

Synthese von Chlorosilicaten**

Simon Steinhauer, Tobias Böttcher, Nico Schwarze, Beate Neumann, Hans-Georg Stammer und Berthold Hoge*

Abstract: Chlorosilicate stellen wichtige Intermediate bei S_N2 -Reaktionen von Chlorsilanen dar. Sie können durch die Einführung elektronenziehender Substituenten stabilisiert werden. Salze einer Reihe von (Pentafluorethyl)chlorosilicaten wurden isoliert und strukturell charakterisiert.

Der Unterschied zwischen S_N2 -Reaktionen an Silicium- und Kohlenstoff-Zentren ist fundamental und gut beschrieben. In der Kohlenstoffchemie stellt die fünffach koordinierte Spezies immer einen Übergangszustand dar. In der Siliciumchemie dagegen hängt der Mechanismus einer nucleophilen Substitution vom jeweiligen Nucleophil und den elektronischen Eigenschaften der weiteren Substituenten ab (Abbildung 1).^[1] In Gasphasenreaktionen ist die pentakoordinierte Spezies häufig ein Minimum.

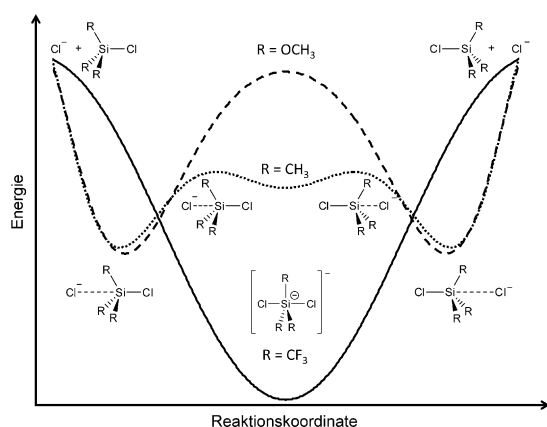


Abbildung 1. Energieprofil für S_N2 -Reaktionen von Chlorsilanen in der Gasphase (vgl. [1]).

Da die Solvatationsenthalpie des Nucleophils allerdings in der Regel die Solvatationsenthalpie der pentakoordinierten Spezies übersteigt, kann sich die Situation in Lösung drastisch ändern, und die für die Gasphase charakteristischen

lokalen oder globalen Minima können in Lösung Übergangszustände darstellen.^[2]

Penta- und hexakoordinierte Fluorosilicate sind umfassend untersucht worden. Dasselbe gilt für Addukte von Chlorsilanen und neutralen Lewis-Basen, welche als Zwitterionen mit einem Silicatmotiv angesehen werden können (Abbildung 2).^[3] Über anionische Chlorosilicate ist allerdings, abgesehen von theoretischen Untersuchungen,^[4] nur wenig bekannt.

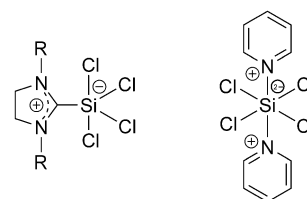
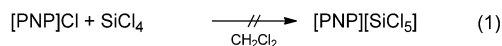


Abbildung 2. Beispiele für neutrale penta- und hexakoordinierte Addukte von $SiCl_4$.

Es wurde über mehrere Versuche berichtet, Salze des einfachsten Chlorosilicats $[SiCl_5]^-$ herzustellen, die erhaltenen Produkte wurden allerdings nur unzureichend charakterisiert.^[5,6] Im negativen Massenspektrum von $SiCl_4$ wird das Pentachlorosilicat-Ion beobachtet.^[7] Während für SiF_4 und CsF unter Matrixbedingungen die Bildung eines Kontaktionenpaares beobachtet wird, zeigen $SiCl_4$ und $CsCl$ keine Reaktion.^[8] Auch über die Bildung gemischter Chlorofluorosilicate aus Chlorsilanen und SiF_4 wurde berichtet.^[9] Bei der Reaktion von Tetrakis(dimethylamino)ethen (TDAE) und $[CH_3Cl_2Si]_2$ wird $[TDAE][SiCl_2CH_3(SiCl_2CH_3)(SiCl_3)]$ als Nebenprodukt gebildet.^[10] Die Reaktion von Si_2Cl_6 mit $[NBu_4]Cl$ liefert bei 85 °C $[NBu_4]_2[Si_6Cl_{12}Cl_2]$. Im Verlauf der Reaktion werden silylsubstituierte Chlorosilicate wie $[SiCl_3-(SiCl_3)_2]^-$, $[SiCl_4(SiCl_3)_2]^{2-}$ und $[SiCl_2(SiCl_3)_2]^-$ als Intermediate gebildet. Kürzlich konnten diese bei tiefen Temperaturen isoliert und auch strukturell charakterisiert werden. In Lösung zersetzen sich diese Spezies bei Raumtemperatur jedoch spontan.^[11]

Da elektronenziehende Substituenten die Lewis-Acidität des entsprechenden Silans gegenüber dem Chlorid-Ion erhöhen, erscheint die Herstellung und Handhabung von Chlorosilicaten auch bei Raumtemperatur möglich.

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum einer Lösung aus $[PNP]Cl$ und $SiCl_4$ in CH_2Cl_2 zeigt bei $\delta = -19.0$ nur die Resonanz von $SiCl_4$ [Gl. (1)].



[*] S. Steinhauer, Dr. T. Böttcher, N. Schwarze, B. Neumann, Dr. H.-G. Stammer, Prof. Dr. B. Hoge
Universität Bielefeld, Fakultät für Chemie
Centrum für Molekulare Materialien
Universitätsstraße 25, 33615 Bielefeld (Deutschland)
E-Mail: b.hoge@uni-bielefeld.de

[**] Wir danken der Merck KGaA (Darmstadt) für die finanzielle Unterstützung, der Solvay GmbH (Hannover) für die zur Verfügung gestellten Chemikalien und Prof. Dr. L. Weber für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201406311> zu finden.

Tabelle 1: Freie Enthalpie der Chloridaddition an ausgewählte Silane in der Gasphase sowie in CH_2Cl_2 -Lösung ((CPCM)-B3LYP/6-311++G(2d)^[13]).

Lewis-Säure	$\Delta_r G^\circ_{(g)}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta_r G^\circ_{(sol)}$ [kJ mol ⁻¹]
SiCl_4	-50.9	44.8
$\text{Si}(\text{CF}_3)\text{Cl}_3$	-81.6	21.4
$\text{Si}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$	-120.8	-7.9
$\text{Si}(\text{CF}_3)_3\text{Cl}^{[14]}$	-132.4	-10.9
$\text{Si}(\text{CF}_3)_4$	-133.2	-22.0

Da durch Lösungsmittelleffekte die Chloridionenaffinität (ClIA) in der Gasphase überkompensiert werden kann, haben wir Chloridionenaffinitäten für eine Reihe von Chlor(trifluormethyl)silanen in CH_2Cl_2 -Lösung sowie in der Gasphase berechnet (vgl. Tabelle 1 und 2).^[12] In CH_2Cl_2 -Lösung ist die Summe der Solvatationsenthalpien des Chlorid-Ions und von SiCl_4 größer als die Summe aus der Chlo-

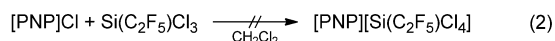
Tabelle 2: Berechnete Solvatationsenthalpien von ausgewählten Chlorsilanen und Chlorosilicaten für CH_2Cl_2 ((CPCM)-B3LYP/6-311++G(2d)^[13]).

	ΔG_{solv} [kJ mol ⁻¹]		ΔG_{solv} [kJ mol ⁻¹]
SiCl_4	-3.9	$[\text{SiCl}_5]^-$	-170.4
$\text{Si}(\text{CF}_3)\text{Cl}_3$	-7.0	$[\text{Si}(\text{CF}_3)\text{Cl}_4]^-$	-166.2
$\text{Si}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$	-7.8	$[\text{Si}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_3]^-$	-157.2
$\text{Si}(\text{CF}_3)_3\text{Cl}$	-12.9	$[\text{Si}(\text{CF}_3)_3\text{Cl}_2]^-$	-153.7
$\text{Si}(\text{CF}_3)_4$	-0.2	$[\text{Si}(\text{CF}_3)_4\text{Cl}]^-$	-151.2
		Cl^-	-262.2

ridonenaffinität von SiCl_4 und der Solvatationsenthalpie des $[\text{SiCl}_5]^-$ -Anions. Für Chlor(trifluormethyl)silane mit mehr als zwei elektronenziehenden Trifluormethylgruppen wird auch in Lösung eine exergonische Chloridaddition vorhergesagt.

Die thermische Stabilität von Trifluormethylsilanen nimmt mit zunehmendem Elektronenmangel am Silicium ab. Daher konnten Tris- und Tetrakis(trifluormethyl)silane bisher nicht isoliert werden, und im Rahmen dieser Arbeit wurden stattdessen die deutlich stabileren Pentafluorethylsilane verwendet.^[15,17]

Übereinstimmend mit den Berechnungen zeigt $[\text{PNP}]\text{Cl}$ auch mit $\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{Cl}_3$ keine Reaktion [Gl. (2)].



$\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}$ und $\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ dagegen bilden selektiv die entsprechenden Chlorosilicate $[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_3]^-$, $[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2]^-$ und $[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_4\text{Cl}]^-$ [Gl. (3–5)].

Die ²⁹Si-NMR-Resonanzen der Produkte liegen im für pentakoordinierte Siliciumverbindungen zu erwartenden Bereich und sind im Vergleich zu dem Fluorosilicat $[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2]^-$ entschirmt (vgl. Tabelle 3).^[16] Das gleiche gilt für die ¹⁹F-NMR-Resonanzen der C_2F_5 -Gruppen. Zudem wird in allen Fällen auch bei -60 °C nur ein einziger Signalsatz für die C_2F_5 -Gruppen beobachtet.

Die Molekülstruktur im Festkörper für $[\text{PNP}][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_3]$ konnte nicht bestimmt werden. Allerdings konn-

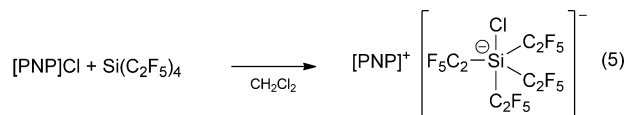
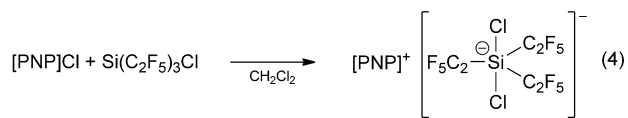
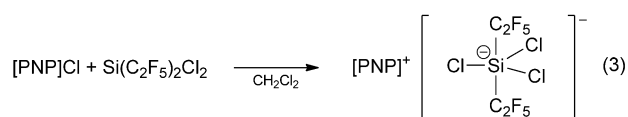


Tabelle 3: NMR-Daten einiger (Pentafluorethyl)silicate (CH_2Cl_2 , RT).

	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{19}\text{F}$, CF_2	$\delta^{19}\text{F}$, CF_3
$[\text{PNP}][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_3]$	-97.2	-118.4	-75.5
$[\text{PNP}][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2]$	-94.7	-113.7	-77.7
$[\text{PNP}][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_4\text{Cl}]$	-96.8	-114.3	-76.8
$[\text{PPh}_4][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2]^{[a]}$	-109.3	-126.9	-83.6

[a] Zum Vergleich.^[17]

ten wir kürzlich über die Struktur von $[\text{Si}(\text{NHC})_2\text{Cl}_2\text{H}][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_3]$ berichten, welches durch die Reaktion von NHC-SiCl_4 und $\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{H}_2$ erhalten wurde.^[18] Die C_2F_5 -Gruppen befinden sich hier in axialer Position.

$[\text{PNP}][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$.^[19] Im Gegensatz zu $[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_3]^-$ werden die axialen Positionen von Chloratomen besetzt (Abbildung 3). Die Si-Cl-Bindungen von etwa 218 pm sind deutlich länger als in $[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_3]^-$ (210 pm). Die Si-C-Bindungen dagegen sind nur wenig kürzer ($[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_3]^-$: $d(\text{Si-C})_\theta$ 200.3(1) pm, $[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2]^-$: $d(\text{Si-C})_\theta$ 199.1(2) pm).

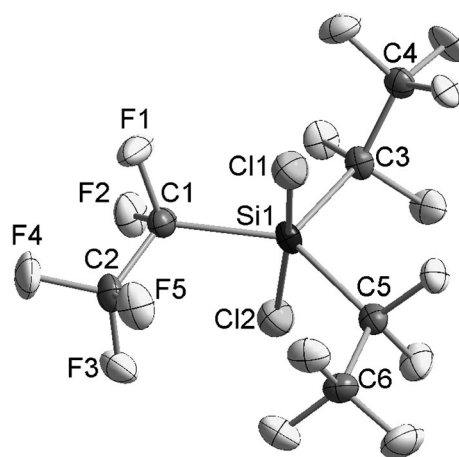


Abbildung 3. Molekülstruktur von $[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2]^-$ im Salz $[\text{PNP}][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2]$. Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. Zwei C_2F_5 -Gruppen sind fehlgeordnet und nur die höher besetzten Lagen sind dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si1-Cl1 218.2(1), Si1-Cl2 217.1(1), Si1-C1 201.4(2), Si1-C3 195.9(2), Si1-C5 200.0(2), C1-F1 137.0(2), C1-F2 136.6(3), C2-F4 132.9(2), C2-F3 133.6(2); Cl1-Si-Cl2 171.8(1), Cl1-Si-C3 119.1(1), C3-Si-C5 102.4(1).

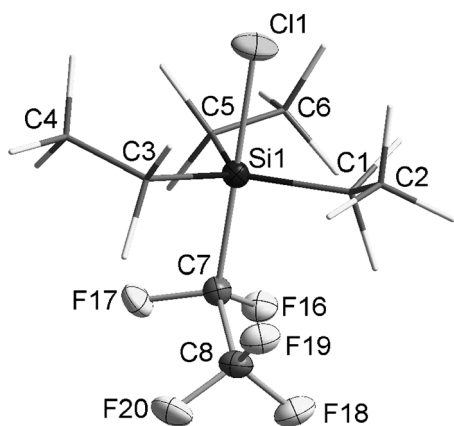


Abbildung 4. Molekülstruktur von $[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_4\text{Cl}]^-$ im Salz $[\text{PNP}][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_4\text{Cl}]$. Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. Die äquatorialen C_2F_5 -Gruppen sind zur besseren Übersicht im Stäbchenmodell dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si1–Cl1 221.8(1), Si1–C1 198.2(2), Si1–C3 198.7(2), Si1–C5 200.4(2), Si1–C7 204.1(2), C7–F16 136.6(3), C7–F17 137.8(2), C8–F18 133.5(3), C8–F19 134.2(3), Cl1–Si1–C7 179.2(1), Cl1–Si1–C3 123.8(1), C3–Si1–C5 118.6(1), C7–Si1–C1 94.0(1), Cl1–Si1–C1–C2 65.7(2).

$[\text{PNP}][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_4\text{Cl}]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abbildung 4).^[19] Das Chloratom befindet sich in axialer Position mit einer langen Si–Cl-Bindung von 221.8(1) pm. Die Si–C-Bindung zur axialen C_2F_5 -Gruppe ist um 4 pm länger als die zu den äquatorialen C_2F_5 -Gruppen.

In dieser Arbeit konnte eine Reihe neuer Chlorosilicate hergestellt und strukturell charakterisiert werden. Aufgrund der hohen Solvatationsenthalpie des Chlorid-Ions ist die Synthese von Chlorosilicaten nicht trivial. Um diese bisher nur als Intermediate bekannten Verbindungen soweit zu stabilisieren, dass ihre Beobachtung und Handhabung auch bei Raumtemperatur möglich ist, bedarf es sehr Lewis-saurer Silane. Dies gelang hier durch die Verwendung von stark elektronenziehenden Pentafluorethylgruppen.

Experimentelles

Die Herstellung von $\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}$ und $\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ ist an anderer Stelle beschrieben.^[20] Alle Chemikalien wurden gekauft und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Bei allen Experimenten wurden Standardhochvakuumtechniken verwendet. Nichtflüchtige Verbindungen wurden mittels Schlenktechnik unter N_2 -Atmosphäre gehandhabt. IR-Spektren wurden mit einem Bruker Alpha FT-IR-Spektrometer (Bruker Daltonik GmbH, Bremen) mit einer Teflon-Gaszelle mit KBr-Fenster oder einer ATR-Einheit mit einem Diamant-Kristall für Feststoffe und schwerflüchtige Flüssigkeiten aufgenommen. NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Model Avance III 300 (^{31}P 121.5 MHz; ^{29}Si 59.6 MHz; ^{19}F 282.4 MHz; ^{13}C 75.5 MHz; ^1H 300.1 MHz) aufgenommen. Positive Verschiebungen entsprechen tieferem Feld relativ zu den externen Standards (TMS (^{29}Si , ^{13}C , ^1H), 85% H_3PO_4 (^{31}P), CCl_4F (^{19}F)).

Synthese von $\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)(\text{OPh})_3$: Auf eine entgaste Mischung aus 1.6 M *n*-Butyllithium in Hexan (52.4 mL, 83.8 mmol) und Diethylether (500 mL) wird bei -85°C HC_2F_5 (10.1 g, 83.8 mmol) kondensiert. Nach Rühren für 20 min wird $\text{SiCl}(\text{OPh})_3$ (29.0 g, 84.7 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Destillation

werden 25.5 g (59.8 mmol, 71%) $\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)(\text{OPh})_3$ als farblose Flüssigkeit erhalten. Sdp. 90°C (10^{-3} mbar). ^1H -NMR (Reinsubstanz, RT): δ = 6.68 (m, 2H, *ortho*-H), 6.62 (m, 2H, *meta*-H), 6.50 ppm (m, 1H, *para*-H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reinsubstanz, RT): δ = 151.4 (s, *ipso*-C), 129.5 (s, *ortho*-C), 123.6 (s, *para*-C), 119.8 (q t, $^1J(\text{C},\text{F}) = 285$ Hz, $^2J(\text{C},\text{F}) = 30$ Hz, CF_3), 119.0 (s, *meta*-C), 114.4 ppm (t q, $^1J(\text{C},\text{F}) = 267$ Hz, $^2J(\text{C},\text{F}) = 42$ Hz, CF_2); ^{19}F -NMR (Reinsubstanz, RT): δ = -82.9 (s, 3F, CF_3), -130.0 ppm (s, 2F, CF_2); ^{29}Si -NMR (Reinsubstanz, RT): δ = -90.1 ppm (t, $^2J(\text{Si},\text{F}) = 39$ Hz).

Synthese von $\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_2$: Eine Mischung aus FeCl_3 (23 mg, 0.14 mmol, 1.3 Mol-%), Phenylacetylchlorid (14.0 g, 90.6 mmol) und $\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)(\text{OPh})_3$ (5.3 g, 12.3 mmol) wird bei Raumtemperatur gerührt. Nach 12 h werden alle flüchtigen Bestandteile abkondensiert. Durch fraktionierende Kondensation wird $\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_2$ als farblose Flüssigkeit erhalten (2.0 g, 8.0 mmol, 65%). Dampfdruck 202 mbar (20°C). $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (Reinsubstanz, RT): δ = 118.8 (s, CF_3), 112.5 ppm (s, CF_2); ^{19}F -NMR (Reinsubstanz, RT): δ = -81.1 (s, 3F, CF_3), -128.6 ppm (s, 2F, CF_2); ^{29}Si -NMR (Reinsubstanz, RT): δ = -12.4 (t, $^2J(\text{Si},\text{F}) = 52$ Hz); IR (gas): $\tilde{\nu}$ = 1353 (s, ν_{CC}), 1224 (vs, ν_{CF_3}), 1143 (s, ν_{CF_2}), 1107 (m, ν_{asCF_2}), 988 (ν_{SiC}), 751 (vw, δCF_3), 643 (s, ν_{asSiCl}), 603 (w), 560 (w), 510 cm^{-1} (w).

Synthese von $[\text{PNP}][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_2]$: $\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_2$ (405 mg, 1.2 mmol) wird zu einer Lösung von $[\text{PNP}]\text{Cl}$ ($[\text{PNP}]\text{Cl} = \mu$ -Nitridobis(triphenylphosphoran)chlorid) (617 mg, 0.9 mmol) in CH_2Cl_2 kondensiert. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile bei vermindertem Druck bleibt $[\text{PNP}][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_2]$ als farbloser Feststoff zurück (787 mg, 0.9 mmol, 96%). ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , RT): δ = 7.70 (m, 6H, *para*-H), 7.55 (m, 12H, *meta*-H), 7.51 ppm (m, 12H, *ortho*-H); ^{19}F -NMR (CD_2Cl_2 , RT): δ = -75.5 (s, 6F, CF_3), -118.4 ppm (s, 4F, CF_2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): δ = 133.6 (m, *para*-C), 132.0 (m, *meta*-C), 129.3 (m, *ortho*-C), 126.9 ppm (m, $^1J(\text{C},\text{P}) \approx 107$ Hz); $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): δ = 121.6 (s, CF_3), 119.5 ppm (s, CF_2); ^{29}Si -NMR (CD_2Cl_2 , RT): δ = -97.2 ppm (quin, $^2J(\text{Si},\text{F}) = 45$ Hz); ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , RT): δ = 21.1 ppm (s); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3058 (vw(b), C–H), 1588 (w), 1484 (w), 1437 (m), 1319 (m, ν_{CC}), 1301 (m), 1289 (m), 1271 (m), 1198 (s, ν_{CF_3}), 1185 (s), 1115 (s), 1095 (s, ν_{CF_2}), 1037 (s, ν_{asCF_2}), 997 (m), 936 (m, ν_{SiC}), 859 (vw), 801 (w), 789 (w), 745 (m), 723 (vs), 690 (vs), 615 (w), 589 (w, δCF_2), 544 (s), 532 (s), 521 (s), 500 (s), 477 (m), 448 (m, ν_{SiCl}), 386 cm^{-1} (w).

Synthese von $[\text{PNP}][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}]$: $\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}$ (1.3 g, 3.0 mmol) wird zu einer Lösung von $[\text{PNP}]\text{Cl}$ (1.3 g, 2.2 mmol) in CH_2Cl_2 kondensiert. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile bei vermindertem Druck bleibt $[\text{PNP}][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}]$ als farbloser Feststoff zurück (2.1 g, 2.1 mmol, 95%). ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , RT): δ = 7.72 (m, 6H, *para*-H), 7.56 (m, 12H, *meta*-H), 7.49 (m, 12H, *ortho*-H); ^{19}F -NMR (CD_2Cl_2 , RT): δ = -77.7 (s, 9F, CF_3), -113.8 ppm (s, 6F, CF_2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): δ = 133.6 (m, *para*-C), 132.0 (m, *meta*-C), 129.3 (m, *ortho*-C), 126.9 ppm (m, $^1J(\text{C},\text{P}) \approx 107$ Hz); $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): δ = 121.3 (s, CF_3), 118.3 ppm (s, CF_2); ^{29}Si -NMR (CD_2Cl_2 , RT): δ = -94.7 ppm (sept, $^2J(\text{Si},\text{F}) = 45$ Hz); ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , RT): δ = 21.1 ppm (s); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3058 (vw, ν_{CH}), 1587 (w), 1484 (w), 1437 (m), 1320 (m, ν_{CC}), 1300 (m), 1207 (vs, ν_{CF_3}), 1183 (s), 1114 (vs), 1085 (m, ν_{CF_2}), 996 (m, ν_{SiC}), 959 (m, ν_{SiCl}), 926 (m, ν_{SiCl}), 744 (m), 722 (s), 690 (vs), 614 (w), 614 (w, δCF_2), 545 (s), 534 (s), 499 (s), 463 (vs), 424 cm^{-1} (vs).

Synthese von $[\text{PNP}][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_4\text{Cl}]$: $\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ (775 mg, 1.5 mmol) wird zu einer Lösung von $[\text{PNP}]\text{Cl}$ (632 mg, 1.1 mmol) in CH_2Cl_2 kondensiert. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile bei vermindertem Druck bleibt $[\text{PNP}][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_4\text{Cl}]$ als farbloser Feststoff zurück (1.1 g, 1.0 mmol, 93%). ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , RT): δ = 7.69 (m, 6H, *para*-H), 7.55 (m, 12H, *meta*-H), 7.53 ppm (m, 12H, *ortho*-H); ^{19}F -NMR (CD_2Cl_2 , RT): δ = -76.8 (s, 12F, CF_3), -114.3 ppm (s, 8F, CF_2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): δ = 133.6 (m, *para*-C), 132.0 (m, *meta*-C), 129.3 (m, *ortho*-C), 126.9 ppm (m, $^1J(\text{C},\text{P}) \approx 107$ Hz); $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): δ = 120.7 (s, CF_3), 119.5 ppm (s, CF_2); ^{29}Si -NMR (CD_2Cl_2 , RT): δ = -96.8 ppm (nonet, $^2J(\text{Si},\text{F}) = 37$ Hz); ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , RT): δ = 21.1 ppm (s); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3059 (vw), 1589

(w), 1484 (w), 1438 (m), 1364 (w), 1322 (m, ν_{CC}), 1299 (m), 1270 (m), 1257 (m), 1206 (vs, ν_{CF_3}), 1183 (vs, ν_{CF_3}), 1112 (vs), 1072 (m, ν_{CF_2}), 1058 (m, ν_{CF_2}), 1028 (w), 997 (m), 960 (m, ν_{SiC}), 942 (m, ν_{SiC}), 792 (w), 745 (m), 722 (s), 690 (vs), 616 (w), 614 (w), 591 (w), 544 (s), 533 (s), 498 (s), 465 (vs), 414 (s), 389 cm^{-1} (s).

Eingegangen am 18. Juni 2014,

veränderte Fassung am 14. Juli 2014

Online veröffentlicht am 26. September 2014

Stichwörter: Elektronenziehende Gruppen · Lewis-Säuren · Lösungsmiteleinfluss · Nucleophile Substitutionen · Silicate

- [1] A. P. Bento, F. M. Bickelhaupt, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 2201–2207.
- [2] M. A. van Bochove, F. M. Bickelhaupt, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 587.
- [3] Zum Beispiel: a) K. Junold, C. Burschka, R. Bertermann, R. Tacke, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 9844; b) S. Metz, C. Burschka, D. Platte, R. Tacke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7006–7009; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7136–7139; c) N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 245–250; d) O. Bechstein, B. Ziemer, D. Hass, S. I. Trojanov, V. B. Rybakov, G. N. Maso, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 582, 211–216.
- [4] a) M. Marchaj, S. Freza, P. Skurski, *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 1966–1973; b) C. Hao, J. D. Kaspar, C. E. Check, K. C. Lobring, T. M. Gilbert, L. S. Sunderlin, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 2026–2034; c) T. L. Windus, M. S. Gordon, L. P. Davis, L. W. Burggraf, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3568–3579; d) G. L. Gutsev, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 1570–1575; e) J. C. Sheldon, R. N. Hayes, J. H. Bowie, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 7711–7715; f) G. Gutsev, A. Boldyrev, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, 84, 352–355.
- [5] H. v. Wartenberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, 273, 257–268.
- [6] I. R. Beattie, K. M. Livingston, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 859.
- [7] a) C. Hao, J. D. Kaspar, C. E. Check, K. C. Lobring, T. M. Gilbert, L. S. Sunderlin, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 2026–2034; b) C. R. Moylan, S. B. Green, J. I. Brauman, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1990**, 96, 299–307; c) J. W. Larson, T. B. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 766–773.
- [8] B. S. Ault, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 3339–3343.
- [9] H. Edwards, V. Fawcett, S. Rose, D. Smith, *J. Mol. Struct.* **1992**, 268, 353–361.
- [10] C. Knopf, U. Herzog, G. Roewer, E. Brendler, G. Rheinwald, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 662, 14–22.
- [11] J. Tillmann, L. Meyer, J. I. Schweizer, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, M. C. Holthausen, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 9234–9239.
- [12] Chloridionenaffinität ist als die negative freie Enthalpie der Chloridaddition an die entsprechende Lewis-Säure definiert. Höhere Werte entsprechen einer höheren Lewis-Säure-Stärke. In Tabelle 1 wird die freie Enthalpie der Chloridaddition angegeben, um den Vergleich mit den Solvatationsenthalpien zu erleichtern.
- [13] Gaussian03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [14] Die angegebene Chloridionenaffinität des Silans bezieht sich auf $[\text{Si}(\text{CF}_3)_3\text{Cl}]^-$ mit zwei axialen CF_3 -Gruppen. Das Konformer mit zwei axialen Chloratomen ist nach Berechnungen um 9.8 kJ mol^{-1} weniger stabil. Details zu den relativen Stabilitäten aller (Trifluormethyl)chlorosilicate sind in den Hintergrundinformationen zu finden. Der Unterschied zur Struktur von $[\text{PNP}][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}]$ im Kristall ist vermutlich auf sterische Gründe zurückzuführen.
- [15] a) H. Beckers, H. Bürger, R. Eujen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 563, 38–47; b) G. K. S. Prakash, P. V. Jog, P. T. D. Batamack, G. A. Olah, *Science* **2012**, 338, 1324–1327.
- [16] H. Marsmann, *NMR Basic Principles and Progress*, Springer, Berlin, **1981**, S. 65–235.
- [17] S. Steinhauer, H.-G. Stämmler, B. Neumann, N. Ignat'ev, B. Hoge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 562–564; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 573–575.
- [18] a) T. Böttcher, S. Steinhauer, B. Neumann, H.-G. Stämmler, G.-V. Röschenthaler, B. Hoge, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 6204; b) CCDC 965803 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [19] Durch langsames Abkühlen einer gesättigten CH_2Cl_2 -Lösung der Salze konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Datenaufnahme für die Kristallstrukturbestimmung wurde auf einem Agilent SuperNova Diffraktometer mit EOS-Detektor bei 100.0(1) K mit MoK α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) durchgeführt. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst und mit vollständiger Matrix nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert (Programm SHELX-97: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 112–122). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Daten für $[\text{PNP}][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}]$: farbloser Kristall, $M_r = 994.60$ g mol^{-1} , monokline Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1286.4(1)$, $b = 1799.0(1)$, $c = 1820.6(1)$ pm, $\beta = 97.38(1)^\circ$, $V = 4178.3(1) \times 10^6$ pm^3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{calcd}} = 1.581$ g cm^{-3} , $F(000) = 2008$; 238 382 Reflexe bis zu $\theta = 30^\circ$ gemessen, 12 163 unabhängige Reflexe, davon 10 908 mit $I > 2\sigma(I)$, 626 Parameter. Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert, R -Werte: $R_1 = 0.0358$ für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $wR_2 = 0.0908$ für alle Daten. Daten für $[\text{PNP}][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_4\text{Cl}]$: farbloser Kristall, $M_r = 1078.17$ g mol^{-1} , triklinische Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1054.8(1)$, $b = 1448.6(1)$, $c = 1456.2(1)$ pm, $\alpha = 84.83(1)^\circ$, $\beta = 80.42(1)^\circ$, $\gamma = 85.99(1)^\circ$, $V = 2181.7(1) \times 10^6$ pm^3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{calcd}} = 1.641$ g cm^{-3} , $F(000) = 1084$; 95 409 Reflexe bis zu $\theta = 26^\circ$ gemessen, 8564 unabhängige Reflexe, davon 7945 mit $I > 2\sigma(I)$, 622 Parameter. Wasserstoffatome wurden reitend verfeinert, R -Werte: $R_1 = 0.0416$ für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $wR_2 = 0.1185$ für alle Daten. CCDC 1006707 und 1006708 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [20] a) S. Steinhauer, J. Bader, H.-G. Stämmler, N. Ignat'ev, B. Hoge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 5206–5209; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 5307–5310; b) B. Hoge, S. Steinhauer, J. Bader, N. Ignat'ev, 20th International Symposium on Fluorine Chemistry, Kyoto, Japan, **2012**; c) B. Hoge, S. Steinhauer, N. Ignat'ev, 6th European Silicon Days, Lyon, France, **2012**; d) N. Schwarze, B. Kurscheid, S. Steinhauer, B. Neumann, H.-G. Stämmler, N. Ignat'ev, B. Hoge, in Vorbereitung.