-9690850.4	-9691126.1	-9691197.8	-114.7
CH ₃ CN	-132.4540	134.6	74.7	-132.6612	-348302.1	-348167.5	-348242.2	-348263.4	
1 ^F -CH ₃ CN	-1975.4663	503.5	195.8	-1978.3356	-5194120.1	-5193616.6	-5193812.4	-5193899.9	-92.6
<i>trans</i> -1 ^F -(CH ₃ CN) ₂	-2107.9498	641.0	215.8	-2111.0214	-5542486.6	-5541845.6	-5542061.4	-5542170.4	-136.9
2 1 ^F → “Precomplex“		4.3	-65.4		-58.1	-53.8	11.6	28.8	
2 1 ^F → [1 ^F] ₂		4.6	-63.6		-90.6	-86.0	-22.5	-16.1	
2 1 ^F → TS1		2.0	-73.4		16.9	18.9	92.3	98.6	
[1 ^F] ₂ + 1 ^F → [1 ^F] ₃		4.4	-66.4		-82.2	-77.8	-11.4	3.40	
1 ^F + 2 CH ₃ CN → <i>trans</i> -1 ^F -(CH ₃ CN) ₂		6.4	-108.1		-82.4	-76.0	32.1	4.6	
1 ^F + CH ₃ CN → 1 ^F -CH ₃ CN		3.5	-53.4		-18.0	-14.5	38.9	11.7	
1 ^F -CH ₃ CN + CH ₃ CN → <i>trans</i> -1 ^F -(CH ₃ CN)		2.9	-54.7		-64.4	-61.6	-6.9	-7.1	

Intramolecular Si–O bond metathesis of dimer [1^{tbu}]₂

Table 6.8: Computation of kinetic data for the ligand exchange in compound 1^{tbu} at the PBEh-3c/def2-mSVP level of theory.

Compound	<i>E</i> [E _h] TPSS-D3/ def2-TZVPP	<i>E</i> [kJ mol ⁻¹]	ther. corr [kcal mol ⁻¹]	ther. corr. [kJ mol ⁻¹]	summed <i>H</i> [kJ mol ⁻¹]	T*S [kcal mol ⁻¹]	T*S [kJ mol ⁻¹]	summed <i>G</i> [kJ mol ⁻¹]
[1 ^{tbu}] ₂ -E	-3365.168772	-8835250.6	821.24	3435.2	-8831815.4	104.3	436.5	-8832251.8
TS-[1 ^{tbu}] ₂ (ligand-exchange)	-3365.145625	-8835189.8	820.45	3431.9	-8831757.9	102.88	430.4	-8832188.3
Kinetics		Δ<i>E</i>			Δ<i>H</i>			Δ<i>G</i>
[1 ^{tbu}] ₂ -E → TS-[1 ^{tbu}] ₂ (ligand-exchange)		60.8			57.5			63.5

Table 6.9: Computation of kinetic data for the ligand exchange in compound 1^{tbu} at the DSD-BLYP/def2-QZVPP D3 level of theory (including ZPE and thermal correction from PBEh-3c/def2-mSVP).

Compound	<i>E</i> [E _h] DSDBLYP-D3/ def2-QZVPP D3	<i>E</i> [kJ mol ⁻¹]	summed <i>H</i> [kJ mol ⁻¹]	summed <i>G</i> [kJ mol ⁻¹]	correction <i>G</i> _{sol} [kcal mol ⁻¹]	correction <i>G</i> _{sol} [kJ mol ⁻¹]	summed <i>G</i> _{sol} [kJ mol ⁻¹]
[1 ^{tbu}] ₂ -E	-3361.0401	-8824410.7	-8820975.4	-8821411.9	-31.2	-130.52825	-8821542.4
TS-[1 ^{tbu}] ₂ (ligand-exchange)	-3361.0106	-8824333.3	-8820901.4	-8821331.8	-31.9	-133.43119	-8821465.3
Kinetics		Δ<i>E</i>	Δ<i>H</i>	Δ<i>G</i>			Δ<i>G</i>_{sol}
[1 ^{tbu}] ₂ -E → TS-[1 ^{tbu}] ₂ (ligand-exchange)		77.4	74.1	80.1			77.2

6.3.2 Computational Data for Chapter 2.2

Table 6.10: Computation of Z-ion affinities (ZIA, Z = F, Cl) at the BP86-D3/SVP level of theory (including thermal and ZPE correction).

Compound	$E [E_H]$ BP86 D3/def2-SVP	in kJ	thermal correction [kJ]	electronic + thermal [kJ]	LA + Me ₃ SiZ (A)	Me ₃ Si ⁺ + LA-Z ⁻ (B)	(B)-(A)	ZIA
1^H	-1052.0841	-2762246.7	492.6	-2761754.1				
[Cl-1 ^H] ⁻	-1512.3298	-3970622.0	497.8	-3970124.2	-5043746.4	-5043219.9	526.6	-232.8
[F-1 ^H] ⁻	-1152.0016	-3024580.3	499.9	-3024080.4	-4097693.6	-4097176.0	517.5	-440.9
1^F	-1845.3213	-4844890.9	346.0	-4844545.0				
[Cl-1 ^F] ⁻	-2305.5963	-6053343.1	350.3	-6052992.8	-7126537.3	-7126088.5	448.8	-310.6
[F-1 ^F] ⁻	-1945.2687	-5107303.0	352.5	-5106950.5	-6180484.4	-6180046.2	438.2	-520.2
1^{Cl}	-4728.0889	-12413597.3	322.5	-12413274.8				
[Cl-1 ^{Cl}] ⁻	-5188.3693	-13622063.5	329.7	-13621733.9	-14695267.1	-14694829.5	437.6	-321.8
[F-1 ^{Cl}] ⁻	-4828.0419	-12676024.1	331.9	-12675692.3	-13749214.2	-13748787.9	426.3	-532.2
1^{Br}	-21640.2511	-56816479.3	315.8	-56816163.5				
[Cl-1 ^{Br}] ⁻	-22100.5343	-58024952.7	323.4	-58024629.3	-59098155.9	-59097725.0	430.9	-328.5
[F-1 ^{Br}] ⁻	-21740.2070	-57078913.4	325.6	-57078587.8	-58152103.0	-58151683.5	419.5	-538.9
SiH₄	-291.8148	-766159.7	89.7	-766070.0				
[F-SiH ₄] ⁻	-391.6250	-1028211.4	93.5	-1028117.9	-2102009.4	-2101213.6	795.8	-162.6
Si(OMe)₄	-749.7882	-1968569.0	474.6	-1968094.4				
[F-Si(OMe) ₄] ⁻	-849.6302	-2230704.0	475.8	-2230228.2	-3304033.8	-3303323.9	709.9	-248.5
Si(OPh)₄	-1516.3184	-3981094.1	1045.5	-3980048.6				
[F-Si(OPh) ₄] ⁻	-1616.2079	-4243353.9	1050.6	-4242303.3	-5315988.0	-5315398.9	589.0	-369.4

Table 6.11: Computation of Z-ion affinities (ZIA, Z = F, Cl) at the PW6B95/TZVPP-D3 level of theory (including thermal and ZPE correction from BP86).

Compound	$E [E_H]$ PW6B95-D3/def2-TZVPP	electronic + thermal (from BP86) [kJ]	LA + Me ₃ SiZ (A)	Me ₃ Si ⁺ + LA-Z ⁻ (B)	(B)-(A)	ZIA
1 ^H	-1054.1986	-2767305.8				
[Cl-1 ^H] ⁻	-1514.8998	-3976871.7	-5052158.2	-5051590.4	567.8	-191.6
[F-1 ^H] ⁻	-1154.3367	-3030211.0	-4105488.8	-4104929.7	559.1	-399.3
1 ^F	-1849.2085	-4854750.9				
[Cl-1 ^F] ⁻	-2309.9442	-6064408.2	-7139603.4	-7139126.8	476.5	-282.9
[F-1 ^F] ⁻	-1949.3825	-5117751.3	-6192933.9	-6192469.9	464.0	-494.4
1 ^{Cl}	-4733.9182	-12428579.7				
[Cl-1 ^{Cl}] ⁻	-5194.6564	-13638240.8	-14713432.1	-14712959.5	472.6	-286.8
[F-1 ^{Cl}] ⁻	-4834.0950	-12691584.5	-13766762.7	-13766303.2	459.5	-498.9
1 ^{Br}	-21651.6529	-56846098.9				
[Cl-1 ^{Br}] ⁻	-22112.3929	-58055764.1	-59130951.4	-59130482.8	468.6	-290.8
[F-1 ^{Br}] ⁻	-21751.8314	-57109107.7	-58184281.9	-58183826.4	455.5	-502.9
SiH ₄	-292.1502	-766950.6				
[F-SiH ₄] ⁻	-392.2063	-1029644.1	-2105133.6	-2104362.8	770.8	-187.6
Si(OMe) ₄	-751.2037	-1971810.7				
[F-Si(OMe) ₄] ⁻	-851.2727	-2234540.7	-3309993.7	-3309259.4	734.3	-224.1
SiOPh ₄	-1519.5217	-3988458.7				
[F-Si(OPh) ₄] ⁻	-1619.6275	-4251281.4	-5326641.8	-5326000.1	641.6	-316.8

Table 6.12: Computation of Z-ion affinities (ZIA, Z = F, Cl) at the DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVQZ level of theory (including thermal and ZPE correction from BP86). The cc-pVQZ basis set was used and extrapolated to aug-cc-pVQZ energy (+6 kJ mol).

Compound	$E [E_h]$ DLPNO-CSD(T)/ aug-cc-pVQZ	electronic + thermal (from BP86) [kJ]	LA + Me ₃ SiZ (A)	Me ₃ Si ⁺ + LA-Z ⁻ (B)	(B)-(A)	ZIA
I ^H	-1051.2148	-2759471.8				
[Cl-I ^H] ⁻	-1511.1069	-3966913.3	-5039355.6	-5038776.7	579.0	-180.4
[F-I ^H] ⁻	-1151.1379	-3021812.7	-4094243.6	-4093676.1	567.6	-390.9
I ^F	-1844.4684	-4842305.9				
[Cl-I ^F] ⁻	-2304.3979	-6049846.3	-7122189.7	-7121709.7	480.0	-279.4
[F-I ^F] ⁻	-1944.4288	-5104745.4	-6177077.7	-6176608.7	468.9	-489.5
I ^{Cl}	-4724.4524	-12403727.3				
[Cl-I ^{Cl}] ⁻	-5184.3884	-13611282.2	-14683611.1	-14683145.6	465.6	-293.8
[F-I ^{Cl}] ⁻	-4824.4206	-12666184.4	-13738499.1	-13738047.7	451.4	-507.1
I ^{Br}	-21628.6525	-56785711.3				
[Cl-I ^{Br}] ⁻	-22088.5950	-57993282.6	-59065595.1	-59065146.0	449.1	-310.3
[F-I ^{Br}] ⁻	-21728.6327	-57048199.5	-58120483.1	-58120062.9	420.2	-538.3
SiH ₄	-291.4516	-765116.6				
[F-SiH ₄] ⁻	-391.2920	-1027243.6	-2099888.4	-2099107.0	781.4	-177.0
Si(OMe) ₄	-749.2606	-1966709.2				
[F-Si(OMe) ₄] ⁻	-849.1134	-2228871.4	-3301481.0	-3300734.8	746.2	-212.2
SiOPh ₄	-1514.9741	-3977564.4				
[F-Si(OPh) ₄] ⁻	-1614.8561	-63337960.4	-5311271.4	-5310609.4	662.0	-296.4

6.3.3 Computational Data for Chapter 2.3.1

Table 6.13: CCSD(T)/CBS benchmark values in kJ mol^{-1} after a two point extrapolation scheme (aug-cc-pVnZ, $n = \text{T, Q}$). All TMS-X affinities are based on non-isodesmic $[\text{SiMe}_3]^+ + \text{X}^- \rightarrow \text{SiMe}_3\text{-X}$ adduct formation reaction

Compound	$E_{\text{HF}}^{\text{VQZ}}$ [a.u.]	$E_{\text{C}}^{\text{VQZ}}$ [a.u.]	$E_{\text{HF}}^{\text{VTZ}}$ [a.u.]	$E_{\text{C}}^{\text{VTZ}}$ [a.u.]	Thermal correction + $k_{\text{B}}T$ [a.u.]	E_{CBS} [a.u.]	H_{CBS} [a.u.]	TMS-X [kJ mol^{-1}]
$[\text{Si}(\text{Me})_3]^+$	-407.6188	-0.7474	-407.6074	-0.7188	0.1181	-408.3896	-408.2715	
$\text{Si}(\text{Me})_3\text{-Br}$	-2980.4068	-1.1005	-2980.3923	-1.0022	0.1253	-2981.5812	-2981.4559	-717.0
$\text{Si}(\text{Me})_3\text{-HCOO}$	-596.2024	-1.4711	-596.1776	-1.4045	0.1508	-597.7276	-597.5769	-770.0
$\text{Si}(\text{Me})_3\text{-CN}$	-500.2504	-1.1493	-500.2331	-1.1032	0.1335	-501.4371	-501.3036	-765.6
$\text{Si}(\text{Me})_3\text{-N}_3$	-571.2598	-1.4393	-571.2375	-1.3791	0.1399	-572.7479	-572.6080	-753.6
$\text{Si}(\text{Me})_3\text{-NCO}$	-575.2005	-1.4036	-575.1776	-1.3416	0.1401	-576.6543	-576.5142	-775.9
$\text{Si}(\text{Me})_3\text{-NO}_3$	-686.9391	-1.7922	-686.9081	-1.7084	0.1447	-688.7994	-688.6547	-706.2
$\text{Si}(\text{Me})_3\text{-NCS}$	-897.8368	-1.3577	-897.8151	-1.2990	0.1378	-899.2422	-899.1044	-705.0
Br^-	-2572.5361	-0.3297	-2572.5337	-0.2595	0.0052	-2572.9164	-2572.9112	
$\text{O}(\text{CO})\text{H}$	-188.2873	-0.7195	-188.2752	-0.6815	0.0251	-189.0371	-189.0121	
CN^-	-92.3477	-0.3876	-92.3424	-0.3704	0.0084	-92.7489	-92.7405	
N_3^-	-163.3488	-0.6891	-163.3390	-0.6574	0.0137	-164.0631	-164.0494	
NCO^-	-167.2849	-0.6511	-167.2747	-0.6182	0.0150	-167.9622	-167.9472	
NO_3^-	-279.0591	-1.0300	-279.0403	-0.9743	0.0197	-280.1338	-280.1142	
NCS^-	-489.9563	-0.5973	-489.9472	-0.5670	0.0131	-490.5775	-490.5643	

Table 6.14: computed X-ion affinities (DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVQZ in vacuum (XIA_{gas}) and in solution (XIA_{sol} ; DCM, COSMO-RS).

Compound	E [a.u.]	thermal correction + $k_B T$ [a.u.]	H [a.u.]	XIA_{gas} [kJ mol ⁻¹]	XIA_{sol} [kJ mol ⁻¹]	Method
Si(cat ^{Cl}) ₂	-4724.4500	0.12945	-4724.3205			
Br ⁻	-7297.4094	0.13198	-7297.2774	-263	-109	TMS-Br
I ⁻	-5020.0220	0.13183	-5019.8902	-196	-62	--
CN ⁻	-4817.3062	0.14021	-4817.1660	-315	-152	TMS-CN
NC ⁻	-4817.3040	0.13995	-4817.1640	-310	-146	TMS-CN
N ₃ ⁻	-4888.6037	0.14672	-4888.4570	-304	-155	TMS-N ₃
NO ₃ ⁻	-5004.6329	0.15138	-5004.4816	-255	-105	TMS-NO ₃
NCO ⁻	-4892.5097	0.14689	-4892.3628	-330	-178	TMS-NCO
OCN ⁻	-4892.4842	0.14622	-4892.3380	-265	-120	TMS-NCO
NCS ⁻	-5215.1021	0.14464	-5214.9574	-262	-135	TMS-NCS
SCN ⁻	-5215.0745	0.14389	-5214.9306	-192	-69	TMS-NCS
κ^1 -HCOO ⁻	-4913.5816	0.15782	-4913.4238	-327	-178	TMS-HCOO
κ^2 -HCOO ⁻	-4913.5799	0.15795	-4913.4219	-322	-178	TMS-HCOO
κ^1 -H ₃ CCOO ⁻	-4952.8352	0.18806	-4952.6471	-316	-173	--
κ^2 -H ₃ CCOO ⁻	-4952.8407	0.18814	-4952.6526	-331	-199	--
κ^1 -TfO ⁻	-5610.0231	0.16206	-5609.8610	-246	-129	--
κ^2 -TfO ⁻	-5610.0133	0.16176	-5609.8515	-221	-110	--
κ^1 -SO ₄ ²⁻	-5423.0068	0.15266	-5422.8542	-562	-171	--
κ^2 -SO ₄ ²⁻	-5423.0263	0.15258	-5422.8738	-613	-198	--
-SO ₄ ²⁻	-10147.5169	0.28459	-10147.2323	-713	-163	--

Table 6.14 (continued): computed X-ion affinities (DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVQZ in vacuum (XIA_{gas}) and in solution (XIA_{sol} ; DCM, COSMO-RS).

SiCl ₄	-2128.3212	0.0150	-2128.3062			
Br ⁻	-4701.2117	0.0173	-4701.1943	-82	15	TMS-Br
I ⁻	-2423.8297	0.0173	-2423.8125	-30	50	--
CN ⁻	-2221.1193	0.0256	-2221.0936	-163	-53	TMS-CN
NC ⁻	-2221.1128	0.0253	-2221.0875	-147	-36	TMS-CN
N ₃ ⁻	-2292.4149	0.0320	-2292.3829	-147	-55	TMS-N ₃
NO ₃ ⁻	-2408.4477	0.0366	-2408.4111	-107	-11	TMS-NO ₃
NCO ⁻	-2296.3164	0.0322	-2296.2842	-161	-64	TMS-NCO
OCN ⁻	-2296.2996	0.0314	-2296.2682	-119	-23	TMS-NCO
NCS ⁻	-2618.9116	0.0299	-2618.8817	-101	-24	TMS-NCS
SCN ⁻	-2618.8939	0.0292	-2618.8648	-57	19	TMS-NCS
κ ¹ -HCOO ⁻	-2317.3945	0.0431	-2317.3514	-175	-77	TMS-HCOO
κ ² -HCOO ⁻	-2317.3868	0.0432	-2317.3436	-154	-80	TMS-HCOO
κ ¹ -H ₃ CCOO ⁻	-2356.6493	0.0733	-2356.5760	-167	-79	--
κ ² -H ₃ CCOO ⁻	-2356.6515	0.0735	-2356.5780	-172	-113	--
κ ¹ -TfO ⁻	-3013.8418	0.0473	-3013.7945	-109	-41	--
κ ² -TfO ⁻	-3013.8178	0.0469	-3013.7708	-49	-2	--
κ ¹ -SO ₄ ²⁻	-2826.7885	0.0382	-2826.7503	-327	-80	--
κ ² -SO ₄ ²⁻	-2826.8016	0.0382	-2826.7634	-361	-119	--
-SO ₄ ²⁻	-4955.1588	0.0550	-4955.1039	-451	-69	--

Table 6.14 (continued): computed X-ion affinities (DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVQZ in vacuum (XIA_{gas}) and in solution (XIA_{sol} ; DCM, COSMO-RS).

SiOMe ₄	-749.2602	0.1914	-749.0688			
CN ⁻	-842.0117	0.2001	-841.8116	-46	38	TMS-CN
NC ⁻	-842.0069	0.1999	-841.8070	-34	51	TMS-CN
N ₃ ⁻	-913.3040	0.2066	-913.0974	-21	59	TMS-N ₃
NO ₃ ⁻	-1029.3490	0.2116	-1029.1374	-12	64	TMS-NO ₃
NCO ⁻	-917.2137	0.2069	-917.0068	-56	33	TMS-NCO
OCN ⁻	-917.1997	0.2065	-916.9932	-20	53	TMS-NCO
NCS ⁻	-1239.8179	0.2050	-1239.6129	-19	49	TMS-NCS
κ ¹ -HCOO ⁻	-938.2850	0.2166	-938.0684	-55	28	TMS-HCOO
κ ¹ -H ₃ CCOO ⁻	-977.5438	0.2477	-977.2961	-56	22	--
κ ¹ -SO ₄ ²⁻	-1447.6724	0.2123	-1447.4601	-188	52	--
κ ² -SO ₄ ²⁻	-1447.6628	0.2112	-1447.4516	-166	79	--
-SO ₄ ²⁻	-2196.9252	0.4045	-2196.5208	-167	201	--

6.3.4 Computational Data for Chapter 2.3.4

Table 6.15: Summary of the energies relative to the ground state $1^{\text{Cl}}\text{-A} + \text{H}_2\text{CO}$, obtained by PBEh-3c, PW6B95 and PW6B95 incl. COSMO-RS (DCM).

Compound	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG	ΔH (PW6B95)	ΔG (PW6B95)
	(PBEh-3c)	(PBEh-3c)	(PW6B95)	(PW6B95)	+ COSMO-RS	+ COSMO-RS
$1^{\text{Cl}}\text{-A} + \text{H}_2\text{CO}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TS1 + H_2CO	20.72	21.72	15.53	16.53	29.60	29.38
INT1 + H_2CO	20.76	17.56	9.29	6.09	29.10	24.08
TS2	33.92	82.45	34.98	83.51	72.38	109.03
INT2	18.52	67.84	19.70	69.03	41.44	80.25
TS3	31.47	83.90	23.22	75.64	63.10	104.98
$1^{\text{Cl}}\text{-(OCH}_2\text{)-A}$	-87.27	-31.07	-87.62	-31.41	-66.33	-18.50
<i>energies for higher energetic path</i>						
TS1' + H_2CO	45.70	51.44	35.22	40.95	51.96	57.25
INT1' + H_2CO	41.85	43.25	30.23	31.63	52.34	53.79
TS2'	34.03	84.35	24.80	75.12	70.76	110.63
INT2'	19.65	72.64	11.77	64.76	49.60	92.15

Table 6.16: Summary of the energies relative to the ground state $1^{\text{Cl}}\text{B} + \text{H}_2\text{CO}$, obtained by PBEh-3c, PW6B95 and PW6B95 incl. COSMO-RS (DCM).

Compound	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG	ΔH (PW6B95)	ΔG (PW6B95)
	(PBEh-3c)	(PBEh-3c)	(PW6B95)	(PW6B95)	+ COSMO-RS	+ COSMO-RS
$1^{\text{Cl}}\text{B} + \text{H}_2\text{CO}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
INT1 + H_2CO	97.99	89.79	88.23	80.02	106.55	97.15
TS1	100.80	149.57	100.37	149.14	125.02	164.74
INT2	-10.72	44.93	0.12	55.78	-25.32	25.46
$1^{\text{Cl}}\text{-(OCH}_2\text{)-B}$	-28.24	21.41	-17.62	32.04	-10.27	32.42
<i>energies for alternate path via Si-py dissociation</i>						
$1^{\text{Cl}}\text{B} + \text{H}_2\text{CO}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
INT1' + H_2CO	82.27	78.79	74.85	71.37	98.06	94.93
TS1'	96.04	145.91	94.55	144.42	132.21	171.62
INT2'	83.38	132.44	81.20	130.25	109.99	149.89
TS2'	100.85	155.35	97.49	151.98	124.43	169.04
INT3'	-2.19	55.67	8.17	66.02	0.01	53.67
$1^{\text{Cl}}\text{-(OCH}_2\text{)-B}'$	-26.49	23.73	-11.39	38.82	7.11	49.74

Table 6.17: Summary of the energies relative to the ground state $1^{\text{Cl}}(\text{py})_2 + \text{H}_2\text{CO}$, obtained by PBEh-3c, PW6B95 and PW6B95 incl. COSMO-RS (DCM).

Compound	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG	ΔH (PW6B95)	ΔG (PW6B95)
	(PBEh-3c)	(PBEh-3c)	(PW6B95)	(PW6B95)	+ COSMO-RS	+ COSMO-RS
$1^{\text{Cl}}(\text{py}) + \text{py} + \text{H}_2\text{CO}$	124.68	65.35	113.69	54.36	92.36	42.27
$1^{\text{Cl}}(\text{py})_2 + \text{H}_2\text{CO}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TS1	57.05	102.84	56.62	102.41	66.35	105.72
INT1	-61.97	-3.12	-47.59	11.26	-49.65	5.12
$1^{\text{Cl}}(\text{OCH}_2)-(\text{py})_2 + \text{py}$	24.03	24.03	29.14	29.15	8.15	11.24

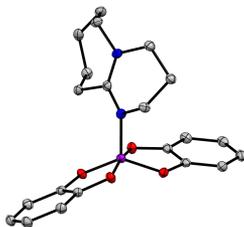
Table 6.18: Summary of the energies relative to the ground state $1^{\text{Cl}}\text{C} + \text{H}_2\text{CO}$, obtained by PBEh-3c, PW6B95 and PW6B95 incl. COSMO-RS (DCM).

Compound	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG	ΔH (PW6B95)	ΔG (PW6B95)
	(PBEh-3c)	(PBEh-3c)	(PW6B95)	(PW6B95)	+ COSMO-RS	+ COSMO-RS
$1^{\text{Cl}}\text{C} + \text{H}_2\text{CO}$	0	0	0	0	0	0
TS1 + H_2CO	13.27	17.38	5.80	9.91	13.35	16.98
INT1 + H_2CO	15.19	13.59	8.15	6.54	16.27	14.76
TS2	8.44	62.68	14.43	68.67	26.86	71.10
INT2	-68.17	-13.30	-59.47	-4.61	-72.93	-25.39
TS3	-77.73	-20.54	-68.45	-11.27	-81.88	-32.32
$1^{\text{Cl}}(\text{OCH}_2)\text{-C}$	-117.75	-61.99	-113.50	-57.74	-98.38	-50.72

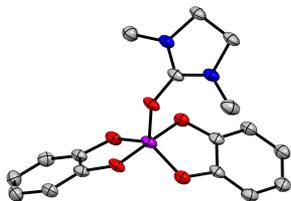
Table 6.19: Summary of the energies relative to the ground state $\mathbf{1}^{\text{Cl}}(\text{PPh}_3)_2 + \text{H}_2\text{CO}$, obtained by PBEh-3c, PW6B95 and PW6B95 incl. COSMO-RS (DCM).

Compound	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG	$\Delta H(\text{PW6B95}) +$	$\Delta G(\text{PW6B95})$
	(PBEh-3c)	(PBEh-3c)	(PW6B95)	(PW6B95)	COSMO-RS	+ COSMO-RS
$\mathbf{1}^{\text{Cl}}(\text{PPh}_3)_2 + \text{H}_2\text{CO}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\mathbf{1}^{\text{Cl}}(\text{PPh}_3) + \text{PPh}_3 + \text{H}_2\text{CO}$	100.42	32.53	91.53	23.64	58.99	-1.10
INT1 + PPh3	51.23	33.31	54.29	36.37	28.83	9.82
INT2	-105.64	-51.10	-102.16	-47.62	-121.05	-70.49
$\mathbf{1}^{\text{Cl}}(\text{OCH}_2)\text{-PPh}_3 + \text{PPh}_3$	-33.78	-48.48	-32.07	-46.76	-85.62	-98.40

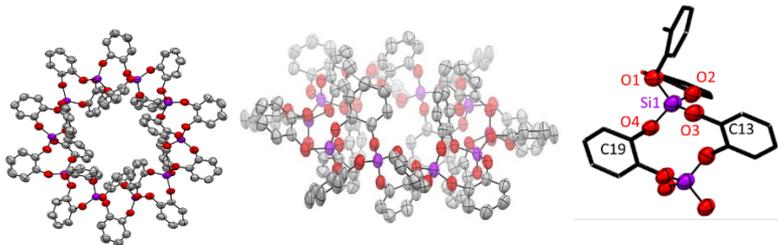
6.4 Crystallography



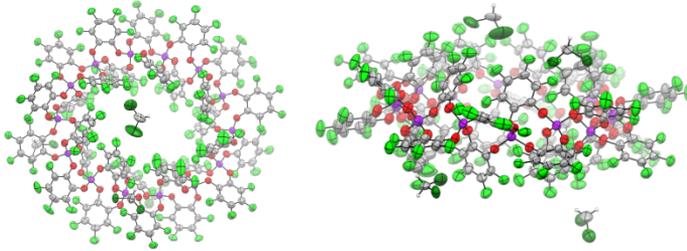
Compound CCDC number	1 ^H .DBU 2093645
Identification code	mo_dh367f2_0m
Empirical formula	C ₂₂ H ₂₆ Cl ₂ N ₂ O ₄ Si
Formula weight	481.44
Temperature [K]	100.0
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	9.9621(5)
<i>b</i> [Å]	13.2718(8)
<i>c</i> [Å]	16.8234(11)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volume [Å ³]	2224.3(2)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.438
μ [mm ⁻¹]	0.378
<i>F</i> (000)	1008.0
Crystal size [mm ³]	0.479 × 0.354 × 0.206
Radiation	Mo- <i>K</i> _α ($\lambda = 0.71073$ Å)
2 θ range [°]	3.908 to 57.44
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Reflections collected	142235
Independent reflections	5767 [<i>R</i> _{int} = 0.0746, <i>R</i> _{sigma} = 0.0217]
Data/Restraints/Parameters	5767/0/280
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.063
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0255, w <i>R</i> ₂ = 0.0636
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0278, w <i>R</i> ₂ = 0.0649
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.36/-0.38
Flack parameter	0.004(14)



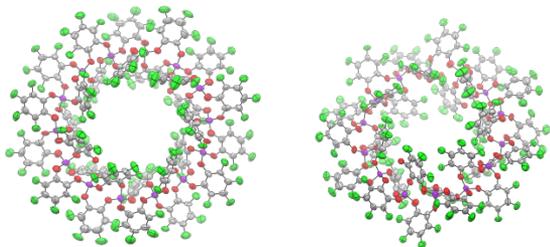
Compound CCDC number	1^H·DMI 2109161
Identification code	mo_dh472g_0m
Empirical formula	C ₂₀ H ₂₁ N ₂ O ₅ Si
Formula weight	397.48
Temperature [K]	100(2)
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	8.8046(9)
<i>b</i> [Å]	9.7695(11)
<i>c</i> [Å]	11.6986(12)
α [°]	72.706(4)
β [°]	79.377(4)
γ [°]	78.727(4)
Volume [Å ³]	933.64(17)
<i>Z</i>	2
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.414
μ [mm ⁻¹]	0.162
<i>F</i> (000)	418
Crystal size [mm ³]	0.325×0.279×0.114
Radiation	Mo- <i>K</i> _α (λ = 0.71073 Å)
2 θ range [°]	4.42 to 52.04
Index ranges	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Reflections collected	39914
Independent reflections	3677 [<i>R</i> _{int} = 0.0896, <i>R</i> _{sigma} = 0.0464]
Data/Restraints/Parameters	3677/261/256
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.057
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0583, <i>wR</i> ₂ = 0.1430
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0822, <i>wR</i> ₂ = 0.1570
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.40/-0.40



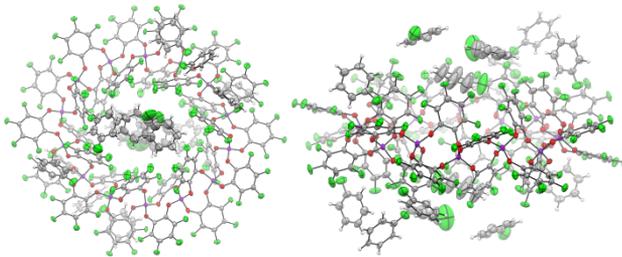
Compound CCDC number	$[I^H]_{10} \cdot (C_6H_6)$ 2093644
Identification code	mo_dh346A_2_0m
Empirical formula	$C_{169}H_{136}O_{40}Si_{10}$
Formula weight	3087.67
Temperature [K]	100.0
Crystal system	monoclinic
Space group	$C 2/c$
a [Å]	33.961(3)
b [Å]	14.6136(12)
c [Å]	36.420(3)
α [°]	90
β [°]	116.405(2)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	16189(2)
Z	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.267
μ [mm ⁻¹]	0.159
$F(000)$	6440
Crystal size [mm ³]	0.113 × 0.094 × 0.079
Radiation	Mo- K_{α} ($\lambda = 0.71073$ Å)
2 θ range [°]	4.332 to 50.22
Index ranges	$-40 \leq h \leq 40, -17 \leq k \leq 17, -42 \leq l \leq 43$
Reflections collected	90457
Independent reflections	14357 [$R_{\text{int}} = 0.1424, R_{\text{sigma}} = 0.0967$]
Data/Restraints/Parameters	14357/544/1022
Goodness-of-fit on F^2	1.020
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0930, wR_2 = 0.2355$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.1932, wR_2 = 0.2994$
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.55/-0.45



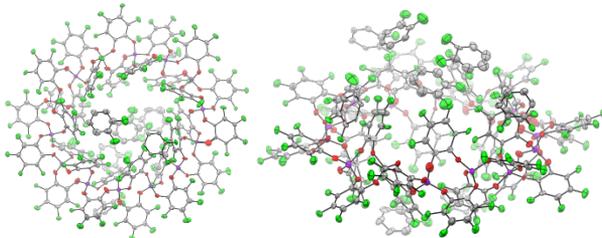
Compound CCDC number	[1 ^F] ₁₄ ·(DCM) _x 2015065
Identification code	mo_dh313_0m
Empirical formula	C ₁₈₅ H ₃₄ Cl ₃₄ F ₁₁₂ O ₅₆ Si ₁₄
Formula weight	6878.68
Temperature [K]	100.0
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	19.550(2)
<i>b</i> [Å]	18.7105(19)
<i>c</i> [Å]	35.223(4)
α [°]	90
β [°]	97.345(3)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	12778(2)
<i>Z</i>	2
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.788
μ [mm ⁻¹]	0.581
<i>F</i> (000)	6748.0
Crystal size [mm ³]	0.447 × 0.343 × 0.192
Radiation	Mo-K α (λ = 0.71073 Å)
2 θ range [°]	3.98 to 50.054
Index ranges	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -41 ≤ <i>l</i> ≤ 41
Reflections collected	1389391
Independent reflections	22532 [<i>R</i> _{int} = 0.0649, <i>R</i> _{sigma} = 0.0476]
Data/Restraints/Parameters	22532/135/1767
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.394
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.1082, <i>wR</i> ₂ = 0.3407
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.1380, <i>wR</i> ₂ = 0.3662
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	1.31/-0.68



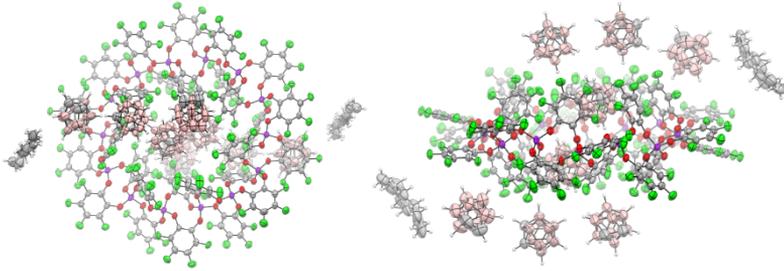
Compound CCDC number	$[\mathbf{I}^{\text{F}}]_{14} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_x$ 2060500
Identification code	mo_dh317o_ClPh_0m_Cc
Empirical formula	$\text{C}_{240}\text{Cl}_{12}\text{F}_{112}\text{H}_{60}\text{O}_{56}\text{Si}_{14}$
Formula weight	6785.46
Temperature [K]	100.0
Crystal system	monoclinic
Space group	$C 2/c$
a [Å]	41.093(3)
b [Å]	21.6967(17)
c [Å]	31.155(3)
α [°]	90
β [°]	111.442(3)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	25855(4)
Z	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.396
μ [mm ⁻¹]	0.214
$F(000)$	10640.0
Crystal size [mm ³]	$0.213 \times 0.142 \times 0.066$
Radiation	Mo- K_{α} ($\lambda = 0.71073$ Å)
2θ range [°]	3.706 to 49.998
Index ranges	$-46 \leq h \leq 47, -25 \leq k \leq 25, -37 \leq l \leq 37$
Reflections collected	126807
Independent reflections	21512 [$R_{\text{int}} = 0.1812, R_{\text{sigma}} = 0.1374$]
Data/Restraints/Parameters	21512/0/1577
Goodness-of-fit on F^2	1.051
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1107, wR_2 = 0.3084$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.1950, wR_2 = 0.3695$
Largest peak/hole [$e \text{ \AA}^{-3}$]	0.69/-0.47



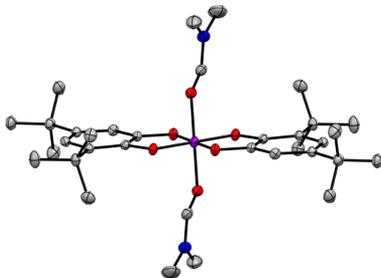
Compound CCDC number	[1 ^F] ₁₄ (C ₆ H ₅ F) ₅ 2015067
Identification code	mo_dh320_MZ_fph_0m
Empirical formula	C ₂₆₄ H ₈₀ F ₁₂₈ O ₅₆ Si ₁₄
Formula weight	6972.92
Temperature [K]	100.0
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	17.812(2)
<i>b</i> [Å]	20.220(2)
<i>c</i> [Å]	37.369(4)
α [°]	90
β [°]	91.190(4)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	13456(3)
<i>Z</i>	2
ρ _{calc} [g cm ⁻³]	1.650
μ [mm ⁻¹]	0.230
<i>F</i> (000)	6620.0
Crystal size [mm ³]	0.165 × 0.111 × 0.086
Radiation	Mo-K _α (λ = 0.71073 Å)
2θ range [°]	3.774 to 54.47
Index ranges	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22, -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25, -48 ≤ <i>l</i> ≤ 47
Reflections collected	287088
Independent reflections	29865 [<i>R</i> _{int} = 0.0806, <i>R</i> _{sigma} = 0.0434]
Data/Restraints/Parameters	29865/584/2120
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.051
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.1487, <i>wR</i> ₂ = 0.3903
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.1665, <i>wR</i> ₂ = 0.4003
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	1.02/-0.89



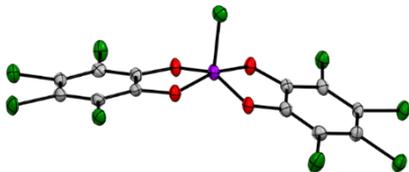
Compound CCDC number	$[1^F]_{14} \cdot (o\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2)_3$ 2117337
Identification code	mo_dh320_odf_2_0m
Empirical formula	$\text{C}_{264}\text{F}_{144}\text{H}_{32}\text{O}_{56}\text{Si}_{14}$
Formula weight	7228.15
Temperature [K]	100.0
Crystal system	monoclinic
Space group	Pn
a [Å]	18.0278(11)
b [Å]	20.1432(12)
c [Å]	37.609(2)
α [°]	90
β [°]	89.986(2)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	13657.2(14)
Z	2
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.758
μ [mm ⁻¹]	0.244
$F(000)$	7112.0
Crystal size [mm ³]	0.201 × 0.194 × 0.123
Radiation	Mo- K_{α} ($\lambda = 0.71073$ Å)
2θ range [°]	3.826 to 52.81
Index ranges	$-22 \leq h \leq 22, -25 \leq k \leq 25, -47 \leq l \leq 46$
Reflections collected	299855
Independent reflections	53977 [$R_{\text{int}} = 0.0579, R_{\text{sigma}} = 0.0430$]
Data/Restraints/Parameters	53977/6838/3728
Goodness-of-fit on F^2	2.267
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1744, wR_2 = 0.4556$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.1865, wR_2 = 0.4739$
Largest peak/hole [$e \text{ \AA}^{-3}$]	1.47/-1.55
Flack parameter	0.46(3)



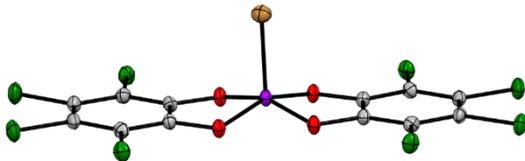
Compound CCDC number	[1 ^F] ₁₄ ·(o-C ₂ B ₁₀ H ₁₂) ₂ 2015062
Identification code	mo_dh_SicatF2_sub0301_0m
Empirical formula	C ₁₉₂ H ₁₀₈ B ₇₀ F ₁₁₂ O ₅₆ Si ₁₄
Formula weight	6588.74
Temperature [K]	100.0
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	20.4453(14)
<i>b</i> [Å]	18.4175(14)
<i>c</i> [Å]	36.352(3)
α [°]	90
β [°]	94.061(2)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	13654.0(17)
<i>Z</i>	2
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.603
μ [mm ⁻¹]	0.215
<i>F</i> (000)	6524.0
Crystal size [mm ³]	0.118 × 0.117 × 0.051
Radiation	Mo-K α (λ = 0.71073 Å)
2 θ range [°]	3.994 to 51.998
Index ranges	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -44 ≤ <i>l</i> ≤ 44
Reflections collected	136560
Independent reflections	26405 [<i>R</i> _{int} = 0.1465, <i>R</i> _{sigma} = 0.1159]
Data/Restraints/Parameters	26405/1955/2103
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.018
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0982, w <i>R</i> ₂ = 0.2675
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.2066, w <i>R</i> ₂ = 0.3453
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.67/-0.56



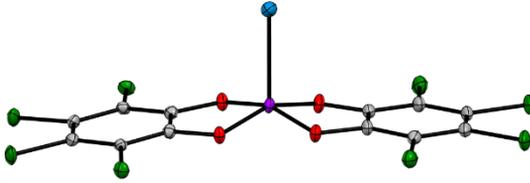
Compound CCDC number	1^{tBu}.(DMF)₂ 2127864
Identification code	dhmsc12
Empirical formula	C ₄₆ H ₆₆ N ₂ O ₆ Si
Formula weight	771.09
Temperature [K]	293(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	13.350(3)
<i>b</i> [Å]	9.3690(19)
<i>c</i> [Å]	17.377(4)
α [°]	90
β [°]	96.71(3)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	2158.5(8)
<i>Z</i>	2
ρ _{calc} [g cm ⁻³]	1.186
μ [mm ⁻¹]	0.103
<i>F</i> (000)	836.0
Crystal size [mm ³]	0.2 × 0.1 × 0.1
Radiation	Mo- <i>K</i> _α (λ = 0.71073 Å)
2θ range [°]	3.648 to 60.098
Index ranges	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Reflections collected	12182
Independent reflections	6301 [<i>R</i> _{int} = 0.0392, <i>R</i> _{sigma} = 0.0511]
Data/Restraints/Parameters	6301/0/258
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.056
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0503, w <i>R</i> ₂ = 0.1277
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0855, w <i>R</i> ₂ = 0.1452
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.62/-0.34



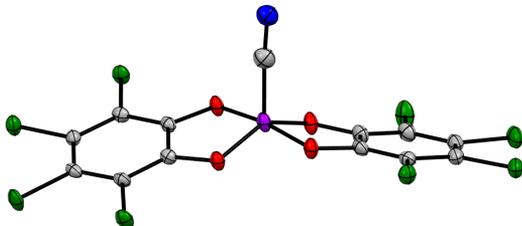
Compound CCDC number	[C ₈ H ₁₉ N] ₂ [Cl][Cl-1 ^{Cl}] 2130747
Identification code	mo_dh306_2802_0m
Empirical formula	C ₂₈ H ₄₀ Cl ₁₀ N ₂ O ₄ Si
Formula weight	851.21
Temperature [K]	100.0
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	11.337(2)
<i>b</i> [Å]	13.393(3)
<i>c</i> [Å]	14.624(3)
α [°]	101.525(8)
β [°]	108.423(7)
γ [°]	109.127(8)
Volume [Å ³]	1872.9(7)
<i>Z</i>	2
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.509
μ [mm ⁻¹]	0.812
<i>F</i> (000)	876.0
Crystal size [mm ³]	0.201 × 0.154 × 0.094
Radiation	Mo- <i>K</i> _α ($\lambda = 0.71073$ Å)
2 θ range [°]	3.77 to 50
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Reflections collected	63811
Independent reflections	6596 [<i>R</i> _{int} = 0.1032, <i>R</i> _{sigma} = 0.0485]
Data/Restraints/Parameters	6596/0/416
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.040
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0415, <i>wR</i> ₂ = 0.0874
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0634, <i>wR</i> ₂ = 0.0992
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.40/-0.38



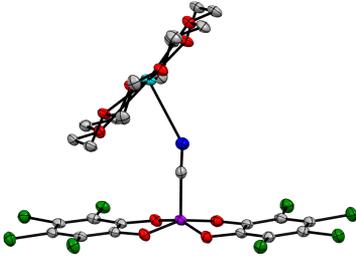
Compound CCDC number	[PPh ₄][Br-1 ^{Cl}] 2130729
Identification code	mo_dhss12a_0ma
Empirical formula	C ₃₇ H ₂₂ BrCl ₁₀ O ₄ PSi
Formula weight	1024.01
Temperature [K]	100.00
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	13.1430(8)
<i>b</i> [Å]	13.9325(9)
<i>c</i> [Å]	13.9424(8)
α [°]	61.557(2)
β [°]	88.860(2)
γ [°]	69.782(2)
Volume [Å ³]	2073.9(2)
<i>Z</i>	2
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.640
μ [mm ⁻¹]	1.743
<i>F</i> (000)	1020.0
Crystal size [mm ³]	0.406 × 0.295 × 0.181
Radiation	Mo- <i>K</i> _α ($\lambda = 0.71073$ Å)
2 θ range [°]	4.264 to 55.04
Index ranges	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Reflections collected	72238
Independent reflections	9459 [<i>R</i> _{int} = 0.0468, <i>R</i> _{sigma} = 0.0262]
Data/Restraints/Parameters	9459/483/487
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.070
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0290, <i>wR</i> ₂ = 0.0811
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0314, <i>wR</i> ₂ = 0.0824
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.66/-0.80



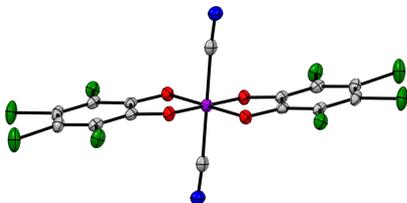
Compound CCDC number	[PPh ₄][I-1 ^{Cl}] 2130730
Identification code	mo_dh489b_0m_a_sq
Empirical formula	C ₃₆ H ₂₀ Cl ₈ IO ₄ PSi
Formula weight	986.08
Temperature [K]	101.00
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	15.865(2)
<i>b</i> [Å]	16.610(2)
<i>c</i> [Å]	29.907(6)
α [°]	90
β [°]	99.801(9)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	7766(2)
<i>Z</i>	8
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.687
μ [mm ⁻¹]	1.487
<i>F</i> (000)	3888.0
Crystal size [mm ³]	0.218 × 0.18 × 0.08
Radiation	Mo- <i>K</i> _α ($\lambda = 0.71073$ Å)
2 θ range [°]	3.992 to 57.284
Index ranges	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -40 ≤ <i>l</i> ≤ 40
Reflections collected	264223
Independent reflections	19928 [<i>R</i> _{int} = 0.0791, <i>R</i> _{sigma} = 0.0289]
Data/Restraints/Parameters	19928/2884/920
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.120
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0434, <i>wR</i> ₂ = 0.1015
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0519, <i>wR</i> ₂ = 0.1067
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.86/-1.52



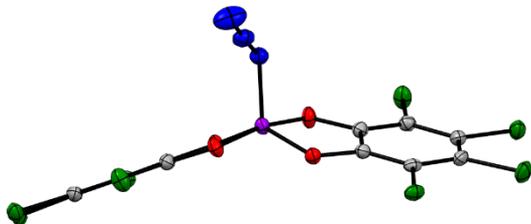
Compound CCDC number	[NBu ₄][NC-1 ^{Cl}] 2149532
Identification code	mo_dhss45b_0m
Empirical formula	C _{28.78} H ₃₆ Cl _{8.22} N _{1.78} O ₄ Si
Formula weight	790.38
Temperature [K]	100.0
Crystal system	triclinic
Space group	$P\bar{1}$
a [Å]	9.7818(5)
b [Å]	11.1537(6)
c [Å]	16.0862(8)
α [°]	93.117(2)
β [°]	93.390(2)
γ [°]	98.053(2)
Volume [Å ³]	1731.22(15)
Z	2
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.516
μ [mm ⁻¹]	0.740
$F(000)$	814.0
Crystal size [mm ³]	0.344 × 0.247 × 0.171
Radiation	Mo- K_{α} ($\lambda = 0.71073$ Å)
2 θ range [°]	4.216 to 57.552
Index ranges	$-13 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 15, -21 \leq l \leq 21$
Reflections collected	63800
Independent reflections	8987 [$R_{\text{int}} = 0.0918, R_{\text{sigma}} = 0.0494$]
Data/Restraints/Parameters	8987/461/399
Goodness-of-fit on F^2	1.033
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0479, wR_2 = 0.1063$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0721, wR_2 = 0.1167$
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.66/-0.44



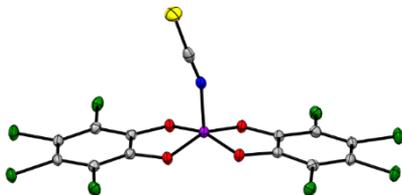
Compound CCDC number	[K@18-c-6][NC-1Cl] 2149533
Identification code	mo_dh259_all_0m
Empirical formula	C _{25.5} H ₂₅ Cl ₉ KNO ₁₀ Si
Formula weight	891.70
Temperature [K]	100.0
Crystal system	triclinic
Space group	$P\bar{1}$
a [Å]	11.6848(13)
b [Å]	11.7755(12)
c [Å]	14.2910(16)
α [°]	66.803(4)
β [°]	77.878(4)
γ [°]	88.638(4)
Volume [Å ³]	1763.3(3)
Z	2
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.679
μ [mm ⁻¹]	0.920
$F(000)$	902.0
Crystal size [mm ³]	0.154 × 0.062 × 0.032
Radiation	Mo- K_{α} ($\lambda = 0.71073$ Å)
2 θ range [°]	3.772 to 57.61
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	57786
Independent reflections	9152 [$R_{\text{int}} = 0.0955$, $R_{\text{sigma}} = 0.0649$]
Data/Restraints/Parameters	9152/437/471
Goodness-of-fit on F^2	1.035
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0498$, $wR_2 = 0.1064$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0876$, $wR_2 = 0.1207$
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.43/-0.43



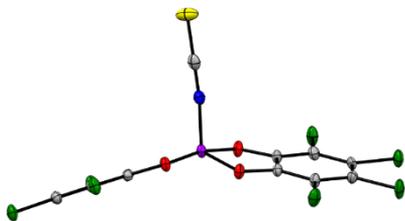
Compound CCDC number	[H ₂ TMP][(NC) ₂ -1 ^{Cl}] 2149534
Identification code	mo_dh528a_0m
Empirical formula	C ₄₄ H ₄₈ Cl ₁₂ N ₄ O ₄ Si
Formula weight	1150.35
Temperature [K]	100.0
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	9.7078(7)
<i>b</i> [Å]	11.3587(7)
<i>c</i> [Å]	12.7537(9)
α [°]	79.382(3)
β [°]	80.062(3)
γ [°]	69.599(3)
Volume [Å ³]	1286.55(15)
<i>Z</i>	1
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.485
μ [mm ⁻¹]	0.714
<i>F</i> (000)	590.0
Crystal size [mm ³]	0.146 × 0.054 × 0.041
Radiation	Mo-K α (λ = 0.71073 Å)
2 θ range [°]	3.86 to 54.334
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Reflections collected	34409
Independent reflections	5718 [<i>R</i> _{int} = 0.0571, <i>R</i> _{sigma} = 0.0375]
Data/Restraints/Parameters	5718/727/366
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.054
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0397, w <i>R</i> ₂ = 0.0967
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0559, w <i>R</i> ₂ = 0.1041
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.47/-0.35



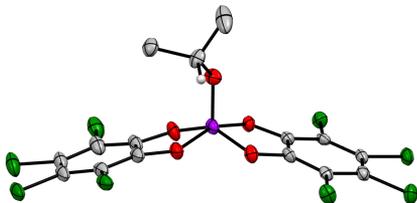
Compound CCDC number	[NBu ₄][N ₃ -1 ^{Cl}] 2130731
Identification code	mo_dhss44_0m
Empirical formula	C ₂₈ H ₃₆ Cl ₈ N ₄ O ₄ Si
Formula weight	804.30
Temperature [K]	100.00
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	10.1657(6)
<i>b</i> [Å]	11.4175(7)
<i>c</i> [Å]	16.5825(10)
α [°]	93.933(2)
β [°]	98.196(2)
γ [°]	111.561(2)
Volume [Å ³]	1756.35(18)
Z	2
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.521
μ [mm ⁻¹]	0.716
<i>F</i> (000)	828.0
Crystal size [mm ³]	0.534 × 0.381 × 0.204
Radiation	Mo- <i>K</i> _α ($\lambda = 0.71073$ Å)
2 θ range [°]	4.324 to 57.504
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Reflections collected	72941
Independent reflections	9083 [<i>R</i> _{int} = 0.0506, <i>R</i> _{sigma} = 0.0256]
Data/Restraints/Parameters	9083/314/410
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.075
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0313, <i>wR</i> ₂ = 0.0741
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0346, <i>wR</i> ₂ = 0.0760
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.43/-0.40



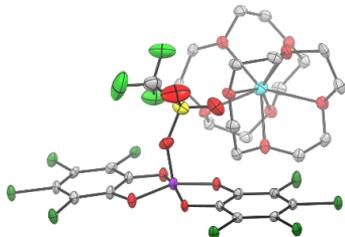
Compound CCDC number	[PPH ₄][SCN-1 ^{Cl}] 2130732
Identification code	mo_dhss52b_0m_a
Empirical formula	C ₃₇ H ₂₀ Cl ₈ NO ₄ PSSi
Formula weight	917.26
Temperature [K]	100.00
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	15.8039(4)
<i>b</i> [Å]	21.3927(6)
<i>c</i> [Å]	22.5090(6)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volume [Å ³]	7610.0(4)
<i>Z</i>	8
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.601
μ [mm ⁻¹]	0.764
<i>F</i> (000)	3696.0
Crystal size [mm ³]	0.531 × 0.478 × 0.228
Radiation	Mo- <i>K</i> _α ($\lambda = 0.71073$ Å)
2 θ range [°]	4.216 to 54.998
Index ranges	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -26 ≤ <i>k</i> ≤ 27, -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29
Reflections collected	72747
Independent reflections	8743 [<i>R</i> _{int} = 0.0739, <i>R</i> _{sigma} = 0.0383]
Data/Restraints/Parameters	8743/0/478
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.036
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0302, <i>wR</i> ₂ = 0.0689
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0410, <i>wR</i> ₂ = 0.0742
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.34/-0.48



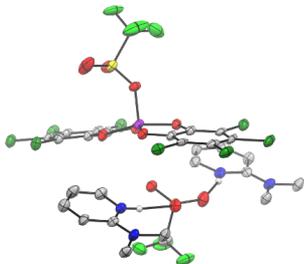
Compound CCDC number	[NBu ₄][SCN-1 ^{Cl}] 2130733
Identification code	mo_dhss46b_210510_0m_4_a
Empirical formula	C ₂₉ H ₃₆ Cl ₈ N ₂ O ₄ SSi
Formula weight	820.35
Temperature [K]	100.00
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	11.3166(7)
<i>b</i> [Å]	15.7675(9)
<i>c</i> [Å]	20.2801(14)
α [°]	90
β [°]	97.016(3)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	3591.6(4)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.517
μ [mm ⁻¹]	0.756
<i>F</i> (000)	1688.0
Crystal size [mm ³]	0.398 × 0.256 × 0.249
Radiation	Mo- <i>K</i> _α (λ = 0.71073 Å)
2 θ range [°]	4.364 to 54.384
Index ranges	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Reflections collected	7944
Independent reflections	7944 [<i>R</i> _{int} = 0.0638, <i>R</i> _{sigma} = 0.0183]
Data/Restraints/Parameters	7944/0/410
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.203
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0576, <i>wR</i> ₂ = 0.1651
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0623, <i>wR</i> ₂ = 0.1674
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.73/-0.56



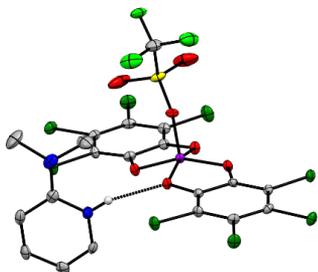
Compound CCDC number	[NBu ₄][<i>i>PrO-1^{Cl}</i>] 2149529
Identification code	mo_dhss93_a
Empirical formula	C ₃₁ H ₄₃ Cl ₈ NO ₅ Si
Formula weight	821.35
Temperature [K]	100.0
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	19.9695(12)
<i>b</i> [Å]	17.8000(11)
<i>c</i> [Å]	21.4630(13)
α [°]	90
β [°]	97.447(2)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	7564.8(8)
Z	8
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.442
μ [mm ⁻¹]	0.666
<i>F</i> (000)	3408.0
Crystal size [mm ³]	0.294 × 0.152 × 0.1
Radiation	Mo- <i>K</i> _α (λ = 0.71073 Å)
2 θ range [°]	3.762 to 55.12
Index ranges	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Reflections collected	279359
Independent reflections	17436 [<i>R</i> _{int} = 0.0810, <i>R</i> _{sigma} = 0.0275]
Data/Restraints/Parameters	17436/1728/890
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.127
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0772, <i>wR</i> ₂ = 0.1801
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0854, <i>wR</i> ₂ = 0.1848
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	1.55/-0.88



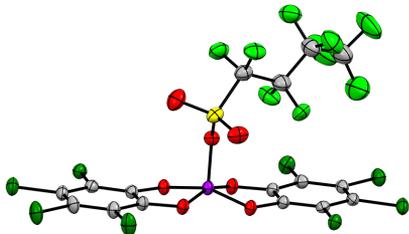
Compound CCDC number	[Li@(12-c-4) ₂][TfO-1 ^{Cl}] 2130735
Identification code	mo_dhss30a_0m
Empirical formula	C ₂₉ H ₃₂ Cl ₈ F ₃ LiO ₁₅ SSi
Formula weight	1028.23
Temperature [K]	100.00
Crystal system	monoclinic
Space group	Cc
<i>a</i> [Å]	14.2066(5)
<i>b</i> [Å]	25.1955(8)
<i>c</i> [Å]	22.6754(8)
α [°]	90
β [°]	98.537(2)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	8026.6(5)
Z	8
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.702
μ [mm ⁻¹]	0.724
<i>F</i> (000)	4176.0
Crystal size [mm ³]	0.64 × 0.084 × 0.072
Radiation	Mo-K α (λ = 0.71073 Å)
2 θ range [°]	3.986 to 55.038
Index ranges	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -32 ≤ <i>k</i> ≤ 32, -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29
Reflections collected	92277
Independent reflections	17785 [<i>R</i> _{int} = 0.0541, <i>R</i> _{sigma} = 0.0368]
Data/Restraints/Parameters	17785/2357/1094
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.049
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0445, w <i>R</i> ₂ = 0.1103
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0504, w <i>R</i> ₂ = 0.1155
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	2.83/-1.04
Flack parameter	0.038(18)



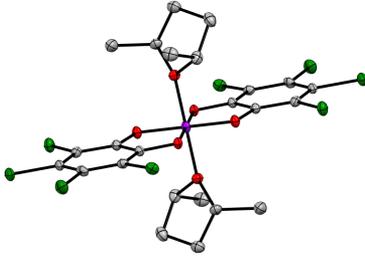
Compound CCDC number	[2-NMe ₂ -py-H] ₂ [OTf][TfO-1 ^{Cl}] 2130737
Identification code	mo_dhss31a_0ma
Empirical formula	C ₂₈ H ₂₂ Cl ₈ F ₆ N ₄ O ₁₀ S ₂ Si
Formula weight	1064.30
Temperature [K]	100.00
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	14.0939(16)
<i>b</i> [Å]	14.1137(16)
<i>c</i> [Å]	20.489(2)
α [°]	94.836(4)
β [°]	94.963(4)
γ [°]	93.510(5)
Volume [Å ³]	4036.3(8)
Z	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.751
μ [mm ⁻¹]	0.778
<i>F</i> (000)	2136.0
Crystal size [mm ³]	0.196 × 0.171 × 0.166
Radiation	Mo-K α (λ = 0.71073 Å)
2 θ range [°]	3.964 to 55.472
Index ranges	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Reflections collected	176528
Independent reflections	18773 [<i>R</i> _{int} = 0.0885, <i>R</i> _{sigma} = 0.0478]
Data/Restraints/Parameters	18773/0/1072
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.030
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0508, w <i>R</i> ₂ = 0.1202
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0641, w <i>R</i> ₂ = 0.1309
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.69/-0.57



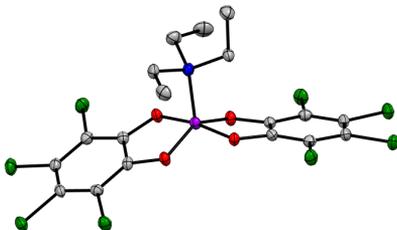
Compound CCDC number	[2-NMe ₂ -py-H][TfO-1 ^{Cl}] 2130736
Identification code	mo_dhss31b_0manuala
Empirical formula	C ₂₀ H ₁₁ Cl ₈ F ₃ N ₂ O ₇ SSi
Formula weight	792.06
Temperature [K]	99.00
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	9.7810(5)
<i>b</i> [Å]	28.8486(15)
<i>c</i> [Å]	10.3164(5)
α [°]	90
β [°]	105.348(2)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	2807.1(2)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.874
μ [mm ⁻¹]	0.987
<i>F</i> (000)	1576.0
Crystal size [mm ³]	0.256 × 0.132 × 0.078
Radiation	Mo- <i>K</i> _α (λ = 0.71073 Å)
2 θ range [°]	4.33 to 55.028
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -37 ≤ <i>k</i> ≤ 37, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Reflections collected	46024
Independent reflections	6456 [<i>R</i> _{int} = 0.0713, <i>R</i> _{sigma} = 0.0368]
Data/Restraints/Parameters	6456/259/472
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.100
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0551, <i>wR</i> ₂ = 0.1245
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0647, <i>wR</i> ₂ = 0.1301
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.92/-0.95



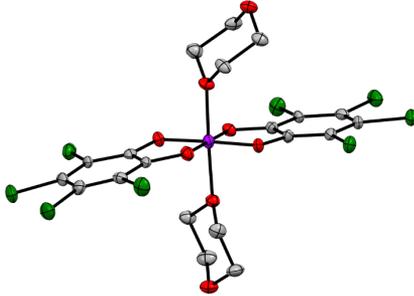
Compound CCDC number	[2-NMe ₂ -py-H][NfO-1 ^{Cl}] 2143436
Identification code	dh177
Empirical formula	C ₂₃ H _{10.3} Cl ₈ F ₉ N ₂ O ₇ SSi
Formula weight	941.38
Temperature [K]	293(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	22.831(5)
<i>b</i> [Å]	22.289(5)
<i>c</i> [Å]	15.590(3)
α [°]	90
β [°]	119.76(3)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	6887(3)
<i>Z</i>	8
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.816
μ [mm ⁻¹]	0.844
<i>F</i> (000)	3722.0
Crystal size [mm ³]	0.12 × 0.12 × 0.1
Radiation	Mo- <i>K</i> _α (λ = 0.71073 Å)
2 θ range [°]	3.238 to 60.172
Index ranges	-32 ≤ <i>h</i> ≤ 32, -31 ≤ <i>k</i> ≤ 31, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Reflections collected	19780
Independent reflections	10080 [<i>R</i> _{int} = 0.0267, <i>R</i> _{sigma} = 0.0378]
Data/Restraints/Parameters	10080/462/515
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.029
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0454, <i>wR</i> ₂ = 0.1220
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0669, <i>wR</i> ₂ = 0.1350
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	1.29/-0.51



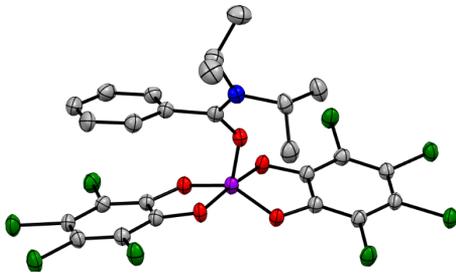
Compound CCDC number	$\mathbf{I}^{\text{Cl}}(\text{DMTHF})_2$ 2117475	$\mathbf{I}^{\text{Cl}}(\text{DMTHF})_2$ 2127884
Identification code	dh124	mo_dh529_0m
Empirical formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{SiCl}_8$	$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{Cl}_8\text{O}_6\text{Si}$
Formula weight	720.12	720.12
Temperature [K]	120	100.0
Crystal system	triclinic	monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	$C2/c$
a [Å]	7.9490(16)	18.6227(17)
b [Å]	9.886(2)	13.5398(13)
c [Å]	10.784(2)	14.1837(15)
α [°]	102.28(3)	90
β [°]	104.51(3)	100.227(4)
γ [°]	110.59(3)	90
Volume [Å ³]	724.5(3)	3519.6(6)
Z	1	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.651	1.359
μ [mm ⁻¹]	0.859	0.707
$F(000)$	366.0	1464.0
Crystal size [mm ³]	0.5 × 0.4 × 0.2	0.28 × 0.233 × 0.222
Radiation	Mo- K_{α} ($\lambda = 0.71073$ Å)	Mo- K_{α} ($\lambda = 0.71073$ Å)
2 θ range [°]	4.136 to 59.882	4.446 to 56.556
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 15	-24 ≤ h ≤ 24, -17 ≤ k ≤ 18, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	7463	45087
Independent reflections	4154 [$R_{\text{int}} = 0.0174$, $R_{\text{sigma}} = 0.0309$]	4364 [$R_{\text{int}} = 0.0481$, $R_{\text{sigma}} = 0.0220$]
Data/Restraints/Parameters	4154/151/180	4364/151/180
Goodness-of-fit on F^2	1.044	1.062
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0339$, $wR_2 = 0.0864$	$R_1 = 0.0499$, $wR_2 = 0.1286$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0398$, $wR_2 = 0.0900$	$R_1 = 0.0542$, $wR_2 = 0.1314$
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.90/-0.53	0.51/-0.43



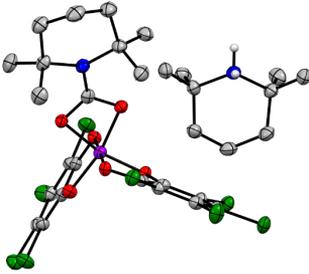
Compound CCDC number	1^{Cl}·NEt₃ 2143401	1^{Cl}·NEt₃ 2127885
Identification code	dh158	mo_dh500_2_0m_a
Empirical formula	C ₁₈ H ₁₅ Cl ₈ NO ₄ Si	C ₁₈ H ₁₅ Cl ₈ NO ₄ Si
Formula weight	621.00	621.00
Temperature [K]	120	104.0
Crystal system	triclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	8.3410(17)	7.654(3)
<i>b</i> [Å]	10.868(2)	37.089(12)
<i>c</i> [Å]	13.799(3)	8.796(6)
α [°]	109.57(3)	90
β [°]	96.31(3)	110.68(2)
γ [°]	96.27(3)	90
Volume [Å ³]	1157.2(5)	2336(2)
<i>Z</i>	2	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.782	1.766
μ [mm ⁻¹]	1.054	1.044
<i>F</i> (000)	624.0	1248.0
Crystal size [mm ³]	0.5 × 0.5 × 0.2	0.165 × 0.092 × 0.056
Radiation	Mo- <i>K</i> _α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Mo- <i>K</i> _α ($\lambda = 0.71073$ Å)
2 θ range [°]	3.172 to 59.722	5.07 to 57.462
Index ranges	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -50 ≤ <i>k</i> ≤ 50, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Reflections collected	11870	52460
Independent reflections	6592 [<i>R</i> _{int} = 0.0311, <i>R</i> _{sigma} = 0.0538]	6024 [<i>R</i> _{int} = 0.0513, <i>R</i> _{sigma} = 0.0270]
Data/Restraints/Parameters	6592/0/292	6024/465/292
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.078	1.260
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0380, w <i>R</i> ₂ = 0.0961	<i>R</i> ₁ = 0.0409, w <i>R</i> ₂ = 0.0870
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0619, w <i>R</i> ₂ = 0.1121	<i>R</i> ₁ = 0.0436, w <i>R</i> ₂ = 0.0882
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.48/-0.52	0.49/-0.36



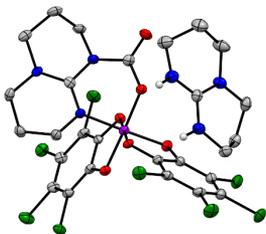
Compound CCDC number	$\mathbf{1}^{\text{Cl}}(\text{Diox})_2$ 2143420
Identification code	dh209_oma
Empirical formula	$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{Cl}_8\text{O}_{12}\text{Si}$
Formula weight	872.22
Temperature [K]	120.00
Crystal system	monoclinic
Space group	Pn
a [Å]	13.7633(16)
b [Å]	9.3063(11)
c [Å]	13.7809(16)
α [°]	90
β [°]	91.516(5)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	1764.5(4)
Z	2
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.642
μ [mm ⁻¹]	0.733
$F(000)$	892.0
Crystal size [mm ³]	0.15 × 0.12 × 0.10
Radiation	Mo- K_{α} ($\lambda = 0.71073$ Å)
2 θ range [°]	4.24 to 61.052
Index ranges	$-19 \leq h \leq 19, -13 \leq k \leq 13, -19 \leq l \leq 19$
Reflections collected	64567
Independent reflections	10766 [$R_{\text{int}} = 0.0554, R_{\text{sigma}} = 0.0400$]
Data/Restraints/Parameters	10766/2/443
Goodness-of-fit on F^2	1.079
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0526, wR_2 = 0.1296$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0621, wR_2 = 0.1399$
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.98/-0.65
Flack parameter	0.318(18)



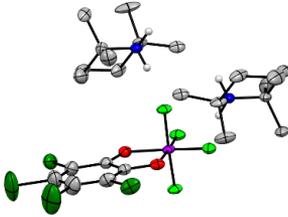
Compound CCDC number	1 ^{Cl} .DIBA 2129953
Identification code	dh100_P2_2
Empirical formula	C ₂₇ H ₂₃ Cl ₁₂ NO ₅ Si
Formula weight	894.95
Temperature [K]	120
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	15.701(3)
<i>b</i> [Å]	16.404(3)
<i>c</i> [Å]	15.991(3)
α [°]	90
β [°]	110.96(3)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	3846.0(15)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.546
μ [mm ⁻¹]	0.931
<i>F</i> (000)	1800.0
Crystal size [mm ³]	0.154 × 0.103 × 0.084
Radiation	Mo- <i>K</i> _α (λ = 0.71073 Å)
2 θ range [°]	3.688 to 61.466
Index ranges	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Reflections collected	22038
Independent reflections	11269 [<i>R</i> _{int} = 0.0448, <i>R</i> _{sigma} = 0.0583]
Data/Restraints/Parameters	11269/70/491
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.003
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0386, w <i>R</i> ₂ = 0.0845
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0737, w <i>R</i> ₂ = 0.0945
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.32/-0.29



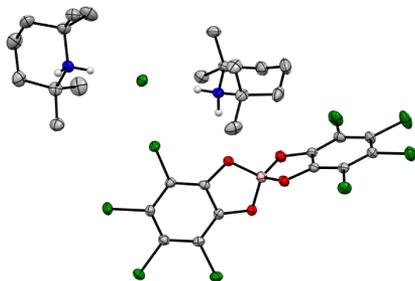
Compound CCDC number	[H ₂ TMP][1 ^{Cl} -(CO ₂)-(TMP)] 2124648
Identification code	dh082_beganC2
Empirical formula	C ₃₁ H ₃₈ Cl ₈ N ₂ O ₆ Si
Formula weight	846.32
Temperature [K]	293(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	20.724(4)
<i>b</i> [Å]	15.058(3)
<i>c</i> [Å]	24.892(5)
α [°]	90
β [°]	101.90(3)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	7601(3)
<i>Z</i>	8
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.479
μ [mm ⁻¹]	0.668
<i>F</i> (000)	3488.0
Crystal size [mm ³]	0.192×0.135×0.128
Radiation	Mo- <i>K</i> _α ($\lambda = 0.71073$ Å)
2 θ range [°]	3.344 to 53.998
Index ranges	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 26, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31
Reflections collected	16178
Independent reflections	8305 [<i>R</i> _{int} = 0.0508, <i>R</i> _{sigma} = 0.0679]
Data/Restraints/Parameters	8305/0/441
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.023
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0447, w <i>R</i> ₂ = 0.0929
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0896, w <i>R</i> ₂ = 0.1083
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	1.40/-0.32



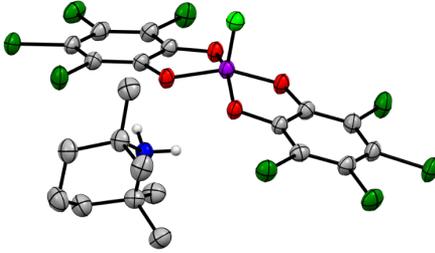
Compound CCDC number	[hppH ₂][1 ^{Cl} -(CO ₂)-(hpp)] 2124647
Identification code	mo_dh379_co2_0m
Empirical formula	C ₂₇ H ₂₆ Cl ₈ N ₆ O ₆ Si
Formula weight	842.23
Temperature [K]	100(2)
Crystal system	triclinic
Space group	$P\bar{1}$
a [Å]	10.9641(11)
b [Å]	12.8466(14)
c [Å]	14.2354(15)
α [°]	64.214(4)
β [°]	79.643(4)
γ [°]	72.048(4)
Volume [Å ³]	1715.1(3)
Z	2
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.631
μ [mm ⁻¹]	0.743
$F(000)$	856
Crystal size [mm ³]	0.122×0.093×0.088
Radiation	Mo- K_{α} ($\lambda = 0.71073$ Å)
2 θ range [°]	3.91 to 50.89
Index ranges	$-13 \leq h \leq 13, -15 \leq k \leq 15, -17 \leq l \leq 17$
Reflections collected	45778
Independent reflections	6316 [$R_{\text{int}} = 0.0604, R_{\text{sigma}} = 0.0328$]
Data/Restraints/Parameters	6316/0/433
Goodness-of-fit on F^2	1.076
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0515, wR_2 = 0.1343$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0624, wR_2 = 0.1416$
Largest peak/hole [$e \text{ \AA}^{-3}$]	0.91/-0.42



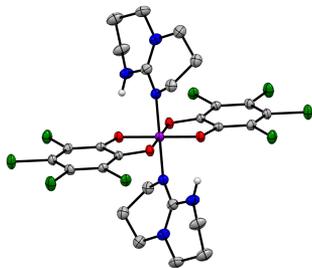
Compound CCDC number	[H ₂ TMP] ₂ [Si(cat ^{Cl})F ₄] 2117476
Identification code	dh240_all_0m
Empirical formula	C ₂₆ H ₄₄ Cl ₈ F ₄ N ₂ O ₂ Si
Formula weight	804.32
Temperature [K]	120.0
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
<i>a</i> [Å]	17.637(3)
<i>b</i> [Å]	16.556(3)
<i>c</i> [Å]	12.621(2)
α [°]	90
β [°]	95.305(7)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	3669.4(10)
<i>Z</i>	4
ρ _{calc} [g cm ⁻³]	1.456
μ [mm ⁻¹]	0.694
<i>F</i> (000)	1664.0
Crystal size [mm ³]	0.2 × 0.2 × 0.2
Radiation	Mo-K _α (λ = 0.71073 Å)
2θ range [°]	4.534 to 49.998
Index ranges	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Reflections collected	54812
Independent reflections	3234 [<i>R</i> _{int} = 0.0733, <i>R</i> _{sigma} = 0.0331]
Data/Restraints/Parameters	3234/214/309
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.143
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0863, w <i>R</i> ₂ = 0.1979
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0994, w <i>R</i> ₂ = 0.2050
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.66/-0.53



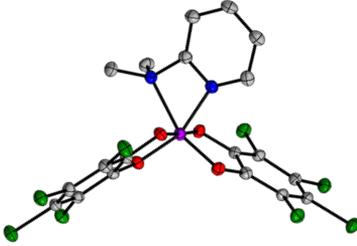
Compound CCDC number	[TMPH ₂ ...Cl...H ₂ TMP][B(cat ^{Cl}) ₂] 2129668
Identification code	dh108co2_P2
Empirical formula	C ₃₀ H ₄₀ BCl ₉ N ₂ O ₄
Formula weight	822.50
Temperature [K]	293(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	11.181(2)
<i>b</i> [Å]	30.167(6)
<i>c</i> [Å]	11.408(2)
α [°]	90
β [°]	96.39(3)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	3824.0(13)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.429
μ [mm ⁻¹]	0.695
<i>F</i> (000)	1696.0
Crystal size [mm ³]	0.2 × 0.14 × 0.11
Radiation	Mo- <i>K</i> α (λ = 0.71073 Å)
2 θ range [°]	4.494 to 60.094
Index ranges	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -42 ≤ <i>k</i> ≤ 42, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Reflections collected	21247
Independent reflections	11095 [<i>R</i> _{int} = 0.0245, <i>R</i> _{sigma} = 0.0378]
Data/Restraints/Parameters	11095/0/423
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.882
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0358, w <i>R</i> ₂ = 0.1109
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0557, w <i>R</i> ₂ = 0.1257
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.45/-0.39



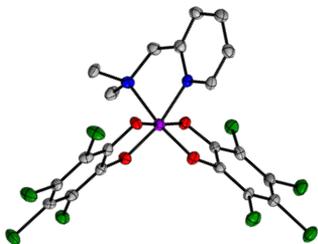
Compound CCDC number	[H ₂ TMP][F-1 ^{Cl}] 2129669
Identification code	dh108
Empirical formula	C ₂₃ H ₂₂ Cl ₁₂ FNO ₄ Si
Formula weight	850.92
Temperature [K]	120.00
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	18.724(4)
<i>b</i> [Å]	18.913(4)
<i>c</i> [Å]	19.050(4)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volume [Å ³]	6746(2)
<i>Z</i>	8
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.676
μ [mm ⁻¹]	1.059
<i>F</i> (000)	3424.0
Crystal size [mm ³]	0.4 × 0.3 × 0.3
Radiation	Mo- <i>K</i> _α ($\lambda = 0.71073$ Å)
2 θ range [°]	3.734 to 51.996
Index ranges	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Reflections collected	46874
Independent reflections	6618 [<i>R</i> _{int} = 0.0655, <i>R</i> _{sigma} = 0.0305]
Data/Restraints/Parameters	6618/0/393
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.094
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0430, <i>wR</i> ₂ = 0.1093
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0635, <i>wR</i> ₂ = 0.1204
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.54/-0.61



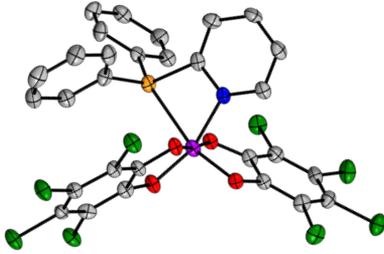
Compound CCDC number	1^{Cl}·(hppH)₂ 2091079
Identification code	mo_dh457B_2_0m
Empirical formula	C ₂₆ H ₂₆ Cl ₈ N ₆ O ₄ Si
Formula weight	798.22
Temperature [K]	100.0
Crystal system	triclinic
Space group	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	8.4949(8)
<i>b</i> [Å]	8.5627(7)
<i>c</i> [Å]	11.6916(9)
α [°]	110.389(3)
β [°]	91.093(3)
γ [°]	90.987(4)
Volume [Å ³]	796.75(12)
<i>Z</i>	1
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.664
μ [mm ⁻¹]	0.790
<i>F</i> (000)	406.0
Crystal size [mm ³]	0.209 × 0.075 × 0.05
Radiation	Mo-K α ($\lambda = 0.71073$ Å)
2 θ range [°]	4.798 to 57.528
Index ranges	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Reflections collected	15996
Independent reflections	4071 [$R_{\text{int}} = 0.0281$, $R_{\text{sigma}} = 0.0249$]
Data/Restraints/Parameters	4071/151/208
Goodness-of-fit on F^2	1.065
Final <i>R</i> indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0362$, $wR_2 = 0.0921$
Final <i>R</i> indexes [all data]	$R_1 = 0.0422$, $wR_2 = 0.0950$
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.56/-0.40



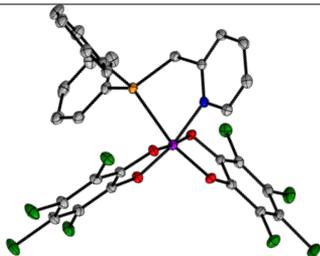
Compound CCDC number	1^{Cl}.A 2091065
Identification code	mo_dh302h2_0m
Empirical formula	C ₁₉ H ₁₀ Cl ₈ N ₂ O ₄ Si
Formula weight	641.98
Temperature [K]	100.0
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	14.3910(13)
<i>b</i> [Å]	8.8970(8)
<i>c</i> [Å]	36.446(3)
α [°]	90
β [°]	93.241(3)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	4659.0(7)
<i>Z</i>	8
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.831
μ [mm ⁻¹]	1.052
<i>F</i> (000)	2560.0
Crystal size [mm ³]	0.344 × 0.239 × 0.182
Radiation	Mo- <i>K</i> _α ($\lambda = 0.71073$ Å)
2 θ range [°]	4.478 to 57.5
Index ranges	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -49 ≤ <i>l</i> ≤ 45
Reflections collected	89708
Independent reflections	6036 [<i>R</i> _{int} = 0.0676, <i>R</i> _{sigma} = 0.0273]
Data/Restraints/Parameters	6036/0/309
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.152
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0478, w <i>R</i> ₂ = 0.1161
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0564, w <i>R</i> ₂ = 0.1220
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.78/-0.55



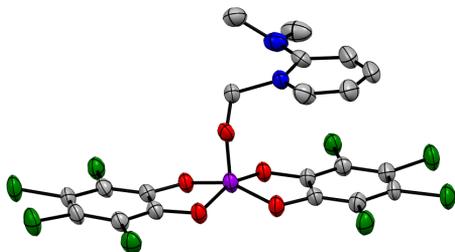
Compound CCDC number	1^{Cl}.B 2091068
Identification code	dh177B_P21c
Empirical formula	C ₂₂ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O ₄ Si
Formula weight	825.86
Temperature [K]	100
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	16.942(3)
<i>b</i> [Å]	12.536(3)
<i>c</i> [Å]	15.917(3)
α [°]	90
β [°]	112.19(3)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	3130.2(13)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.752
μ [mm ⁻¹]	1.135
<i>F</i> (000)	1648.0
Crystal size [mm ³]	0.5 × 0.2 × 0.2
Radiation	Mo- <i>K</i> _α (λ = 0.71073 Å)
2 θ range [°]	4.16 to 54.2
Index ranges	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Reflections collected	13294
Independent reflections	6902 [<i>R</i> _{int} = 0.0812, <i>R</i> _{sigma} = 0.1038]
Data/Restraints/Parameters	6902/0/372
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.026
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0560, w <i>R</i> ₂ = 0.1111
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.1155, w <i>R</i> ₂ = 0.1300
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.82/-0.99



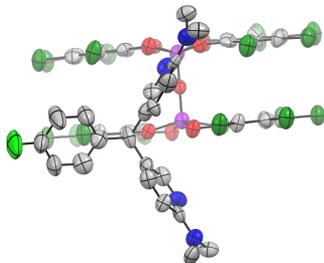
Compound CCDC number	1^{Cl}.C 2091070
Identification code	mo_dhsb11_0m
Empirical formula	C ₂₉ H ₁₄ Cl ₈ NO ₄ PSi
Formula weight	783.07
Temperature [K]	100.0
Crystal system	triclinic
Space group	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	12.5198(17)
<i>b</i> [Å]	12.5964(18)
<i>c</i> [Å]	12.8616(17)
α [°]	63.404(5)
β [°]	83.620(5)
γ [°]	86.982(5)
Volume [Å ³]	1802.5(4)
<i>Z</i>	2
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.443
μ [mm ⁻¹]	0.736
<i>F</i> (000)	784.0
Crystal size [mm ³]	0.168 × 0.049 × 0.029
Radiation	Mo-K α ($\lambda = 0.71073$ Å)
2 θ range [°]	4.594 to 53.206
Index ranges	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Reflections collected	28255
Independent reflections	7420 [$R_{\text{int}} = 0.1164$, $R_{\text{sigma}} = 0.1124$]
Data/Restraints/Parameters	7420/0/397
Goodness-of-fit on F^2	0.973
Final <i>R</i> indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0570$, $wR_2 = 0.1207$
Final <i>R</i> indexes [all data]	$R_1 = 0.1129$, $wR_2 = 0.1423$
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.48/-0.58



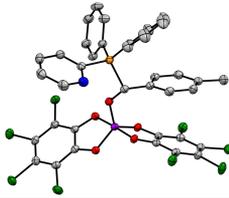
Compound CCDC number	1^{Cl}.D 2091082	1^{Cl}.D 2091071
Identification code	mo_dh301_0ma	mo_dh416_0m
Empirical formula	C ₃₀ H ₁₆ Cl ₈ NO ₄ PSi	C ₃₂ H ₂₀ Cl ₁₂ NO ₄ PSi
Formula weight	797.10	966.95
Temperature [K]	100.0	100.0
Crystal system	monoclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	23.136(4)	8.7056(5)
<i>b</i> [Å]	12.559(2)	11.1906(6)
<i>c</i> [Å]	24.311(4)	20.7094(10)
α [°]	90	77.511(2)
β [°]	115.803(6)	89.089(2)
γ [°]	90	75.072(2)
Volume [Å ³]	6360.0(19)	1901.61(18)
<i>Z</i>	8	2
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.665	1.689
μ [mm ⁻¹]	0.836	0.987
<i>F</i> (000)	3200.0	968.0
Crystal size [mm ³]	0.116 × 0.086 × 0.074	0.41 × 0.329 × 0.17
Radiation	Mo- <i>K</i> _α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Mo- <i>K</i> _α ($\lambda = 0.71073$ Å)
2 θ range [°]	3.722 to 56.076	3.944 to 60.118
Index ranges	-30 ≤ <i>h</i> ≤ 30, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 29
Reflections collected	115559	36496
Independent reflections	13044 [<i>R</i> _{int} = 0.0784, <i>R</i> _{sigma} = 0.0337]	10828 [<i>R</i> _{int} = 0.0368, <i>R</i> _{sigma} = 0.0354]
Data/Restraints/Parameters	13044/0/811	10828/0/460
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.079	1.028
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0956, <i>wR</i> ₂ = 0.1757	<i>R</i> ₁ = 0.0312, <i>wR</i> ₂ = 0.0692
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.1255, <i>wR</i> ₂ = 0.1971	<i>R</i> ₁ = 0.0391, <i>wR</i> ₂ = 0.0729
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.78/-0.90	0.57/-0.65



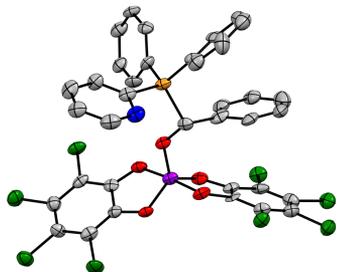
Compound CCDC number	1^{Cl}-(OCH₂)-A 2091072
Identification code	mo_dh390_0m
Empirical formula	C ₂₀ H ₁₂ Cl ₈ N ₂ O ₅ Si
Formula weight	672.01
Temperature [K]	100.0
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	14.3396(13)
<i>b</i> [Å]	9.8161(11)
<i>c</i> [Å]	18.6371(17)
α [°]	90
β [°]	108.642(4)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	2485.7(4)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.796
μ [mm ⁻¹]	0.993
<i>F</i> (000)	1344.0
Crystal size [mm ³]	0.126 × 0.104 × 0.045
Radiation	Mo- <i>K</i> _α (λ = 0.71073 Å)
2 θ range [°]	4.614 to 52.93
Index ranges	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Reflections collected	34627
Independent reflections	5023 [<i>R</i> _{int} = 0.0886, <i>R</i> _{sigma} = 0.0556]
Data/Restraints/Parameters	5023/0/327
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.017
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0629, <i>wR</i> ₂ = 0.1556
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.1017, <i>wR</i> ₂ = 0.1857
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.61/-0.52



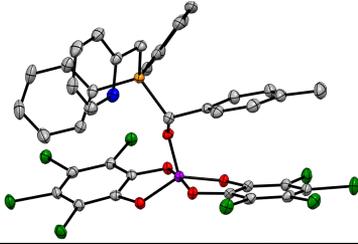
Compound CCDC number	[C ₂₁ H ₂₅ N ₄ F][1 ^{Cl} -O-1 ^{Cl}] 2091073
Identification code	mo_dhsb52_0m
Empirical formula	C ₄₅ H ₂₅ Cl ₁₆ FN ₄ O ₉ Si ₂
Formula weight	1408.07
Temperature [K]	100
Crystal system	triclinic
Space group	$P\bar{1}$
a [Å]	13.35(2)
b [Å]	14.77(4)
c [Å]	16.46(3)
α [°]	86.32(7)
β [°]	78.14(3)
γ [°]	82.12(7)
Volume [Å ³]	3144(12)
Z	2
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.488
μ [mm ⁻¹]	0.790
$F(000)$	1408.0
Crystal size [mm ³]	0.74 × 0.112 × 0.1
Radiation	Mo-K α ($\lambda = 0.71073$ Å)
2 θ range [°]	4.258 to 47.056
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 16, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	23797
Independent reflections	9126 [$R_{\text{int}} = 0.1713$, $R_{\text{sigma}} = 0.2143$]
Data/Restraints/Parameters	9126/0/674
Goodness-of-fit on F^2	0.939
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0858$, $wR_2 = 0.1856$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.1995$, $wR_2 = 0.2430$
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.50/-0.44



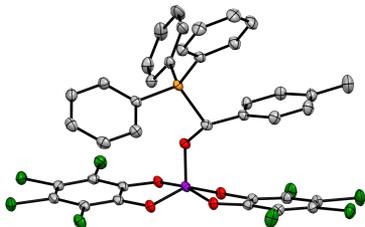
Compound CCDC number	1 ^{Cl} -(<i>p</i> -Me-BA)-C 2091074	1 ^{Cl} -(<i>p</i> -Me-BA)-C 2091083
Identification code	mo_dh410_0m	mo_dhsb43_0ma
Empirical formula	C ₃₇ H ₂₂ Cl ₈ NO ₅ PSi	C ₃₉ H ₂₆ Cl ₁₂ NO ₅ PSi
Formula weight	903.21	1073.07
Temperature [K]	100.0	100.0
Crystal system	monoclinic	orthorhombic
Space group	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>Pna</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	33.002(6)	15.5399(11)
<i>b</i> [Å]	15.336(3)	16.4844(12)
<i>c</i> [Å]	18.448(4)	17.4224(11)
α [°]	90	90
β [°]	119.585(7)	90
γ [°]	90	90
Volume [Å ³]	8120(3)	4463.0(5)
<i>Z</i>	8	4
ρ _{calc} [g cm ⁻³]	1.478	1.597
μ [mm ⁻¹]	0.667	0.852
<i>F</i> (000)	3648.0	2160.0
Crystal size [mm ³]	0.581 × 0.428 × 0.398	0.31 × 0.24 × 0.15
Radiation	Mo-K _α (λ = 0.71073 Å)	Mo-K _α (λ = 0.71073 Å)
2θ range [°]	4.368 to 56.798	4.294 to 55.132
Index ranges	-44 ≤ <i>h</i> ≤ 43, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Reflections collected	138258	239193
Independent reflections	10166 [<i>R</i> _{int} = 0.0751, <i>R</i> _{sigma} = 0.0286]	10295 [<i>R</i> _{int} = 0.0954, <i>R</i> _{sigma} = 0.0274]
Data/Restraints/Parameters	10166/0/479	10295/1/533
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.026	1.061
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0341, <i>wR</i> ₂ = 0.0857	<i>R</i> ₁ = 0.0269, <i>wR</i> ₂ = 0.0634
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0440, <i>wR</i> ₂ = 0.0927	<i>R</i> ₁ = 0.0308, <i>wR</i> ₂ = 0.0654
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.42/-0.42	0.32/-0.38
Flack parameter	-	0.015(15)



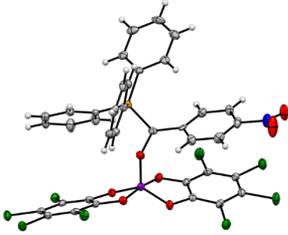
Compound CCDC number	1^{Cl}-(BA)-C 2091075
Identification code	P-1_a
Empirical formula	C _{36.5} H ₂₁ Cl ₉ NO ₅ PSi
Formula weight	931.65
Temperature [K]	100.0
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	15.162(2)
<i>b</i> [Å]	16.186(2)
<i>c</i> [Å]	18.463(3)
α [°]	109.982(5)
β [°]	90.192(5)
γ [°]	107.734(6)
Volume [Å ³]	4026.6(10)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.537
μ [mm ⁻¹]	0.739
<i>F</i> (000)	1876.0
Crystal size [mm ³]	0.124 × 0.116 × 0.059
Radiation	Mo-K α (λ = 0.71073 Å)
2 θ range [°]	3.908 to 49.998
Index ranges	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 19, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Reflections collected	14102
Independent reflections	14102 [<i>R</i> _{int} = 0.0671, <i>R</i> _{sigma} = 0.1871]
Data/Restraints/Parameters	14102/0/964
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.045
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0827, <i>wR</i> ₂ = 0.2036
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.1742, <i>wR</i> ₂ = 0.2379
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.73/-0.75



Compound CCDC number	1^{cl}-(<i>p</i>-Me-BA)-D 2091076
Identification code	mo_dh415_0m
Empirical formula	C ₄₀ H ₂₈ Cl ₁₂ NO ₅ PSi
Formula weight	1087.09
Temperature [K]	100.0
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	12.6888(10)
<i>b</i> [Å]	17.8472(12)
<i>c</i> [Å]	20.3151(17)
α [°]	90
β [°]	90.872(3)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	4600.0(6)
<i>Z</i>	4
ρ _{calc} [g cm ⁻³]	1.570
μ [mm ⁻¹]	0.827
<i>F</i> (000)	2192.0
Crystal size [mm ³]	0.288 × 0.117 × 0.09
Radiation	Mo- <i>K</i> _α (λ = 0.71073 Å)
2θ range [°]	3.938 to 52.85
Index ranges	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Reflections collected	64408
Independent reflections	9452 [<i>R</i> _{int} = 0.0742, <i>R</i> _{sigma} = 0.0423]
Data/Restraints/Parameters	9452/26/552
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.033
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0361, <i>wR</i> ₂ = 0.0791
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0529, <i>wR</i> ₂ = 0.0879
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.76/-0.45



Compound CCDC number	I^{Cl}-(p-Me-BA)-PPh₃ 2091077
Identification code	mo_dh400_0m
Empirical formula	C ₃₉ H ₂₅ Cl ₁₀ O ₅ PSi
Formula weight	987.15
Temperature [K]	100.0
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	11.9675(9)
<i>b</i> [Å]	12.4047(10)
<i>c</i> [Å]	16.8129(13)
α [°]	94.060(3)
β [°]	106.632(3)
γ [°]	117.844(3)
Volume [Å ³]	2052.1(3)
<i>Z</i>	2
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.598
μ [mm ⁻¹]	0.792
<i>F</i> (000)	996.0
Crystal size [mm ³]	0.271 × 0.103 × 0.08
Radiation	Mo- <i>K</i> _α ($\lambda = 0.71073$ Å)
2 θ range [°]	4.006 to 54.524
Index ranges	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Reflections collected	83194
Independent reflections	9087 [<i>R</i> _{int} = 0.0528, <i>R</i> _{sigma} = 0.0259]
Data/Restraints/Parameters	9087/1/516
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.042
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0331, <i>wR</i> ₂ = 0.0804
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0390, <i>wR</i> ₂ = 0.0844
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.72/-0.60



Compound CCDC number	1^{Cl}-(p-NO₂-BA)-PPh₃ 2091078
Identification code	mo_dh431_0m_4
Empirical formula	C ₇₇ H ₄₆ Cl ₂₂ N ₂ O ₁₄ P ₂ Si ₂
Formula weight	2121.18
Temperature [K]	100.0
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	11.1778(8)
<i>b</i> [Å]	11.9331(9)
<i>c</i> [Å]	17.3665(12)
α [°]	83.309(3)
β [°]	88.887(2)
γ [°]	67.403(3)
Volume [Å ³]	2123.2(3)
<i>Z</i>	1
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.659
μ [mm ⁻¹]	0.837
<i>F</i> (000)	1066.0
Crystal size [mm ³]	0.22 × 0.186 × 0.104
Radiation	Mo- <i>K</i> α ($\lambda = 0.71073$ Å)
2 θ range [°]	3.948 to 49.992
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Reflections collected	6981
Independent reflections	6981 [<i>R</i> _{int} = 0.0835, <i>R</i> _{sigma} = 0.0668]
Data/Restraints/Parameters	6981/477/550
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.055
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0530, <i>wR</i> ₂ = 0.1134
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0743, <i>wR</i> ₂ = 0.1207
Largest peak/hole [e Å ⁻³]	0.56/-0.42

7

DANKSAGUNG

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. *Lutz Greb* für das in mich gesetzte Vertrauen und die interessanten, herausfordernden Themenstellungen bedanken. Besonderer Dank gebührt deiner hervorragenden Betreuung. Obwohl der AK in den letzten Jahren deutlich angewachsen ist, warst du immer am Fortschritt jedes Einzelnen interessiert und ich konnte durch die zahlreichen aufschlussreichen Diskussionen stets auf deine herausragende fachliche Kompetenz bauen. Vielen Dank auch für die Möglichkeit, an verschiedenen Seminaren und an der ICHAC Konferenz in Prag teilzunehmen, sowie für die Entsendung nach Freiburg. Außerdem natürlich besonders für deine Unterstützung meines Forschungsaufenthalts in Victoria.

Herrn PD Dr. *Joachim Ballmann* möchte ich für die Übernahme des Koreferats danken.

Desweiteren möchte ich bei der Friedrich-Ebert-Stiftung für mein Promotionsstipendium bedanken.

Danke auch an Prof. Dr. Dr. *Hans-Jörg Himmel*, der unseren Arbeitskreis in den vergangenen Jahren vollumfänglich unterstützt hat, sowohl durch seine fachliche Expertise als auch durch das zur Verfügung stellen der kompletten nötigen Infrastruktur.

Also, I would like to thank Prof. Dr. *Ian Manners*, who gave me the opportunity to conduct a part of my research in his working group at the University of Victoria, Canada. A special thanks goes to the main-group lab for their nice welcome and the enjoyable atmosphere in the lab. *Mitch, Matt, Harrison* and *Harvey*, thanks for the great times apart from university, too, and for making my stay an unforgettable adventure.

Ein weiterer Dank gilt allen Mitarbeitern der analytischen Einrichtungen des gesamten Chemischen Instituts sowie den Reinigungskräften, Feinmechanikern, Schlossern, Elektrikern und Glasbläsern. Ohne die Arbeit aller angestellten Fachkräfte wäre das Gelingen dieser Dissertation nicht möglich gewesen. Insbesondere dem NMR-Service des

Anorganisch-Chemischen Instituts danke ich für die zahlreichen NMR-Messungen. Mein besonderer Dank gilt hier *Beate Termin*, die dafür sorgte, dass die Proben meist zeitnah vermessen wurden sowie Prof. Dr. *Markus Enders* und Dr. *Jürgen Graf* vom Organisch-Chemischen-Institut für die Durchführung einiger Spezial- und Festkörper-NMR-Messungen und die Hilfe bei deren Auswertung.

Vielen Dank auch an meine PraktikantInnen *Melanie, Sebastian, Sven* und *Sonja* für eurer Engagement und eure Beiträge zu dieser Arbeit.

Meinen Korrekturlesern *Florian, Antonia, Lukas, Nina, Rezi, Thaddäus, Denise* und *Silvia* danke ich für das Lesen sowie die fachliche und sprachliche Korrektur dieser Arbeit.

Nina, ein ganz besonderer Dank gilt dir für deine liebenswerte Art und die herzliche Aufnahme im AK Greb, sogar schon bevor ich offiziell Teil des AKs wurde („Nina, jetzt lass Debbie mal wieder in Ruhe Analysen mischen“ :D). Vielen Dank für jede Kaffeepause und die vielen Unternehmungen abseits des Instituts. Deine unumstößliche Gutherzigkeit und dein offenes Ohr für alle möglichen großen und kleinen Probleme haben mir den Uni-Alltag immer wieder aufs Neue erleichtert!

Fabi und *Rezi*, auch euch vielen Dank für unsere gemeinsamen Jahre im AK Greb, für die wertvollen fachlichen aber vielmehr für die außerfachlichen Gespräche und die tolle Arbeitsatmosphäre von Beginn an. *Fabi*, vielen Dank für die schöne Zeit zusammen in Prag und für eine unkomplizierte Box-Nachbarschaft mit dir. *Rezi*, danke einfach für deine Art und dafür, dass du den AK mit mir zusammen hältst ;-)

Ebenso möchte ich mich bei den anderen Grebfruits *Thaddäus, Heiko, Daniel, Lukas, Yael, Philipp, Marcel* sowie bei unseren aktuellen Masterstudenten *Coco, Nils, Jonas* und *Paul* bedanken, mit denen ich hervorragend zusammenarbeiten, diskutieren und lachen konnte und die mir den Arbeitsalltag im Keller erheitert haben. Die Arbeit mit euch war immer unkompliziert und produktiv. Vielen Dank, dass ich am Wochenende immer irgendjemanden antreffen konnte, um gemeinsam Mittagspause zu machen und vielen Dank auch für die gemeinsamen AK-Unternehmungen wie die Fahrten zum Edersee, die Weihnachtsmarkt-Besuche mit Lutz, diverse Kochabende und FABs!

Anna, auch dir danke ich für deine Freundschaft und Unterstützung während unserer gemeinsamen Zeit im AK. Vielen Dank dafür, dass du mich mit deiner Art immer wieder zum Lachen gebracht hast und für viele Kleinigkeiten im Laboralltag. Auch für die ganzen Feierabendtees in Zeiten, in denen wir beide viel zu viel gearbeitet haben und für die unvergesslichen Weinlagenwanderungen in Bensheim.

Vielen Dank auch an alle anderen aktuellen und ehemaligen Mitglieder des AK Himmel für die nette Aufnahme in den Arbeitskreis, die angenehme Atmosphäre, die Hilfsbereitschaft bei allen Fragen und Problemen und vor allem für die unzähligen FABs, Feiern, witzigen Momente, Ausflüge sowie die beiden gemeinsamen Skiseminare. Meine Entscheidung für den AK Grimmel war definitiv richtig! Danke für die letzten vier Jahre voller schöner Unternehmungen, vor allem auch außerhalb der Arbeitszeit.

Danke auch an dich, liebe *Karin*, nicht nur für die ganze Bürokratie um die du dich gekümmert hast, sondern vor allem für deine liebevolle und herzliche Art.

Tobi und *Alex*, euch danke ich für die anhaltende Freundschaft auch nach meiner Zeit im AK Gade und dafür, dass ich immer ein willkommener Gast bei euch in INF 276 war.

Antonia, vielen Dank für unsere Freundschaft in den letzten Jahren, für das entspannte WG-Leben und deine Unterstützung in allen Lebenslagen. Danke natürlich auch dafür, dass du mein Hotel in Freiburg warst und dafür, dass du nie daran gezweifelt hast, dass ich das hier schaffen werde!

Ein ganz besonderer Dank gebührt dir, *Flo*. Danke für unsere gemeinsame Zeit im AK, für die Spaziergänge während der Corona-Zeit, für die Kochsessions nach Feierabend und für die Unternehmungen an den Wochenenden. Vielen Dank nicht nur dafür, dass du diese Arbeit fast komplett gelesen und mir so viel wertvolles Feedback gegeben hast, sondern auch für deine moralische Unterstützung in den letzten Jahren. Danke für deine Geduld und deine Fürsorge und dafür, dass du immer an mich glaubst und mich in allem unterstützt. Jetzt haben wir es endlich beide geschafft! :-)

Zuletzt möchte ich meinen Freunden und meiner Familie in der Heimat danken: dafür, dass ihr Verständnis dafür hattet, dass ich teilweise monatelang nicht nach Hause kam, und dafür, dass ich trotzdem immer euren Rückhalt hatte. Insbesondere meinen Freundinnen aus der Schulzeit danke ich für die – mehr oder weniger regelmäßigen – Reunions (zumindest Halloween ist ein fester Bestandteil!) und die immer wieder schönen Treffen. Meiner Familie danke ich ganz besonders für ihre bedingungslose Unterstützung und den Zuspruch während meines gesamten Studiums und meiner Promotion. Vielen Dank, dass ihr in jeder Lebenssituation an meiner Seite seid!

8

EIDESSTATTLICHE VERSICHERUNG

Eidesstattliche Versicherung gemäß §8 der Promotionsordnung der Gesamtfakultät für Mathematik, Ingenieur- und Naturwissenschaften der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „Struktur und Reaktivität von Bis(catecholato)silanen“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erkläre und nichts verschwiegen habe.

Datum, Ort

Unterschrift (Deborah Hartmann)