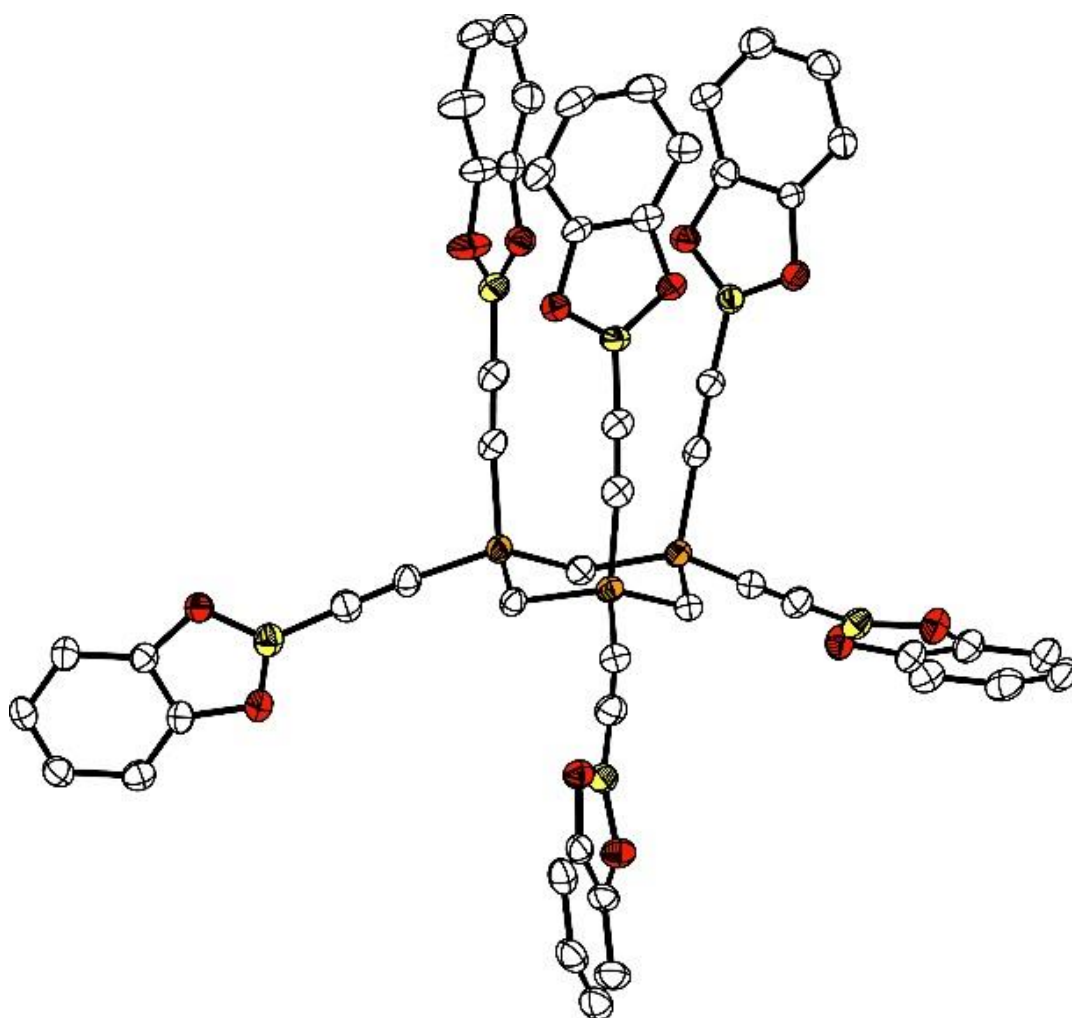

Von Methylsilanen zum Trisilacyclohexan

—

Die Synthese und Wirt-Gast-Chemie bi- und hexadentater Poly-Lewis-Säuren



Inaugural-Dissertation

Fabian Schäfer
Bielefeld 2021

Von Methylsilanen zum Trisilacyclohexan

—

Die Synthese und Wirt-Gast-Chemie bi- und hexadentater Poly-Lewis-Säuren

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie

der Universität Bielefeld

vorgelegt von

Fabian Schäfer

aus Gütersloh

Bielefeld 2021

Diese Arbeit entstand im Zeitraum von Mai 2017 bis August 2021 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Norbert W. Mitzel in der Arbeitsgruppe Anorganische Chemie und Strukturchemie der Fakultät für Chemie an der Universität Bielefeld.

Dekanin: Prof. Dr. Adelheid Godt

Erster Gutachter: Prof. Dr. Norbert W. Mitzel

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Berthold Hoge

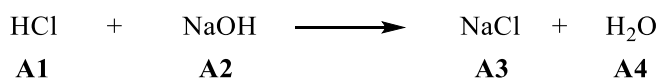
Tag der Disputation: 20.8.2021

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-----|--|----|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Kenntnisstand | 3 |
| 2.1 | Poly-Lewis-Basen und -Säuren..... | 3 |
| 2.2 | Lewis-acide funktionalisierte Alkyl-Gruppen | 4 |
| 2.3 | Lewis-acide funktionalisierte Aromaten..... | 6 |
| 2.4 | Lewis-acide funktionalisierte Spacer | 8 |
| 2.5 | Substituierte Silane und Trisilacyclohexane als Rückgrat..... | 10 |
| 3 | Motivation und Aufgabenstellung..... | 14 |
| 4 | Ergebnisse und Diskussion | 16 |
| 4.1 | Bi- und tridentate Boryl-Poly-Lewis-Säuren auf Basis von Methylsilanen . | 17 |
| 4.2 | Bis-Silyl-Lewis-Säuren auf Basis von Methylsilanen | 24 |
| 4.3 | Aciditätssteigerung durch Triflat-Gruppen..... | 27 |
| 4.4 | Hexadentate Poly-Lewis-Säuren..... | 39 |
| 5 | Zusammenfassung | 48 |
| 6 | Summary | 53 |
| 7 | Experimentelle Ergänzungen | 58 |
| 8 | Danksagung..... | 61 |
| 9 | Literatur..... | 63 |

1 Einleitung

Säuren und Basen gehören zu den grundlegenden chemischen Stoffklassen und sind aus unserem heutigen, praktischen Alltag nicht mehr wegzudenken. In der Alchemie wurde Essig als erste Säure beschrieben, weshalb dieser auch als Ursäure bezeichnet wird. Seit jeher sind Wissenschaftler an den lösenden und ätzenden Eigenschaften von Säuren interessiert. Dies verleitete viele von ihnen, Säuren mithilfe von Konzepten und Theorien zu klassifizieren und Versuche zu unternehmen, ihre Reaktivitäten zu beschreiben bzw. vorherzusagen. Von wenigen Ausnahmen abgesehen, sind die allermeisten dieser Theorien bis zum heutigen Tage überholt und in Vergessenheit geraten. Im späten 19. Jahrhundert beschrieb Svante A. Arrhenius Säuren mithilfe seiner Ionentheorie.^[1] Demnach sind Säuren als Verbindungen definiert, die in Wasser in Protonen und Säurerest-Anionen dissoziieren. Eine Base hingegen dissoziiert in Hydroxid-Anionen sowie dem zugehörigen Kation. Aus heutiger Sicht offenbart diese Theorie allerdings einige Schwächen, wie beispielsweise die Beschränkung auf wässrige Medien. Eine Überarbeitung erfolgte 1923 durch Brønstedt und Lowry, die Säuren als Protonendonatoren und Basen als Protonenakzeptoren definieren.^[2] Dabei liegen, im Gegensatz zur Theorie von Arrhenius, keine freien Protonen vor. Die acide Wirkung wässriger Lösungen schreiben sie Oxonium-Ionen (H_3O^+) zu, welche durch eine Übertragung eines Protons einer Säure auf ein Wassermolekül gebildet werden. Allerdings kann die Theorie auch auf nicht-wässrige Medien übertragen werden. So kann diese Protonenübertragung beispielsweise auch auf Diethylether statt Wasser erfolgen, was die acide Wirkung von etherischen Chlorwasserstoff-Lösungen erklärt. Darüber hinaus begründet ihre Theorie auch die basische Wirkung von Verbindungen wie Ammoniak, welche in ihrer Struktur keine Hydroxid-Ionen aufweisen, trotzdem aber als Protonenakzeptoren in Erscheinung treten können. Brønstedt-Säuren und -Basen reagieren in Neutralisationsreaktionen unter Bildung von Salzen miteinander, wobei sich durch den Protonenübertrag ihre ätzenden Wirkungen aufheben. Ein klassisches Beispiel hierfür ist die Reaktion von Chlorwasserstoff (Brønstedt-Säure) mit Natriumhydroxid (Brønstedt-Base) unter Bildung von Kochsalz und Wasser.

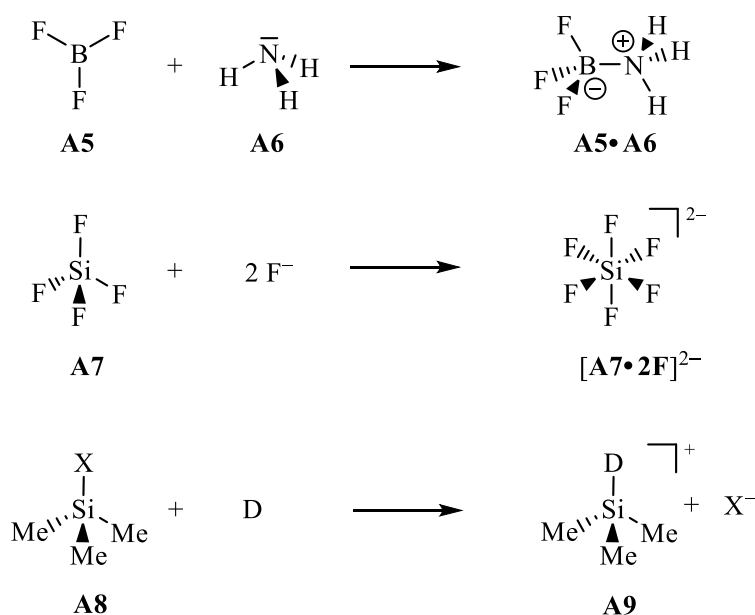


Schema 1.1: Klassisches Beispiel einer Neutralisationsreaktion zwischen einer Brønstedt-Säure (**A1**) und -Base (**A2**), wobei als Reaktionsprodukte Natriumchlorid (**A3**) und Wasser (**A4**) gebildet werden.

Eine sehr moderne Beschreibung der Aciditäten von protonenhaltigen Säuren stammt von I. Krossing.^[3] Nach seinem theoretischen Konzept wird die absolute Protonenacidität der Säuren anhand des chemischen Potenzials von einem Liter eines idealen Protonengases bestimmt. Dies ermöglicht eine Quantifizierung von Säurestärken, die nicht durch Wechselwirkungen mit dem umgebenden Medium (beispielsweise mit Lösungsmittelmolekülen) beeinflusst ist.

Parallel zu Brønstedt und Lowry entwickelte G. N. Lewis seine eigene Theorie, welche eine noch allgemeinere und umfassendere Beschreibung des Säurebegriffs beinhaltet.^[4] Danach sind Säuren all diejenigen Teilchen, welche in der Lage sind, ein Elektronenpaar

aufzunehmen. Sie werden also als Elektronenpaarakzeptoren bezeichnet. Diese Eigenschaften kommen entweder durch ein leeres äußeres Orbital (z. B. Bortrifluorid; **A5**), die Fähigkeit der Ausbildung hypervalenter Strukturen (z. B. Tetrafluorsilan; **A7**) oder durch schwach koordinierende Gruppen (**A8**) zustande. Im Gegensatz dazu besitzen Lewis-Basen mindestens ein freies Elektronenpaar, welches sie bereitwillig teilen. Sie treten demnach als Elektronenpaardonatoren auf. Die Theorie nach Lewis bietet gegenüber den Protonen-basierten Erklärungen große Vorteile, da sie nicht nur alle Brønstedt-Säuren und -Basen einschließt, sondern zusätzlich auch acide Wirkungen wässriger Metallsalzlösungen oder von Systemen, die gänzlich ohne die Übertragung von Protonen auskommen, beschrieben werden können.



Schema 1.2: Beispiele für Reaktionen zwischen Lewis-Säuren (BF_3 , SiF_4 , Me_3SiX ; $\text{X} = \text{OTf}^-$, I^- , $\frac{1}{2} \text{B}_{12}\text{Cl}_{12}^{2-}$) und Lewis-Basen (NH_3 , F^- , $\text{D} \triangleq$ Lewis-basischer Donor) unter Bildung der entsprechenden Addukte ($\text{F}_3\text{B}-\text{NH}_3$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $\text{Me}_3\text{SiD}^+\text{X}^-$).

Auch Lewis-Säuren und -Basen können in Neutralisationsreaktionen, teilweise in stark exothermen Reaktionen, miteinander reagieren. Dies führt meist zur Ausbildung eines Säure-Base-Addukts, in dem sich die Reaktivitäten beider Teilchen aufheben. Klassische Beispiele hierfür sind die Reaktionen von Bortrifluorid mit Ammoniak unter Bildung des Boran-Amin-Komplexes (**A5**·**A6**),^[5] oder die Bildung von Hexafluorosilicat ($[\text{A7} \cdot 2\text{F}]^{2-}$), welches formal als Addukt aus Tetrafluorsilan und zwei Fluorid-Ionen angesehen werden kann.^[6] Im Falle von Lewis-Säuren des Typs **A8** verläuft die entsprechende Reaktion durch den nucleophilen Angriff des Lewis-basischen Donors, was zu einer Substitution der guten Abgangsgruppe X (z. B. OTf^- , I^- oder $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$) unter Bildung eines Salzes (**A9**) führt.^[7] Die Stärke der Wechselwirkung einer Lewis-Säure mit einer Lewis-Base hängt unter anderem mit ihrer jeweiligen Einordnung zu *hart* oder *weich* nach dem HSAB-Konzept (*Hard and Soft Acids and Bases*) von R. G. Pearson zusammen.^[8] Grundlegend zeichnet sich hiernach ein *hartes* Teilchen durch ein hohes Ladungs-zu-Radius-Verhältnis aus;^[9] es besitzt eine hohe Ladungsdichte (z. B. harte Base: F^- , harte Säure: Li^+). Ein *weiches* Teilchen hat entsprechend eine niedrige Ladungsdichte, was meist aufgrund großer Atom- oder Ionenradien auftritt (z.B. weiche Base: I^- , weiche

Säure: Ag^+). Es reagieren bevorzugt *harte* mit anderen *harten* Teilchen unter Ausbildung von ionischen Wechselwirkungen und entsprechend *weiche* mit *weichen*, wobei hier eher kovalente Bindungen gebildet werden. Derartige Reaktionen verlaufen häufig unter einem außerordentlich hohen Energiegewinn.

2 Kenntnisstand

2.1 Poly-Lewis-Basen und -Säuren

Die Verknüpfung mehrerer Lewis-basischer Atome in einem Molekül liefert Verbindungen, welche gemeinhin als Poly-Lewis-Basen betitelt werden. Für ihre Arbeiten auf dem Gebiet der Synthese von Poly-Lewis-Basen sowie ihrer Anwendung im Bereich der Wirt-Gast-Chemie, einer Unterkategorie der Supramolekularen Chemie, erhielten die Chemiker Donald J. Cram (1919–2001), Jean-Marie Lehn (*1939) und Charles J. Pedersen (1904–1989) im Jahr 1987 den Nobelpreis für Chemie.^[10] Ihnen gelang die Darstellung cyclischer Polyether, die sie als Kronenether (z. B. **B1**) bzw. Kryptanden (z. B. **B2**) bezeichneten.^[11] Durch die Vielzahl präorganisierter Lewis-basischer Atome in den (poly-)cyclischen Verbindungen konnten sie diese Molekülklassen als Wirtsverbindungen zur selektiven Komplexierung von Kationen verwenden (Abbildung 2.1).^[12] Der wohl bekannteste Vertreter unter ihnen ist der, von Pedersen entwickelte [18]Krone-6-Ether (**B1**), welcher aufgrund der Ringgröße hochselektiv Kalium-Kationen zu komplexieren vermag. Diesbezüglich weist der entsprechende Kalium-[18]Krone-6-Komplex ($[\text{B1}\cdot\text{K}]^+$) eine mehr als 100-fach größere Bildungskonstante im Vergleich zu den entsprechenden Addukten mit Natrium- oder Caesium-Kationen auf.^[13] Analoge Reaktionsmechanismen werden häufig in der Natur wiedergefunden, weshalb die Poly-Lewis-Basen auch als Nachahmungen oder einfache Modellsysteme für umfangreiche, natürlich vorkommende Moleküle und Komplexierungsmechanismen angesehen werden können. So binden Carrier-Proteine selektiv bestimmte Kationen und können diese so durch Zellmembranen transportieren. Beispiele dafür sind die Peptide Fusafungin (**B3**) und Valinomycin,^[14] welche beide eine antibiotische Wirkung aufweisen.

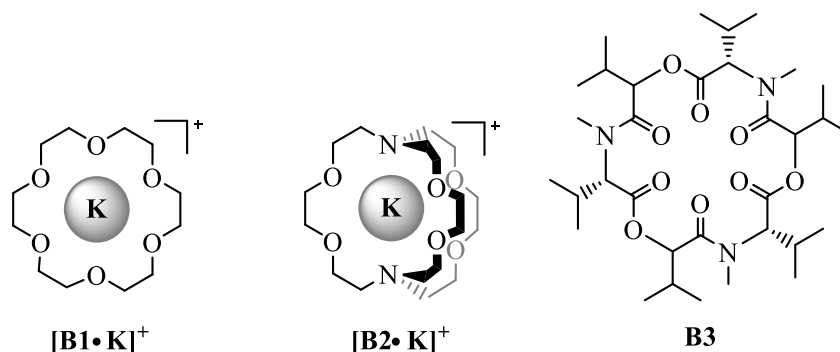


Abbildung 2.1: Beispiele für die Kaliumkomplexe der cyclischen Polyether aus den Substanzklassen der Kronenether ([18]Krone-6, $[\text{B1}\cdot\text{K}]^+$ links) sowie der Kryptanden ([2.2.2]-Kryptand, $[\text{B2}\cdot\text{K}]^+$ mitte). Das Peptid Fusafungin (**B3**, rechts) kann als natürliches Vorbild für die beiden Spezies **B1** und **B2** angesehen werden.

Neben den lange bekannten und vielfach erforschten Poly-Lewis-Basen besteht in dem entsprechenden Pendant, den Poly-Lewis-Säuren ein deutlich jüngeres Forschungsgebiet. Allerdings gewann dies jedoch in den letzten Jahrzehnten stark an Bedeutung, sodass es heute einen elementareren Bestandteil der Wirt-Gast-Chemie ausmacht.^[15] Vermutlich stellte in frühen Jahren die Chemie der häufig hoch reaktiven und hydrolyselabilen Organo-substituierten (Halb-)Metallverbindungen, die oftmals als Lewis-acide Funktionen verwendet werden, eine erhebliche Hürde dar. In seinen frühen Arbeiten baute Schmidtchen (halb-)metallfreie Rezeptorsysteme durch die polycyclische Verknüpfung von Ammoniumionen auf. Diese käfigartigen Moleküle erinnern stark an die eingangs vorgestellten Kryptanden und bilden in Wasser stabile Komplexe mit verschiedenen Anionen, weshalb sie zur molekularen Erkennung eingesetzt wurden.^[15c,16]

Organo(halb-)metallverbindungen mit teilweise beachtlichen Lewis-Aciditäten finden vor allem in den späteren Arbeiten vielfältige Anwendungen. Die reaktiven Gruppen werden, analog zu den Poly-Lewis-Basen, auch bei den Lewis-sauren Gegenspielern über ein organisches Grundgerüst miteinander verknüpft, wobei dieses frei von Donoratomen sein sollte, um intramolekulare Adduktbildungen zu vermeiden. Aufgrund der Bedeutung des Rückgrats für die räumliche Orientierung der Lewis-aciden Gruppen – und somit für die Komplexierungseigenschaften der Poly-Lewis Säuren – werden im folgenden verschiedene Arten von Grundgerüsten näher beleuchtet.

2.2 Lewis-acide funktionalisierte Alkyl-Gruppen

Eine sehr einfache Art der Verknüpfung Lewis-acider Atome, zumindest von einem strukturellen Gesichtspunkt aus, stellt die Verwendung kurzketziger α, ω -Alkyl-Funktionen dar. Methylen-verbrückte Systeme zeigten hierbei schon mehrfach hervorragende Komplexierungseigenschaften gegenüber kleinen Molekülen. Die Lewis-aciden Atome sind zwar nicht starr fixiert, jedoch bleibt ihr Abstand zueinander auch bei einer möglichen Rotation stets gleich. Uhl *et al.* gelang die Synthese des Methylen-verbrückten Bisalans **B4**.^[17] Dieses verwendeten sie, um Azid- ($[\mathbf{B4}\cdot\mathbf{N}_3]^-$) und Acetat-Anionen ($[\mathbf{B4}\cdot\mathbf{OAc}]^-$) unter der Bildung von sechsgliedrigen Heterocyclen chelatisierend zu komplexieren.^[18] Auch die Wirt-Gast-Addukte des Bisalans mit Nitrat- und Nitrit-Ionen konnten sie in diesem Zusammenhang realisieren, sodass **B4** bereits für diverse kleine Gastmoleküle als Rezeptorsystem diente.^[19]

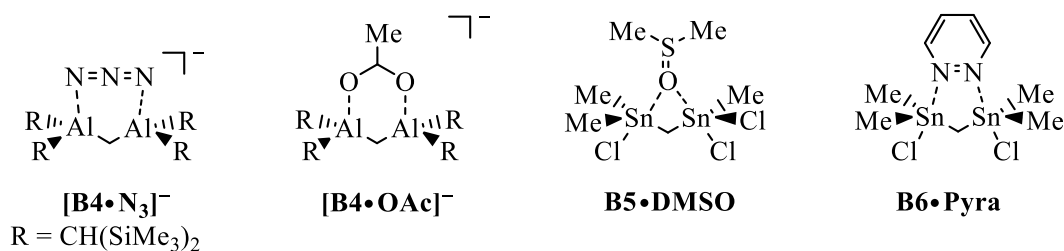


Abbildung 2.2: Beispiele für Methylen-verbrückte, zweizählige Poly-Lewis-Säuren, dargestellt von Uhl *et al.* (**B4**) bzw. von Kuivila und Zubieta (**B5/B6**).

Kuivila und Zubietta stellten ebenfalls Methylen-verbrückte Poly-Lewis-Säuren dar, wobei sie Lewis-saure Zinn-Einheiten verwendeten. Die Zinnatome sind dabei durch eine unterschiedliche Anzahl von Methyl- und Chlorid-Substituenten funktionalisiert, sodass sie auf dieser Basis eine breite Palette verschiedener Wirtssysteme synthetisierten, von denen zwei (**B5** und **B6**) in Abbildung 2.2 dargestellt sind. Anhand der Addukte mit Dimethylsulfoxid (**B5·DMSO**) und Pyrazin (**B6·Pyra**) konnten sie zeigen, dass sich die Bistannane für die Komplexierung neutraler Gäste eignen.^[20,21] Dabei gelang ihnen auch die Bindung von jeweils zwei Molekülen DMSO bzw. Pyrazin mit einem Äquivalent ihrer Säure.

Eine Steigerung der Anzahl der Lewis-aciden Funktionen in einem Molekül erreichten Jurkschat *et al.*, mittels dreifacher Funktionalisierung von Chloroform mit Zinn-Einheiten wodurch sie die tridentaten Vertreter **B7** erhielten, die eine Verbrückung über ein gemeinsames Methin-Kohlenstoffatom aufweisen.^[22] Auch sie konnten durch verschiedene Halogenierungsgrade der Zinnatome ein ganzes Spektrum ähnlicher dreizähliger Wirtssysteme beschreiben. Im Fall der Spezies **B7** belegten sie Komplexierungen von Fluorid- und Chlorid-Anionen, welche chelatisierend von zwei der drei Lewis-aciden Funktionalitäten gebunden werden.

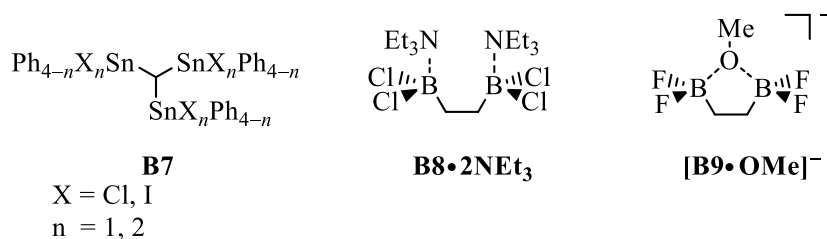


Abbildung 2.3: Literaturbeispiele für eine tridentate, Methin-verbrückte Poly-Lewis-Säure (**B7**) sowie zweier Komplexe Ethylen-verbrückten Vertreter mit neutralen Amin- (**B8·2NEt₃**) oder anionischen Methanolat-Gästen (**[B9·OMe]⁻**).

Das Konzept der Verwendung von einfachen α , ω -Alkyl-Gruppen als Grundgerüst wurde auch auf 1,2-Ethylen-verbrückte Derivate übertragen. Diese Moleküle weisen zwar keine Präkoordination ihrer Lewis-aciden Einheiten auf, allerdings ist die Rotation um die C–C-Einfachbindung bei kleinen Substituenten leicht möglich, sodass auch hier chelatisierende Bindungen von Lewis-basischen Gästen auftreten können. Als eine der ersten Poly-Lewis-Säuren überhaupt stellten Holliday und Massey im Jahr 1960 das 1,2-Bis(dichloroboryl)ethan dar.^[23] Zunächst wiesen sie adduktbildende Eigenschaften dieser Verbindung gegenüber Triethylamin nach (**B8·2NEt₃**). In späteren Arbeiten erweiterten Shriver und Biallas die Anzahl der koordinierenden Gäste um einige weitere neutrale Moleküle mit donierenden Sauerstoffatomen (z. B. Me₂O, THF). Zusätzlich stellten sie das vergleichbare fluorierte Derivat **B9** dar, mit dem ihnen, zusätzlich zu den 1:2-Addukten, die zweifache Koordination von Methanolat-Ionen in Form eines 1:1-Addukts gelang (**[B9·OMe]⁻**).^[24]

In ihrer Flexibilität und Ausrichtung zueinander etwas stärker eingeschränkt als bei den Ethylen-verbrückten Spezies sind Lewis-aciden Funktionalitäten, wenn sie in cyclische Alkyl-Systeme eingebaut sind – hier können die Poly-Lewis-Säuren auch als Heterocycloalkane beschrieben werden. Dabei besitzen die cyclischen Derivate hohe strukturelle Ähnlichkeiten zu den eingangs beschriebenen Kronenethern. Auch auf diesem Gebiet leisteten Jurkschat *et al.* einen wichtigen Beitrag in Form der 1,5,9-Tri-stannacyclododecane.^[25] Exemplarisch ist hier das Derivat mit Methyl- sowie Chlorid-Substituenten aufgeführt, welches ein Chlorid-Anion durch alle Zinnatome dreifach zu komplexieren vermag (**[B10•Cl]⁻**). Hier zeigt sich deutlich das invers-kronenetherartige Strukturmotiv, könnte man **B10** doch als saures [12]Krone-3-System beschreiben. Ein weiteres Beispiel für cyclische Poly-Lewis-Säuren ist der 14-gliedrige Heterocyclus mit zwei Dibromgermanyli-Funktionen (**B11**) von Takeuchi.^[26]

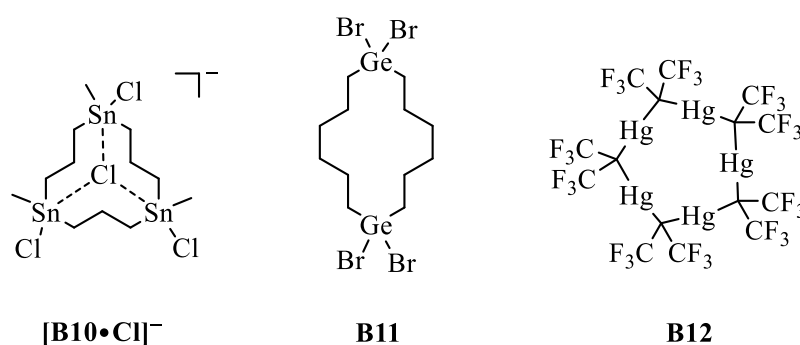


Abbildung 2.4: Cyclische Poly-Lewis-Säuren von Jurkschat *et al.* (**[B10•Cl]⁻**), Takeuchi *et al.* (**B11**), und der Arbeitsgruppe um Shur (**B12**).

Die Arbeitsgruppe von Shur erweiterte das Konzept der Heterocycloalkane, indem sie die organischen Ringglieder, welche das Rückgrat bilden, mit Trifluormethyl-Gruppen funktionalisierten (**B12**).^[27] Somit bedingt ihr Grundgerüst nicht nur eine räumliche Fixierung in einer planaren Anordnung durch die verbrückenden C₁-Fragmente, sondern es besitzt gleichzeitig auch, aufgrund der fluorierten Gruppen, einen elektroziehenden Charakter. Das von ihnen hergestellte Mercuracyclodecan **B12** verwendeten sie zur Komplexierung zweier Chlorid-Anionen, wobei diese sich ober und unterhalb der Ringebene anordnen und eine κ⁵(Hg₅)-Koordination durch die Quecksilberatome aufweisen.

2.3 Lewis-acide funktionalisierte Aromaten

Eine andere, elegante Methode, zwei oder mehr Lewis-acide Atome zu verknüpfen ist über aromatische Systeme, die ein starres Rückgrat bilden, gegeben. Im (strukturell) einfachsten Fall wird dies durch eine mehrfache Metallierung von Benzolderivaten erreicht (vgl. **B13** bis **B15**). Jutzi und Mitarbeiter funktionalisierten eine zentrale Benzoleinheit zwei- und dreifach mit Dimethylgallyl-Resten (**B13**), wodurch sie eine definierte geometrische Ausrichtung von bis zu drei Lewis-aciden Einheiten erzielten.^[28] Funktionalisierungen des Benzols in 1,2-Position mit (Halb-)Metallen führten zu diversen vergleichbaren und gleichzeitig hochreaktiven Poly-Lewis-Säuren. Als Beispiel

dafür ist hier das Silicium-substituierte Derivat **B15** gezeigt, welches zur chelatisierenden Komplexierung von Fluorid-Ionen ($[\mathbf{B15}\cdot\mathbf{F}]^-$) verwendet wurde.^[29] Gabbaï *et al.* setzten ein Tetrafluorbenzol als Rückgrat ein, welches sie mit Quecksilberatomen funktionalisierten.^[30] Analog zu **B12** wird auch bei **B14** eine Ausrichtung der Lewis-aciden Atome bei gleichzeitiger Verringerung der Elektronendichte an ebendiesen Quecksilberatomen durch das Gerüst bewirkt. Die Poly-Lewis-Säure **B14** fungiert dabei als Wirtmolekül für Acetonitril ($\mathbf{B14}\cdot\mathbf{MeCN}$) und darüber hinaus auch für weitere kleine Gastmoleküle (z. B. Benzaldehyd, Propylenoxid).

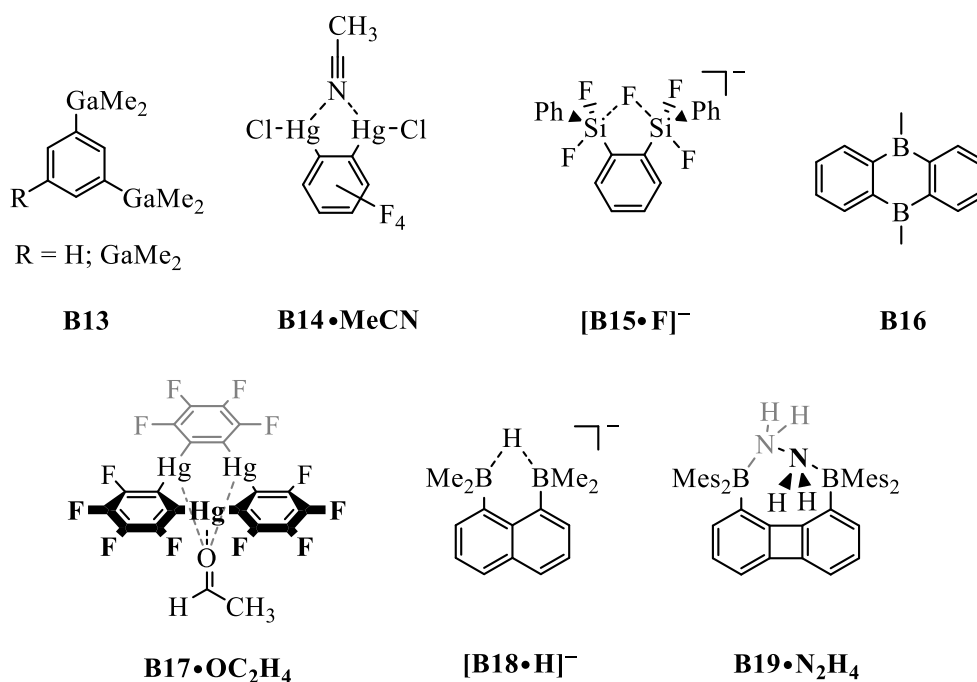


Abbildung 2.5: Poly-Lewis-Säuren Basis aromatischer Systeme. Neben den Benzol-verbrückten Vertretern **B13** bis **B15**, wurden auch komplexere Moleküle wie Naphthalin (**B17**) und Biphenylen (**B18**) oder cyclische Systeme verwendet (**B19**)

Neben den einfachen Grundgerüsten, welche aus einem Benzolring bestehen, konnte auch eine Verknüpfung zweier Borane durch zwei Benzolringe beschrieben werden. Die erhaltene Verbindung **B16** kann auch als Bora-Anthracen betitelt werden und eignet sich aufgrund der Bor-Funktionen in Position neun und zehn zur Komplexierung von Distickstoffbasen wie Phthalazin.^[31] Dabei kann **B16** alternativ, ebenso wie **B17** als cyclisches, Phenyl-verbrücktes Wirtssystem beschrieben werden.^[32] Die Anordnung von drei Quecksilberatomen in einem Heterocyclus (**B17**) mit sehr kurzen Abständen zueinander ermöglicht eine chelatisierende Koordination des Sauerstoffatoms von Acetaldehyd, wobei die der Art Komplexierung stark an einen $\kappa^3(\text{Hg}_3)$ -Koordinationsmechanismus erinnert ($\mathbf{B17}\cdot\mathbf{OC}_2\mathbf{H}_4$). Darüber hinaus bildet der Mercura-Heterocyclus **B17** auch Addukte mit diversen weiteren Ketonen unter der Ausbildung vergleichbarer Struktur motive.

Eine größere Varianz der Abstände der gerichteten Lewis-sauren Atome kann durch die Modifikation der (halb-)metallierten aromatischen Grundgerüste erzielt werden. So konnten auch auf Basis von Naphthalin oder Biphenylen bereits Wirtssysteme verwirklicht

werden, welche sich in der Wirt-Gast-Chemie bewährten. Das 1,8-Diboranaphthalin (**B18**) von Katz erlangte als „Hydridschwamm“ große Berühmtheit, wobei es seinen Namen den überraschend stabilen Komplexen mit Hydrid-Ionen verdankt ($[\mathbf{B18}\cdot\mathbf{H}]^-$).^[33] Aufgrund des größeren Abstands der Boratome im Vergleich zum „Hydridschwamm“ ist das Biphenylen-Derivat **B19** in der Lage, mit Hydrazin ein Addukt zu bilden, welches erstaunlicherweise sogar stabil gegen Hydrolyse und Oxidation ist.^[34] Unter Zufuhr thermischer Energie kann das Addukt allerdings Benzaldehyd zu Benzaldehyd-Hydrazon umwandeln, sodass eine katalytische Übertragung von Hydrazin unter Bildung der freien Säure berichtet wurde.

2.4 Lewis-acide funktionalisierte Spacer

Wie zuvor beschrieben, ist ein definierter Abstand der Lewis-aciden Atome für die selektive Bindung von kleinen Gastmolekülen ein elementarer Faktor. Aus diesem Grund wurden in der Vergangenheit erhebliche Anstrengungen in Bezug auf die Synthese von Grundgerüsten unternommen, um die Bandbreite an Abständen von Lewis-sauren Funktionen zu erhöhen.^[35] Im Zuge dessen dienen häufig bekannte Moleküle, mit gerichteten substituierbaren Funktionen als zentraler Baustein. Diese werden oftmals um organische Spacer-Einheiten, wie beispielsweise Alkynyl-Reste erweitert, welche aufgrund des zentralen Moleküls, eine definierte räumliche Ausrichtung aufweisen. Gleichzeitig sollten die Spacer-Gruppen leicht durch diverse Metallierungsreaktionen mit Lewis-aciden Atomen funktionalisiert werden können. Wie erwähnt, finden hier Alkynyl-Gruppen häufig Verwendung, da ihre Chemie – oder genauer – ihre Einführung an organische Substrate durch Kupplungsreaktionen sowie die Substitution des aciden, terminalen Protons durch (Halb-)Metalle gut bekannt ist. Gleichzeitig besitzen sie durch die C–C-Dreifachbindung verhältnismäßig starre Eigenschaften, sodass hierdurch rigide Grundgerüste aufgebaut werden können. Auch auf diesem Gebiet dient zunächst ein Benzol-basiertes Derivat als erstes Beispiel. Mittels dreifacher Funktionalisierung durch Alkynyl-Spacer Gruppen und anschließender Substitution mit Methylquecksilber-Resten konnte das sternartige Molekül **B20** dargestellt werden, welches zwar über fixierte Lewis-acide Gruppen verfügt, diese allerdings nicht dieselbe Orientierung aufweisen.^[36]

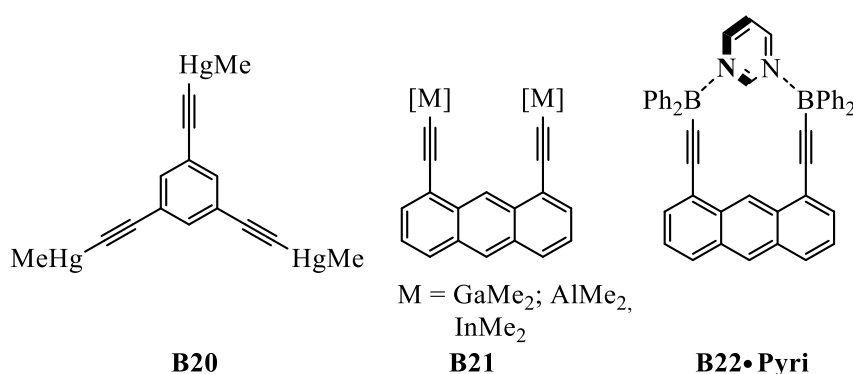


Abbildung 2.6: Beispiele für Poly-Lewis-Säuren mit starren, metallierten Alkynyl-Einheiten im Grundgerüst.

Eine parallele Ausrichtung von zwei Alkynyl-Einheiten kann beispielsweise durch die Verwendung 1,8-substituierter Anthracene als Grundbausteine erreicht werden. In den letzten Jahren konnten auf diesem Gebiet von Mitzel und Mitarbeitern eine große Anzahl diverser Wirtssysteme unter der Verwendung verschiedenster Lewis-acider Gruppen realisiert werden (**B21**, **B22**). Als besonders interessant stellte sich das zweifach Diphenylboryl-substituierte Derivat **B22** aufgrund seiner hochinteressanten Wirt-Gast-Chemie heraus.^[37] Dieses Rezeptormolekül bewährte sich in Experimenten zur Adduktbildung, etwa mit Pyrimidin, wobei eine zweifache Komplexierung des Gasts beobachtet wurde (**B22·Pyri**). Im Gegensatz dazu konnte bei der Verwendung von 3,3'-Bipyridin als Gast keine vergleichbare 1:1-Adduktbildung nachgewiesen werden, was in diesem Fall ein selektives Komplexierungsverhalten abhängig vom Abstand der beiden donierenden Atome zueinander unterstreicht. Auch mit *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-1,2-diamin wurde die 1:1-Adduktbildung belegt, wobei diese mit einer Aufweitung des Bor...Bor-Abstands um fast ein Ångström einhergeht.

Die Möglichkeiten, welche sich bei Verwendung von Spacer-Einheiten (im Speziellen bei C₂-Einheiten) ergeben, sind aber nicht nur auf rigide, Alkynyl-verbrückte Systeme beschränkt. Durch Reduktion werden die Ethynyl-Einheiten in Vinylen- oder gesättigte Ethylen-Funktionen überführt. Auf sehr elegante Weise kann dies durch Hydrometallierungsreaktionen erreicht werden, wobei die Reduktion mit einer Lewis-aciden Funktionalisierung korreliert. In den entsprechenden Poly-Lewis-Säuren kann der Abstand der Lewis-aciden Atome leicht unter geringem Energieaufwand in einem gewissen Bereich variieren. Auch hier dienten 1,8-Diethynylanthracene bereits als Grundgerüste. Durch Hydrogallierung, Hydrosilylierung oder Hydroborierung mit geeigneten Reagenzien wurde ein beachtliches Spektrum unterschiedlicher (semi-)flexibler Wirtssysteme (**B23**) dargestellt, die teilweise über hoch acide Boryl- oder Gallyl-Funktionen verfügen.^[38]

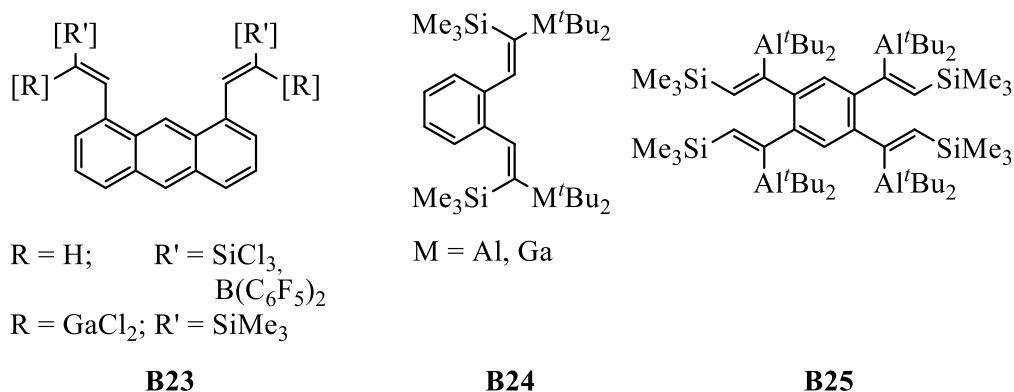


Abbildung 2.7: Flexible Grundkörper dargestellt von Mitzel *et al.* (**B23**) und der Arbeitsgruppe Uhl (**B24**, **B25**).

Auf den Gebieten der Hydrogallierung und Hydroaluminierung machte sich in den letzten beiden Jahrzehnten vor allem die Arbeitsgruppe um Werner Uhl einen Namen. Durch die Verwendung von Trimethylsilyl-geschützten Alkynyl-Gruppen erfolgt eine regioselektive Addition des Metallhydrids auch ohne den Einsatz eines Katalysators. Exemplarisch für die Vielzahl dargestellter Systeme sind hier die hydroaluminieren bzw. -gallierten zwei-

(**B24**) und vierzähligen Vertreter (**B25**) abgebildet.^[39] Das bidentate-Derivat **B24** kann in Folgereaktionen trimerisiert werden, wobei durch Kondensation und Freisetzung von M^iBu_3 Käfigstrukturen ausgebildet werden, in denen zwei Metallatome jeweils dreifach verbrückt sind.

2.5 Substituierte Silane und Trisilacyclohexane als Rückgrat

Alternativ bieten verschiedene Silane einen hochinteressanten Baustein beim Aufbau von Grundgerüsten für Poly-Lewis-Säuren. Die Einführung der vorherig beschriebenen Spacer-Gruppen kann über sehr einfach durchführbare Salzeliminierungsreaktionen der Chlorsilane mit Organogrignard- oder -lithiumverbindungen erfolgen. Hierbei kann auch eine monoatomare Verknüpfung mehrerer Spacer-Einheiten über ein zentrales Siliciumatom leicht realisiert werden, was sich bei reinen Kohlenwasserstoff-Gerüsten sehr viel aufwendiger gestaltet. Durch die Verbrückung zweier Alkynyl-Einheiten über ein zentrales Siliciumatom sowie anschließender Alkan-Eliminierungsreaktion konnten Mittel *et al.* in einer zweistufigen Synthese das Bis-Gallyl-Wirtssystem **B26** darstellen.^[40] Dieses bildet 1:1-Addukte mit Bispyridinen (**BisPy**), welche alle einen vergleichbaren Abstand ($\sim 8 \text{ \AA}$) der Stickstoffatome aufweisen, sodass chelatisierende Komplexierungsmotivie vergleichbar zu **B26**•**BisPy** mehrfach nachgewiesen wurden. Gleichartige Adduktbildungen mit diversen Distickstoffbasen (z.B. TMEDA, Nikotin, 4,4'-Bipyridin), die kürzere intramolekulare Abstände der beiden Stickstoffatome zueinander aufweisen, konnten nicht beobachtet werden, sodass für dieses Wirtssystem eine beeindruckende Selektivität zu Tage tritt.

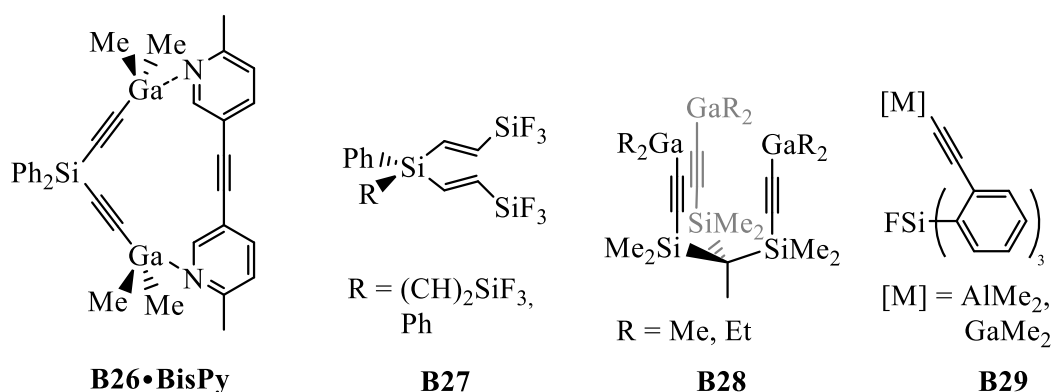


Abbildung 2.8: Verschiedene Vertreter für Poly-Lewis-Säuren, die funktionalisierte Siliciumatome im Rückgrat aufweisen.

Mittels Hydrosilylierung der Ethinyl-Spacer-Funktionen und Fluorierung der terminalen Silicium-Atome wurden ebenfalls auf Basis eines einzelnen zentralen Silicium-Atoms bi- und tridentate, semiflexible Poly-Lewis-Säuren des Typs **B27** synthetisiert.^[41] Für die zweizählige Wirtverbindung wurde die Bindung von bis zu zwei Fluorid-Anionen nachgewiesen, wobei die Komplexierung trotz des flexiblen Rückgrats nicht chelatisierend erfolgt. Für die Bildung von Addukten mit neutralen Gastmolekülen besitzen die terminalen Siliciumatome allerdings keine ausreichende Reaktivität, sodass hier mehrere Versuche scheiterten. Im Vergleich zu den Wirten **B26** und **B27** wurden in

Ausgehend von Alkoxy-substituierten (Chlormethyl)silanen erfolgt eine Cyclisierung ebendieser über die *in situ* Bildung einer Grignard-Spezies. Dabei führt der Einsatz von Alkoxy-Gruppen (X = OMe, OEt) zu einer bevorzugten Bildung des Trimers gegenüber linearen Verbindungen oder anderen Cyclen (z.B. 1,3-Disilacyclobutan),^[47] wodurch Ausbeuten von bis zu 47% für symmetrische Trisilacyclohexane realisiert werden können.^[48]

Ein besonderer Charme dieser Methode besteht durch die Bausteine vom Typ **B31**, dessen Reste sich im späteren Produkt **B32** an den Siliciumatomen wiederfinden. Diese Reste lassen sich in vorangestellten Reaktionen variieren, weshalb hier unterschiedliche Organosilane als Ausgangssubstrate dienen.^[49] Mit Hilfe von einfachen Substitutionen und somit verschiedenen Resten ($R \neq R'$) am Edukt **B31** können auf diesem Weg asymmetrisch funktionalisierte Trisilacyclohexane realisiert werden, wodurch die Reste inäquivalente Positionen am Heterocyclus belegen.^[50] Analog zum rein organischen Pendant nehmen die Substituenten (R und R'; **B32**) entweder die axiale (ax) oder die äquatoriale (äq) Position ein, weshalb Mischungen aus verschiedenen Regioisomeren gebildet werden. Im *all-cis*-Isomer belegen die gleichen Reste jeweils die gleiche Position am Heterocyclus (*all-axial* oder *all-äquatorial*). Beim *cis-trans*-Isomer hingegen treten sie in unterschiedlichen Positionen auf, weshalb diese Derivate für die Anwendung als Poly-Lewis-Säuren uninteressant sind und somit im Vorfeld vom *all-cis* Isomer abgetrennt werden müssen. Die Komplexität der Systeme soll im Folgenden an drei Beispielen deutlich gemacht werden. Durch Verwendung eines Methyl-substituierten Silans **B31** ($R = \text{OMe}$, $R' = \text{Me}$), Cyclisierung über die Grignard-Route (Schema 2.1) und anschließender Hydrierung oder Substitution durch eine Alkynyl-Einheit können die die 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-trisilacyclohexane **B33** bzw. **B34** dargestellt werden.^[50a] Beide Vertreter werden dabei in den beschriebenen Isomerengemischen erhalten, die durch fraktionierte Kondensation (**B33**) bzw. mehrmonatige Sublimation (**B34**) aufwendig getrennt werden können.

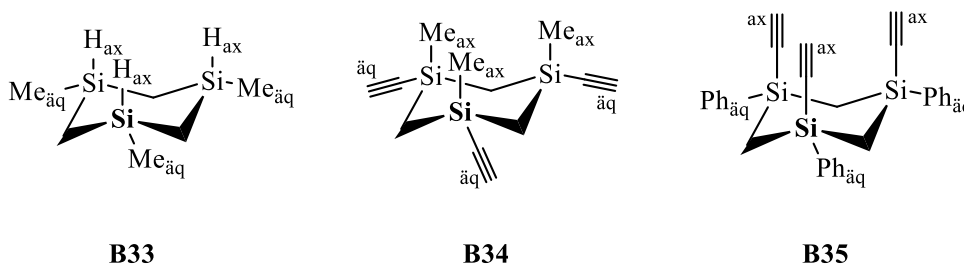


Abbildung 2.10: Beispiele für verschiedene Trisilacyclohexan-Grundbausteine, wobei jeweils nur das relevante *all-cis*-Isomer abgebildet ist. Die sterisch anspruchsvolleren Reste nehmen jeweils die äquatorialen Positionen (äq) am Heterocyclus ein während für die kleineren Gruppen die axiale Ausrichtung (ax) beobachtet werden kann.

Anhand der XRD-Strukturen beider Grundbausteine lässt sich gut eine Systematik für die bevorzugte Position der beiden Reste an den Siliciumatomen beobachten. So belegen bei **B33** die sterisch anspruchsvolleren Methyl-Gruppen die äquatoriale Position am Heterocyclus, während die Wasserstoffatome in axialer Orientierung zu beobachten sind. Das gleiche Prinzip ist auch beim Ethinyl-funktionalisierten Derivat zu beobachten. Hierbei

besitzen allerdings die Alkynyl-Reste im Vergleich zu den Methyl-Substituenten den größeren sterischen Anspruch, weshalb sie sich im *all-cis*-Isomer von **B34** alle äquatorial ausrichten. Diese *all*-äquatoriale Orientierung der Alkynyl-Reste führt zu sehr großen Abständen der terminalen Alkin-Kohlenstoffatome von 7.648(1) bis 7.849(1) Å zueinander, wodurch auch nach einer Lewis-aciden Funktionalisierung der Abstand der reaktiven Atome entsprechend groß ausfallen sollte. Durch die Einführung sperriger Phenylreste vor der Cyclisierung kann das Trisilacyclohexan **B35** erhalten werden, wobei für die Isolierung des *all-cis*-Isomers aus einer 50/50-Isomerenmischung mehrwöchiges, fraktioniertes Umkristallisieren vonnöten ist.^[50b] Der vergrößerte sterische Anspruch der Phenylringe gegenüber den Methyl-Substituenten führt hier zu einer gewünschten *all*-axialen Ausrichtung der Alkynyl-Einheiten (vgl. Abbildung 2.10). Die terminalen Alkin-Kohlenstoffatome weisen bei der *all*-axialen Ausrichtung deutlich kürzere Atomabstände von 3.754(3) bis 4.572(3) Å auf als bei der *all*-äquatorialen Spezies **B34**.

Durch Umsetzungen von **B35** in bereits mehrfach beschriebenen Gaseliminierungs- oder Hydroborierungsreaktionen konnten die terminalen Alkynyl-Gruppen Lewis-acide funktionalisiert werden. Dadurch verfügen die starren (**B36**) und semiflexiblen (**B37**) Derivate jeweils über tridentate Lewis-acide Kavitäten oberhalb der heterocyclischen Ringebene.

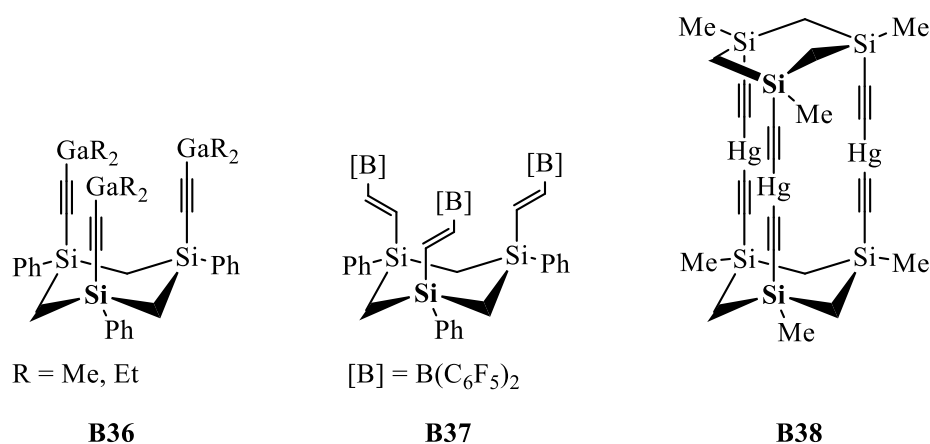


Abbildung 2.11: Verschiedene Beispiele für Trisilacyclohexan-basierte Poly-Lewis-Säuren von Mitzel *et al.*

Ein besonders Interessanter Vertreter basierend auf Trisilacyclohexanen ist die käfigartige Verbindung **B38**.^[51] Diese wird durch dreifache Lithiierung der Triethinyl-Spezies **B34** und anschließende Salzeliminierung mit Phenylquecksilberbromid dargestellt, wobei spontaner eine Dimerisierung unter Eliminierung von Diphenylquecksilber erfolgt. Hierbei ist für die Ausbildung der Käfigstruktur eine Inversion des Heterocyclus zur *all*-axialen Orientierung der Alkynyl-Reste nötig, sodass hier der Energiegewinn aus der Bildung der homoleptischen Quecksilberorganyle die ungünstige Sterik überkompensiert. Ein vergleichbares Verhalten wird bereits im Festkörper des lithiierten Zwischenprodukts gefunden. Auch hier bilden die lithiierten Alkynyl-Gruppen verbrückende Motive aus, sodass die sterisch ungünstigere Ausrichtung dennoch bevorzugt wird.

3 Motivation und Aufgabenstellung

Auch wenn in der jüngeren Vergangenheit einige Arbeiten zu Synthesen und Anwendungen von Lewis-aciden Wirtssystemen veröffentlicht wurden, so ist dieser Bereich der Wirt-Gast-Chemie immer noch vergleichsweise unterrepräsentiert. Bis auf wenige Ausnahmen beschränken sich die Arbeiten auf bidentate Systeme. Einige der drei- und mehrzähligen Ausnahmen bedienen sich dabei schwach acider Halogen-Silyl-Funktionen, deren Eignung als Wirtssysteme für neutrale Lewis-Basen bislang – nach unserem Wissen – nicht erzielt bzw. nachgewiesen werden konnte. Somit ist die Stichprobe an Poly-Lewis-Säuren mit einer Vielzahl (≥ 3) an Funktionen, welche darüber hinaus eine hohe Acidität aufweisen, noch kleiner. Gründe hierfür sind vermutlich unter anderem in den hohen Anforderungen an das organische Grundgerüst zu suchen. Dies sollte über keine Donoratome verfügen sowie durch (Halb-)Metalle vielfach funktionalisierbar sein und idealerweise eine Präkoordination der Lewis-aciden Atome vorgeben. Sowohl die Synthesen derartiger Gerüste als auch die Handhabung der teilweise stark empfindlichen, mehrfach funktionalisierten Organo(halb-)metallverbindungen stellen hohe Hürden in der Synthese und Charakterisierung der Poly-Lewis-Säuren dar.

Auf Basis diverser Grundgerüste, die Siliciumatome aufweisen konnten bereits einige Poly-Lewis-Säuren beschrieben werden (vgl. Abbildung 2.8; Abbildung 2.11).^[40–42,50] Interessanterweise sind bei dieser Form des Rückgrats, Vertreter, die über Lewis-acide Boryl-Substituenten verfügen in der Literatur rar gesät – vollständig rigide Spezies sucht man bislang vergebens.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen auf Basis von 1,3,5-Trisilacyclohexanen, welche bereits erfolgreich für die Darstellungen von tridentaten Wirtssystemen verwendet wurden, hexadentate Poly-Lewis-Säuren der Struktur **C1** dargestellt und charakterisiert werden.

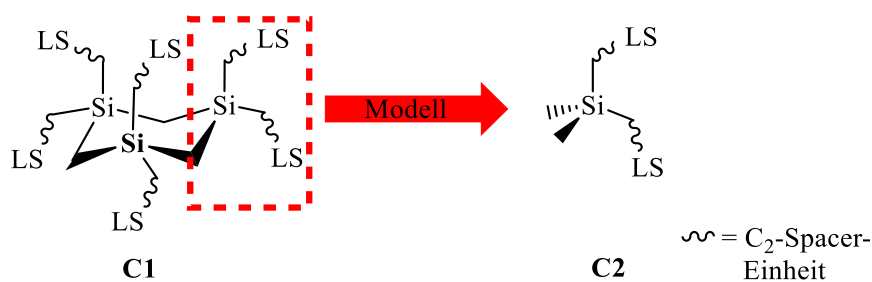


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des 1,3,5-Trisilacyclohexans, welches einen Grundbaustein dieser Arbeit darstellen soll, sowie des entsprechenden Dimethylsilans, das als Modellsystem dient.

Die Verwendung verschiedener Spacer-Funktionen (Ethinyl, Ethyl) soll sowohl zu flexiblen als starren Gerüsten führen, welche im Anschluss die Basis für Poly-Lewis-Säuren bilden. Zur Substitution durch Lewis-acide-Gruppen werden verschiedene Methoden der Funktionalisierung der Spacer-Einheiten angewendet, wobei die Einführung von Boryl-Resten eine zentrale Rolle spielt. Die C₃-symmetrischen Systeme verfügen somit über eine Vielzahl an denkbaren Lewis-aciden Kavitäten, was für die selektive Komplexierung von Lewis-basischen Gästen verschiedener Größe von erheblichem Charme sein kann. Allerdings ist ihre Synthese mit hohem präparativem

Aufwand verbunden und zudem bergen sechsfache Funktionalisierungen weitere Schwierigkeiten. Diese müssen hochselektiv sowie in nahezu quantitativen Ausbeuten verlaufen müssen, um untrennbare Produktgemische zu vermeiden. Deshalb werden alle Reaktionen zur Lewis-aciden Funktionalisierung des Systems vorher an Modellverbindungen genau studiert und ggf. Reaktionsbedingungen angepasst oder optimiert.

Als Referenz bzw. Modell-Spezies für diese hochkomplexen Systeme dienen einfacher zugängliche Dimethylsilane (**C2**). Diese sollten chemisch gesehen sehr nahe mit den Trisilacyclohexanen verwandt sein, weshalb hier vergleichbare Reaktivitäten an den Spacer-Einheiten erwartet werden können. In diesem Zuge soll auch die Verknüpfung von drei Spacer-Gruppen über ein Siliciumatom zum Aufbau von tridentaten, gerichteten Poly-Lewis-Säuren erzielt werden, um die Eigenschaften der Wirtssysteme bei steigender Zahl Lewis-acider Funktionen genauer studieren zu können. In der jüngeren Vergangenheit wurden von uns bereits verschiedene Poly-Lewis-Säuren, welche eine Verbrückung von zwei oder drei Spacer-Einheiten über ein zentrales Siliciumatom als Strukturmotiv innehaben, vorgestellt. Aufbauend auf diesen Arbeiten sollen neue Systeme entwickelt werden, die sowohl eine hohe Lewis-Acidität als auch sehr gute Löslichkeitseigenschaften vereinen. Aufgrund der Anforderungen an die Reaktivität der Wirtssysteme gegenüber neutralen Gastmolekülen sollen hierbei unter anderem Synthesestrategien entwickelt werden, nach denen Boryl-Reste als Lewis-acide Gruppen eingeführt werden können. Schlussendlich sollen sowohl die Modellsysteme als auch die Trisilacyclohexan-Derivate in Wirt-Gast-Experimenten auf ihre Eignung als Wirt-Spezies gegenüber neutralen Lewis-basischen Gästen getestet werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

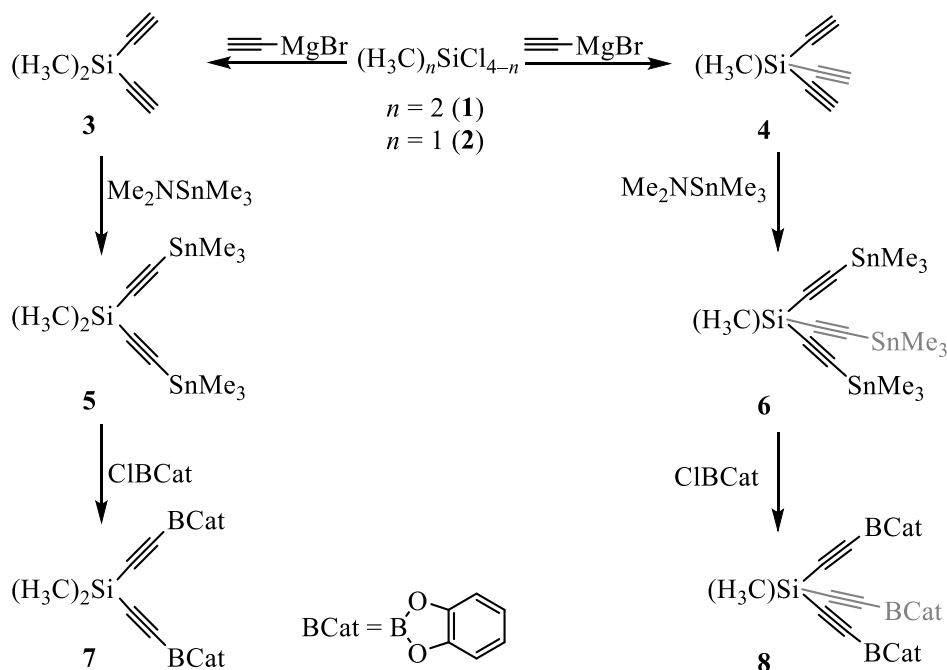
In diesem Kapitel werden die Synthesen sowie Charakterisierungen diverser neuer bi-, tri- und hexadentater Poly-Lewis-Säuren, welche über Siliciumatome als Teil ihres Rückgrats verfügen, diskutiert. Weiterhin soll ein Augenmerk auf die Anwendung der Rezeptorsysteme in Wirt-Gast-Experimenten gelegt werden. In diesem Zusammenhang zeigen vor allem die Modellsysteme ein hochinteressantes Verhalten gegenüber neutralen Gastmolekülen. Zunächst werden sowohl die Synthese als auch die angesprochene Wirt-Gast-Chemie der verschiedenen Modellsysteme thematisiert. Hier konnten einige neue Syntheserouten entwickelt werden, nach denen bi- und tridentate Silicium-basierte Poly-Lewis-Säuren mit starrem sowie flexiblem Rückgrat dargestellt wurden. Im Anschluss erfolgt die Beschreibung der Übertragung auf das komplexe System des Trisilacyclohexans. Dadurch konnten diverse Moleküle generiert werden, die sechs Lewis-acide Atome in einem Molekül vereinen.

Da viele der Ergebnisse Bestandteil von Manuskripten sind, welche in naher Zukunft zur Veröffentlichung vorgesehen sind, erfolgt im folgenden Kapitel nur eine Übersicht über die Ergebnisse. Eine detaillierte Beschreibung zu den Synthesen sowie Informationen zu den Verbindungen sind in den Publikationen bzw. Manuskripten, welche dem Anhang zu entnehmen sind, aufgeführt.

4.1 Bi- und tridentate Boryl-Poly-Lewis-Säuren auf Basis von Methylsilanen

Wie eingangs erwähnt, stellen Methylsilane exzellente Modellsysteme zur näheren Beleuchtung der Chemie des 1,3,5-Trisilacyclohexans dar. Mithilfe dieser, einfacher zugänglichen Silane wurden die Bedingungen verschiedener Reaktionen wie Eliminierungen oder Substitutionen studiert und gegebenenfalls hinsichtlich der selektiven Produktbildung und Ausbeuten optimiert. Hierdurch konnten bi- und tridentate Systeme sowohl mit starrem als auch flexiblem Rückgrat erhalten werden. In diesem Kapitel werden Vertreter mit terminalen, Lewis-aciden Boratomen vorgestellt, welche auf unterschiedliche Weise dargestellt wurden.

Für die Synthese des starren Grundgerüsts wurden nach modifizierten Literaturvorschriften Ethinyl-Funktionen, die als Spacer-Einheiten dienen, eingeführt.^[41] Die Umsetzungen der Di- und Trichlormethylsilane **1** und **2** mit Ethinylmagnesiumbromid liefern die entsprechenden Ethinylsilane **3** und **4** als leicht flüchtige Flüssigkeiten, wobei das Lösungsmittel destillativ nicht vollständig entfernt werden konnte. Da dies bei der Folgereaktion nicht nachteilig wirkt, wurden im Hinblick auf die Vermeidung großer Ausbeuteverluste keine weiteren aufwendigen Aufreinigungsschritte unternommen und die entsprechenden Ethinylsilane als THF-Lösungen eingesetzt.



Schema 4.1: Darstellung von Silicium-basierten starren bi- und tridentaten Grundgerüsten durch Umsetzungen von Methylchlorosilanen mit Ethinylmagnesiumbromid-Lösung und anschließende terminale Stannylierung. Die stannylierten Spezies **5** und **6** werden durch Zinn-Bor-Austausch Reaktionen in Poly-Lewis-Säuren **7** und **8** überführt.

Zur terminalen Stannylierung der Alkinyl-Funktionen wurden die Ethinylsilane **3** und **4** im Folgenden mit Dimethylaminotrimethylstannan umgesetzt. Die Amin-Eliminierungsreaktion liefert dabei die stannylierten Präkursor-Verbindungen für bi- und tridentate Poly-Lewis-Säuren **5** und **6** in hervorragenden Ausbeuten (**5**: 86 % bzw. **6**:

98 %) im Multi-Gramm-Maßstab, wobei alle Verunreinigungen sehr leicht durch Anlegen von Vakuum entfernt und die Produkte als farblose Rückstände erhalten wurden. Neben dem Nachweis^[52] bzw. der Charakterisierung der stannylierten Silane durch Multikern-NMR-Spektroskopie konnte die Substitution für das dreizählige Derivat **6** zusätzlich durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse belegt werden.

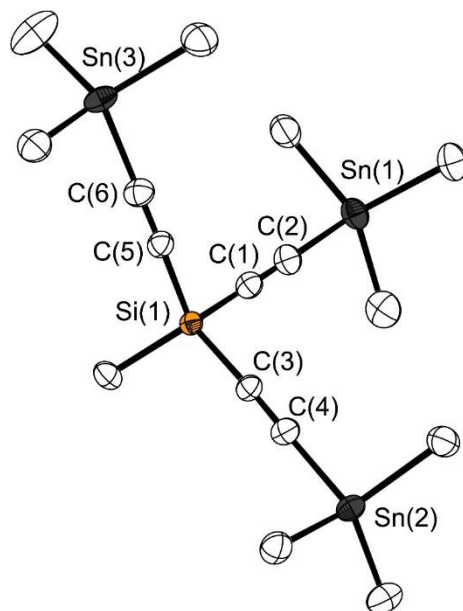


Abbildung 4.1: Molekülstruktur von Tris[(trimethylstannyl)etynyl]methylsilan (**6**) im Einkristall.

Die Festkörperstruktur von **6** verdeutlicht den Erhalt der Alkynyl-Einheiten und somit der Rigidität des Grundgerüsts nach der Stannylierung, was sich in geringfügigen Abweichungen der Si–C≡C- bzw. Sn–C≡C-Winkel von der Linearität widerspiegelt. Dies und die nahezu ideal tetraedrische Koordinationsumgebung des zentralen Siliciumatoms führen zu relativ großen Abständen von 8.329(1) Å bis 8.457(1) Å der terminalen Zinn-Atome zueinander.

Mittels der Anwendung der Zinn-Bor-Austauschreaktion konnten in jüngster Vergangenheit durch Mitzel *et al.* bereits Darstellungen diverser Poly-Lewis-Säuren beschrieben werden.^[37] Das Reaktionsprinzip der Eliminierung eines terminalen Stannylnests als Trimethylchlorstannan und Einführung eines Boryl-Substituenten wurde hier auf die starren Ethynylsilane übertragen. Dabei wurden zunächst ernüchternde Ergebnisse in Umsetzungen des bidentaten Präkursors **5** in Anlehnung an die Literatur mit Diphenylchlorboran,^[37] Bis(pentafluorphenyl)chlorboran^[53] sowie Dimethylbromboran erhalten. So resultierten diese Reaktionen stets in untrennbaren Produktgemischen statt einer selektiven Substitution. Auch Versuche unter thermodynamischer Kontrolle oder der Einsatz von Phosphan-Addukten der entsprechenden Halogenborane^[54] führte nicht zu den erwünschten Ergebnissen. Vermutlich kommt hier die recht hohe Lewis-Acidität der eingesetzten Borane zum Tragen, welche zu Nebenreaktionen führen. Schlussendlich führte die Verwendung des 2-Chlorbenzo[*d*][1,3,2]dioxaborols zur anvisierten Substitutionsreaktion. Die starren, bi- und tridentaten Poly-Lewis-Säuren **7** und **8** wurden durch Umkristallisation bei –30 °C als farblose Feststoffe in sehr guten Ausbeuten (**7**: 94 %; **8**: 82 %) erhalten. Die Produkte sowie deren Reinheit konnten durch Multikern-

NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse nachgewiesen werden. Hierbei sind die Signale in den ^{11}B -NMR-Spektren von **7** und **8** bei einer chemischen Verschiebung von 23 ppm zu beobachten, was im Bereich für derartige, dreifach koordinierte Alkoxyborane liegt und somit den freien Poly-Lewis-Säuren zugeordnet werden kann.^[55] Darüber hinaus wurden von beiden Wirtssystemen geeignete Einkristalle erhalten, sodass die Aufklärung der Molekülstrukturen im Festkörper erfolgte. Im zweizähligen System bilden die beiden Boryl-Reste eine Lewis-acide „Zange“ mit einem $\text{B}\cdots\text{B}$ -Abstand zwischen den Lewis-aciden Funktionen von $6.949(3)\text{ \AA}$ aus. Dieser ist deutlich geringer als bei einer starren Digallyl-substituierten Bis-Lewis-Säure auf dem gleichen Grundgerüst, die im Addukt mit Pyridin einen Abstand der Lewis-aciden Atome von 8.2 \AA zueinander zeigt.^[40] Somit handelt es sich bei **7** um ein Lewis-saures Wirtssystem für kleinere Gastmoleküle. In der Molekülstruktur von **8** lässt sich eine schalenartige Ausrichtung der drei Boratome beobachten, wobei ihr Abstand ($d(\text{B}\cdots\text{B}) = 7.013(2)$ bis $7.306(2)\text{ \AA}$) vergleichbar mit dem bereits beschriebenen Abstand des zweizähligen Vertreters **7** ist. Weiterhin ist im Vergleich von **8** zur stannylierten Präkursor-Verbindung **6** eine deutliche Verkürzung der Abstände der (Halb-)Metallatome (Sn, B) an den Alkinen zueinander und eine Stauchung der $\equiv\text{C}-\text{Si}-\text{C}\equiv$ -Winkel am zentralen Siliciumatom zu beobachten.

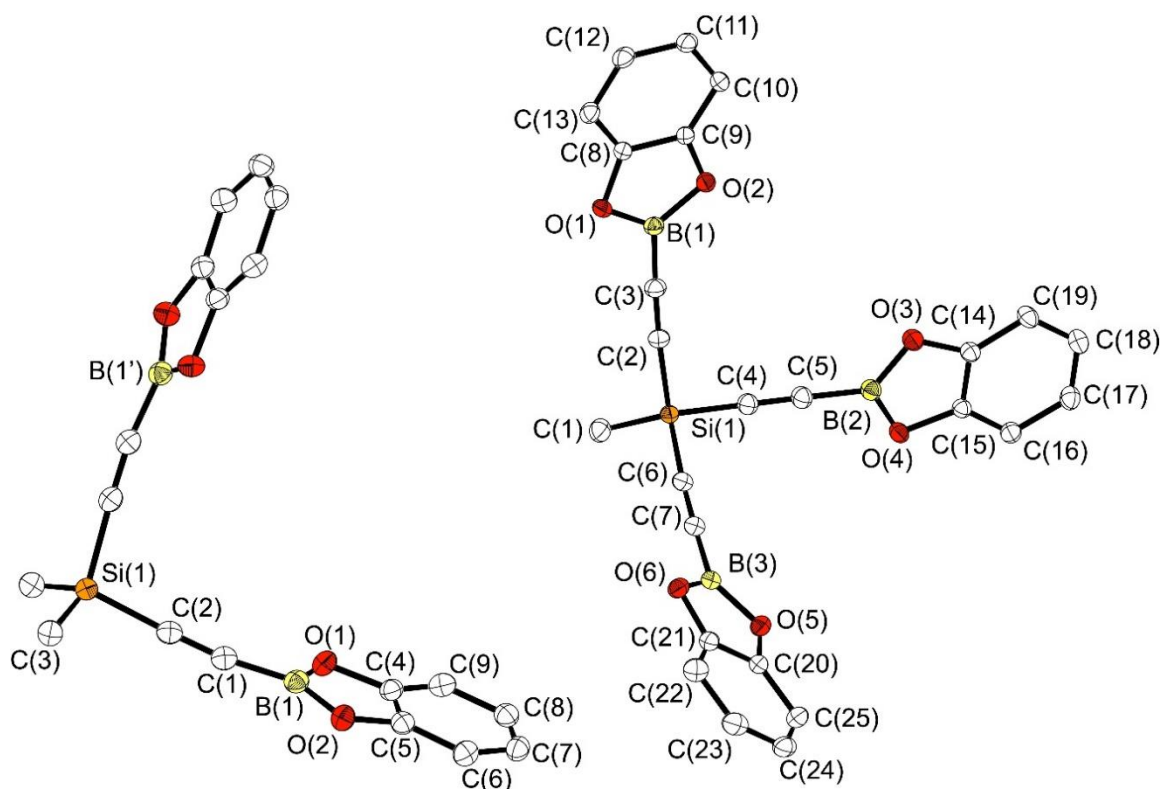
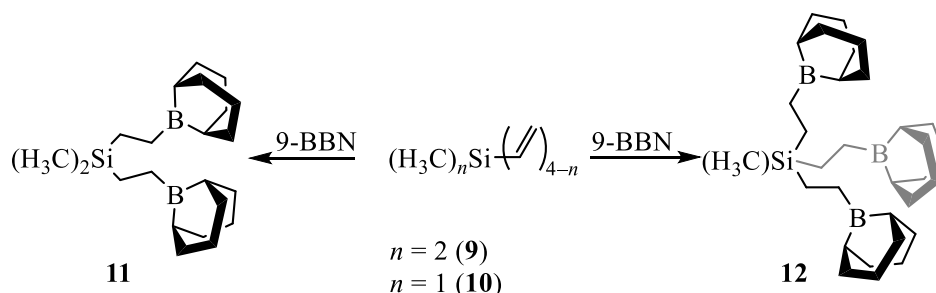


Abbildung 4.2: Molekülstrukturen von Bis(benzo[*d*][1,3,2]dioxaborol-2-yl)ethinyl)dimethylsilan (**7**; links) und Tris(benzo[*d*][1,3,2]-dioxaborol-2-yl)ethinyl)dimethylsilan (**8**; rechts) im Einkristall.

Zum Aufbau flexibler Systeme auf Basis von Methylsilanen wurden Hydrometallierungsreaktionen angewendet. Dabei addieren die eingesetzten Metallhydride an ungesättigte C–C-Bindungen unter Reduktion der Kohlenstoffatome ebendieser Bindungen. Der

besondere Charme dieses Reaktionstyps in Bezug auf die Synthese flexibler Poly-Lewis-Säuren besteht in der gleichzeitigen Flexibilisierung und Lewis-aciden Funktionalisierung der Spacer-Einheiten des Grundkörpers. Im Falle von Hydroborierungsreaktionen können teilweise auch bei unkatalysierten Reaktionen regioselektive Produkte beobachtet werden.^[56] Ein hierzu häufig verwendetes Reagenz ist das Piers'-Boran, welches zu Anti-Markovnikov-Additionen des Boryl-Rests an ungesättigten Substraten eingesetzt wird.^[57] In Umsetzungen der Ethinyl **3**- und Vinylsilane **9** konnte diese regioselektive Addition jedoch nicht beobachtet werden. Vermutlich kommt hier der sogenannte β -Si-Effekt zum Tragen, wodurch eine Hydroborierung in β -Position zum Siliciumatom energetisch ungünstiger wird.^[58] Dieser Effekt steht in Konkurrenz zu dem sterischen Effekt des Borans, wobei die Repulsion durch den geringen sterischen Anspruch des Methylsilans mutmaßlich abgeschwächt wird. Negativ auf die regioselektive Darstellung der β -substituierten Produkte wirkt sich zusätzlich aus, dass die erhaltenen Verbindungen mit Bis(pentafluorphenyl)boryl-Resten zu Re-Hydroborierungen neigen. So lagern die β -hydroborierten Silane im Gleichgewicht anteilig zum thermodynamisch günstigeren, α -substituierten Produkt um, was zu Gemischen verschiedener Regioisomeren führt.^[59]

Ein weiteres, vor allem in der organischen Chemie sehr verbreitetes Hydroborierungsreagenz ist 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN). Der hohe sterische Anspruch des Cyclooctadiylrings am Boratom bewirkt eine exklusive Addition an Vinyl-Gruppen nach einer Anti-Markovnikov-Orientierung. Im Vergleich zu vielen anderen Boranen wird für 9-BBN auch bei Umsetzungen mit Organosilanen die Bildung eines einzelnen Regioisomers erreicht, sodass hier der gegenläufige β -Si-Effekt augenscheinlich überkompensiert wird.^[60]



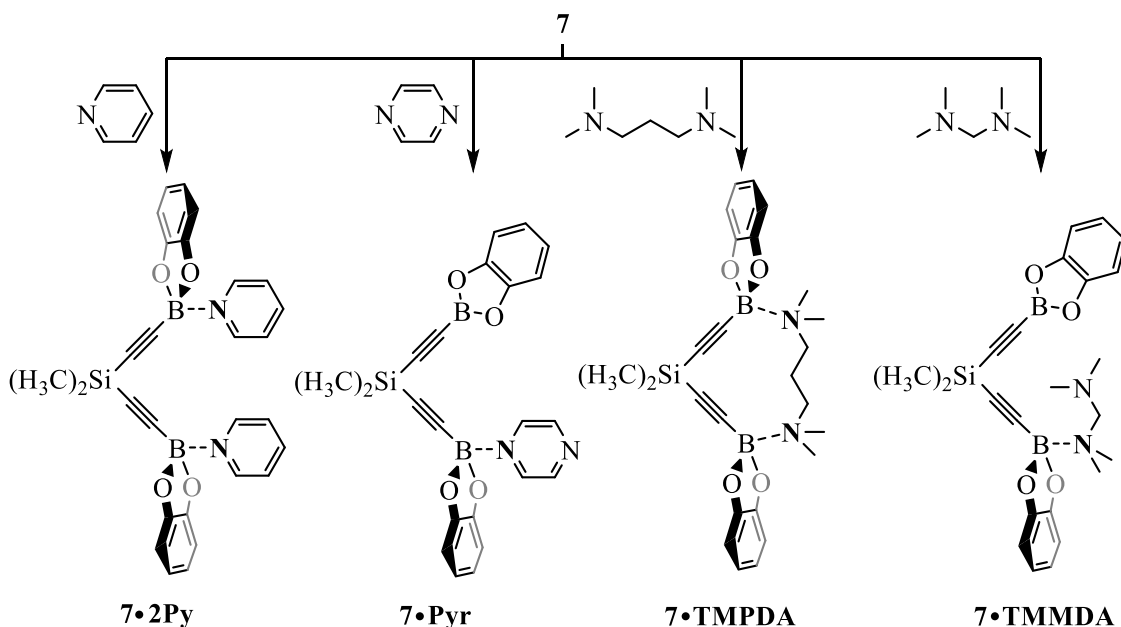
Schema 4.2: Darstellungen der bi- und tridentaten flexiblen Poly-Lewis-Säuren **11** und **12** durch Hydroborierung der Vinylsilane **9** und **10** mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan.

Durch Umsetzungen der Vinylsilane **9** und **10** mit 9-BBN konnten flexible Poly-Lewis-Säuren dargestellt werden, die eine Verbrückung über ein zentrales Siliciumatom aufweisen. Zweifache Umkristallisation bei -80 °C erlaubte die Isolation der bi- und tridentaten Wirtssysteme mit gesättigten und somit flexiblen Spacer-Einheiten. In beiden Fällen wurden die Verbindungen mittels Multikern-NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert. Dabei konnte die regioselektive Addition zur Bildung der Anti-Markovnikov-Produkte in den ^1H -NMR-Spektren anhand der kronenartigen Multipletts für die Ethyl-Gruppen nachgewiesen werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum lässt sich sowohl bei **11** als auch bei **12** das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 86

ppm beobachten. Dies entspricht einem starken Shift zu tiefem Feld im Vergleich zu den Catechol-substituierten Systemen **7** und **8** ($\delta(^{11}\text{B}) = 23$ ppm), der aufgrund der donierenden Sauerstoffatome des Catechol-Rests auftritt.

Wirt-Gast-Chemie von **7**, **8** und **11**

Die bidentaten Wirtssysteme **7** und **11** wurden in Komplexierungsexperimenten mit neutralen Stickstoffbasen umgesetzt, um ihre Eignung als Rezeptorsysteme für Wirt-Gast-Addukte nachzuweisen. Dazu erfolgten Versuche im NMR-Maßstab, wo sich eine Adduktbildung in teilweise drastischen Änderungen der chemischen Verschiebungen in den NMR-Spektren (vor allem ^1H und ^{11}B) sowohl der Wirt- als auch der Gastverbindungen widerspiegelt. Im Falle der bidentaten Boryl-Lewis-Säuren **7** und **11** stellen insbesondere die Signale in den ^{11}B -NMR-Spektren eine hervorragende Sonde für den Nachweis einer Adduktbildung dar, weil sich die chemische Verschiebung des Signals für das Boratom hier stark durch die Addition eines vierten Substituenten ändert. Die dreifach-koordinierten Borane sind eher im tiefen Feld des Spektrums (ab ~ 10 ppm) und die vierfach-koordinierten Borane sowie Borat-Salze lassen sich im Vergleich dazu bei höherem Feld beobachten.^[61] In ersten Wirt-Gast-Experimenten wurde die Catecholboryl-substituierte Bis-Lewis-Säure **7** mit Pyridin als einfacher, neutraler, Lewis-basischer Gastverbindung umgesetzt. Hier lässt sich anhand des Hochfeld-Shifts [$\delta(^{11}\text{B}) = 22.8 \rightarrow 7.3$ ppm] im ^{11}B -NMR-Spektrum eine Adduktbildung belegen, wobei die 1:2-Stöchiometrie (Wirt: Gast) mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt wurde.



Schema 4.3: Wirt-Gast-Addukte die durch Umsetzungen von Bis(benzo[*d*][1,3,2]dioxaborol-2-yl)ethynyl-dimethylsilan (**7**) mit verschiedenen Gästen im NMR-Maßstab beobachtet wurden. Koordinierende Stickstoffatome sind jeweils fett dargestellt.

Zur Bildung von 1:1-Addukten, in denen jedes Wirt- ein Gastmolekül doppelt komplexieren kann, wurden verschiedene bidentate Stickstoffbasen mit dem Rezeptorsystem **7** in äquimolaren Mengen umgesetzt. Für Pyrazin (**Pyr**) sowie *N,N,N',N'*-Tetramethylmethyldiamin (**TMMDA**), die kurze intramolekulare Abstände der beiden Stickstoffatome aufweisen, wurden in den ¹¹B-NMR-Spektren chemische Verschiebungen von 17.3 ppm (**7·Pyr**) bzw. 15.4 ppm (**7·TMMDA**) beobachtet. Dies entspricht einer Mittelung von Signalen für komplexierte [$\delta(^{11}\text{B}) \sim 7$ ppm; vgl.: **7·2Py**] und unkomplexierte Catecholboryl-Reste [$\delta(^{11}\text{B}) = 23$ ppm], die in einem schnellen dynamischen Gleichgewicht vorliegen. Somit kann für diese beiden Addukte **7·Pyr** und **7·TMMDA** eine Struktur wie in Schema 4.3 dargestellt, angenommen werden, sodass diese Vertreter wegen des unerwünschten Adduktmotivs nicht weiter untersucht wurden. In Umsetzungen von **7** mit *N,N,N',N'*-Tetramethylpropylen-1,3-diamin (**TMPDA**) hingegen wurde ein Signal im ¹¹B-NMR-Spektrum bei 6 ppm beobachtet, woraus sich eine zweifache Komplexierung eines jeden Wirtsmoleküls ableiten lässt. Lediglich die Unterscheidung, ob es sich um das dargestellte 1:1-Addukt (Schema 4.3) oder um größere Aggregate derselben Zusammensetzung (z. B. 2:2, 3:3, etc.) handelt, konnte an dieser Stelle mittels NMR-Spektroskopie nicht getroffen werden. Experimente des dreizähligen Vertreters **8** mit der tridentaten Gast-Spezies 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan lieferten keine Daten, die eine verlässliche Aussage über das Komplexierungsverhalten zuließen.

Auch das flexible, zweizählige Wirtssystem **11** wurde in analogen Wirt-Gast-Experimenten eingesetzt. Trotz der sterisch anspruchsvollen Substituenten am Boratom wurde auch hier eine Adduktbildung mit Pyridin in den ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren belegt. Ferner wurde ebendiese Komplexierung der Pyridinmoleküle anhand der Molekülstruktur von **11·2Py** im Einkristall nachgewiesen (Abbildung 4.3).

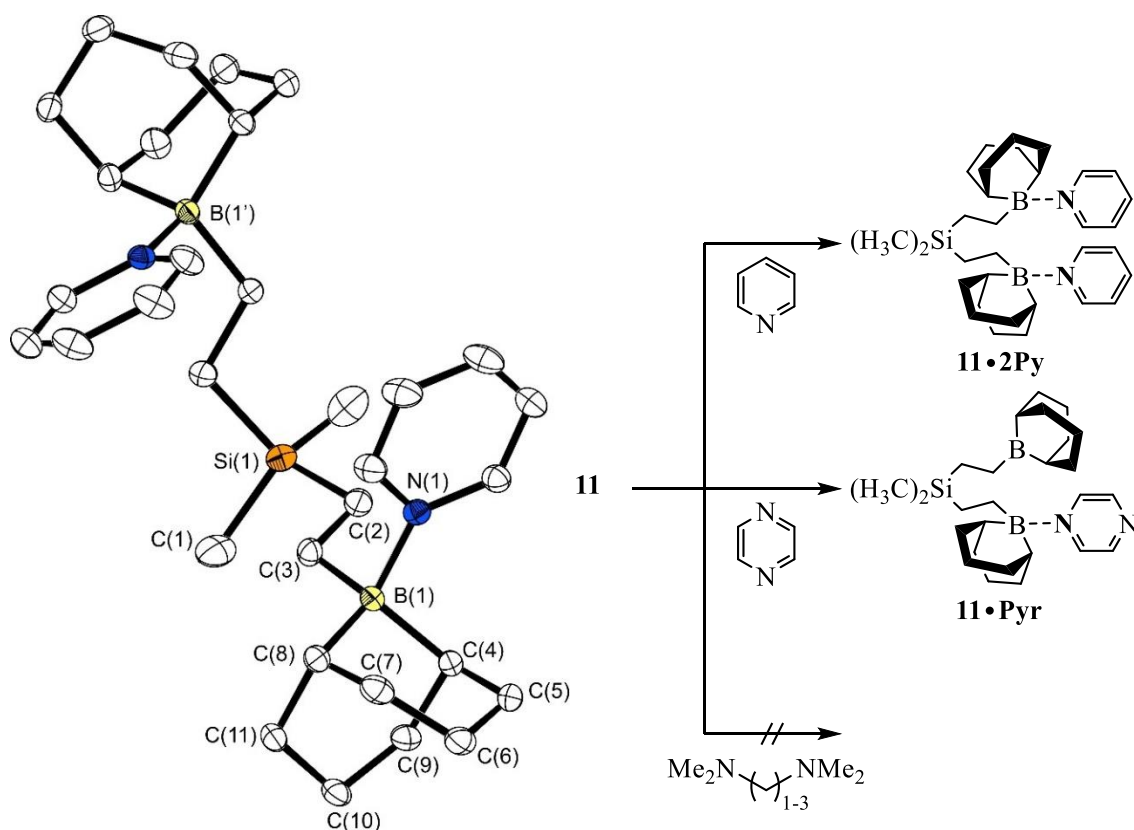


Abbildung 4.3: Links: Molekülstruktur des Addukts von Bis(2-(9-borabicyclo[3.3.1]nonan-9-yl)ethyl)dimethylsilan mit zwei Molekülen Pyridin (**11·2Py**). Rechts: Schematische Darstellung der Wirt-Gast-Experimente von **11** mit Pyridin (oben; **11·2Py**), Pyrazin (mitte; **11·Pyr**) und Alkyl-verbrückten Diaminen (unten).

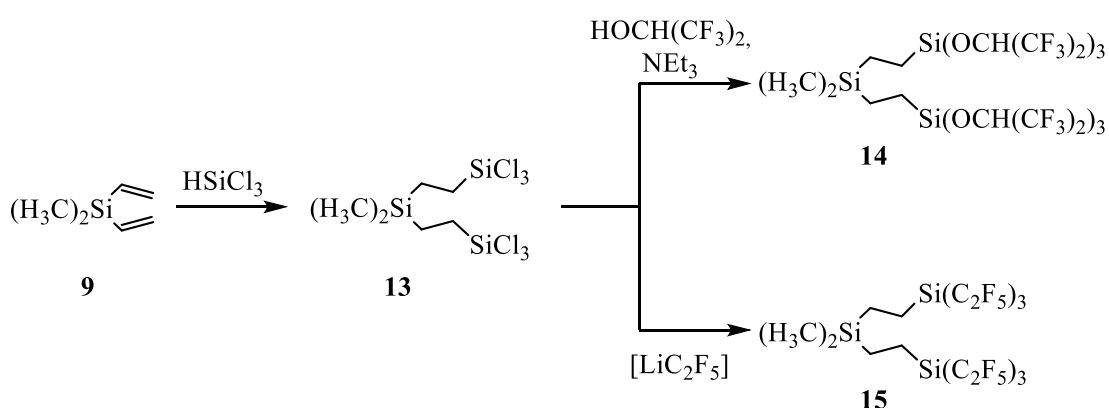
Durch das koordinierende Pyridin liegen die Boratome in verzerrt tetraedrischen Koordinationsumgebungen vor. Aufgrund des flexiblen Rückgrats weisen sie nur noch einen B···B-Abstand von 6.682(4) Å auf, was, trotz des hohen sterischen Anspruchs der vierfach koordinierten Boryl-Reste, deutlich unterhalb des Abstands liegt, der für das bidentate starre System **7** gefunden wurde ($d(\text{B} \cdots \text{B}; \mathbf{7}) = 6.949(3)$ Å).

In Wirt-Gast-Experimenten der Bis-Lewis-Säure **11** mit den Distickstoffbasen **TMMDA**, **TMEDA** (*N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-1,2-diamin) und **TMPDA**, bei denen sich der Abstand der donierenden Stickstoffatome jeweils um eine CH₂-Einheit vergrößert, konnte überraschenderweise keinerlei Reaktivität der Säure gegenüber diesen tertiären Aminen beobachtet werden. In Versuchen mit bidentaten, aromatischen Gästen (Pyrazin, Pyrimidin) konnte jeweils in den ¹H- und ¹¹B-NMR-spektroskopischen Untersuchungen eine einfache Komplexierung der Wirtverbindung beobachtet werden, weshalb hier auf die Ausbildung von Strukturen vergleichbar zu der des Pyrazin-Addukts **11·Pyr** (Abbildung 4.3), geschlossen werden kann.

4.2 Bis-Silyl-Lewis-Säuren auf Basis von Methylsilanen

In der Vergangenheit wurden bereits einige Poly-Lewis-Säuren beschrieben, die mit Lewis-aciden Siliciumatomen ausgestattet sind. Die 1,2-Bissilylbenzole von Tamao *et al.* (vgl.: Abbildung 2.5; **B15**) sind ein Beispiel hierfür, welches über ein starres Rückgrat verfügt.^[29] Aber auch flexible Systeme auf der Basis verschiedener Grundgerüste finden sich in der Literatur, wobei diese sehr einfach durch Hydrosilylierungsreaktionen dargestellt werden können.^[35a;38;41;42] Allerdings konnten derartige Poly-Lewis-Säuren, unabhängig vom verwendeten Rückgrat, bislang nur zur Komplexbildung von Halogenid-Anionen eingesetzt werden. Trotz recht hoher Fluoridionenaffinitäten der Halogensilane, welche sich im Bereich von Organoboranen oder Organogallanen befinden,^[62] spiegelt sich diese berechnete Acidität nicht in vergleichbaren Reaktivitäten der Silyl-funktionalisierten Systeme gegenüber neutralen Gästen wider.^[41]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden hydrosilylierte Systeme vergleichbar zu **B26** (Abbildung 2.8) dargestellt,^[41] wobei im Anschluss verschiedene Versuche zur Aciditätssteigerung erfolgten. Erneut diente Dimethyldivinylsilan (**9**) aufgrund seiner Vergleichbarkeit zum Trisilacyclohexan als Ausgangssubstrat. Die Hydrosilylierung mit Trichlorsilan liefert die terminal silylierte Präkursor-Verbindung **13** in 93%iger Ausbeute (16.2 g) als farblose, kondensierbare Flüssigkeit. Die regioselektive Metallierung nach Anti-Markovnikov-Orientierung wurde durch die Verwendung des Karstedt-Katalysators erzielt und konnte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigt werden. So sind im entsprechenden Spektrum die Signale für die Ethylbrücke mit der klassischen kronenartigen Multiplizität bei chemischen Verschiebungen von 0.96 und 0.52 ppm zu beobachten. Zur Verringerung der Elektronendichte an den terminalen Silyl-Resten und der damit verbundenen Steigerung der Lewis-Acidität wurden die Chlorid-Funktionen durch fluorierte Reste substituiert, wobei hochfluorierte Alkohole hier eine Möglichkeit darstellen.



Schema 4.4: Darstellung von bidentaten Wirtssystemen durch Hydrosilylierung (**13**) und anschließende Versuche zur Aciditätssteigerung mittels Einführung von Hexafluorisopropyl- (**14**) oder Pentafluorethyl-Resten (**15**).

Durch Umsetzung des Chlorsilans **13** mit Hexafluorisopropanol wurde das bidentate System **14** erhalten. Dabei fungiert Triethylamin als Abfangreagenz für gebildeten Chlorwasserstoff, wodurch das Gleichgewicht auf die Seite des Produkts verlagert wird. Die Fluoroalkoxy-Verbindung **14** konnte als farblose, schwer flüchtige Flüssigkeit in

einer Ausbeute von 52 % isoliert und werden mittels Multikern-NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert werden. Erstaunlicherweise zeigt das Signal der CH₂-Einheit benachbart zur Alkoxyisilyl-Funktion (δ (**14**) = 0.78 ppm) im ¹H-NMR-Spektrum nach der Substitution eine Änderung der chemischen Verschiebung zu hohem Feld im Vergleich zur Trichlorsilyl-Verbindung (δ (**13**) = 0.96 ppm) statt den erwarteten Tieffeld-Shift. Im ²⁹Si-NMR-Spektrum ist das Signal des Produkts **14** bei -47.2 ppm zu beobachten ist, was im Bereich von Trifluorsilyl-Funktionen liegt.^[41b]

Ein zweiter perfluorierter Substituent der häufig mit großem Erfolg vom Arbeitskreis um Prof. B. Hoge zur Aciditätssteigerung verschiedener Elemente eingesetzt wurde, ist der Pentafluorethyl-Rest.^[63] Für die Einführung dieses elektronenziehenden Rests wurde die literaturbekannte Route über die Deprotonierung von Pentafluorethan bei -80 °C und Umsetzung mit dem Chlorsilan **13** angewendet.^[63b] Durch Kondensation im Vakuum konnte die sechsfach Pentafluorethyl-substituierte Verbindung **15** als farblose Flüssigkeit erhalten werden. Aufgrund ihres hohen Fluorierungsgrads bildet sie mit flüssigen Kohlenwasserstoffen zweiphasige Gemische aus, löst sich jedoch hervorragend in halogenierten Lösungsmitteln.

Zur Überprüfung der gesteigerten Acidität wurden die Bis-Lewis-Säuren **14** und **15** als Wirtssysteme mit einer Vielzahl an neutralen Lewis-basischen Gästen mit donierenden Stickstoff- (Pyridin, Acetonitril, Hydrazin; nur **15**), Sauerstoff- (Aceton) oder Phosphoratomen (Trimethylphosphan; nur **14**) umgesetzt. Hierbei konnte in keinem der Experimente eine Komplexbildung des neutralen Gasts NMR-spektroskopisch beobachtet werden. Mit verschiedenen Fluorierungsreagenzien wurde entweder keine Reaktion (Kaliumfluorid/[18]Krone-6 oder [2.2.2]-Kryptand) oder nur eine Zersetzung (TASF; Fluorid-Ionen-Donor auf Basis eines Fluorosilicats) statt einer Adduktbildung für beide Wirtssysteme ausgemacht.

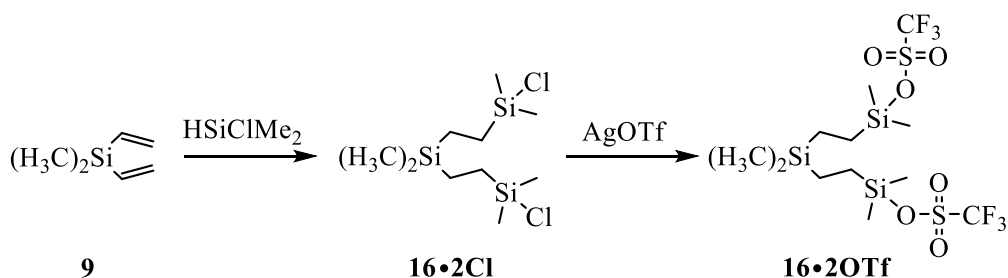
Ein hinlänglich bekanntes Phänomen ist, dass aus sterischen Gründen Adduktbildungen trotz hoher Reaktivitäten der Lewis-Säure bzw. -Base verhindert werden können. Derartige Systeme sind als Frustrierte Lewis-Paare (FLP) bekannt und bilden seit einigen Jahren ein facettenreiches Forschungsgebiet.^[64] Durch die verhinderte Adduktbildung besteht ein unverbrauchtes Reaktionspotential zwischen den Komponenten, welches zur Aktivierung kleiner Moleküle (z. B. H₂, CO₂) bis hin zu katalytischen Zwecken Anwendung findet.^[65] Auch Systeme, welche über Tris(pentafluorethyl)-Reste verfügen wurden auf dem Gebiet der FLP-Chemie bereits angewendet.^[66] Aus diesem Grund wurde das Pentafluorethyl-substituierte Derivat **15** mit einem Äquivalent Bis(diphenylphosphino)-1,2-ethan versetzt und das Gemisch auf seine Eignung als intermolekulares, kooperatives FLP-System getestet. Dafür wurde es mit einem 1:1-Gemisch aus Wasserstoff und Deuterium für ein H/D-Scrambling Experiment umgesetzt.^[67] Nach einer Reaktionszeit von einer Woche ist allerdings keine Bildung von HD im ¹H-NMR-Spektrum zu beobachten. Erhitzen der Probe auf 80 °C führt schließlich zu einer Zersetzung des Wirtsystems **15**. Bei einer Umsetzung mit Kohlenstoffdioxid wird ebenfalls NMR-spektroskopisch keine Aktivierung beobachtet, weshalb hier keine Eignung des Wirts **15** als Lewis-saure Komponente in FLP-Systemen festgestellt werden

konnte. An dieser Stelle muss von einer zu geringen Lewis-Acidität der untersuchten Wirtssysteme mit Silyl-Funktionen ausgegangen werden, sodass hier keine Steigerung der Reaktivität gegenüber bereits bekannten Vertretern mit Trichlorsilyl- und Trifluorsilyl-Resten belegt werden konnte.^[41]

4.3 Aciditätssteigerung durch Triflat-Gruppen

Trifluormethylsulfonyl-Gruppen (OTf) finden aufgrund ihrer Qualität als Abgangsgruppe häufig Anwendungen in der organischen Chemie.^[68] Das entsprechende Triflat-Anion zeichnet sich durch die außerordentlich gute Stabilisierung der negativen Ladung aus, was zum einen im Elektronenzug der Trifluormethyl-Einheit und zum anderen in verschiedenen, mesomeriestabilisierten Grenzstrukturen begründet liegt. Diese Ladungsstabilisierung macht sich experimentell unter anderem in der außerordentlichen Acidität der korrespondierenden Säure, der Trifluormethansulfonsäure, bemerkbar ($pK_s = -20$).^[69] Die schwache Koordination von Triflat-Gruppen tritt ebenso bei den entsprechenden Silanen auf. Sie führt zu hohen Lewis-Aciditäten der Silyltriflat-Verbindungen,⁷⁰ welche sich in der enormen Anfälligkeit in Bezug auf Hydrolyse und nucleophile Substitutionen zeigt.^[71] Die Silicium-Verbindungen des Triflats können durch Umsetzung der entsprechenden Chlorsilane mit Trifluormethansulfonsäure oder Silbertriflat erhalten werden.^[72]

Zur Darstellung von Poly-Lewis-Säuren mit Lewis-aciden Silyltriflat-Funktionen wurde zunächst der flexible Grundbaustein durch Hydrosilylierung von Dimethyldivinylsilan (**9**) mit Chlor(dimethyl)silan aufgebaut. Das chlorierte Silan **16•2Cl** konnte dabei in einer Ausbeute von 78 % erhalten werden. Auch hier kann über die kronenartigen Signale für die Ethylen-Spacer-Einheiten im ¹H-NMR-Spektrum die regioselektive Bildung des Anti-Markovnikov-Produkts belegt werden.



Schema 4.5: Darstellung einer bidentaten Poly-Lewis-Säure durch Hydrosilylierung von Dimethyldivinylsilan (**9**) mit Chlor(dimethyl)silan (\rightarrow **16•2Cl**) und anschließender Umsetzung mit Silbertriflat (\rightarrow **16•2OTf**).

Die Aciditätssteigerung erfolgte wie oben beschrieben durch Umsetzung mit Silbertriflat, wobei entstandenes Silberchlorid mittels Filtration entfernt und die bidentate Silyltriflat-substituierte Lewis-Säure **16•2OTf** als farblose, kondensierbare Flüssigkeit erhalten wurde. Diese Verbindung wurde ebenfalls mittels Multikern-NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Die Verbindung **16•2OTf** repräsentiert nach unserem Wissen den ersten Vertreter einer Silyl-funktionalisierten Poly-Lewis-Säure, welche zur Komplexierung neutraler Gastmoleküle eingesetzt werden kann, sodass ihre hochkomplexe Wirt-Gast-Chemie im folgenden Unterkapitel vorgestellt wird.

Wirt-Gast-Chemie von Bis[[dimethyl(trifluormethylsulfonyl)silyl]ethyl]dimethylsilan (**16·2OTf**)

Analog zu den vorherig gezeigten bidentaten Poly-Lewis-Säuren wurde auch das Verhalten des Silyltriflat-funktionalisierten Rezeptorsystems **16·2OTf** in Wirt-Gast-Experimenten einer genauen Betrachtung unterzogen. Im Gegensatz zu den Boryl-substituierten Verbindungen aus Kapitel 4.1, erfolgt hier die Adduktbildung nicht durch eine Addition an die Lewis-Säure, sondern durch einen nucleophilen Angriff des Gastmoleküls und eine Substitution des Triflat-Rests unter Bildung einer zweifach kationischen Silicium-Spezies (vgl. Schema 1.2). Um eine prinzipielle Eignung als Wirtssystem zu belegen, diente auch an dieser Stelle das Pyridin als einfaches, neutrales Gastmolekül. Aus der Reaktion der Säure **16·2OTf** mit zwei Äquivalenten Pyridin konnte die diakationische Spezies **16·2Py** isoliert und charakterisiert werden. Der Nachweis über die Substitution erfolgte dabei unter anderem anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Lewis-Säure sowie des Gasts. So weisen die Signale der Pyridyl-Einheit, aufgrund des entschirmenden Effekts der Silyl-Gruppe eine teilweise sehr starke Änderung (bis zu 0.57 ppm) der chemischen Verschiebung zu tiefem Feld auf (Abbildung 4.4).

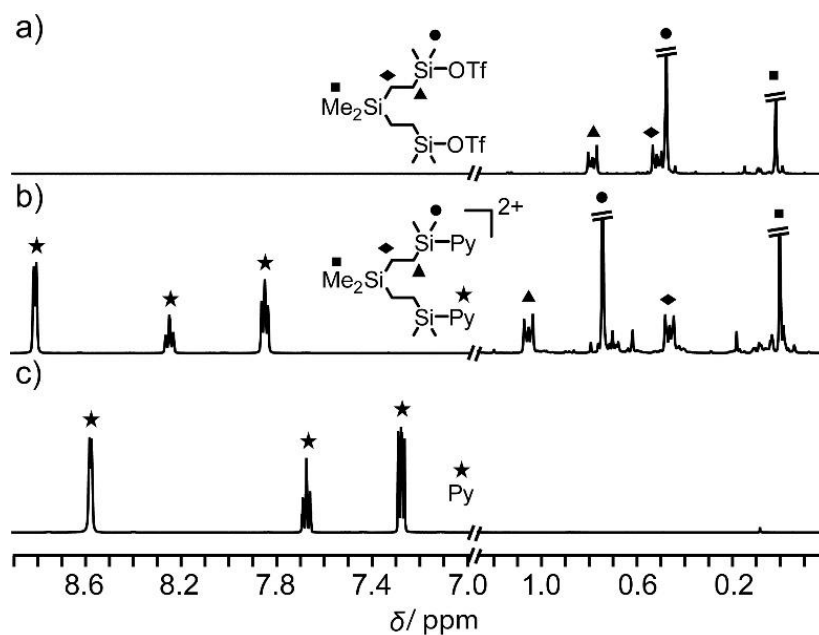


Abbildung 4.4: Ausschnitte aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexbildung von Pyridin (**Py**; c) durch die Bis-Lewis-Säure **16·2OTf** (a) unter Substitution des Triflat-Rests und Bildung des Wirt-Gast-Addukts (**16·2Py**, b).

Weiterhin ist auch im ^{19}F -NMR-Spektrum das Vorliegen eines ungebundenen Triflat-Anions anhand der chemischen Verschiebung der CF_3 -Gruppe ($\delta = -78.7$ ppm) zu beobachten.^[73] Mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnte die Substitution durch zwei Moleküle Pyridin auch im Festkörper nachgewiesen werden. Die Koordination der Pyridyl-Gruppen an die Silyl-Einheiten spiegelt sich in sehr kurzen Si–N-Abständen wider. Darüber hinaus sind beide Triflat-Gruppen als Anionen von den Siliciumatomen Si(1) bzw. Si(3) deutlich separiert (kürzester Abstand: $d(\text{Si}(1)\cdots\text{O}(3)) = 4.151(3)$ Å). Diese beiden terminalen Siliciumatome bilden eine Lewis-acide Zange mit einem Abstand von $6.474(1)$ Å, was kleiner ist als der Abstand der beiden Boratome im ähnlichen Addukt der borylierten Bis-Lewis-Säure mit Pyridin (vgl.: $d(\text{B}\cdots\text{B}; \mathbf{11}\cdot\mathbf{2Py}) = 6.682(4)$ Å; Abbildung 4.3). Auch im Vergleich zu einer anderen Silicium-Bis-Lewis-Säure mit vinylischen Spacer-Funktionen ist der gefundene Si \cdots Si-Abstand deutlich verkürzt (vgl. $d(\text{Si}\cdots\text{Si}) = 7.035(1)$ Å).^[41b]

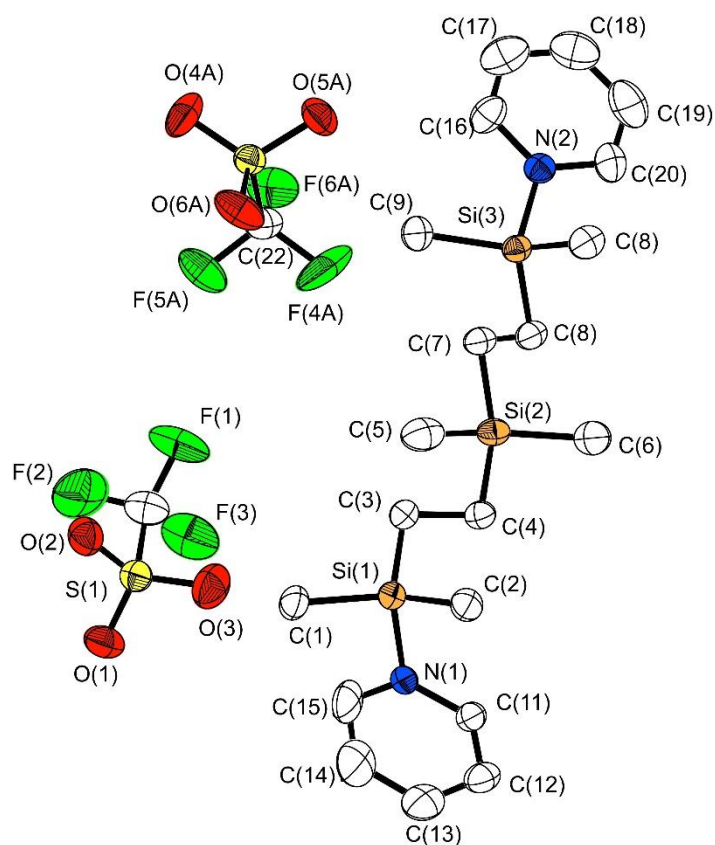
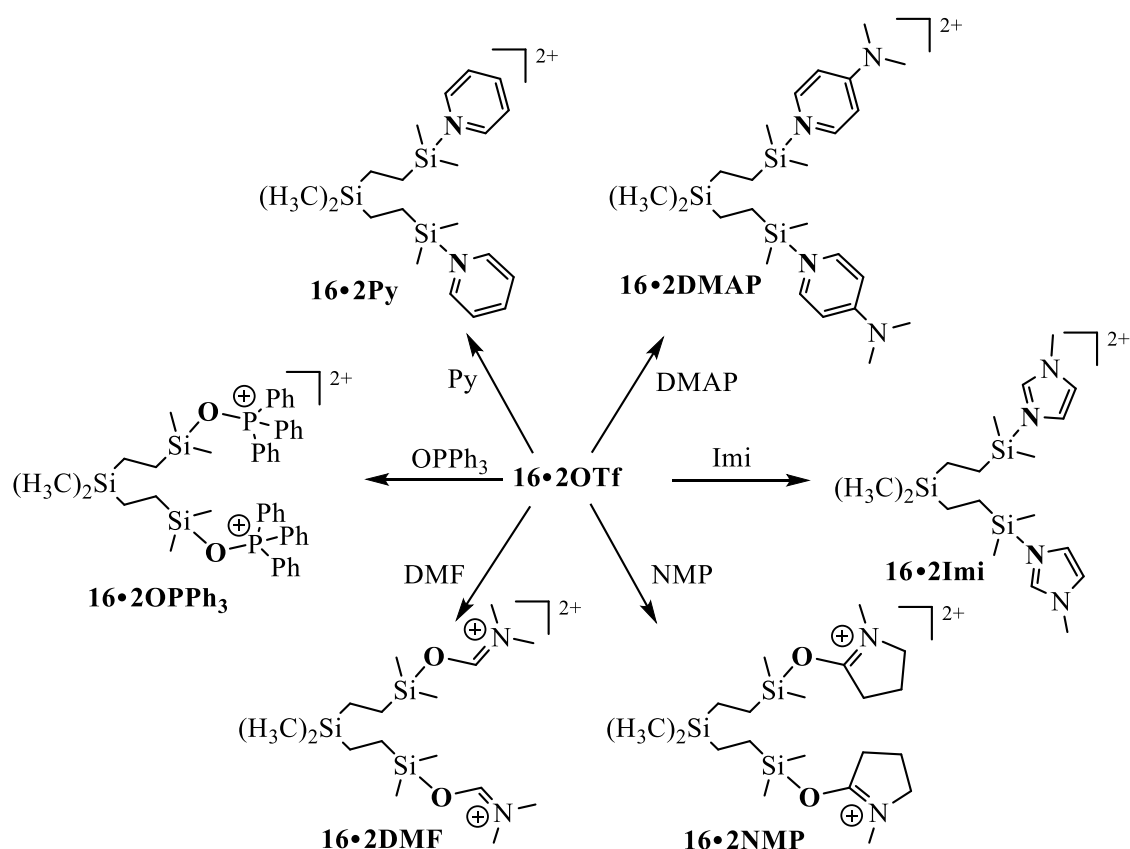


Abbildung 4.5: Molekülstruktur des Pyridin-Addukts **16·2Py** im Einkristall.

Das bidentate Wirtssystem wurde in weiterführenden Wirt-Gast-Experimenten mit diversen weiteren kleinen, neutralen Gastmolekülen verschiedener Verbindungsklassen umgesetzt. Dazu gehören neben einem weiteren Vertreter aus der Gruppe der Pyridine (4-Dimethylaminopyridin, **DMAP**), auch ein Imidazol (1,2-Dimethylimidazol, **Imi**), ein Phosphan (Triphenylphosphanoxid, **OPPh₃**) sowie zwei Amide (*N,N*-Dimethylformamid, **DMF** und *N*-Methyl-2-pyrrolidon, **NMP**). Diese sollten sich vor allem in der Stärke ihrer elektronischen Donation auf den Silyl-Rest unterscheiden.



Schema 4.6: Übersicht über die Wirt-Gast-Experimente von **16•2OTf** mit monodentaten Gästen sowie der NMR-spektroskopisch beobachteten Produkte. Die koordinierenden Atome der Gäste sind jeweils fett dargestellt.

Für alle vorstehend genannten, monodentaten Gäste konnte erwartungsgemäß eine Adduktbildung unter Substitution der Triflat-Einheiten erzielt werden, sodass die Wirt-Gast-Komplexe NMR-spektroskopisch beschrieben wurden. Aufgrund der vergleichbaren Änderungen der chemischen Verschiebungen der Wirt- und Gast-Signale in den ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren der Komplexierungsversuche zu der beschriebenen Umsetzung mit Pyridin können auch hier ähnliche Struktur motive wie in Abbildung 4.5 für **16•2Py** beobachtet, angenommen werden. In Tabelle 4.1 ist eine Übersicht markanter ¹H-, ¹⁹F- sowie ²⁹Si-NMR-Verschiebungen sowohl der freien Bis-Lewis-Säure **16•2OTf**, als auch der Produkte aus den Wirt-Gast-Experimenten mit monodentaten Gastmolekülen dargestellt.

Tabelle 4.1: Ausgewählte NMR-Verschiebungen der Wirtverbindung **16·2OTf** aus diversen Umsetzungen mit monodentaten Gästen.

| | $\delta(^{29}\text{Si})$ | $\delta(^1\text{H})$ | $\delta(^1\text{H})$ | $\delta(^{19}\text{F})$ |
|-----------------------------|---|---|-------------------------|--------------------------|
| | (H_3C) ₂ SiG | (H_3C) ₂ SiG | H_2CSiG | O_3SCF_3 |
| 16·2OTf | 44.0 | 0.48 | 0.78 | -77.5 |
| 16·2Py | 42.1 | 0.74 | 1.05 | -78.7 |
| 16·2DMAP | 31.7 | 0.60 | 0.90 | -78.8 |
| 16·2Imi | 25.7 | 0.61 | 0.92 | -78.9 |
| 16·2DMF | 43.1 | 0.47 | 0.90 | -78.9 |
| 16·2NMP | 39.2 | 0.46 | 0.81 | -78.8 |
| 16·2OPPh₃ | 37.0 | 0.30 | 0.58 | -78.8 |

Ein besonderes Augenmerk soll auf die Resonanzen in den ^{29}Si -NMR-Spektren gelegt werden. Aufgrund der unterschiedlichen Donor-Eigenschaften der Gäste sind hier zum Teil große Unterschiede in den Änderungen der chemischen Verschiebungen zu erkennen. Bei einer starken Donation von Elektronendichte von der Gast-Einheit auf das Siliciumatom kommt es zu einer verstärkten Abschirmung des Siliciumkerns, was sich in einer Hochfeld-Verschiebung des entsprechenden Signals äußert. Unter Berücksichtigung dessen, ist das Imidazol **Imi** ($\Delta\delta = 18.3$ ppm) mit großem Abstand der stärkste Donor gefolgt vom **DMAP** ($\Delta\delta = 12.3$ ppm). Alle weiteren Gäste führen nur zu vergleichsweise geringen Änderungen der chemischen Verschiebungen in den ^{29}Si -NMR-Spektren.

Eine weitergehende Betrachtung soll an dieser Stelle die Verbindungsklasse der Phosphane erfassen. Das Triphenylphosphanoxid zeigt hier die erwartete Adduktbildung mit **16·2OTf**, wohingegen Selbige für das Triphenylphosphan überraschenderweise nicht zu beobachten ist. Vermutlich wiegt hier der sterische Anspruch der Phenyl-Reste am Lewis-basischen Phosphoratom zu schwer, sodass eine Adduktbildung verhindert wird und womöglich ein intermolekulares FLP-artiges System vorliegt (vgl. Kapitel 4.2). Zum Nachweis der FLP-Aktivität des Gemisches bestehend aus der freien Bis-Lewis-Säure **16·2OTf** und Triphenylphosphan wurde es mit elementarerem Wasserstoff (~ 4 bar) begast. Bei Raumtemperatur lässt sich sowohl im ^1H - als auch im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung nur eine Verbreiterung der Signale, jedoch keine heterolytische Spaltung des Wasserstoffmoleküls beobachten. Erst durch Abkühlen der Probe tritt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein zweites Signal bei einer chemischen Verschiebung von 2.8 ppm auf (Abbildung 4.6; links). Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist dieses Signal als Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 533 Hz zu beobachten, was für eine $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplung bei vierfacher Koordination eines Phosphoratoms spricht.^[74] Aus diesem Grund ist auch im ^1H -NMR-Spektrum das Signal für das Phosphonium-Proton bei einer chemischen Verschiebung von 9.39 ppm als Dublett mit der entsprechenden Kopplungskonstanten zu finden. Bei -20 °C (253 K) ist dieses Dublett zunächst nur sehr

schwach und stark verbreitert zu erkennen. Durch weiteres Abkühlen auf bis zu $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (233 K) erhöht sich der Anteil des Wasserstoff-Spaltungsprodukts am Gleichgewicht signifikant, wodurch auch die Intensitäten der Signale der Phosphonium-Spezies sowohl im ^1H - als auch im ^{31}P -NMR-Spektrum zunehmen. Die Reversibilität der Reaktion konnte durch Erwärmen der Probe auf $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ (310 K) belegt werden, wobei die Signale der Wasserstoff-Spaltprodukte wieder verschwinden. Die Resonanz des hydridischen Wasserstoffatoms (Si-H) des Spaltungsprodukts kann allerdings bei keiner Temperatur beobachtet werden. Deshalb wurden Versuche zur Isolierung des hydrierten Silans $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiH}(\text{CH}_3)_2)]$ unternommen, welche nicht zum Ziel führten, da Edukte und Produkte vergleichbare Löslichkeitseigenschaften zeigten und es somit zu keiner Verschiebung des Gleichgewichts kam.

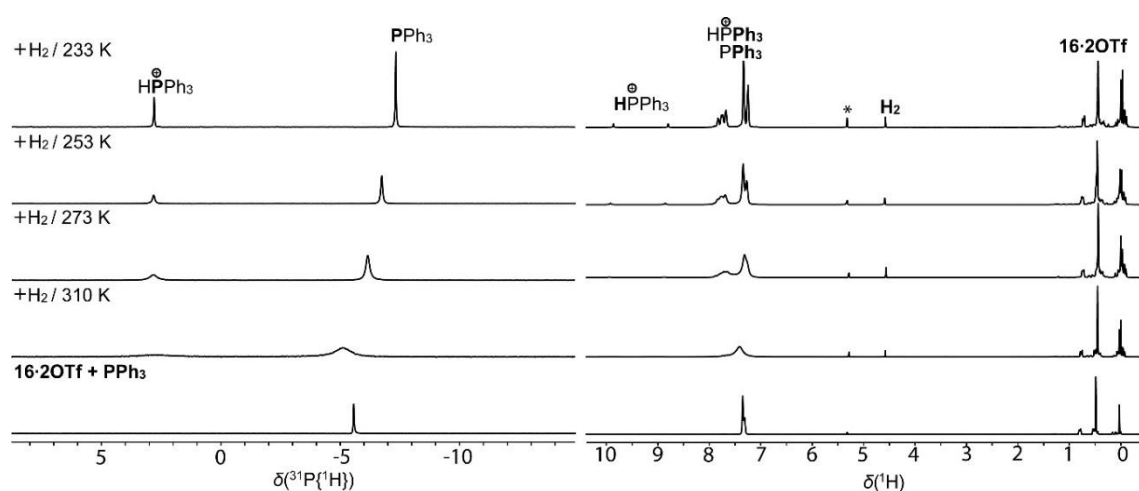


Abbildung 4.6: NMR-Spektren (^1H : rechts; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: links) der Umsetzung des FLP-Systems bestehend aus der Bis-Lewis-Säure **16·2OTf** und Triphenylphosphan mit elementarem Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen in Dichlormethan- d_2 (*).

In weiterführenden Experimenten zur Wirt-Gast-Chemie der Bis-Lewis-Säure **16·2OTf** wurde diese mit verschiedenen bidentaten Gästen der bereits vorgestellten Stoffklassen umgesetzt. Mit 1,2-Bis(diphenylphosphan)ethandioxid (**BisOPPh₂**) wurde keine selektive Reaktion beobachtet und mit *N,N,N',N'*-Tetramethyloxamid (**BisDMF**) konnte auch bei einer Temperatur von $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ NMR-spektroskopisch nur eine schwache Wechselwirkung nachgewiesen werden. Aus diesem Grund erfolgte keine weitere Untersuchung dieser Adduktbildungen.

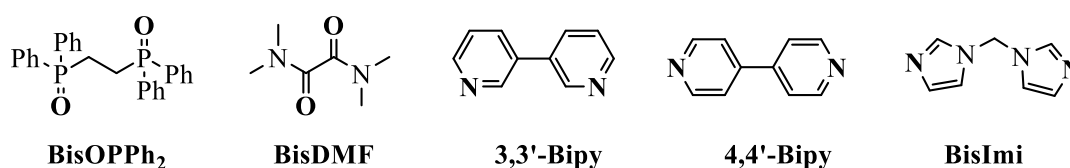


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der bidentaten, neutralen Gastmoleküle, die in Wirt-Gast-Experimenten mit der Bis-Lewis-Säure **16·2OTf** eingesetzt wurden. Fett gedruckt sind die Atome, durch die eine Koordination an die Lewis-Säure erfolgt.

Daneben erfolgten Umsetzungen mit 3,3'- und 4,4'-Bipyridin (**3,3'-Bipy**, **4,4'-Bipy**) sowie Bis(1*H*-imidazol-1-yl)methan (**BisImi**), wobei aufgrund der unterschiedlichen räumlichen Ausrichtungen der donierenden Stickstoffatome verschiedene Aggregatstrukturen bevorzugt sein sollten. Anhand geometrischer Überlegungen zu den Positionen der Stickstoffatome und den Orientierungen der freien Elektronenpaare, wurde hier die Bildung eines 1:1-Addukts für das **3,3'-Bipy** und 2:2-Addukte für das **4,4'-Bipy** sowie das **BisImi** erwartet. Alle drei Lewis-Säure-Base-Addukte konnten als farblose, extrem hydrolyseempfindliche Feststoffe erhalten werden und sowohl durch Multikern-NMR-Spektroskopie als auch Elementaranalyse charakterisiert werden. Die NMR-spektroskopischen Verschiebungen der Wirt-Komponenten stehen mit den entsprechenden Signalen aus den Umsetzungen mit den monodentaten Gast-Spezies (**Py**, **Imi**) im guten Einklang. Eine weiterführende Aussage über die Größe bzw. Morphologie der gebildeten Addukte konnte basierend auf den NMR-Spektren allerdings nicht getroffen werden. Die Entstehung des erwarteten 2:2-Addukts bei der Umsetzung von **16·2OTf** mit **4,4'-Bipy** wurde jedoch im Festkörper anhand der Molekülstruktur belegt.

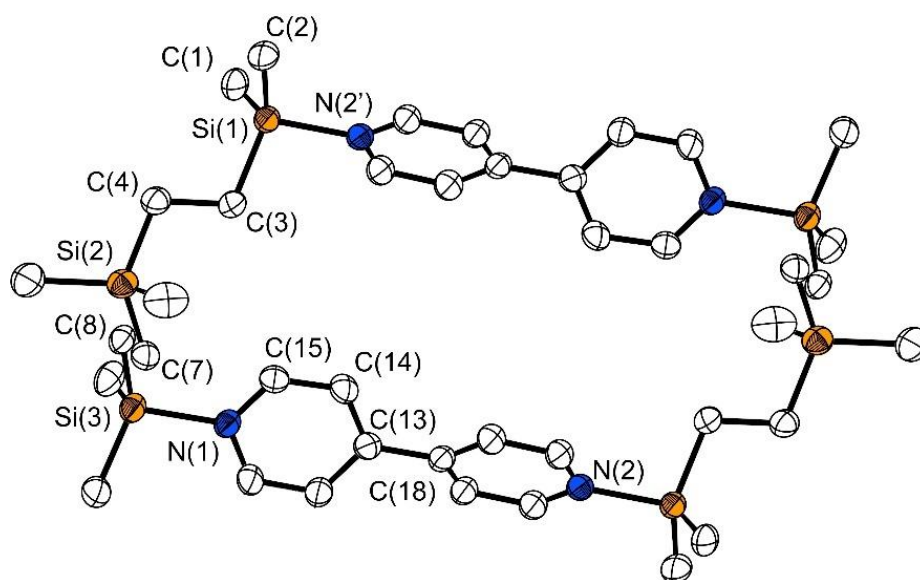


Abbildung 4.8: Darstellung der Molekülstruktur des 2:2-Addukts (**16·4,4'-Bipy**)₂ im Festkörper.

Auch hier bilden die beiden terminalen Siliciumatome eine Art Lewis-acide Zange aus, wobei ihr Abstand von 6.572(2) Å zueinander nahezu unverändert gegenüber dem Pyridin-Addukt **16·2Py** ist [$d(\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(3)) = 6.474(1) \text{ \AA}$]. Auch die weiteren Bindungslängen und -winkel zeigen keine Besonderheiten, sodass keine Deformation als Folge der cyclischen Aggregatbildung, weder für die Wirt- noch die Gastkomponente festgestellt werden kann.

Für ein besseres Verständnis über das Komplexierungsverhalten des Wirtsystems **16·2OTf** gegenüber bidentaten Gästen in Lösung wurde dies mithilfe von DOSY-NMR-Spektroskopie eingehend untersucht. Die DOSY-NMR-Methode (*Diffusion Ordered Spectroscopy*) ist eine spezielle Magnetfeld-Gradienten-NMR-Technik, mit der aus Intensitätsabschwächungen der Signale in aufeinanderfolgenden NMR-Experimenten Diffusionskoeffizienten (D) bestimmt werden können.^[75] Der Diffusionskoeffizient wiederum verhält sich gemäß der Stokes-Einstein-Beziehung antiproportional zum hydrodynamischen Radius (r_H) der beobachteten Spezies, welcher eine Größeninformation beinhaltet (vgl. Gl.: 1).^[76]

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_H} \quad (\text{Gl.: 1})$$

Unter der Annahme einer kugelförmigen Gestalt der beobachteten Teilchen können Rückschlüsse auf ein hydrodynamisches Volumen (V_H) gezogen werden. Somit liefert die DOSY-Methode Informationen in Bezug auf die Größe von Molekülen oder auch ganzen Aggregaten (z. B. Wirt-Gast-Addukten) in Lösung und erlaubt Rückschlüsse auf ihre Morphologie.^[50a;77] Große Moleküle besitzen einen kleinen Diffusionskoeffizienten, sie bewegen sich also langsamer durch eine Lösung als kleine Moleküle. Dabei sind für eine valide Interpretation der Ergebnisse und absolute Einordnung der bestimmten Werte Referenzverbindungen von Nöten, welche in ihrer Gestalt, aber auch ihren physikalischen Eigenschaften den zu untersuchenden Substanzen oder Aggregaten ähneln. Zur Analyse der Aggregationsmotive, die sich bei den Umsetzungen der Bis-Lewis-Säure mit den bidentaten Stickstoffbasen potentiell ausbilden, wurden zum einen die freie Säure **16·2OTf** und zum anderen das Pyridin-Addukt **16·2Py** als Referenzen herangezogen.

Für das unkomplexierte Wirtsystem **16·2OTf** ergab sich nach der DOSY-Methode ein hydrodynamischer Radius von 4.44 Å was einem hydrodynamischen Volumen von 366 Å³ entspricht. Die Trifluormethyl-Gruppen ermöglichen über die ¹⁹F-NMR-Kerne zusätzlich eine Bestimmung der entsprechenden Werte für den Triflat-Rest des beobachteten Systems. Im Fall der freien Säure **16·2OTf** wird auf diese Weise ebenfalls der hydrodynamische Radius des gesamten Wirtmoleküls bestimmt, da noch keine Substitution des Triflats stattgefunden. Aufgrund der Bindung der Triflat-Reste an das Wirt-Rückgrat stimmen die ermittelten Werte für die Triflat-Einheit ($r_H = 4.38$ Å; $V_H = 352$ Å³) im Bereich des angenommenen Fehlers (5 %) mit den bereits bekannten Werten für die Wirt-Spezies überein.

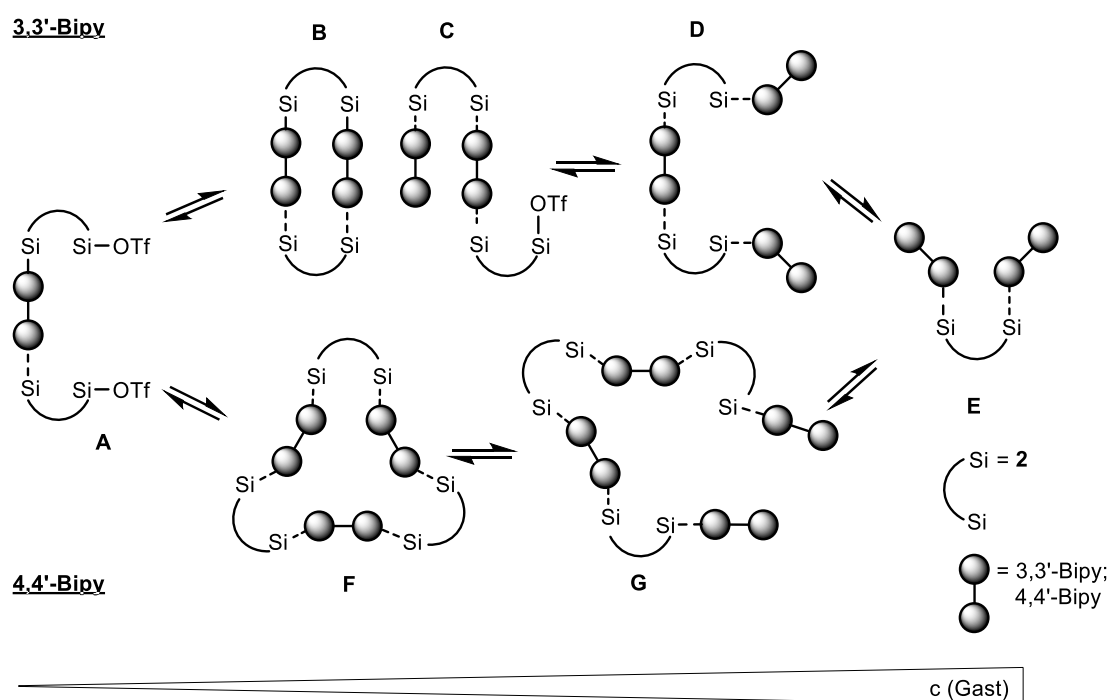
Für einen zusätzlichen Vergleich wurden an dieser Stelle empirisch berechnete Werte herangezogen. Dabei fand eine empirische Methode von Abraham *et al.* Anwendung, mit der unter Berücksichtigung der atomaren Volumina sowie Bindungen und Cyclen, van der Waals-Volumina (V_{vdw}) berechnet werden können.^[78] Diese Werte wurden zunächst für eine Abschätzung der Größenordnung der Volumina herangezogen. Für die freie Säure **16·2OTf** ergab sich nach der Kalkulation ein Wert von 400 Å³, was in recht gutem Konsens mit den bestimmten Werten für die Wirtkomponente aus den ¹H- und ¹⁹F-DOSY-Messungen liegt.

Wie bereits erwähnt, wurde das Pyridin-Addukt **16·2Py** als weitere Referenzverbindung herangezogen. Da Adduktbildungen zwischen Lewis-Säuren und -Basen in Lösung in der Regel als dynamische Gleichgewichte vorliegen wurde die Bis-Lewis-Säure **16·2OTf** mit einem Überschuss Pyridin versetzt, um eine vollständige Komplexierung aller Wirtmoleküle zu gewährleisten. Die entsprechende Substitution aller Triflat-Gruppen durch Pyridyl-Reste konnte anhand des hydrodynamischen Radius' der Triflat-Komponente ($r_H = 2.81 \text{ \AA}$) bzw. des resultierenden Volumens ($V_H = 93 \text{ \AA}^3$) nachgewiesen werden. Dies zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem empirisch berechneten Volumen für ein freies Anion ($V_{vdW} = 88 \text{ \AA}^3$), wobei die Werte erwartungsgemäß deutlich kleiner sind als bei der Bis-Lewis-Säure **16·2OTf** vor der Substitution. Für den zweifach Pyridyl-substituierten Wirt ergibt sich aus der DOSY-NMR-Messung ein hydrodynamischer Radius von 5.55 \AA und ein hydrodynamisches Volumen von 715 \AA^3 . Erstaunlicherweise sind die Werte, trotz der vergleichbaren Größe der beiden ausgetauschten Gruppen (Pyridyl vs Triflat), deutlich größer als bei der freien Wirtverbindung. Auch die große Abweichung vom empirisch berechneten van der Waals-Volumen, wonach ein Wert von 423 \AA^3 erwartet wurde, fällt an dieser Stelle ins Auge. Vermutlich treten hier aufgrund des dikationischen Charakters von **16·2Py** starke Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel Acetonitril auf – beispielsweise in Form der Bildung einer Art Solvathülle – welche den hydrodynamischen Radius des Aggregats enorm vergrößern.^[79] Nichtsdestotrotz eignet sich das untersuchte Pyridin-Addukt hervorragend als Referenzverbindung für ein 1:1-Addukt von **16·2OTf** mit einer bidentaten Gast-Spezies, da es nicht nur die vergleichbare Größe der zu untersuchenden Aggregate, sondern auch die kationische Ladung und die daraus resultierenden Wechselwirkungen mimit. Im Gegensatz dazu ist die empirische Bestimmung zur Abschätzung der erwarteten Volumina für die geladenen Aggregate nicht weiter anwendbar.

Tabelle 4.2: Hydrodynamische Radien (r_H) und Volumina (V_H) der Referenz-Verbindungen, die mittels diffusions-NMR-Experimente bestimmt wurden. Die Werte des Wirts wurden durch ^1H - und die der Triflat-Einheit durch ^{19}F -DOSY-NMR-Experimente bestimmt.

| | NMR-Kern | $r_H / \text{\AA}$ | $V_H / \text{\AA}^3$ | $V_{XRD} / \text{\AA}^3$ |
|----------------|-----------------|--------------------|----------------------|--------------------------|
| 16·2OTf | ^1H | 4.44 | 366 | – |
| | ^{19}F | 4.38 | 352 | – |
| 16·2Py | ^1H | 5.55 | 715 | 363 |
| | ^{19}F | 2.81 | 93 | |

Die Diffusions-NMR-Messungen der Wirt-Gast-Experimente von **16·2OTf** mit Bipyridin-Derivaten (**3,3'-Bipy**, **4,4'-Bipy**) wurden in Anbetracht der erwarteten Komplexität und Dynamik der Systeme bei verschiedenen Gast-Konzentrationen durchgeführt. Dazu wurden zu einer Lösung der Bis-Lewis-Säure **16·2OTf** mit konstanter Wirt-Konzentration kleine Mengen der Gast-Verbindung gegeben und somit deren Konzentration sukzessive erhöht. Das genaue Verhältnis von Wirt zu Gast Komponente wurde über die jeweiligen ¹H-NMR-Spektren bestimmt. Die folgend diskutierten Strukturmodelle sollen dabei lediglich als vermutete Hauptmodelle bei der entsprechenden Konzentration und aufgrund von hochdynamischen Gleichgewichten nicht als exklusives Aggregat bei einem Wirt-Gast-Verhältnis angesehen werden.



Schema 4.7: Beispiele für gebildete Addukte bei verschiedenen Gast-Konzentrationen aus den Komplexbildungs-experimenten von **16·2OTf** mit **3,3'-Bipyridin** (oben) und **4,4'-Bipyridin** (unten). Die ungebundenen Triflat-Anionen wurden aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt.

Bei der Adduktbildung von **16·2OTf** mit **3,3'-Bipy** (Abbildung 4.9) wurde bei anfänglich sehr kleinen Gast-Konzentrationen (①) ein hydrodynamisches Volumen für die Gast-Spezies von 1028 \AA^3 aus dem Diffusionskoeffizienten bestimmt. Durch den vorliegenden Überschuss an Wirt-Spezies sowie der Abweichung zu dem Referenz-Pyridin-Addukt **16·2Py** ($\Delta V_H \sim 300 \text{ \AA}^3$; beachte $V_H(\mathbf{16}\cdot\mathbf{2OTf}) = 366 \text{ \AA}^3$) spricht dies für die erwartete Komplexierung des **3,3'-Bipy** durch zwei Moleküle von **16** (vgl.: **A**). Das hydrodynamische Volumen des Triflats bei diesem Wirt-Gast-Verhältnis (③) verändert sich kaum, da neben den substituierten Anionen weiterhin zwei Triflate an das nunmehr größere Aggregat gebunden sind, was den Wert erhöht. Eine Erhöhung der Gast-Konzentration führt durch die weitere Anlagerung von **3,3'-Bipy** an bestehende Komplexe zu einer Zunahme der hydrodynamischen Volumina von Wirt- und Gast-Spezies bis diese bei einem Verhältnis von ca. 1:1 den gleichen Wert ($V_H \sim 1250 \text{ \AA}^3$) aufweisen. Das 2:2-Addukt (**B**) wäre an dieser Stelle eine naheliegende Erklärung, allerdings ist dieses Strukturmotiv nicht mit den beobachteten Werten für den Triflat-Rest vereinbar. Das hydrodynamische Volumen des Triflats bei ⑥ ($V_H \sim 250 \text{ \AA}^3$) ist mehr als 2,5-mal so groß wie der Referenzwert ($V_H(\text{OTf}, \mathbf{16}\cdot\mathbf{2Py}) = 93 \text{ \AA}^3$), der für ein

ungebundenes Anion, welches im Fall von **B** vorliegen sollte, bestimmt wurde. Aus diesem Grund scheinen „offene“ Strukturen wie **C** in denen das Triflat unvollständig substituiert wurde wahrscheinlicher. Weitere Erhöhung der Gast-Konzentration hat einen weiteren Anstieg der hydrodynamischen Volumina von Wirt- sowie Gast-Verbindung zur Folge, bis beide ein globales Maximum ($V_H(\text{Wirt}) = 1550 \text{ \AA}^3$; $V_H(\text{Gast}) = 1350 \text{ \AA}^3$) bei einem Wirt zu Gast Verhältnis von 1:1.5 (④, ⑤) erreichen. Die Bildung von Struktur **D** entweder durch Ringöffnung (von **B**) oder weitere Triflat-Substitution (ausgehend von **C**) ist dafür eine plausible Erklärung. Weiterhin liegen an dieser Stelle vermutlich signifikante Mengen an unkomplexierten Gast-Molekülen vor, weshalb sich die Volumina von Wirt und Gast unterscheiden. Bei weiterer Zugabe von **3,3'-Bipy** (④ →⑦, ⑤ →⑧, ⑥ →⑨) bis hin zu einem Überschuss der Gast-Komponente ist ein Abbau dieser oligomeren Spezies (z.B. **D**) anhand abnehmender Werte der hydrodynamischen Volumina aller Spezies zu beobachten. Erwartungsgemäß ist eine asymptotische Annäherung des Volumens der Wirt-Spezies an einen Grenzwert ($V_H(\text{⑦}) = 1134 \text{ \AA}^3$) aufgrund der vorrangigen Bildung eines 1:2-Adduktes (**E**) zu sehen. Entsprechend tendieren auch der Wert des Triflat-Restes ($V_H(\text{⑨}) = 135 \text{ \AA}^3$) zu dem der Referenzverbindung ($V_H(\text{OTf, 16}\cdot\mathbf{2Py}) = 93 \text{ \AA}^3$), sowie die Kurve des Gasts zu dem Volumen des unkomplexierten **3,3'-Bipy**. Interessanterweise sind zu keiner Zeit der konzentrationsabhängigen Studie Volumina zu beobachten, welche auf die erwartete Bildung eines 1:1-Adduktes schließen lassen.

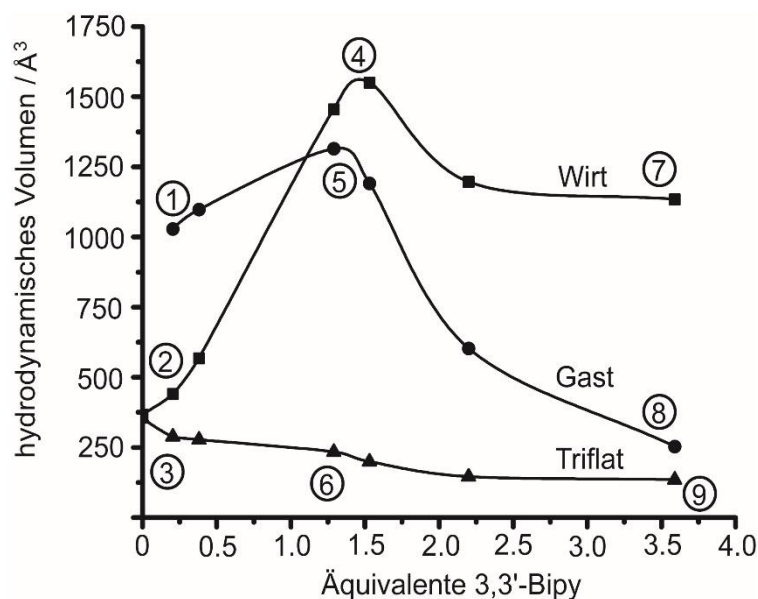


Abbildung 4.9: Hydrodynamische Volumina (von Wirt-, Gast-, und Triflat-Spezies), welche aus den Diffusionskoeffizienten aus Wirt-Gast-Experimenten von **16**·**2OTf** mit 3,3'-Bipyridin bestimmt wurden in Abhängigkeit von der Konzentration des Gasts.

Auf analoge Weise wurde das Verhalten der Bis-Lewis-Säure gegenüber dem 4,4'-Bipyridin untersucht (Abbildung 4.10), um einen Zusammenhang der Geometrie, bzw. der Orientierung der Lewis-basischen Funktionen und Unterschieden in den Motiven der gebildeten Komplexe zu analysieren. Bei sehr kleinen und sehr großen Gast-Konzentrationen werden bevorzugt die Aggregate **A** (Ⓐ) und **E** (Ⓔ) gebildet, welche bereits für das System **16**·**2OTf**/3,3'-Bipyridin beschrieben wurden. Entsprechend ist hier kein Einfluss der Geometrie des Gasts auf die gebildeten Addukte zu festzustellen. Wie bereits beim vorherigen Experiment (Abbildung 4.9) beobachtet steigen auch bei der

Zugabe von **4,4'-Bipy** die hydrodynamischen Volumina von Wirt- (a→d) und Gast-Spezies (b→e) durch die Anlagerung weiterer Gastmoleküle an bestehende Aggregate an. Interessanterweise ist dieser Anstieg für das **4,4'-Bipy** sehr viel stärker als zuvor beim **3,3'-Bipy** beobachtet. Entsprechend werden bei einem äquimolaren Verhältnis (d) von Wirt und Gast-Verbindung deutlich größere hydrodynamische Volumina ($V_H(\text{Wirt}) = 2102 \text{ \AA}^3$; $V_H(\text{Gast}) = 1979 \text{ \AA}^3$) für das **4,4'-Bipy** als Gast-Verbindung beobachtet [Ref.: $V_H(\mathbf{16}\cdot\mathbf{3,3'}\text{-Bipy}; 1:1) \sim 1250 \text{ \AA}^3$]. Erneut könnten cyclische, in diesem Fall trimere Strukturen wie **F**, die großen Werte für die Volumina von Wirt- und Gast-Spezies erklären. Jedoch weist der Triflat-Rest mit 301 \AA^3 abermals große Abweichungen zum Referenzwert des freien Triflats (Ref.: $V_H(\mathbf{16}\cdot\mathbf{2Py}; \text{OTf}) = 93 \text{ \AA}^3$) auf, sodass offenkettige, oligomere Strukturen aus drei oder mehr Wirtsmolekülen mit verbliebenden unsubstituierten Triflat-Resten an dieser Stelle vermutet werden. Bei weiterer Zugabe von **4,4'-Bipy** lässt sich auch hier ein weiterer Anstieg der Kurve der Wirt-Komponente bis zu einem Maximum von 2258 \AA^3 bei einem Verhältnis von 1:1.4 (e). Struktur motive wie **G** scheinen hierbei die logische Erklärung zu sein. Daneben liegen erneut signifikante Mengen von unkomplexiertem **4,4'-Bipy** im Gleichgewicht vor weshalb der Wert für die Gast-Spezies bereits abnimmt (f). Bei hohen Konzentrationen bis zu einem einem Überschuss der Gast-Komponente lässt sich anhand der Kurvenverläufe (e→g; f→h; c→i) der bereits beschriebene Abbau der komplexen Aggregate zu einem 1:2-Addukt (**E**) beobachten. Interessanterweise lassen sich zu keiner Zeit der Studie (nicht einmal bei einem äquimolaren Verhältnis) eindeutige Hinweise auf das 2:2-Addukt finden, welches im Festkörper nachgewiesen werden konnte (Abbildung 4.8).

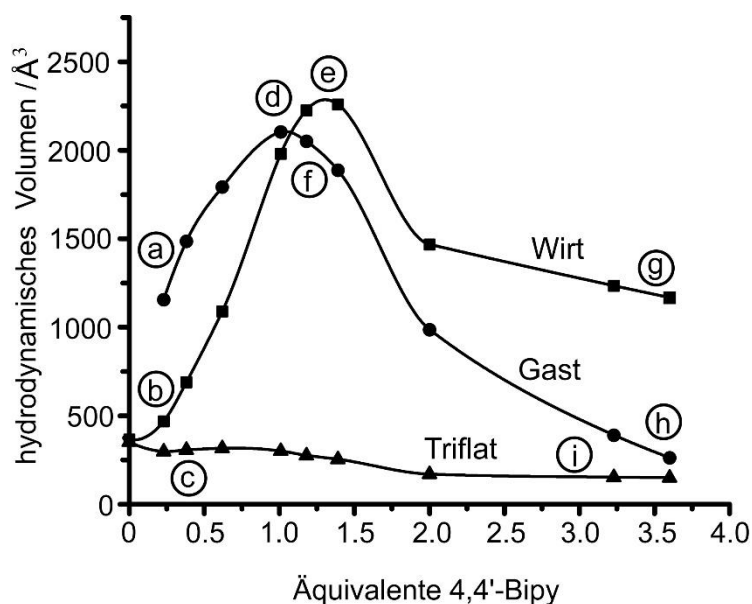
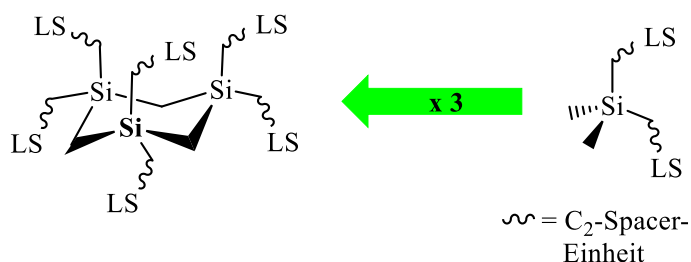


Abbildung 4.10: Hydrodynamische Volumina (von Wirt-, Gast-, und Triflat-Spezies), welche aus den Diffusionskoeffizienten aus Wirt-Gast-Experimenten von **16·2OTf** mit 4,4'-Bipyridin bestimmt wurden in Abhängigkeit von der Konzentration des Gasts.

Abschließend wurde das Komplexierungsverhalten von **16·2OTf** gegenüber **BisImi** bei einem äquimolaren Verhältnis untersucht. Hierbei konnte ein hydrodynamisches Volumen ($V_H(\text{Wirt}) = 2386 \text{ \AA}^3$) ermittelt werden, welches vergleichbar mit dem des **16·2OTf/4,4'-Bipyridin** Systems ist. Allerdings kann auch hier, trotz des stärkeren donierenden Charakters des Imidazols keine vollständige Substitution des Triflats beobachtet werden, weshalb hier von einem ähnlichem Komplexierungsverhalten zum **4,4'-Bipy** ausgegangen werden kann.

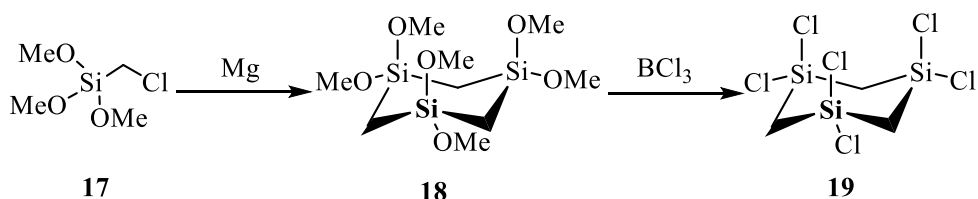
4.4 Hexadentate Poly-Lewis-Säuren

Ein integraler Bestandteil dieser Arbeit bestand in der Übertragung erfolgreicher Synthesestrategien bei der Darstellung von Silicium-basierten Systemen von den einfacheren, bidentaten Vertretern mit einem zentralen, verbrückenden Siliciumatom auf das 1,3,5-Trisilacyclohexan, welches formal als Trimer des Dimethylsilans angesehen werden kann (vgl.: Schema 4.8).



Schema 4.8: Schematischer Vergleich zwischen dem Modellsystem (rechts) und Trisilacyclohexan (links).

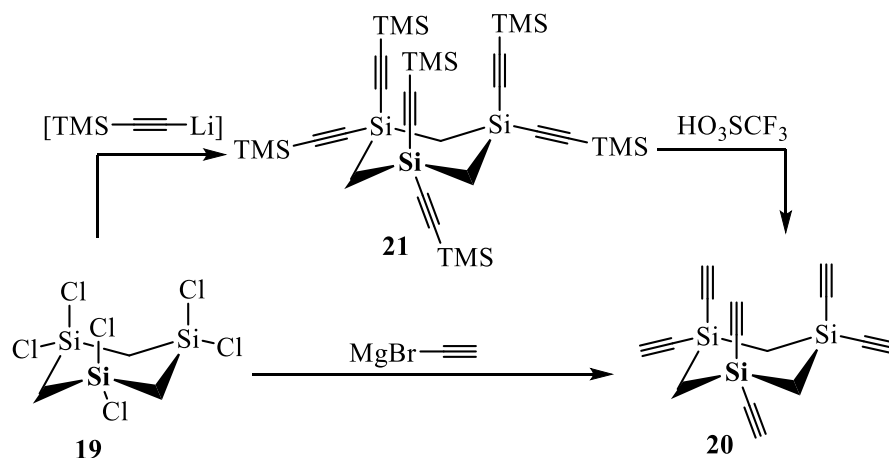
Die Darstellung des Grundkörpers für die hexadentaten Systeme erfolgte nach einer bereits literaturbekannten Syntheseroute.^[48;51] Dazu erfolgte die Cyclisierung von Chlormethyl(trimethoxy)silan (**17**) unter Anwendung der einleitend beschriebenen Grignard-Reaktion, wobei das erhaltene Produktgemisch durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck aufgereinigt und das Trisilacyclohexan **18** isoliert wurde. Die Abspaltung der Methoxy-Gruppen mittels Bortrichlorid liefert anschließend den chlorierten Grundbaustein **19** für hexadentate Systeme.



Schema 4.9: Darstellung von 1,1,3,3,5,5-Hexachlor-1,3,5-trisilacyclohexan (**19**) ausgehend von dem Chlormethylsilan **17**.

Zur Synthese eines neuen rigiden, sechsfach funktionalisierbaren Grundgerüsts wurden durch die Umsetzung des chlorierten Trisilacyclohexans mit Ethynylmagnesiumbromid starre Alkynyl-Spacer-Einheiten eingeführt. Die Reaktionszeit von neun Tagen unter Standard-Refluxbedingungen konnte später durch die Verwendung von Young-Ampullen und einer Reaktionsführung bei Überdruck auf drei Tage verkürzt werden. Das sechsfach Ethynyl-funktionalisierte Derivat **20** kann hierbei nach klassisch organischer Aufarbeitung in einer mäßigen Ausbeute von 52 % analysenrein isoliert werden. Im ¹H-NMR-Spektrum kann die vollständige Substitution sehr gut anhand des Signals für die Methylenbrücken ausgemacht werden, welches aufgrund der hohen Symmetrie der Verbindung als Singulett zu beobachten ist. Im Falle von unvollständigen Reaktionen und

dem Auftreten asymmetrisch substituierter Nebenprodukte träten diese aufgrund von geminalen Kopplungen und der Inäquivalenz der axialen und äquatorialen Positionen als Dubletts auf.^[50]



Schema 4.10: Synthese des hexadentaten Rückgrats über die Umsetzung der Hexachlor-Spezies **19** mit Ethynylmagnesiumbromid (**19** → **20**). Eine alternative Syntheseroute erfolgte über die Reaktion mit lithiiertem TMS-Acetylen (→ **21**) mit anschließender Entschützung (→ **20**).

Weiterhin konnte die Molekülstruktur des sechsfach Ethinyl-funktionalisierten Grundgerüsts im Festkörper mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. In der Struktur ist die Sesselkonformation des Heterocyclus zu sehen, wodurch sich die gewünschte Ausrichtung der Alkinyl-Reste ergibt, sodass nach einer Metallierung durch Lewis-acide-Gruppen verschiedene symmetrische, polydentate Kavitäten beschrieben werden können.

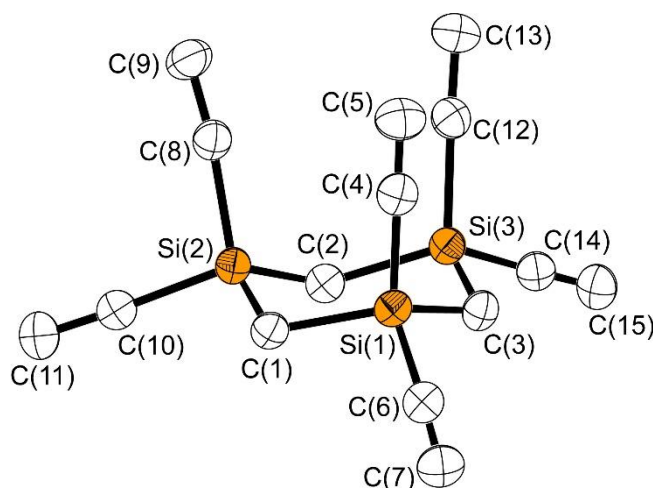


Abbildung 4.11: Molekülstruktur von 1,1,3,3,5,5-Hexaethinyl-1,3,5-trisilacyclohexan (**20**) im Einkristall.

Wegen der mäßigen Ausbeute, welche über die Verwendung des Grignard-Reagenzes (**19**→**20**) erzielt werden konnte, wurde eine zweite Syntheseroute unter dem Einsatz eines deutlich reaktiveren Lithiumorganyls in Betracht gezogen. Die Umsetzung des Chlorsilans **19** mit *in situ* generiertem lithiiertem Trimethylsilylacetylen lieferte das sechsfach TMS-geschützte Ethinyl-Trisilacyclohexan **21** in einer guten Ausbeute von 70 %. Auch die Charakterisierung dieser Verbindung gelang mittels Multikern-NMR-

Spektroskopie, Elementaranalyse sowie Röntgendiffraktometrie (Abbildung 4.12; oben). Die anschließende Entschützung mit Trifluormethansulfonsäure erfolgte in Anlehnung an die Literatur^[80] und lieferte das Ethinyl-Trisilacyclohexan **20** nur in einer 42%igen Ausbeute, was zu einer deutlich schlechteren Gesamtausbeute (29 %) gegenüber der Grignard-Route (52 %) führte.

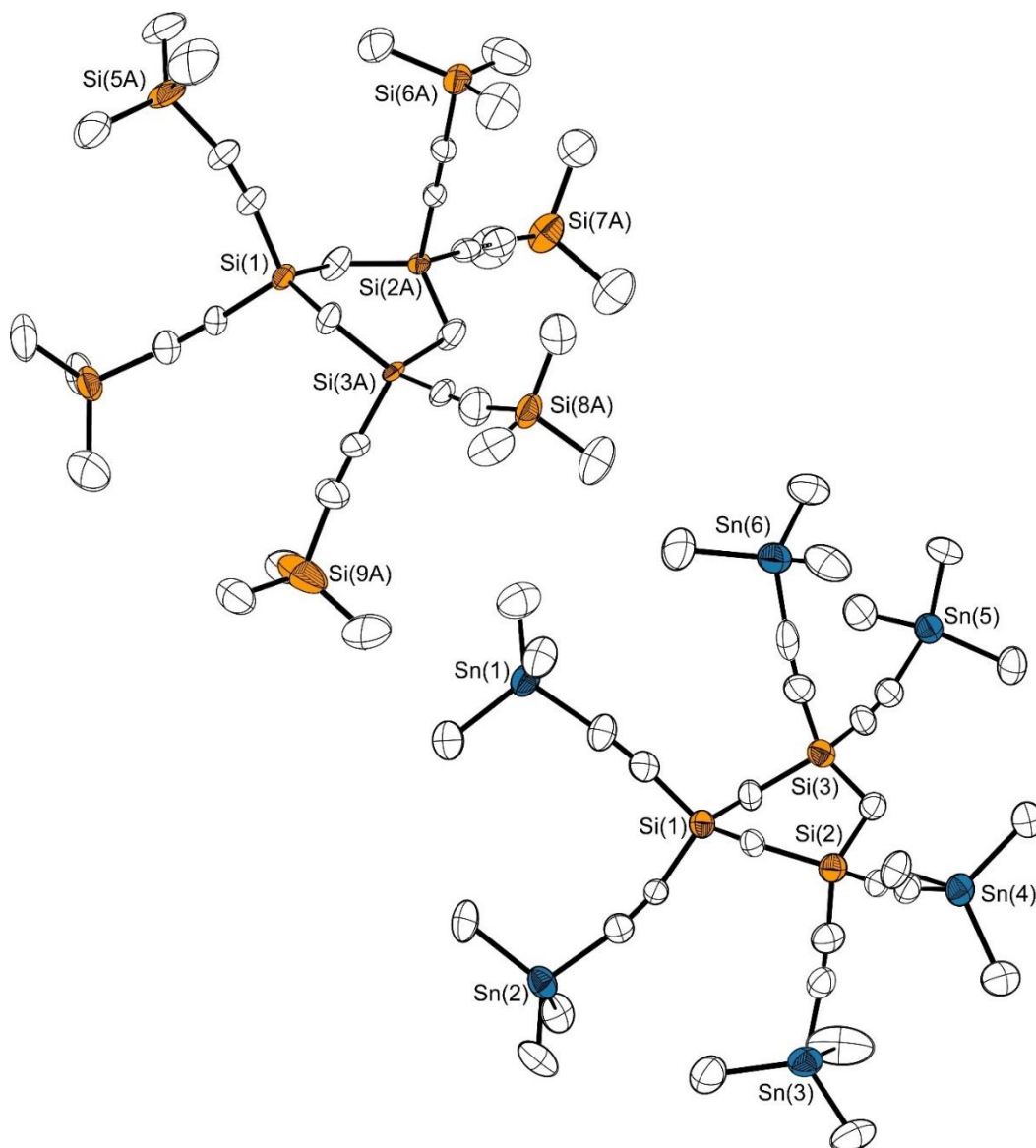
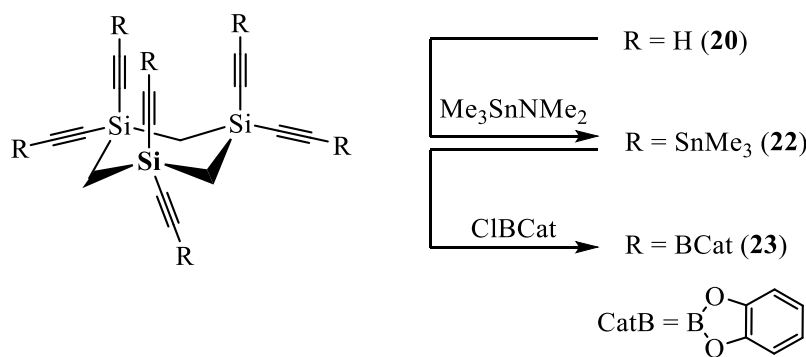


Abbildung 4.12: Darstellungen der Molekülstrukturen von 1,1,3,3,5,5-Hexakis(trimethylsilylethynyl)-1,3,5-trisilacyclohexan (**21**, oben) und 1,1,3,3,5,5-Hexakis(trimethylstannylethynyl)-1,3,5-trisilacyclohexan (**22**, unten) im Einkristall. Aufgrund der geringen Qualität beider Kristalle dienen die Strukturen nur zum Nachweis und es erfolgt keine Diskussion von Bindungslängen und -winkeln.

Wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben stellt für die mehrfache (Halb-)Metallierung von Alkynyl-Funktionalitäten der Zinn-Bor-Austausch das Mittel der Wahl dar. Zu diesem Zweck erfolgte, wie bereits für die bi- und tridentaten Vertretern beschrieben (Kapitel 4.1), die Einführung von terminalen Trimethylstannyl-Gruppen mittels Amin-Eliminierung, wodurch das sechsfach stannylierte Derivat **22** in exzellenten Ausbeuten von bis zu 90 % erhalten wurde. Erneut lässt sich die Vollständigkeit der Reaktion anhand des Singulett für die Methylenbrücken im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nachweisen. Auch die Festkörperstruktur (Abbildung 4.12; unten), die an dieser Stelle aufgrund der geringen Kristallqualität nur als Strukturnachweis dienen soll, belegt die Substitution durch sechs Stannyl-Gruppen. Die anschließende Umsetzung mit 2-Chlorbenzo[d][1,3,2]dioxaborol (ClBCat) – in Analogie zur Synthese der bi- und tridentaten Lewis-Säuren **7** und **8** – liefert das sechsfach Catecholboryl funktionalisierte Wirtssystem, welches durch Waschen mit *n*-Hexan als kristalliner, farbloser Feststoff quantitativ erhalten wurde.



Schema 4.11: Stannylierung der Ethynyl-Gruppen von **20** und anschließende Substitution der Trimethylstannyl-Einheiten durch Boryl-Reste (\rightarrow **23**).

Auch hier lässt sich die symmetrische Substitution im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum anhand des einfachen Signalsatzes für die Catechol-Reste sowie dem Singulett für die Methylen-Protonen nachweisen. Wenig überraschend ist auch die chemische Verschiebung im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum von **23** ($\delta = 22$ ppm) sehr gut mit denen der Modellverbindungen **7** und **8** ($\delta = 23$ ppm) vergleichbar. Weiterhin konnten von dem Lewis-acide funktionalisierten Trisilacyclohexan **23** Einkristalle erhalten werden, sodass die Struktur von 1,1,3,3,5,5-Hexakis(benzo[d][1,3,2]dioxaborylethynyl)-1,3,5-trisilacyclohexan (**23**) mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurde (Abbildung 4.13). Erneut ist die Sessel-Konformation des Heterocyclus zu beobachten, wodurch sich die Orientierungen der Boryl-Funktionen ergeben. Die drei axial positionierten Reste (B(2), B(4) und B(6)) spannen dabei eine deutlich kleinere tridentate Kavität auf als die Substituenten in den äquatorialen Positionen (B(1), B(3) und B(5)).

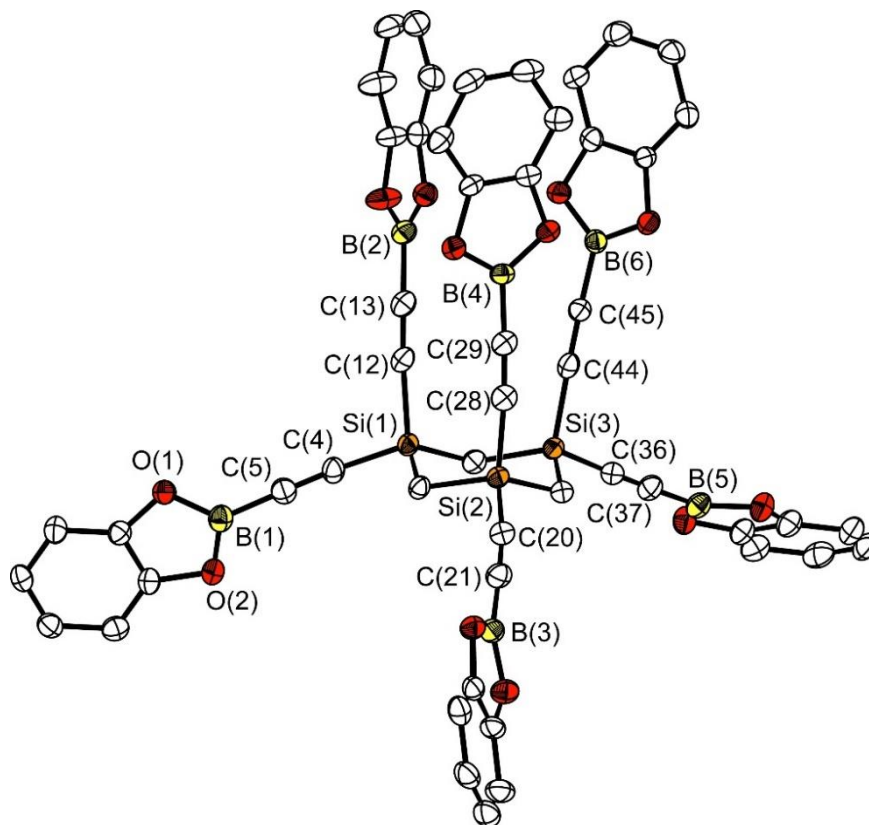
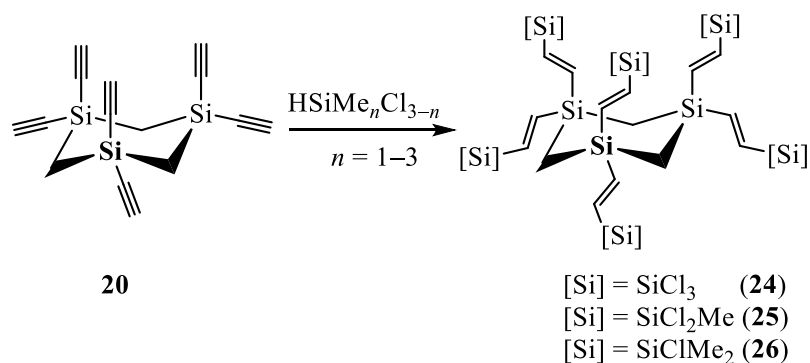


Abbildung 4.13: Molekülstruktur von 1,1,3,3,5,5-Hexakis(benzo[*d*][1,3,2]dioxaborylethynyl)-1,3,5-trisilacyclohexan (**23**) im Einkristall.

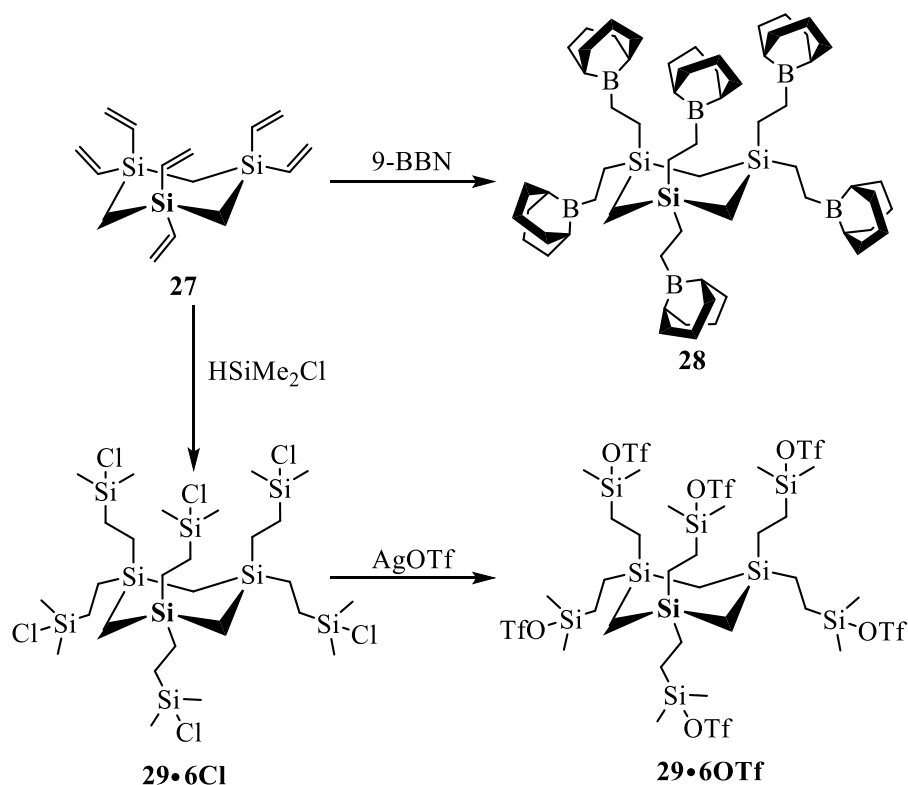
Das hexadentate, rigide Wirtssystem **23** wurde, analog zu den Experimenten mit dem bidentaten Vertreter **7**, in Wirt-Gast-Experimenten mit sechs Äquivalenten von monodentaten Gästen (z. B. Pyridin, DMAP), umgesetzt. Überraschenderweise konnte hier jedoch in diversen Versuchen NMR-spektroskopisch keine vergleichbare Komplexierung des Gasts nachgewiesen werden. Die Verbindung zeigt sich in diesen Experimenten äußerst labil, sodass in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nur die Zersetzung des Wirtsystems detektiert werden konnte. Aufgrund Stabilität der freien Säure **23** und der Ergebnisse auf dem Modellsystem **7** kann davon ausgegangen werden, dass diese Zersetzung als Folge einer Adduktbildung eintritt. Entsprechend scheint sich die hexadentate Poly-Lewis-Säure **23** nicht als Rezeptorsystem für Lewis-basische Gastmoleküle zu eignen.

Das 1,3,5-Triethynyl-1,3,5-trisilacyclohexan (**20**) diente weiterhin auch als Grundgerüst für Wirtssysteme, die eine gewisse Flexibilität im Rückgrat aufweisen. Durch die Umsetzung mit verschiedenen Chlor(methyl)silanen gemäß literaturbekannter Vorschriften konnten die hydrosilylierten Verbindungen **24** bis **26** erhalten werden.^[41] Der Einsatz des Karstedt-Katalysators führt hierbei zu einer regioselektiven Metallierung in Anti-Markovnikov-Position. Die *trans*-Stellung der beiden vinylischen Protonen der silylierten Produkte **24** bis **26** konnte in allen Fällen anhand der $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten von 22 Hz bestätigt werden. Eine Aciditätssteigerung durch Fluorierung mit Antimontrifluorid liefert nicht die gewünschten Produkte, da hier aufgrund von langen Reaktionszeiten eine partielle Desilylierung der Vinyl-Gruppen beobachtet wurde.



Schema 4.12: Hydrosilylierung des Hexaethynyl-Trisilacyclohexans **20** mit verschiedenen Chlor(methyl)silanen.

Weitere Trisilacyclohexan-basierte Systeme, die ein gesättigtes und damit vollständig flexibles Grundgerüst aufweisen, wurden durch Hydroborierungsreaktionen mit 9-BBN dargestellt. Dabei wurde analog zur Synthese der bidentaten Modellverbindung **11** vorgegangen, welche in Kapitel 4.1 beschrieben ist. Die Darstellung des dafür benötigten, vinylichen Trisilacyclohexan-Grundbausteins erfolgte nach einer literaturbekannten Synthesestrategie durch die Umsetzung des Hexachlor-Trisilacyclohexans **19** mit kommerziell erhältlichen Vinyl-Grignard-Reagenz.^[48]



Schema 4.13: Reaktionsschema zur Synthese der flexiblen Wirtssysteme durch Hydroborierung mit 9-BBN (\rightarrow **28**) oder mittels Hydrosilylierung und anschließender Aciditätssteigerung durch Umsetzung mit Silbertriflat (\rightarrow **29•6OTf**).

Nach der Hydroborierung von **19** mit 9-BBN konnte das sechsfach Boryl-funktionalisierte Trisilacyclohexan-Derivat **28** durch mehrfaches Umkristallisieren aus *n*-Hexan bei -30 °C isoliert werden. Die sechsfache Addition wurde abermals durch ¹H-

NMR-Spektroskopie belegt. Hier war die Resonanz der Methylen-Protonen erneut aufgrund der Symmetrie des Trisilacyclohexans als Singulett zu sehen. Weiterhin stimmten die Signalmuster der Ethylen-Brücken sowie die chemische Verschiebung im ^{11}B -NMR-Spektrum von 86 ppm mit den Beobachtungen bei der Bis-Lewis-Säure **11** überein.

Auch das Konzept zur Aciditätssteigerung durch Triflat-Gruppen wurde vom Modell auf das Trisilacyclohexan-System übertragen. Für den Grundkörper erfolgte eine Hydrosilylierung des Vinyl-Trisilacyclohexans **27** nach den bereits mehrfach beschriebenen Standardbedingungen. Die Einführung der Silyl-Gruppe verläuft erneut hoch-regioselektiv und bedarf keiner aufwendigen Aufarbeitung, sodass die Präkursor-Spezies **29·6Cl** sehr leicht in vergleichsweise großen Mengen (~ 800 mg) dargestellt werden konnte. Die Umsetzung mit Silbertriflat führt nach einer Reaktionszeit von vier Tagen unter Lichtausschluss zu einer vollständigen Substitution aller Chlorid-Reste durch Triflat-Gruppen. Dabei konnte die hexadentate, Silyltriflat-funktionalisierte Poly-Lewis-Säure **29·6OTf** in einer, für die hexadentaten Systeme exzellenten Ausbeute von 88 % erhalten werden. Wie schon bei den borylierten Vertretern beobachtet, zeigen auch die NMR-Spektren der silylierten-Verbindung **29·6OTf** und das bidentate Modell **16·2OTf** große Übereinstimmungen. Somit erwies sich auch hier die Strategie der vorherigen Optimierung von Reaktionsbedingungen am Modellsystemen als äußerst zielführend.

Im Anschluss an die Synthesen wurden die hexadentaten, flexiblen Systeme **28** und **29·6OTf** ebenfalls Versuchen zu ihrer Wirt-Gast-Chemie im NMR-Maßstab unterzogen. Diese erfolgten zunächst erneut mit Pyridin als neutralem, einzähnigem Gast, um ein generelles Komplexierungsverhalten des Wirts zu untersuchen. Für die 9-BBN-substituierte Verbindung **28** konnte eine Addition von sechs Pyridinmolekülen nachgewiesen werden.

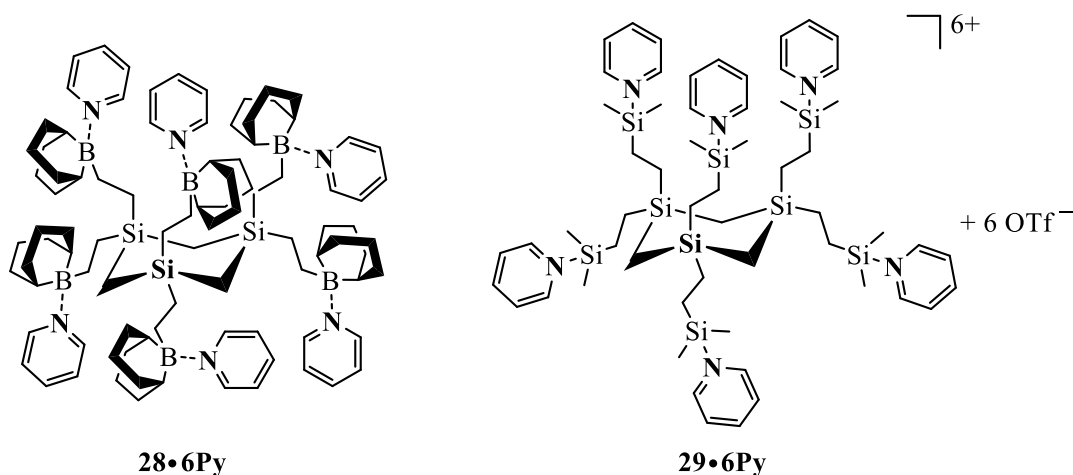


Abbildung 4.14: Schematische Darstellung der 1:6-Addukte der hexadentaten Poly-Lewis-Säuren **28** und **29·6OTf** mit Pyridin. Links: Addition der Gastmoleküle an die Bor-Atome; Rechts: Substitution der Triflat-Gruppen durch den Gast.

Analog zur Modellverbindung, konnte auch für das 1:6-Addukt, aufgrund des donierenden Charakters der Pyridin-Gäste, ein starker Shift des Signals im ^{11}B -NMR-Spektrum im Vergleich zur freien Säure beobachtet werden [$\delta(^{11}\text{B}; \mathbf{28}) = 86 \text{ ppm} \rightarrow \delta(^{11}\text{B}; \mathbf{28}\cdot\mathbf{6Py}) = 0 \text{ ppm}$]. Auch hier befindet sich das Signal nach der Komplexbildung im Bereich für Triorganoboran-Amin-Addukte.^[81] Die Signale des Wirts im ^1H -NMR-Spektrum erfahren an dieser Stelle durch die Donation des Pyridins eine verstärkte Abschirmung, wodurch ein entsprechender Hochfeld-Shift von bis zu 1.2 ppm zu beobachten ist (Tabelle 4.3). Interessanterweise fallen diese Verschiebungsänderungen deutlich stärker aus als zuvor beim Modellsystem beobachtet ($\sim 0.6 \text{ ppm}$ für die Signale der Ethylenbrücke). Auch für das Silyltriflat-System ist eine Adduktbildung mit sechs Pyridin-Einheiten unter der Bildung einer hexakationischen Spezies zu beobachten. Diese äußert sich im ^1H -NMR-Spektrum vor allem in Änderungen der chemischen Verschiebungen der Pyridin-Signale. Die Resonanzen des Trisilacyclohexan-Rückgrats hingegen zeigen im Vergleich zu **28·6Py** deutlich geringere Änderungen (Tabelle 4.3).

Tabelle 4.3: Ausgewählte chemische Verschiebungen aus den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **28** (Benzol- d_6) und **29·6OTf** (Acetonitril- d_3) sowie ihrer Pyridin-Addukte.

| | 28 | 28·6Py | 29·6OTf | 29·6Py |
|-------------------------------------|-----------|---------------|----------------|---------------|
| $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{-M}$ | 0.91 | -0.24 | 0.56 | 0.44 |
| $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{-M}$ | 1.56 | 0.32 | 0.81 | 1.02 |
| SiCH_2Si | 0.04 | -0.77 | -0.26 | -0.25 |

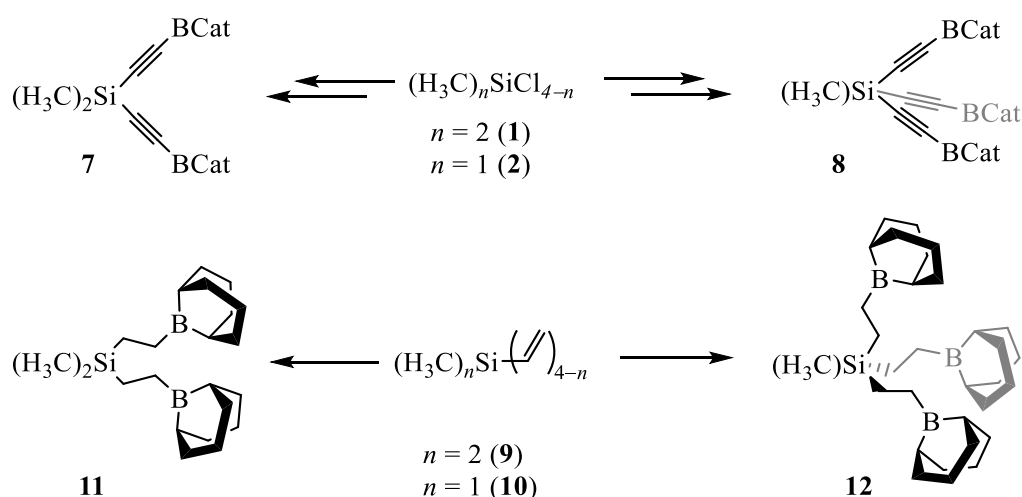
Besonders interessant wird der Vergleich der beiden Wirtssysteme bei genauerer Betrachtung der Signale für die Ethylen-Spacer-Gruppen sowie der Methylenprotonen der zentralen heterocyclischen Einheiten der Wirt-Systeme. Für die borylierte Verbindung **28·6Py** ist hier, wie oben bereits beschrieben, ein konsequenter Hochfeld-Shift zu sehen. Im Falle des Silyl-substituierten Trisilacyclohexans **29·6Py** sind sowohl Hoch- als auch Tieffeld-Shifts für die Signale der Spacer-Gruppe im Vergleich zur freien Säure **29·6OTf** zu beobachten, wohingegen das Signal der Protonen am Heterocyclus praktisch unverändert bleibt (siehe Tabelle 4.3). Hier machen sich die unterschiedlichen Adduktbildungsmotive der beiden Säuren bemerkbar: Während die Boryl-Funktionen das Addukt über eine Addition des Pyridins bilden (**28·6Py**), erfolgt die Komplexierung an die Silyltriflat-Gruppen unter Substitution des Triflats und Bildung des Hexakations (**29·6Py**).

Wirt-Gast-Versuche von **28** und **29·6OTf** mit den bereits bekannten bidentaten Gastverbindungen **3,3'-Bipy** sowie **BisImi** führten zwar allesamt zur Bildung von Addukten, allerdings kann an dieser Stelle aufgrund der Komplexität und Dynamik, welche sich vor allem in starken Signalverbreiterungen in den NMR-Spektren zeigt, keine genauere Aussage über die Aggregationsmotive gemacht werden. In Umsetzungen mit dem Kronenether-ähnlichen Triazacyclononan als tridentater Stickstoffbase mit dem Ziel einer dreifachen Komplexierung des Gasts durch die Säure zeigten weder **28** noch **29·6OTf** eine Reaktivität bzw. Adduktbildung gegenüber diesem Gast.

5 Zusammenfassung

Das Interesse an Poly-Lewis-Säuren, also an Molekülen, welche zwei oder mehr (im besten Fall gerichtete) Lewis-saure-Atome in einem Molekül vereinen, nahm in der jüngeren Vergangenheit stark zu. Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Erkenntnisse in Bezug auf bereits bestehende, bi- und tridentate Rezeptorsysteme gewonnen, aber auch die Darstellung neuer Trisilacyclohexan-basierter Wirte beschrieben, die über sechs Lewis-acide-Einheiten verfügen und somit zurecht das Präfix „Poly“ tragen. Da die Darstellungen derartiger Moleküle mit einer Vielzahl organo(halb-)metallischer Gruppen häufig einige Hürden aufweisen, wurden zunächst Dimethylsilane als einfache zugängliche Modellsysteme synthetisiert. Anhand dieser wurden Reaktionen zur Lewis-aciden Funktionalisierung getestet und ggf. optimiert. Darüber hinaus bestand ein wichtiger Teil dieser Arbeit in der Untersuchung der Wirt-Gast-Chemie der entsprechenden zwei- und sechszähligen Systeme.

Zur Synthese starr-verbrückter bi- und tridentater Systemen wurden der zentrale Silicium-Baustein mit Ethinyl-Spacer-Einheiten funktionalisiert, welche zunächst stannyliert und anschließend in Zinn-Bor-Austauschreaktionen mit 2-Chlorbenzo[*d*][1,3,2]dioxaborol Lewis-acide substituiert wurden. Folglich konnten die zwei- und dreifachen Dioxaborol-Systeme **7** und **8** dargestellt und mittels XRD-Strukturanalyse charakterisiert werden. Neben den rigiden Systemen wurden auch auf dem Feld der flexibel-verbrückten Poly-Lewis-Säuren neue Wirtverbindungen dargestellt. So konnte auch die Synthese der zwei- und dreifach Boryl-substituierten Vertreter **11** und **12**, welche ebenfalls über eine zentrale Methylsilan-Einheit verknüpft sind, beschrieben werden.

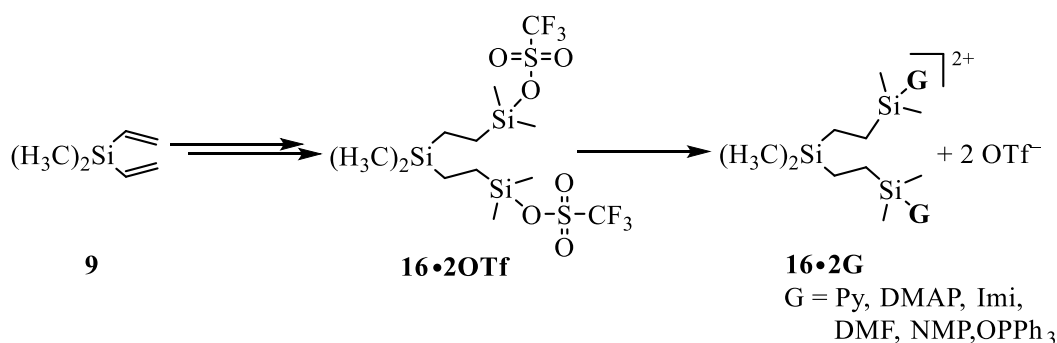


Schema 5.1: Darstellungen der bi- und tridentaten Poly-Lewis-Säuren **7** und **8** mittels Zinn-Bor-Austausch (oben) sowie der beiden flexiblen Spezies **11** und **12**, die durch Hydroborierungsreaktionen erhalten wurden.

Für die beiden bidentaten Systeme **7** und **11** erfolgten einige NMR-Experimente, in denen ihre Eignung, als Wirtssystem in der supramolekularen Chemie zu fungieren, festgestellt wurde. Neben den Pyridin-Addukten **7·2Py** und **11·2Py** konnte für das rigide System eine Komplexierung in Form eines 1:1-Addukts mit *N,N,N',N'*-Tetramethylpropylen-1,3-diamin (**TMPDA**; $\text{Me}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NMe}_2$) belegt werden. In weiteren Experimenten mit Gastmolekülen, deren Lewis-basische Atome geringere Abstände als beim **TMPDA**

zueinander aufweisen (z. B. *N,N,N',N'*-Tetramethylmethyldiamin; **TMMDA**; Me₂N–CH₂–NMe₂), offenbarte sich für das rigide Wirtssystem **7** ein anderes Adduktmotiv, sodass hier eine einfache Komplexierung der Bis-Lewis-Säure NMR-spektroskopisch festgestellt wurde.

Durch die Hydrosilylierung des Dimethyldivinylsilans (**9**) konnte der Präkursor einer Bis-Lewis-Säure dargestellt werden, die große Ähnlichkeiten zu bereits bekannten Systemen aufweist. In der Vergangenheit wurde vergeblich versucht, durch Fluorierung oder Einführung von Pentafluorphenyl-Resten eine gesteigerte Acidität am Siliciumatom zu erzielen, die eine Komplexierung neutraler Gastmoleküle ermöglicht. Ebendieses konnte durch die Einführung von Triflat-Gruppen erreicht werden, welche durch Umsetzung des chlorierten Silans **16·2Cl** mit Silbertriflat erfolgte. Somit gelang die erstmalige Charakterisierung einer Bis-Silyl-Lewis-Säure, welche über die terminalen Siliciumatome in der Lage ist, neutrale Gäste unter Substitution des Triflat-Rests zu binden.



Schema 5.2: Synthese des bidentaten Wirtsystems **16·2OTf** mit Lewis-aciden Siliciumatomen und anschließende Adduktbildung mit diversen Lewis-Basen.

Um diese Reaktivität nachzuweisen, wurde **16·2OTf** mit diversen Gastmolekülen umgesetzt, wobei jeweils die Bildung der diakationischen Spezies belegt werden konnte. Im Falle der Reaktion mit Pyridin (**Py**) bestätigte zusätzlich die Molekülstruktur im Festkörper die Substitution des Triflat-Rests (Abbildung 5.1). Ferner erfolgten Versuche zur Komplexierung verschiedener bidentater Gäste (**3,3'**-**Bipy**, **4,4'**-**Bipy**, **BisImi**) mit dem Augenmerk auf der Ausbildung verschiedener Aggregationsmotive (z. B. 1:1-, 2:2-Addukte). Für das Addukt **16·4,4'-Bipy** konnte dabei die selektive Verknüpfung zweier Säuremoleküle durch zwei Gäste in Form eines cyclischen 2:2-Addukts im Festkörper beobachtet werden (Abbildung 5.1).

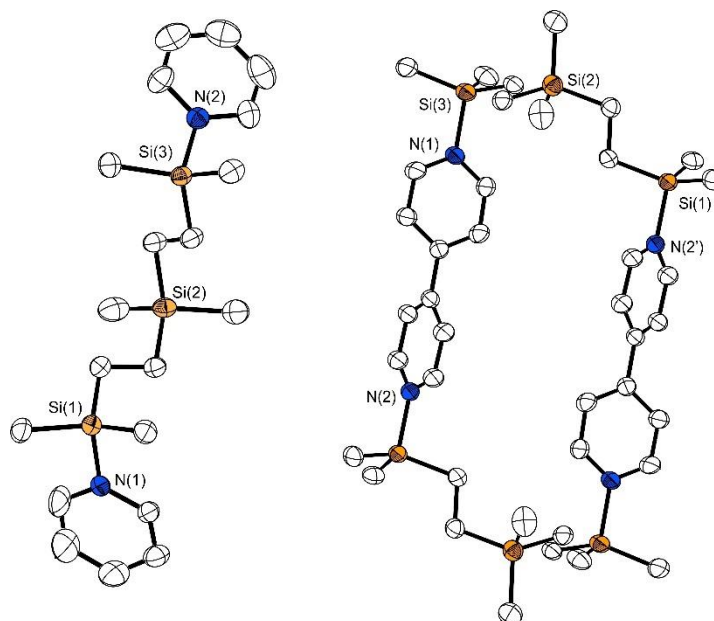
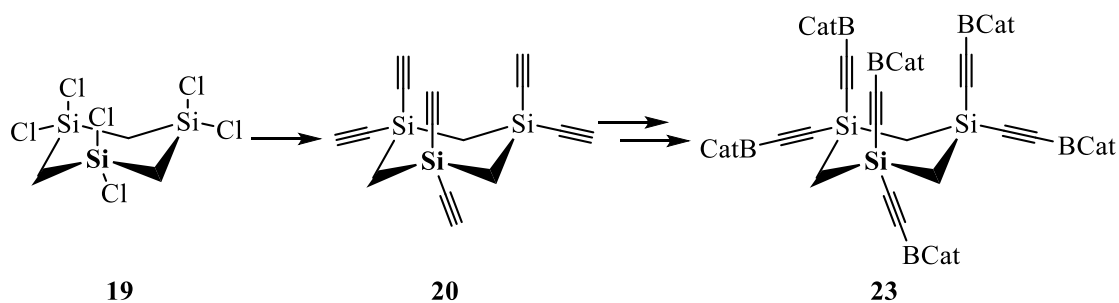


Abbildung 5.1: Molekülstrukturen im Einkristall aus den Umsetzungen der Bis-Silyl-Lewis-Säure **16·2OTf** mit Pyridin (**16·2Py**; links) und 4,4'-Bipyridin (**16·4,4'-Bipy**; rechts).

Da sich das Verhalten der Bis-Lewis-Säure **16·2OTf** gegenüber den verschiedenen bidentaten Stickstoff-Basen als äußerst komplex und dynamisch erwies, wurde es mithilfe von DOSY-NMR-Experimenten in Lösung genauer analysiert. Hierzu wurde vor allem das Pyridin-Addukt **16·2Py** als Referenzverbindung herangezogen, spiegelt es doch die Eigenschaften potentieller 1:1-Addukte (vgl. **A**) bezogen auf die Größe und die elektronischen Eigenschaften sehr gut wider. Aufgrund der starken Dynamik der Komplexierungen der Bipyridine durch **16·2OTf** wurden die DOSY-Studien in Abhängigkeit der Konzentration der Gast-Verbindungen (**3,3'-Bipy**, **4,4'-Bipy**) durchgeführt. Hierbei lässt sich für beide Bipyridine die Bildung unerwartet großer Aggregate beobachten, wobei diese für das **4,4'-Bipy** nochmals weitaus größere hydrodynamische Volumina zeigen. Das 2:2-Addukt [**16·4,4'-Bipy**]₂ konnte in Lösung bei keinem Wirt-Gast-Verhältnis nachgewiesen werden.

Schlussendlich erfolgte die Übertragung vielversprechender Ergebnisse der Synthesen der Modellverbindungen auf 1,3,5-Trisilacyclohexan-Grundkörper. Hier konnte zunächst mit 1,1,3,3,5,5-Hexaethinyl-1,3,5-trisilacyclohexan (**20**) ein neuer Grundbaustein für rigide Poly-Lewis-Säuren durch zwei verschiedene Syntheserouten dargestellt werden. Auf diesen rigiden Grundkörper wurde die erprobte Syntheseroute, die zum bidentaten Modellsystem **7** führte, übertragen, sodass durch Stannylierung und Zinn-Bor-Austausch auch die sechszählige Poly-Lewis-Säure **23** dargestellt werden konnte.



Schema 5.3: Darstellung von 1,1,3,3,5,5-Hexakis(benzo[*d*][1,3,2]dioxaborylethynyl)-1,3,5-trisilacyclohexan (**23**).

Erstmalig gelang dabei die auch Aufklärung einer Molekülstruktur eines Donoratom-freien, Lewis-acide funktionalisierten Trisilacyclohexans im Einkristall. Allerdings erwies sich das System in vielen Versuchen zur Adduktbildung schon mit monodentaten Gästen (z. B. Pyridin) als äußerst labil, weshalb hier spektroskopisch keine zum Modellsystem **7** vergleichbaren Addukte, beobachtet werden konnten.

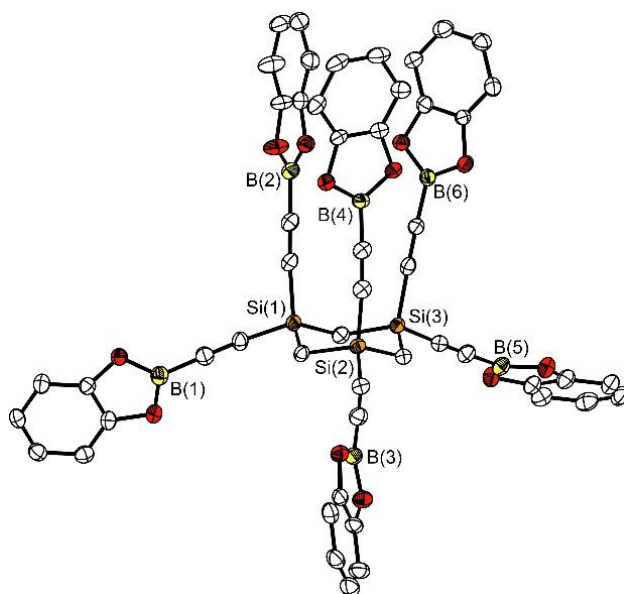
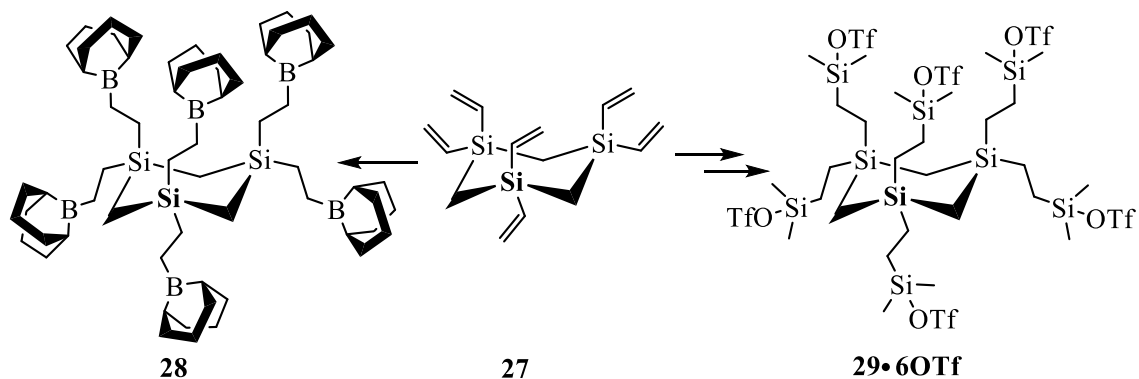


Abbildung 5.2: Molekülstruktur von 1,1,3,3,5,5-Hexakis(benzo[*d*][1,3,2]dioxaborylethynyl)-1,3,5-trisilacyclohexan (**23**) im Einkristall.

Generell zeigen die Ausrichtungen der Trisilacyclohexan-Substituenten und die damit einhergehende Bildung diverser Rezeptor-Kavitäten aber deutlich das Potential, welches vom Trisilacyclohexan als Grundkörper ausgeht, sodass weitere Funktionalisierungen erfolgten.

Aus diesem Grund wurden auch die Strategien zur Synthese von flexiblen Lewis-sauren Rezeptorsystemen von den bidentaten Dimethylsilyl-basierten Derivaten auf das hexadentate Trisilacyclohexan übertragen. Infolgedessen gelang durch Hydroborierung von Hexavinyl-Trisilacyclohexan **27** mit 9-BBN die Isolierung und Charakterisierung eines weiteren sechsfach Boryl-funktionalisierten Systems (**28**). Zum anderen wurde das Grundgerüst mit sechs stark Lewis-aciden Silyltriflat-Gruppen funktionalisiert (**29·6OTf**).



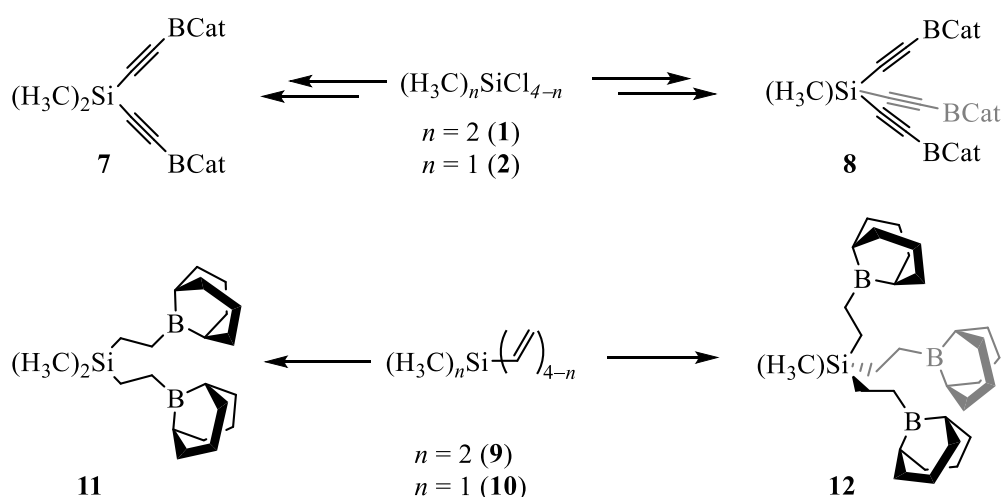
Schema 5.4: Syntheserouten für flexible Poly-Lewis-Säuren auf Basis von Trisilacyclohexan-Grundkörpern.

Die hexadentaten, flexiblen Systeme zeigen vielversprechende Ansätze in Bezug auf ihre Eignung als Wirtssysteme für neutrale, Lewis-basische Gastmoleküle. So konnte in beiden Fällen die Bildung von 1:6-Addukten (**28•6Py**, **29•6Py**) beobachtet werden, wobei diese im Falle der Silyltriflat-Lewis-Säure unter der Substitution des Triflat-Rests abläuft, wobei eine hexakationische Trisilacyclohexan-Einheit gebildet wird. Weitere bislang durchgeführte Experimente von **28** und **29•6OTf** belegen eindrucksvoll, dass die Umsetzung der hexadentaten Lewis-Säuren mit polydentaten Lewis-basischen Gästen zu vielfältigen, dynamischen Systemen führt. Das detaillierte Studium der Modellsysteme und das Wissen, welches diese Arbeit über ihre facettenreichen Aggregationsmotive liefert, wird sich als gute Grundlage für zukünftige, genauere Untersuchungen zu dem Komplexierungsverhalten polydentater Rezeptorsysteme erweisen.

6 Summary

The scientific interest in poly Lewis acidic host systems, i. e. molecules that combine two or more oriented Lewis acid functions, has increased strongly, in the recent past. In the context of this work, new insights were gained with respect to already existing silicon-based systems, that include new trisilacyclohexane-based hosts, which possess six Lewis-acidic units – owing to this, it truly deserves the name part "poly". Since the preparations of such complicated systems with a large number of organometallic groups is often accompanied by several challenges, dimethylsilanes were first synthesized as simpler model systems. Using these compounds, reactions for Lewis acidic functionalization were carefully studied and optimized if necessary.

For the synthesis of rigid-bridged bi- and tridentate model systems, the silane was substituted with ethynyl spacer functions. The alkyne groups were stannylated terminally and subsequently functionalized in tin-boron exchange reactions with 2-chlorobenzo[*d*][1,3,2]dioxaborole. Thus, the synthesis of the rigid systems **7** and **8** bearing two or three boryl residues was presented and the compounds characterized by XRD structural analysis among others.



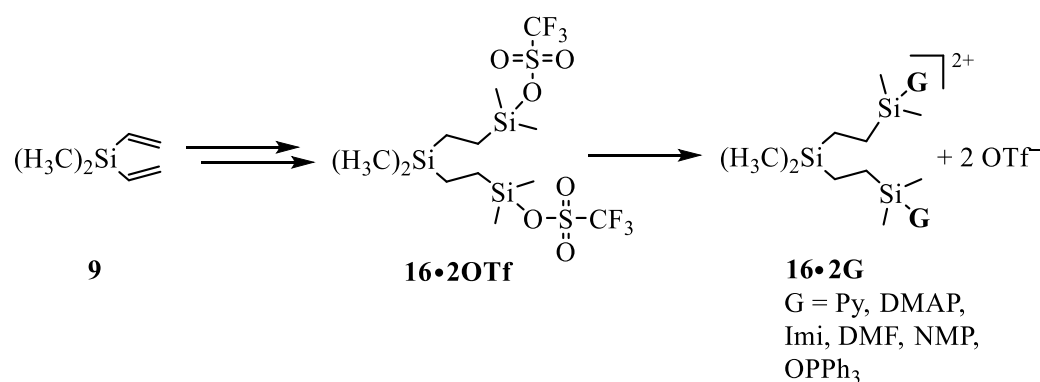
Scheme 6.1. Reaction scheme for the preparation of the bi- and tridentate poly-Lewis acids, with rigid (**7** and **8**; top) or flexible backbone (**11** and **12**; bottom).

Additionally, new compounds in the field of flexible bridged poly-Lewis acids were presented, by the synthesis of the two- and threefold boryl substituted representatives **11** and **12**, which are also linked via a central methylsilane core unit.

In order to establish their suitability as host systems in supramolecular chemistry, both bidentate systems **7** and **11** were used in some complexation experiments. In addition to the pyridine adducts **7**·**2Py** and **11**·**2Py**, complexation and formation of a 1:1 adduct with *N,N,N',N'*-tetramethylpropylene-1,3-diamine (**TMPDA**; $\text{Me}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NMe}_2$) was evidenced NMR spectroscopically for the rigid system. Moreover, the rigid bridged poly Lewis acid **7** shows selectivity towards this particular distance of the two donor atoms, thus a comparable aggregate formation was not observed towards the smaller guests (e.g.

tetramethylmethylenediamine; **TMMDA**; $\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{NMe}_2$). For these guest compounds a single fold coordination of the host was determined.

Hydrosilylation of dimethyldivinylsilane (**9**) allowed the preparation of a bis-Lewis acid precursor that shows great similarities to previously known systems. In the past, multiple attempts to increase the acidity at the silicon atom by fluorination or introduction of pentafluorophenyl residues were made. Unfortunately, this does not lead to systems, that are capable of complexation of neutral guest molecules. We were able to change this by introducing triflate groups via reacting the hydrosilylated precursor **16·2Cl** with silver triflate. Thus, the first characterization of a bis-Lewis acid (**16·2OTf**), that forms complexes with neutral guest compounds via the terminal, Lewis-acidic silyl groups with substitution of the triflate moiety was achieved.



Scheme 6.2. Synthesis of the bidentate host system **16·2OTf** with Lewis acidic silicon atoms and subsequent adduct formation with various monodentate Lewis bases.

In order to demonstrate its reactivity, **16·2OTf** was reacted with various monodentate guest molecules, and in each case the formation of the diacationic species was detected. For the pyridine adduct **16·2Py**, the substitution of the triflate moiety and binding of pyridine was additionally observed in the molecular structure in the solid state. Furthermore, experiments on adduct formation with different bidentate guests (**3,3'-Bipy**, **4,4'-Bipy**, **BisImi**) were carried out with attention to the formation of different aggregation motifs (e. g. 1:1-, or 2:2-adduct). For the adduct **16·4,4'-Bipy**, the selective linkage of two acid molecules by two guests in the solid state was observed.

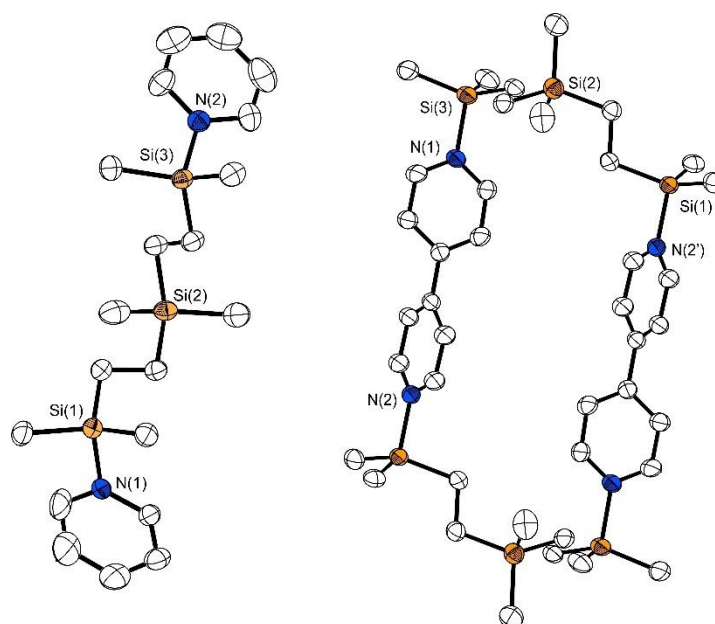
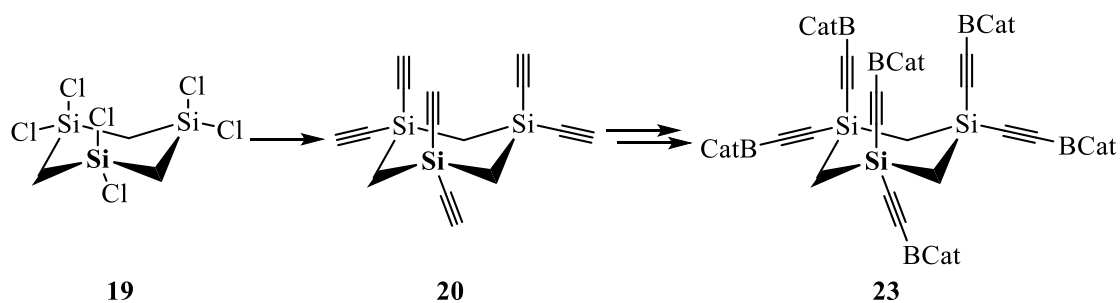


Figure 1. Molecular structures in the solid state of the complexation reactions of **16·2OTf** with pyridine (**16·2Py**, left) and 4,4'-bipyridine (**(16·4,4'-Bipy)₂**, right).

In complexation experiments with various bidentate guests, the behaviour of the bis-Lewis acid proved to be extremely complex. To get a better insight into these aggregation formations in solution, it was analysed more detailed using DOSY NMR spectroscopy. For this purpose, the pyridine adduct **16·2Py** was mainly used as a reference compound, since it mimics the characteristics of potential 1:1-adducts in terms of size and electronic properties very well. Owing to the highly dynamic complexation behaviour of **16·2OTf** towards the bipyridines (**3,3'-Bipy**, **4,4'-Bipy**) the diffusion coefficients were determined as functions of the concentration of the guest compound. In these measurements we observed the formation of unexpectedly large complexes, which have even larger hydrodynamic volumes for adducts with **4,4'-Bipy**. However, we did not find any indications (even at an equimolar ratio) for the formation of the expected 2:2 adduct, that was observed in the solid state.

The promising results in the syntheses of the model compounds were then transferred to the more complex 1,3,5-trisilacyclohexane systems. First of all, two different strategies for the preparation of 1,1,3,3,5,5-hexaethynyl-1,3,5-trisilacyclohexane (**20**), a new basic building block for rigid poly-Lewis acids, were developed. By stannylation and tin-boron exchange, the synthetic route of the bidentate system was successfully applied, thus the sixfold Lewis-acidic functionalised representative **23** was described.



Scheme 6.3. Preparation of 1,1,3,3,5,5-hexakis(benzo[*d*][1,3,2]dioxaborylethynyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**23**) via tin-boron exchange.

For the first time, the elucidation of a molecular structure in the single crystal of a donor atom-free, Lewis-acidic functionalised trisilacyclohexane was achieved. Unfortunately, experiments on the host-guest chemistry of **23** did not lead to the formation of the desired adducts, so no comparable host guest chemistry to the model systems was observed here.

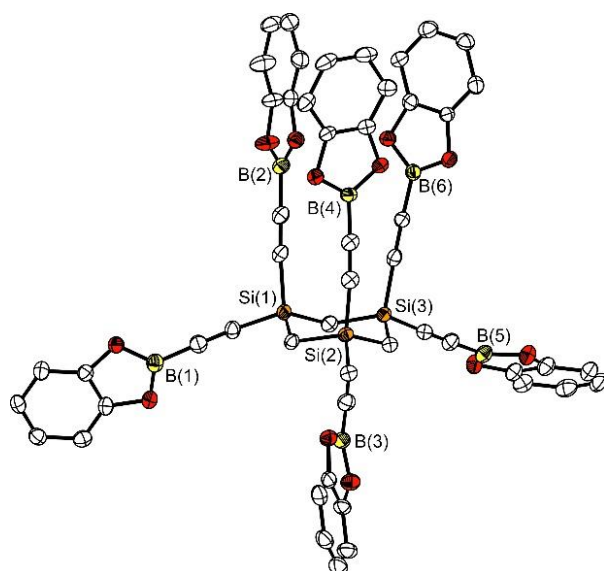
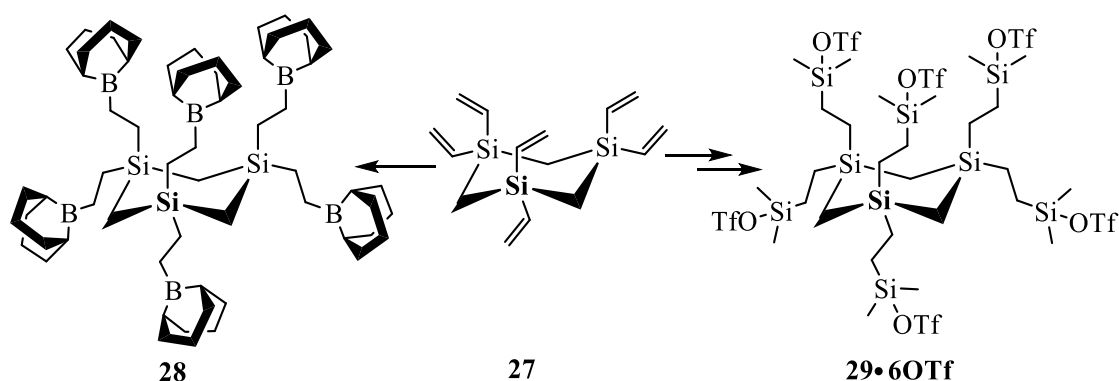


Figure 2. Molecular structure of 1,1,3,3,5,5-hexakis(benzo[*d*][1,3,2]dioxaborylethynyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**23**) in the solid state.

The general potential of the trisilacyclohexane framework is shown in the orientation of the residues and their formation of different host cavities, so additional functionalisations were performed. Owing to this, the strategies for the syntheses of flexible representatives were also transferred from dimethylsilane to trisilacyclohexane framework. The isolation and characterisation of a further sixfold boron-functionalised system (**28**) was achieved by hydroboration with 9-BBN. Additionally, the backbone was functionalised with six strongly Lewis-acid silyl triflate groups (**29·6OTf**), so two further representatives with six Lewis-acidic groups were presented (Scheme 6.4).



Scheme 6.4. Synthesis strategies for flexible poly-Lewis acids based on hexavinyl-trisilacyclohexane **27**.

The hexadentate flexible systems showed promising approaches regarding to their suitability as host systems for neutral, Lewis-based guest molecules. Thus, the formation of 1:6 adducts (**28·6Py**, **29·6Py**) was observed in both cases, whereby pyridine coordination proceeds under the substitution of the triflate in the case of the silyl triflate Lewis acid **29·6OTf** in contrast to **28**. Consequently, a hexacationic trisilacyclohexane species (**29·6Py**) is formed in this complexation reaction. Further host guest experiments with polydentate Lewis bases, that were performed using **28** and **29·6OTf** as host compounds demonstrate the formation of diverse and complex systems impressively. The close study of the model substances and the knowledge this work provides towards their multifaceted aggregation motifs will be a good basis for more detailed investigations into the complexation behaviour of polydentate receptor systems in the future.

7 Experimentelle Ergänzungen

Die Verbindungen **13-15** sowie die Addukte **7·Pyr**, **7·TMMDA** und **16·OPPh₃** wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmalig synthetisiert, sind allerdings nicht in den angehängten Publikationen aufgeführt. Ihre Darstellungen werden im Folgenden beschrieben.

Bis{[(benzo)dioxaboryl]ethinyl}dimethylsilan-Pyrazin-Addukt (**7·Pyr**):

Die Bis-Lewis-Säure **7** (14 mg, 0.04 mmol) wurde in Chloroform-*d* (0.5 mL) vorgelegt und Pyrazin (3 mg, 0.04 mmol) zugegeben. Die einfache Komplexierung konnte mittels ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektroskopie belegt werden, weshalb auf weitere Spektren verzichtet wurde.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.93 (s, 4H, **H_{Pyr}**), 7.11 (dd, 4H, ³J_{H,H} = 6 Hz, ⁴J_{H,H} = 3 Hz, **H_{Cat}**), 7.00 (dd, 4H, ³J_{H,H} = 6 Hz, ⁴J_{H,H} = 3 Hz, **H_{Cat}**), 0.44 (s, 6H, (CH₃)₂Si) ppm. – ¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃): 17.4 ppm.

Bis{[(benzo)dioxaboryl]ethinyl}dimethylsilan-*N,N,N',N'*-Tetramethylmethylen-diamin-Addukt (**7·TMMDA**):

Die Bis-Lewis-Säure **7** (9 mg, 0.03 mmol) wurde in Chloroform-*d* (0.5 mL) vorgelegt und *N,N,N',N'*-Tetramethylmethylen-diamin (3 mg, 0.03 mmol) zugegeben. Die einfache Komplexierung konnte mittels ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektroskopie belegt werden, weshalb auf weitere Spektren verzichtet wurde.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.95 (s (br), 4H, **H_{Cat}**), 6.86 (s (br), 4H, **H_{Cat}**), 3.82 (s, 2H, NCH₂), 2.50 (s, 12H, NCH₃), 0.38 (s, 6H, (CH₃)₂Si) ppm. – ¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃): 15.4 ppm.

Bis[(trichlorsilyl)ethyl]dimethylsilan (**13**):

Dimethyldivinylsilan (5.07 g, 45.2 mmol) wurde in Diethylether (100 mL) vorgelegt und mit Trichlorsilan (20.1 g, 148 mmol) sowie Karstedt-Katalysator (2% Pt in Xylol, 1 Tropfen) versetzt. Die Lösung wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Kondensation im Vakuum (*p* = 0.05 mbar, *θ* = 85 °C) liefert Bis[(trichlorsilyl)ethyl]dimethylsilan (**13**, 16.2 g, 42.2 mmol, 93%) als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.96 (m, 4H, (CH₃)₂SiCH₂CH₂), 0.52 (m, 4H, (CH₃)₂SiCH₂CH₂), –0.25 (s, 6H, (CH₃)₂Si) ppm.

Bis{[tris(1,1,1,3,3,3-hexafluoropropylsilyl)]ethyl}dimethylsilan (**14**):

Es wurde 1,1,1,3,3,3-Hexafluoropropanol (6.51 g, 38.7 mmol) in *n*-Hexan (40 mL) vorgelegt und ein Gemisch aus Trichlorsilyl-Silan **13** (1.64 g, 4.23 mmol) und Triethylamin-Lösung (1 M in THF, 30 mL, 30 mmol) in *n*-Hexan (20 mL) über eine Stunde bei 0 °C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h zum Rückfluss erhitzt, der gebildete Feststoff anschließend abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde im Vakuum ($p = 0.02$ mbar, $\vartheta = 100$ °C) destilliert und im Anschluss bei -30 °C umkristallisiert wodurch das Fluoroalkoxysilan **14** (2.60 g, 2.22 mmol, 52 %) als farblose Flüssigkeit erhalten wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.59$ (m, 6H, CHCF_3), 0.78 (m, 4H, $(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{CH}_2$), 0.55 (m, 4H, $(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{CH}_2$), 0.03 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$) ppm. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 120.9$ (q, $^1J_{\text{F,C}} = 283$ Hz, CF_3), 70.4 (quin, $^2J_{\text{F,C}} = 35$ Hz, CHCF_3), 3.5 ($(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{CH}_2$), 2.3 ($(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2$), -5.0 ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}$) ppm. – $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (125 MHz, CDCl_3): 118.9 (CF_3), 116.4 (CF_2) ppm. – $^{19}\text{F-NMR}$ (497 MHz, CDCl_3): $\delta = -75.8$ (d, $^3J_{\text{F,H}} = 5$ Hz, CF_3) ppm. – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.5$ (SiCH_3), -47.2 ($\text{Si}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_3$) ppm. Elementaranalyse für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{F}_{36}\text{O}_6\text{Si}_3$ ($M_w = 1172.62$) ber.: C 24.58; H 1.72; gem.: C 24.63; H 1.88.

Bis{[tris(pentafluorethylsilyl)]ethyl}dimethylsilan (**15**):

Es wurde *n*-Butyllithium (1.6 M, 15.0 mL, 24.0 mmol) in Diethylether (100 mL) vorgelegt, entgast und Pentafluorethan (41.6 mmol) aufkondensiert. Die Reaktion wurde auf -78 °C aufgewärmt und für 3 h bei dieser Temperatur gerührt, bevor das Silan **13** (1.11 g, 2.88 mmol) zugegeben wurde. Die Lösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, der entstandene Feststoff anschließend abfiltriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt im Vakuum getrocknet. Kondensation im Vakuum ($p = 0.05$ mbar; $\vartheta = 55$ °C) lieferte das pentafluorethylierte Silan **15** (1.90 g, 2.15 mmol, 75 %) als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.26$ (m, 4H, $(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{CH}_2$), 0.76 (m, 4H, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2$), 0.09 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$) ppm. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.0$ ($(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2$), 0.1 ($(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2$), -5.2 ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}$) ppm. – $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (125 MHz, CDCl_3): 118.9 (CF_3), 116.4 (CF_2) ppm. – $^{19}\text{F-NMR}$ (497 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.6$ (CF_3), -120.2 (CF_2) ppm. – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.1$ (SiCH_3), -14.1 (m, $\text{Si}(\text{CF}_2)$) ppm.

Bis{[dimethyl(trifluoromethylsulfonyl)silyl]ethyl}methylsilan-Triphenylphosphan-oxid-Addukt (16·2OPPh₃):

Die Bis-Lewis-Säure **16** (10 mg, 0.02 mmol) wurde in Dichlormethan-*d*₂ (0.5 mL) vorgelegt und ein leichter Überschuss Triphenylphosphanoxid (13 mg, 0.05 mmol) zugegeben.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.85 (m, 9H, **H**_{para}), 7.67 (m, 36H, **H**_{ortho/meta}) 0.58 (m, 4H, (CH₃)₂SiCH₂CH₂), 0.30 (m, 16H, (CH₃)₂SiCH₂CH₂, (CH₃)₂SiOPPh₃), -0.15 (s, 4H, (CH₃)₂Si(CH₂-)₂) ppm. – ¹⁹F-NMR (497 MHz, CD₂Cl₂): δ = -78.8 (s, CF₃) ppm. – ²⁹Si{¹H}-NMR (99 MHz, CD₂Cl₂): δ = 37.0 (SiOPPh₃), 7.3 ((CH₃)₂Si(CH₂-)₂) ppm. – ³¹P{¹H} (202 MHz, CD₂Cl₂): δ = 49.3 (s(br), OPPh₃) ppm.

8 Danksagung

An dieser Stelle soll ein Dank an all diejenigen Menschen gerichtet werden, die mehr oder weniger zu dem Gelingen dieser Arbeit bewusst und unbewusst beigetragen haben.

Zu allererst geht ein großer Dank an meinen Doktorvater Prof. Dr. Norbert W. Mitzel für die herzliche Aufnahme in den Arbeitskreis, die Betreuung der Arbeit und die Überlassung des vielfältigen Themas, wobei du mir in der individuellen Ausgestaltung viel Freiraum gelassen hast und dennoch bei Fragestellungen und Problemen stets mit wissenschaftlichem Rat und Anregungen zur Seite standest. Vor allem Danke ich dir auch für die Unterstützung beim Verfassen und (mit Sicherheit nicht immer spaßigen) schnellen Korrektur meiner Arbeiten.

Prof. Dr. Berthold Hoge danke ich sehr herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens, sowie der schnellen, unkomplizierten Findung eines Disputationstermins.

Weiterhin möchte ich meinen ehemaligen Betreuern Dr. Markus Wiesemann, Dr. Jan-Hendrik Lamm und Dr. Hendrik Gruß, von denen ich viele praktische Handgriffe erlernen durfte und die somit einen maßgeblichen Anteil an meiner Ausbildung haben, danken

Ein ganz besonderer großer Dank geht an dieser Stelle an „Lämmchen“. Du holtest mich bereits für meine Bachelorarbeit in den Arbeitskreis (evtl in dem Wissen mich anschließend nicht mehr los zu werden), hast mich auch seit meiner Masterarbeit stets (vor allem auch im Umgang mit der universitären Infrastruktur) stets Bedingungslos unterstützt und standest auch bei meinen schriftlichen Arbeiten mit vielen Vorschlägen bereit. Die Zeit als dein Laborkollege im „Schäfer/Lamm“-Labor und als Arbeitskollege habe ich stets genossen und du bist für mich in der nunmehr langen Zeit zu einem sehr guten und weisen Freund geworden.

Meinem Laborpartner Maurice möchte ich herzlich danken für eine stets entspannte und unkomplizierte Arbeitsatmosphäre, ein allgemein sehr herzliches miteinander und unsere vielen (un)wissenschaftlichen Gespräche. Auch an alle weiteren aktuellen und ehemaligen Arbeitskollegen namentlich: Andreas, Anna, Beate, Christian, Felix F., Felix M., Gaby, Georg, Jan H., „Lämmchen“, Janek, Jens, Johanna, Jonas, Leif, Lisa B., Lisa K., Louis, Lucas, Marla, Martin, Marvin, Maurice, Melvin, Niklas, Norbert, „Panne“, Peter, Phillip N., Phillip H., Pia, Rene, Roswitha, Sebastian, „Schwabsi“, Stefan, Timo G., Timo K., Yury gilt hier ein besonderes Dankeschön. Zum einen wurde ich sehr schnell mit offenen Armen in die bestehende Gruppe aufgenommen und zum anderen wird ein sehr angenehmer Umgang miteinander gepflegt, der sich nicht nur auf die Laborarbeit beschränkt, sondern auch zu vielen sehr unterhaltsamen Abenden geführt hat, wodurch auch viele neue Freundschaften entstanden sind. Danke das ihr dies zu einer Zeit gemacht habt, an die ich mich immer freudig erinnern werde.

Weiterhin möchte ich mich bei Anna-Lena, Daniel, Dario, Kristina, Marius, Nils, Ninive, Roxana und Victoria, die ich im Rahmen ihres Studiums oder ihrer Ausbildung in meinem Labor begrüßen durfte für ihr Engagement und die Mitarbeit bedanken. Das Arbeiten mit euch hat mir viel Spaß gemacht!

Ferner möchte ich meinen Dank an die analytischen Abteilungen der Universität für die Charakterisierung meiner Proben richten. Besonders sollen hier Marco Wißbrock (NMR) und Barbara Teichner (CHN) Erwähnung finden, welche beide stets zur schnellen Bearbeitung der Proben oder von Spezialmessungen zur Verfügung standen. Auch Beate und Georg möchte ich hier einen besonderen Dank für die unermüdliche Mühe bei der Bearbeitung meiner „Kristalle“ und Lösung der Strukturen, sowie der Beantwortung meiner Fragen aussprechen. Auch bei den Angestellten des Chemikalienlagers sowie der Mechanischen und Glastechnischen Werkstätten möchte ich für Anfertigungen von Spezialwünschen, Reparaturen sowie der Bereitstellung der Chemikalien bedanken.

Bei Roswitha Becker und Gaby Sander möchte ich mich für die Bearbeitung der bürokratischen Angelegenheiten, insbesondere bezogen auf vertragliche Angelegenheiten danken.

Niklas, „Schwabsi“ und „Lämmchen“ danke ich für die sorgfältige Korrektur der vorläufigen Arbeit und Anregungen zur Verbesserung.

All denjenigen Kommilitonen und auch WG-Mitbewohnern (vor allem Quy und Martin) oder anderen Menschen die mit Chemie nichts am Hut haben möchte ich für viele schöne Momente während der letzten zehn Jahre danken. Es war eine Zeit die ich meinen Lebtage nicht mehr vergessen werden und die mich sehr geprägt hat.

Insbesondere soll hier der harte Kern meiner Clique aus dem Master um Hedwig, Lisa, Marcel, Phillip und den König Thombräu erwähnt werden. Vielen Dank, dass ihr sowohl in leichten als auch schweren Zeiten immer ein offenes Ohr hattet, aber auch all den Schwachsinn den ihr gequatscht habt! Ich hoffe sehr, dass der gute Kontakt auch über die große Distanz anhält.

Thomas (König Thombräu) möchte ich für die vielen nice Stunden danken. Aus der on-off-Freundschaft aus der Schulzeit ist im Laufe des gemeinsamen Studiums (in der Zeit wir durch dick und dünn gingen) eine tiefe Freundschaft entstanden, die ich heute nicht mehr missen möchte.

Schließlich bedanke ich mich bei meiner wundervollen Freundin Svenja, die mich so annimmt wie ich bin und mein Leben mit unzählbar vielen schönen Momenten bereichert hat. Vielen Dank für deine alltägliche (meistens unbewusste) Unterstützung und dein offenes Ohr für alle Probleme die ich so in unserer Zeit mit mir herum getragen habe.

Schlussendlich gilt ein ganz großer Dank meiner Familie, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Ihr habt mich immer meinen Weg gehen lassen und bei allem bedingungslos unterstützt und wart mir ein sicherer Rückhalt in allen Situationen. Vielen Dank das ihr das hier alles ermöglicht habt.

9 Literatur

- [1] S. A. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.* **1887**, *1*, 631–648.
- [2] a) J. N. Brønstedt, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1923**, *42*, 718–721; b) T. M. Lowry, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1923**, *42*, 43–47.
- [3] D. Himmel, V. Radtke, B. Butschke, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4386–4411.
- [4] G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalog Company, Inc., New York **1923**.
- [5] A. W. Laubengayer, G. F. Condike, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2274–2276.
- [6] L. Kolditz, H. Preiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *325*, 245–251.
- [7] a) A. D. Dilman, S. L. Ioffe, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 733–772; b) M. Kessler, C. Knapp, V. Sagawe, H. Scherer, R. Uzun, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5223–5230.
- [8] R. C. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [9] P. Muller, *Pure & Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1077–1184.
- [10] a) C. J. Pedersen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1021–1027; b) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116; c) D. J. Cram, *Angew. Chem. Engl.* **1988**, *100*, 1041–1052.
- [11] a) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017–7036; J.-M. Lehn, *Pure & Appl. Chem.* **1978**, *50*, 871–892.
- [12] a) H.-J. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3924–3977; b) J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2889–2892.
- [13] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 16–25.
- [14] a) D. Levy, A. Bluzat, M. Seigneuret, J.-L. Rigaud, *Biochem. Pharmacol.* **1995**, *50*, 2105–2107; b) B. C. Pressmann, E. J. Harris, W. S. Jagger, J. H. Johnson, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1967**, *58*, 1949–1956.
- [15] a) P. D. Beer, P. A. Gale, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 502–532; b) B. Dietrich, J. Guilhem, J.-M. Lehn, C. Pascard, E. Sonveaux, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 91–104; c) F. P. Schmidtchen, M. Berger, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1609–1646.
- [16] a) F. P. Schmidtchen, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 864–874; F. b) P. Schmidtchen, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 751–752.
- [17] M. Layh, W. Uhl, *Polyhedron* **1990**, *9*, 277–282.
- [18] W. Uhl, F. Hannemann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *579*, 18–23.
- [19] W. Uhl, F. Hannemann, W. Saak, R. Wartchow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 921–926.
- [20] J. R. Hyde, T. J. Karol, J. P. Hutchinson, H. G. Kuivila, J. Zubieta, *Organometallics* **1982**, *1*, 404–405.
- [21] M. Austin, K. Gebreyes, H. G. Kuivila, K. Swami, J. A. Zubieta, *Organometallics* **1987**, *6*, 834–842.
- [22] A. Siakam Wendji, M. Lutter, M. Stratmann, K. Jurkschat, *ChemistryOpen* **2016**, *5*, 554–565.
- [23] A. K. Holliday, A. G. Massey, *J. Chem. Soc.* **1960**, 43–46.
- [24] D. F. Shriver, M. J. Biallas, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1078–1081.
- [25] K. Jurkschat, H. G. Kuivila, S. Liu, J. A. Zubieta, *Organometallics* **1989**, *8*, 2755–2759.
- [26] S. Aoyagi, K. Tanaka, Y. Takeuchi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 1549–1553.
- [27] V. B. Shur, L. A. Tikhonova, F. M. Dolgushin, A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov, A. Yu. Volkonsky, E. V. Solodova, S. Yu. Panov, P. V. Petrovskii, M. E. Vol`pin, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, C19–C21.
- [28] P. Jutzi, J. Izundu, H. Sielemann, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Organometallics* **2009**, *28*, 2619–2624.
- [29] K. Tamao, T. Hayashi, Y. Ito, *Organometallics* **1992**, *11*, 2099–2114.
- [30] J. D. Beckwith, M. Tschinkl, A. Picot, M. Tsunoda, R. Bachmann, F. P. Gabbai, *Organometallics* **2001**, *20*, 3169–3174.
- [31] S. N. Kessler, M. Neuburger, H. A. Wegner, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 3238–3245.
- [32] J. Beckwith King, M. Tsunoda, F. P. Gabbai, *Organometallics* **2002**, *21*, 4201–4205.
- [33] a) H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5027–5032; b) H. E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1420–1421.

- [34] C.-H. Chen, F. P. Gabbaï, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 6210–6218.
- [35] a) J. Tomaschautzky, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 1112–1123; b) A. Schwartzen, J.-H. Weddeling, J. Langosch, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 1821–1828; c) A. Schwartzen, M. Rovers, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 5323–5333; d) M. Hirai, F. P. Gabbaï, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1205–1209.
- [36] L. Liu, A.-Y. Wong, C.-L. Ho, *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 434–438.
- [37] P. Niermeier, S. Blohmeyer, Y. K. J. Bejaoui, J. L. Beckmann, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1965–1969.
- [38] J.-H. Lamm, J. Horstmann, J. H. Nissen, J.-H. Weddeling, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 4294–4301.
- [39] a) W. Uhl, A. Hepp, H. Westenberg, S. Zemke, E.-U. Würthwein, J. Hellmann, *Organometallics* **2010**, *29*, 1406–1412; b) W. Uhl, M. Matar, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *664*, 110–115.
- [40] J. Horstmann, M. Hyseni, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6107–6111.
- [41] a) J. Horstmann, M. Niemann, K. Berthold, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 1898–1913; b) J. Horstmann, J.-H. Lamm, T. Strothmann, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Z. Naturforsch.* **2017**, *72b*, 383–391.
- [42] a) E. Weisheim, A. Schwartzen, L. Kuhlmann, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 1257–1266; b) J. Tomaschautzky, B. Neumann, H.-G. Stammler, A. Mix, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 1645–1659.
- [43] a) G. Fritz, J. Grobe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *315*, 157–174; b) G. Fritz, N. Götz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *375*, 171–196.
- [44] M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner, G. Rayner-Canham, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, 1. Auflage Spektrum Akademischer Verlag, Berlin **2004**.
- [45] W. I. Patnode, R. W. Schiessler, US2381002A, **1945**.
- [46] a) W. A. Kriner, US3178392A, **1962**; b) W. A. Kriner, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 1601–1606.
- [47] N. Auner, J. Grobe, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *188*, 151–177.
- [48] E. Weisheim, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, *642*, 329–334.
- [49] R. Tacke, J. Pikies, H. Linoh, R. Rohr-Aehle, S. Gönne, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 51–57.
- [50] a) E. Weisheim, C. G. Reuter, P. Heinrichs, Yu. V. Vishnevskiy, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12436–12448; b) E. Weisheim, L. Bücken, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 198–207.
- [51] E. Weisheim, S. Weigel, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 4985–1988.
- [52] B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 151–160.
- [53] K. Köhler, W. E. Piers, A. P. Jarvis, S. Xin, Y. Feng, A. M. Bravakis, S. Collins, W. Clegg, G. P. A. Yap, T. B. Marder, *Organometallics* **1998**, *17*, 3557–3566.
- [54] L. Weber, J. Halama, K. Hanke, L. Böhling, A. Brockhinke, H.-G. Stammler, B. Neumann, M. A. Fox, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 3347–3363.
- [55] H. Yao, M. Sabat, R. N. Grimes, F. Fabrizi de Biani, P. Zanello, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1001–1005.
- [56] B. M. Trost, Z. T. Ball, *Synthesis* **2005**, *6*, 853–887.
- [57] a) D. J. Parks, W. E. Piers, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 5492–5503; b) D. J. Parks, R. E. von H. Spence, W. E. Piers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 809–811.
- [58] J. B. Lambert, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2677–2689.
- [59] D. J. Parks, W. E. Piers, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 15469–15488.
- [60] J. A. Soderquist, A. Hassner, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *156*, C12–C16.
- [61] S. Hermanek, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 325–362.
- [62] P. Erdmann, J. Leitner, J. Schwartz, L. Greb, *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 987–994.

- [63] a) M. Wiesemann, B. Hoge, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 16457-16471; b) N. Schwarze, B. Kurscheid, S. Steinhauer, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. Ignat'ev, B. Hoge, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17460–17467.
- [64] a) D. W. Stephan, *Science* **2016**, *354*, aaf7229; b) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400–6441; c) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76.
- [65] a) S. A. Weicker, D. W. Stephan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1003–1016; b) H. Wang, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2008**, 5966–5986; c) P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8050–8053.
- [66] a) P. Holtkamp, F. Friedrich, E. Stratmann, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5114–5118; b) B. Waerder, M. Pieper, L. A. Körte, T. A. Kinder, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13416–13419.
- [67] L. J. Hounjet, C. Bannwarth, C. N. Garon, C. B. Caputo, S. Grimme, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7492–7495.
- [68] Autorenkollektiv, *Organikum*, 15. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin **1984**.
- [69] S. Hien, EP09955562, **1999**.
- [70] a) A. Hermannsdorfer, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 1–6; A. Hermannsdorfer, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 23132–23136.
- [71] A. R. Bassindale, T. Stout, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3403–3406.
- [72] a) W. Uhlig, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 733-739; b) S. A. Weicker, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13027–13034.
- [73] T. Hayashida, H. Kondo, J.-i. Terasawa, K. Kirchner, Y. Sunada, H. Nagashima, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 382–394.
- [74] a) G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126; b) G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880–1881.
- [75] a) Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 524–560; b) L. Frish, S. E. Matthews, V. Böhmer, Y. Cohen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 669–671; c) G. Zuccaccia, G. Bellachioma, G. Cardaci, A. Macchioni, *Organometallics* **2000**, *19*, 4663–4665.
- [76] T. D. W. Claridge, *High-resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, 3rd ed., Elsevier, Amsterdam, **2016**.
- [77] a) R. Neufeld, D. Stalke, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3354–3364; b) H. Subramanian, C. P. Jasperse, M. P. Sibi, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1429–1432; c) W. Li, G. Kagan, H. Yang, C. Cai, R. Hopson, W. Dai, D. A. Sweigart, P. G. Williard, *Organometallics* **2010**, *29*, 1309–1311; d) W. Li, H. Chung, C. Daeffler, J. Johnson, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2012**, *45*, 9595–9603; e) A. Macchioni, G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 479–489; f) J.-H. Lamm, P. Niermeier, A. Mix, J. Chmiel, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7938–7942;
- [78] Y. Z. Zhao, M. H. Abraham, A. M. Zissimos, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7368–7373.
- [79] Y. Cohen, A. Ayalon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 816–818.
- [80] F. L. Geyer, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3600–3605.
- [81] G. W. Kramer; H. C. Brown, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *132*, 9–27.

Anhang

- 1) **Hexadentate poly-Lewis acids based on 1,3,5-trisilacyclohexane**
Fabian Schäfer, Beate Neumann, Hans-Georg Stammler, Norbert W. Mitzel
Eur. J. Inorg. Chem. DOI: 10.1002/ejic.202100437.

- 2) **Host guest chemistry of a bidentate silyl-triflate bis-Lewis-acid – complex complexation behaviour unravelled by diffusion NMR**
Fabian Schäfer, Andreas Mix, Ninive Cati, Jan-Hendrik Lamm, Beate Neumann, Hans-Georg Stammler, Norbert W. Mitzel
Manuskript in Begutachtung durch *Angew. Chem.* **2021**.

- 3) **Silicon bridged bi- and tridentate Lewis acidic host systems**
Fabian Schäfer, Jan-Hendrik Lamm, Beate Neumann, Hans-Georg Stammler, Norbert W. Mitzel
Eur. J. Inorg. Chem. DOI: 10.1002/ejic.202100497.

Publikation 1

Hexadentate Poly-Lewis Acids based on 1,3,5-Tri-silacyclohexane

F. Schäfer, B. Neumann, H.-G. Stämmler and N. W. Mitzel

Eur. J. Inorg. Chem. 10.1002/ejic.202100437

Hexadentate Poly-Lewis Acids Based on 1,3,5-Trisilacyclohexane

Fabian Schäfer, Beate Neumann, Hans-Georg Stammer and Norbert W. Mitzel*^[a]

Dedicated to Professor Hansgeorg Schnöckel on the Occasion of his 80th Birthday

[a] M. Sc. F. Schäfer, B. Neumann, Dr. H.-G. Stammer, Prof. Dr. N. W. Mitzel
Chair of Inorganic and Structural Chemistry
Bielefeld University
Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld, Germany
E-mail: mitzel@uni-bielefeld.de

Supporting information for this article is given via a link at the end of the document.

Abstract: We report the preparation of hexadentate poly-Lewis acids (PLA) based on 1,3,5-trisilacyclohexane backbones bearing two alkynyl groups attached to each of the silicon atoms. A rigid hexadentate PLA bearing six Lewis-acidic catecholoboryl-substituents was prepared by a tin-boron exchange reaction. Its structure, determined by X-ray diffraction, is the first of a Lewis-acid-functionalised donor-free trisilacyclohexane. Flexible hexadentate PLA were prepared by hydroboration or hydrosilylation of hexavinyltrisilacyclohexane, resulting in PLA with six 9-BBN, SiCl₃, SiCl₂Me or SiClMe₂ groups. The Lewis-acidity of the last one was increased by conversion with silver triflate, resulting in a PLA with six highly acidic silyl triflate groups attached to the 1,3,5-trisilacyclohexane unit as TfOSiMe₂-C₂H₄- groups. Host-guest experiments of the above PLA demonstrated the suitability of the flexible representatives for complexation of neutral Lewis-based guest molecules under formation of 1:6 adducts (host: guest).

Introduction

The first complexations of cations by crown ethers^[1] and cryptands^[2] have boosted the interest in the field of host-guest chemistry,^[3] a subcategory of supramolecular chemistry. Crown ethers and cryptands represent examples of poly-Lewis bases. Their conceptual counterpart are poly-Lewis acids (PLA). These are molecules with at least two Lewis-acidic atoms linked by a backbone that is usually organic and free of donor functions.^[4] PLA find applications in the complexation of small, neutral or anionic Lewis-basic guest molecules.^[5] The complexation properties of PLA crucially depends on the organic backbone, because this determines the spatial orientation and distance between the Lewis acidic atoms. PLA with a rigid backbone and a defined distance between the reactive atoms can be obtained by direct multiple metalation of various types of compounds, including aromatic compounds such as benzenes,^[6] biphenylenes, naphthalenes^[7] or methanes.^[8] Examples of poly-Lewis acids based on these four classes of molecules are bis- and tris(dimethylgallyl)benzenes^[6a] or a series 9,10-diboraanthracene derivatives, the 1,8-bis(dimesitylboryl)-biphenylene^[5a] and the dialuminium compounds that are bridged by a methylene ((Me₃Si)HC)₂AlCH₂Al(CH(SiMe₃))₂^[6a] or dicarboxynaphthalene units.^[7] Some of these representatives were successfully used in the molecular recognition for chelating

complexation of small anions (e.g. halides,^[6b] cyanide,^[6d] nitrate^[8a]) and neutral guest molecules (e.g. dimethyl sulphoxide,^[8d] pyridazine^[8c]), catalytical^[6d; 9] or optical applications.^[6e,f]

More complex backbones are derived from anthracenes,^[10] tryptocenes^[11] or tribenzotriquinacenes^[12] and were often combined with spacer units like alkyne and vinyl groups. The use of terminal alkyne units also leads to rigid frameworks. Functionalisation of the alkyne groups with Lewis-acidic (semi-)metals can be easily achieved by alkyne^[13] and salt elimination reactions.^[14] In these processes, the rigid properties of the triple bond and the backbone are retained. The results are defined distances between the Lewis acid atoms. In this context, some work in the field of anthracenes has already shown promising results.^[10] Boryl- and gallyl-substituted 1,8-anthracenes are capable of complexing amine derivatives, demonstrated by the selective 1:1-adduct formation with tetramethylethylenediamine (TMEDA) and pyrimidine.^[10b]

Backbones with higher flexibility can be generated with ethyl- or vinyl spacer units. Hydrometallation reactions, i.e. the formal additions of element hydrides of alkyne or vinyl functions, respectively, offer a straightforward approach under reduction.^[15] Hydrometallation reactions also allow regioselective metalations and result in the formation of PLA with (semi-)flexible backbones in high yields.^[15a,b;16] Owing to the flexibility of the corresponding PLA, the distances between the Lewis-acid atoms can vary within a certain range.

We have also reported some PLAs on the basis of 1,3,5-trisilacyclohexanes.^[17] Initially, the preparation of trisilacyclohexanes required harsh conditions and yields were poor.^[18] Later, Kriner *et al.* established a synthetic protocol based on the cyclisation of (chloromethyl)silanes affording substituted 1,3,5-trisilacyclohexanes in good yields.^[19] The two acyclic substituents at the silicon atoms can occupy either the axial or the equatorial position. If they are different, regioisomers of the molecule occur.^[17] For the all-*cis*-isomer, the same residues occupy the same position (e.g. all-axial).

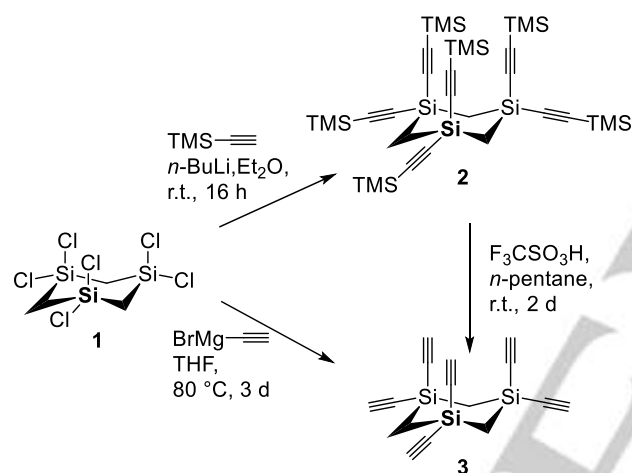
all-*cis*-Substituted 1,3,5-trisilacyclohexanes were synthesized by substituting the silicon sites with phenyl residues as well as alkyne units.^[17a] Due to their lower steric demand compared to the phenyl substituent, the alkyne units occupy the axial positions of the heterocycle, giving them the same spatial orientation. With this

FULL PAPER

substitution pattern on the backbone, some PLAs with all-axially directed boryl- and gallyl-functions have already been synthesised by metalations of the alkynes described above.

Results and Discussion

The trisilacyclohexane backbone was prepared via the cyclisation of chloromethyl(trimethoxy)silane in a Grignard-type reaction. The use of methoxy protecting groups leads to a preferential formation of the cyclic trimer,^[19a] instead of disilacyclobutanes or larger partially branched ring systems and oligomers. Deprotection with boron trichloride^[20] afforded the hexa-chlorinated trisilacyclohexane **1**. This provides the basis for a hexadentate backbone for PLA synthesis. Alkyne spacer groups were introduced by reacting **1** with ethynylmagnesium bromide. These reactions required nine days under conventional reflux conditions but could be accelerated to only three days by carrying out the reaction in a closed ampoule under overpressure.



Scheme 1. Preparation of the backbone via reaction of **1** with lithiated TMS-acetylene (\rightarrow **2**) and subsequent deprotection to **3** or with ethynylmagnesium bromide (\rightarrow **3**).

The identity of compound **3** was proven by multinuclear NMR spectroscopy as well as by CHN analysis. The proton NMR spectrum shows the signals for the methylene bridge (0.46 ppm) and the alkyne protons (2.03 ppm). The complete functionalisation by ethynyl groups and the resulting C_{3v} symmetry of product **3** follows from the integral ratio (6:6) and the multiplicity (s) of the signal of the methylene bridge. By contrast, asymmetrically substituted trisilacyclohexanes show this signal in the form of two doublets due to geminal coupling.^[17]

Single crystals suitable for structure elucidation by X-ray diffraction were obtained by slowly concentrating an *n*-hexane solution of **3**. Its structure is presented in Figure 1. In the crystal there are two molecules per asymmetric unit, both ones adopt an armchair conformation, with clearly distinguishable axial and all equatorial substituents. The Si–C_{alkyne} distances for the substituents in axial positions are shorter by ~1–2% compared to those to the equatorial substituents. Short distances are found between the terminal axial carbon atoms (C(5)/C(9)/C(13), 3.934(4)–4.448(4) Å,

C(20)/C(24)/C(28), 3.800(4)–4.525(4) Å), which should carry the Lewis acidic functions in the desired PLA. This is in the same order of magnitude as alkyne distances of an *all*-axial ethynyltrisilacyclohexane (d(C–C): 3.754(3)–4.572(3) Å) bearing phenyl residues in the equatorial position.^[17a] As expected, the corresponding carbon atoms in equatorial position (C(7)/C(11)/C(15)) have significantly larger distances of 7.738(4) to 8.139(4) Å to one each other. These are comparable to distances of the trisilacyclohexane derivative *cyclo*-(–Si(CCH)(CH₃)–CH₂)₃ with all alkyne groups in equatorial positions (d(C–C): 7.648(1) to 7.849(1) Å).^[17b] Molecule **3** is deformed (for full structure of the asymmetric unit see S.I.), resulting in large deviations in the distances of the terminal carbon atoms of the alkyne units from each other, especially between the axial substituents (from 3.934(4) to 4.448(4) Å). This deformation affects the angles of the alkynes, albeit to a much lesser extent. These vary in a range from Si(1)–C(4)–C(5) 180.0(3) to Si(2)–C(8)–C(9) 173.4(3)°.

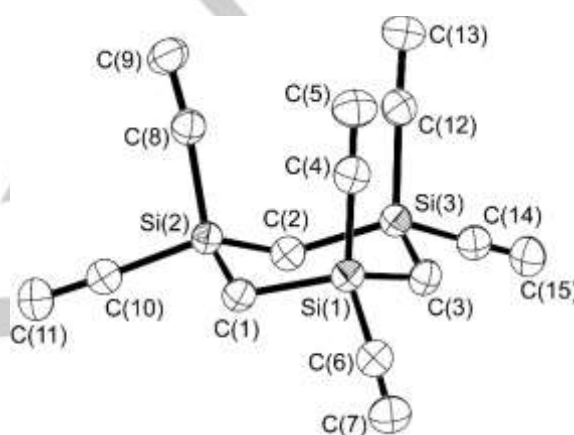


Figure 1. Molecular structure of **3** in the single crystal. Displacement ellipsoids are shown at the 50% probability level. Hydrogen atoms and second molecule are omitted for clarity. Selected distances [Å] and angles [°]: Si(1)–C(1) 1.861(2), Si(1)–C(3) 1.859(2), Si(1)–C(4) 1.822(3), Si(1)–C(6) 1.839(3), Si(2)–C(1) 1.858(2), Si(2)–C(2) 1.870(2), Si(2)–C(8) 1.821(3), Si(2)–C(10) 1.834(3), C(1)–Si(1)–C(3) 111.8(1), C(1)–Si(2)–C(2) 109.4(1), C(2)–Si(3)–C(3) 109.1(1), Si(1)–C(1)–Si(2) 116.5(1), Si(1)–C(3)–Si(3) 116.7(1), Si(2)–C(2)–Si(3) 113.5(1), C(4)–Si(1)–C(6) 108.1(1), C(8)–Si(2)–C(10) 103.5(1), C(12)–Si(3)–C(14) 104.4(1), Si(1)–C(4)–C(5) 180.0(3), Si(1)–C(6)–C(7) 177.1(3), Si(2)–C(8)–C(9) 173.4(3).

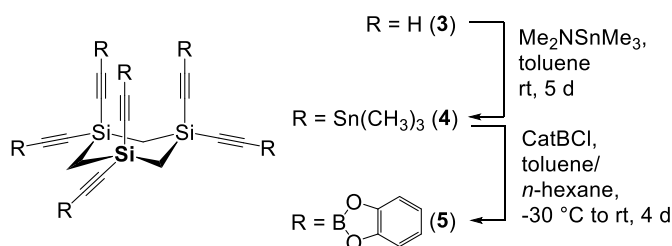
Alternatively, the synthesis of backbone **3** can also be carried out via a TMS-protected alkyne unit following an earlier described procedure for tetraalkynylsilane.^[21] In this way, silane **2** was obtained by reaction with lithiated TMS acetylene in 70 % yield. Single crystals for a structural analysis grew by slow evaporation of an acetone solution of **2** (see Tab. 1 and S.I.). Due to strong disorder, no discussion of the obtained structure is given here. Deprotection of the alkyne using trifluoromethanesulfonic acid afforded product **3** in only 42% yield (total yield over both steps: 29 %; compare: the yield using the "Grignard route" was 52 %).

Metalations of terminal alkyne groups are usually carried out by deprotonation with lithium organyls followed by reactions with element halides and salt elimination.^[14c] However, due to the limited solubilities of multi-lithiated compounds, this approach proved impractical in the present case. Attempts to react the hexaalkyne **3** with gallium organyls under alkane elimination^[10a] also resulted

FULL PAPER

in incomplete conversions and product mixtures, probably due to the aggregation of the partially metallated compounds and the resulting limited solubilities.

Tin-boron exchange reactions represent a good alternative for the generation of Lewis-acid functions on alkyne groups.^[22] Using the stannylation reagent dimethylamino-trimethylstannane^[23] the sixfold substitution of the alkyne hydrogen atoms by trimethylstannyl groups under dimethylamine elimination afforded compound **4** in very good yields of 90 %.



Scheme 2. Stannylation of the backbone (**3**→**4**) followed by tin-boron exchange to give the hexadentate dioxaborole-substituted PLA **5**.

The reaction of **4** with chlorocatecholoborane gave the hexadentate poly-Lewis acid **5** in quantitative yield with elimination of trimethylchlorostannane. Compound **5** was characterised by CHN analysis and multinuclear NMR spectroscopy. It is surprisingly well soluble in benzene and halogenated hydrocarbons (e.g. dichloromethane, chloroform). Its ¹H NMR spectrum reflects the symmetry of the compound in a simple signal set for the catecholato groups and – analogous to the previously described compounds – a singlet for the methylene bridge at 0.84 ppm. The ¹¹B NMR resonance at 22.0 ppm falls within the characteristic shift range for such substituted boranes.^[10b] As a consequence of the coupling to the ¹⁰B and ¹¹B quadrupole nuclei, the signal of the boryl-substituted alkyne carbon atom is not observable in the ¹³C NMR spectrum.

Single crystals for structure analysis by X-ray diffraction were grown by slowly concentrating a chloroform solution of **5**. The solid-state structure in Figure 2 is the first adduct-free molecular structure of a Lewis acid-functionalised trisilacyclohexane. Analogous to the structure of backbone **3**, **5** features an armchair structure of the central ring and axially as well as equatorially aligned alkyne groups. All bond lengths and angles at the silicon atoms of **5** show minor deviations from the values of **3** (Figure 1). The lengths of the C≡C triple bonds (1.195(6) to 1.219(6) Å) of the spacers are also unaffected by the substitution. The distances of the terminal alkyne carbon atoms (C(13)/C(29)/C(45)) show only slight deviations from one another (3.745(5)–3.808(5) Å); they are below all corresponding distances in **3** (smallest distance: C(9)–C(13) 3.934(4) Å, C(24)–C(28) 3.800(4) Å), despite the increased steric requirements of the boryl substituents at the alkyne units. Planar coordination environments are found for the boron atoms, so that the whole catecholoborylalkyne substituents are approximately planar (angular sum sat all boron atoms is 360(1)°). The axial boron atoms (B(2)/B(4)/B(6)) show only little variance in their respective distances (4.043(6)–4.095(5) Å) from each other, spanning an equilateral triangle with an area of about

7.2 Å². The distance between the equatorial boron atoms (9.417(6)–10.431(6) Å) is significantly larger, forming a larger triangle (~ 43.6 Å²). There are no unusual intermolecular interactions between the molecules of **5** in the solid state.

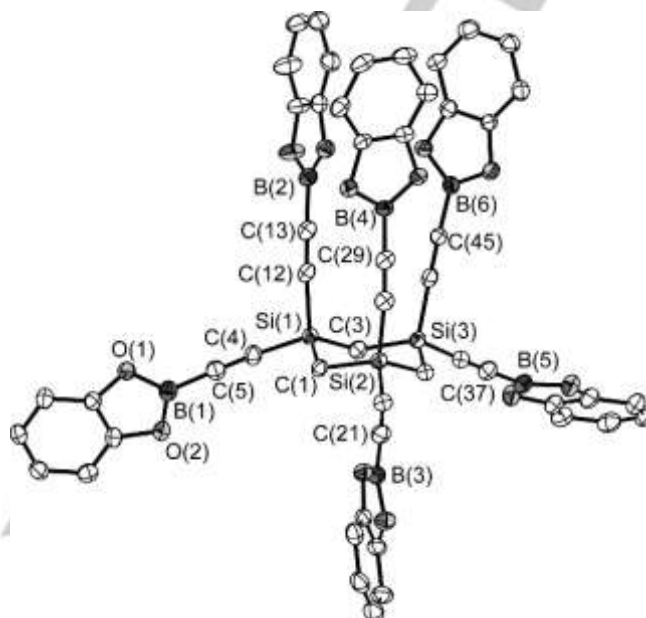
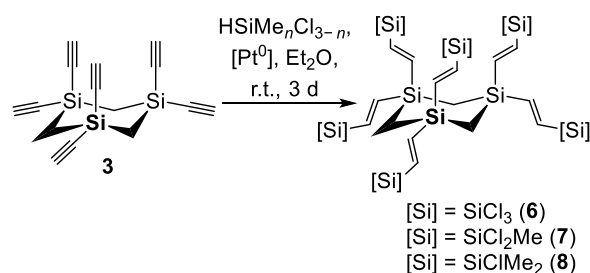


Figure 2. Molecule structure of PLA **5** in the single crystal. Displacement ellipsoids are shown at the 50% probability level. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected distances [Å] and angles [°]: Si(1)–C(1) 1.866(4), Si(1)–C(3) 1.859(3), Si(1)–C(4) 1.839(4), Si(1)–C(12) 1.830(4), B(1)–B(3) 9.417(6), B(1)–B(5) 10.407(6), B(3)–B(5) 10.431(6), B(2)–B(4) 4.092(6), B(2)–B(6) 4.095(5), B(4)–B(6) 4.043(6), C(13)–C(29) 3.808(5), C(13)–C(45) 3.785(5), C(29)–C(45) 3.745(5), C(5)–C(21) 7.533(5), C(5)–C(37) 7.932(2), C(21)–C(37) 7.985(6), C(1)–Si(1)–C(3) 109.6(2), Si(1)–C(1)–Si(2) 115.0(2), C(4)–C(5)–B(1) 175.9(4), C(12)–C(13)–B(2) 175.5(4).

Analogous substitution experiments with haloboranes, which are clearly more Lewis acidic than chlorocatecholborane (e.g.: Cl–B(C₆F₅)₂, ClBPh₂, BrBMe₂), using the model system Me₃SnC≡C–SiMe₃ did not lead to the desired exchange reactions, and always resulted in mixtures. Neither experiments under thermodynamic control (starting from –78 °C and slowly warming to r.t.) nor under application of the less acidic triphenylphosphane adducts^[24] of the boranes allowed the isolation of the corresponding Si–C≡C–B compounds. Presumably, the increased acidity is at the expense of selectivity of the reaction. Therefore, we refrained from transferring these experiments to sixfold substitution reactions of **4**.

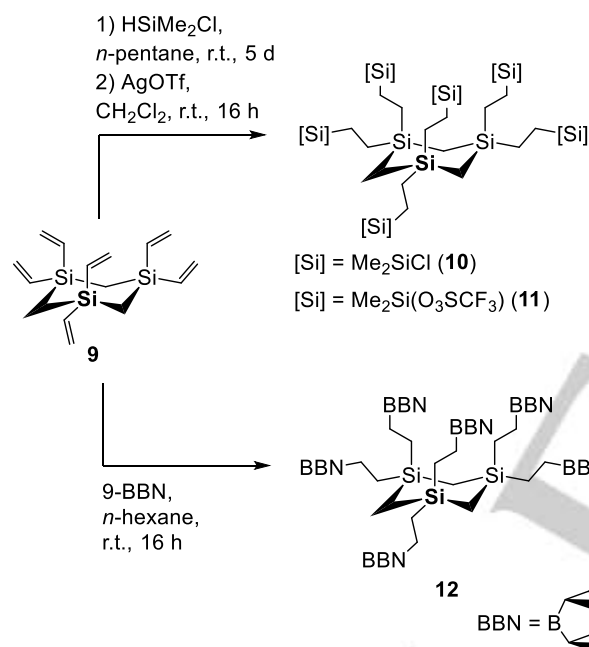
Hydrosilylation reactions can stereoselectively convert alkynes into the slightly more flexible, silylated vinyl groups.^[15a,b;16] Reactions of **3** with various chlorosilanes using the Karstedt catalyst system produced the corresponding sixfold hydrosilylated compounds **6–8** (Scheme 3). In the ¹H NMR spectra, the doublets for the vinylic protons show in all cases a coupling constant of 22 Hz due to the selective formation of the *all-trans* isomers.

FULL PAPER



Scheme 3. Hydrosilylation of the backbone **3** with various chlorosilanes ($n = 1-3$) to give the *all-trans* products **6-8**.

Under analogous conditions, hydrosilylation was carried out with chlorodimethylsilane on 1,1,3,3,5,5-hexavinyl-1,3,5-trisilacyclohexane (**9**), which was prepared according to a synthetic route (Scheme 4) earlier established in our group.^[20]



Scheme 4. Lewis-acidic functionalisation of hexa-vinyltrisilacyclohexane **9** by hydrosilylation (\rightarrow **10**) and subsequent substitution of the chloride by triflate (\rightarrow **11**) as well as hydroboration with 9-BBN (\rightarrow **12**).

In this way, the terminally silylated, ethyl-bridged PLA **10** was obtained in multimilligram scale. Using the Karstedt catalyst led to regioselective addition in *anti*-Markovnikov position.^[15b] Attempts to achieve an increased acidity of the peripheral silicon atoms (for the purpose of complexing neutral Lewis-based guest molecules) by fluorination with antimony trifluoride proved to be of limited success.^[15b] Consequently, we looked for an alternative way to increase the reactivity of the corresponding silicon atoms towards neutral donor molecules. For this purpose, PLA **10** was reacted with silver triflate, which leads to a substitution of the chloride by triflate groups. This results in the formation and isolation of PLA **11**, which is an extremely hydrolysis-sensitive compound. The chloride/triflate substitution can be followed by NMR spectroscopy;

the resonances of the silicon atoms and all protons in the immediate vicinity receive a clear low-field shift (Table 1). The chemical shifts found for **11** are in excellent agreement with those of trimethylsilyl triflate (Me_3SiOTf).^[25] It is therefore to be expected that PLA **11** has an acidity and reactivity towards neutral guest molecules comparable to Me_3SiOTf .

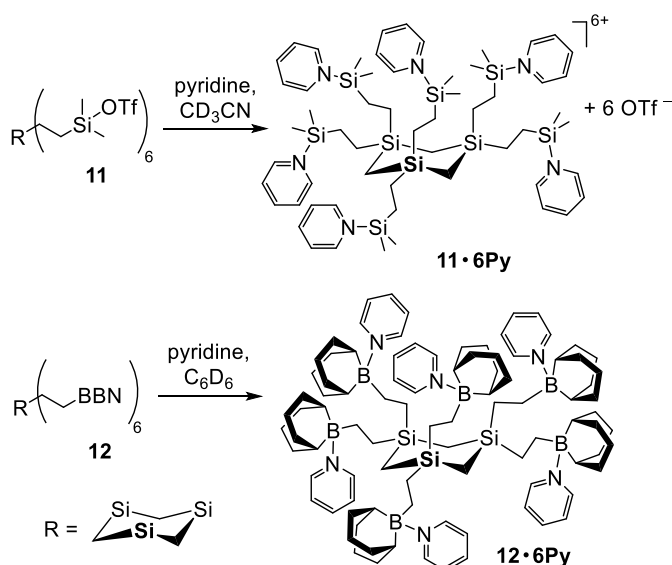
Hydroboration of the vinyl-trisilacyclohexane **9** with 9-borabicyclo[3.3.1]nonane (9-BBN) additionally yielded the hexadentate, flexible, boryl-substituted PLA **12**. By double recrystallization from *n*-hexane at -30°C , the hydrolysis product of 9-BBN could be removed, providing PLA **12** as a colourless solid. Due to the sterically demanding unit at the boron atom, the hydroboration without catalyst selectively takes place in *anti*-Markovnikov-position.^[26] The complete and selective reaction can also be followed by ^1H NMR spectroscopy. The methylene protons of the trisilacyclohexane ring in **12** produce a singlet at 0.04 ppm for symmetry reasons. The ^{13}C NMR spectrum shows the characteristic weak intensity for the signal of the boryl-substituted carbon atom of the ethylene bridge at 20.7 ppm. The ^{11}B NMR resonance at 86 ppm is characteristic for such boranes.^[27] Compared to PLA **5** ($\delta(^{11}\text{B}) = 22$ ppm), this corresponds to a strong low-field shift, which is expected, because of the donating oxygen atoms present in **5**.

Table 1. Selected ^{29}Si and ^1H NMR shifts of the hydrosilylated trisilacyclohexane **10**, the triflate substituted product **11**, and trimethylsilyl triflate²⁵ for comparison (solvent: dichloromethane- d_2).

| Compound | Si_{term} | $\text{CH}_2\text{Si}_{\text{term}}$ | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}_{\text{term}}$ | $\text{CH}_3\text{Si}_{\text{term}}$ |
|---------------------------|---------------------------|--------------------------------------|---|--------------------------------------|
| 10 | 33.0 | 0.71 | 0.57 | 0.42 |
| 11 | 44.3 | 0.79 | 0.57 | 0.48 |
| Me_3SiOTf | 44.1 | – | – | 0.50 |

In order to explore the ability to bind various bases in the sense of host-guest chemistry, the hexadentate PLA **5**, **11** and **12** were reacted with monodentate, neutral, Lewis-base guests on the NMR scale. For PLA **11**, the complexations of both pyridine (**Py**; see Scheme 5) and 1,2-dimethylimidazole (**Imi**) with formation of a hexacationic species can be observed in the NMR experiment. Due to the electron-withdrawing character of the silyl group, some significant changes of the ^1H NMR chemical shifts of all signals for the guests as well as for the CH_3 or CH_2 groups at the peripheral silicon atom to lower field were observed. The shifts in the fluorine NMR spectra, the signals for the triflate groups at -79.1 ppm (**11-6Py**) and -79.2 ppm (**11-6Imi**), respectively, indicate the presence of free triflate anions^[28] resulting from a substitution by the base molecules. In contrast, large differences in the ^{29}Si NMR shifts were observed for the adduct of these two guests. Owing to the stronger donation capability of imidazole, a significantly stronger high-field shift of the signal for the exocyclic silicon atom is found for **11-6Imi** (24.9 ppm vs. 44.3 ppm in **11**) than for the corresponding pyridine adduct **11-6Py** (41.0 ppm).

FULL PAPER



Scheme 5. Host-guest-reactions of flexible PLA **11** and **12** and monodentate guest pyridine with formation of the corresponding.

The complexation of six pyridine molecules can also be observed for PLA **12** in the NMR experiments (Scheme 5). In contrast to **11·6Py**, the ^1H NMR signals of the acid **12** are strongly highfield-shifted ($\Delta\delta > 0.8$ ppm) due to the addition of the pyridine and the associated electron donation. Correspondingly, the ^{11}B NMR spectrum shows a strongly broadened signal for the adduct (0.3 ppm vs. 85.8 ppm for **11**), which is within the expected shift range for comparable substituted $\text{R}_3\text{B}-\text{N}$ adducts.^[29] Experiments on the complexation of imidazole (**Imi**) with **12** only led to very strong broadening of all NMR signals, so that complexation could not be proven beyond doubt in this case. Additional host-guest experiments with triazacyclononane as a tridentate, “crown-ether-like” guest showed no reactivity of either PLA **11** or **12** towards this tertiary amine.

Although B(cat)-substituted poly-alkynyl compounds are known to serve as suitable receptor systems for various neutral Lewis bases (e.g. pyridine, pyrimidine),^[10b;14c] conversion of **5** with pyridine led to a complete decomposition of the hexadentate poly-Lewis acid.

Conclusion

A rigid backbone for hexadentate poly-Lewis acids (PLA) was synthesized by sixfold substitution of trisilacyclohexane with ethynyl-groups. Six Lewis-acidic boryl functions were introduced by stannylation of the alkyne groups followed by a tin-boron exchange. The molecular structure in the single crystal of this hexadentate catecholoboryl-substituted PLA represents the first structure of a donor free, Lewis-acidic functionalised trisilacyclohexane. Hexadentate flexible backbones based on trisilacyclohexanes were prepared, bearing strongly acidic silyltriflate substituents or 9-BBN groups. The host properties of both the silyltriflate- and 9-

BBN functionalised derivatives were evaluated in NMR-scale experiments. Both are capable of complexing neutral, Lewis-based guest molecules (pyridine, 1,2-dimethylimidazole) while affording the corresponding host-guest adducts. In contrast the rigid species **5** was not amenable to host-guest experiments, since decomposition was observed in all attempts. A complexation of a tridentate guest species could not be achieved so far.

Experimental Section

Synthesis

All reactions with oxidation or hydrolysis sensitive substances were carried out using standard Schlenk technique or in gloveboxes under inert nitrogen or argon atmosphere. The solvents used *n*-pentane, *n*-hexane (both via LiAlH_4), toluene (sodium), diethyl ether (LiAlH_4), THF (potassium), dichloromethane (CaH_2) were dried by common methods and freshly distilled before use. Pyridine and 1,2-dimethylimidazole were also freshly distilled before use. NMR spectra were recorded using the *Bruker Avance III 500HD* spectrometer. The shift is given in ppm (parts per million), using the residual protons and the carbon signal of the solvent (C_6D_6 : ^1H NMR, $\delta = 7.16$ ppm, ^{13}C NMR, $\delta = 128.06$ ppm; CD_3CN : ^1H NMR, $\delta = 1.94$ ppm, ^{13}C NMR, $\delta = 118.26$ ppm, 1.32 ppm; CDCl_3 : ^1H NMR, $\delta = 7.26$ ppm, ^{13}C NMR, $\delta = 77.16$ ppm) or external standards (^{11}B : $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$, ^{19}F NMR: CFCl_3 , ^{29}Si : SiMe_4 , ^{119}Sn : SnMe_4) as references. Elemental analyses were carried out using a *HEKAtech EURO EA* instrument (too low carbon values due to the formation of silicon^[30] or boron carbide).

1,1,3,3,5,5-Hexakis(trimethylsilylethynyl)-1,3,5-trisila-cyclohexane (2). Trimethylsilylacetylene (0.35 mg, 3.5 mmol) was dissolved in diethyl ether (30 mL) and *n*-butyllithium (in hexanes, 1.6 M, 1.8 mL, 2.8 mmol) was added at -50 °C. The solution was first kept at 0 °C for 90 min before being stirred at room temperature for 2 h. Then silane **1** (0.12 g, 0.35 mmol) dissolved in diethyl ether (3 mL) was added and the reaction was stirred at room temperature for 16 h. Dist. water (100 mL) was added to the mixture, then extracted with *n*-pentane (3×25 mL) and the combined organic phases were dried over magnesium sulphate. After removal of the solvent, **2** (0.18 g, 0.25 mmol, 70 %) was obtained as a colourless, crystalline solid. – ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.82$ (s, 6H, Si- CH_2), 0.13 (s, 54H, Si(CH_3)₃) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 116.4$ (C-Si CH_3)₃, 110.7 (H₂C-Si-C), 2.1 (H₂C-Si-C), -0.25 (Si(CH_3)₃) ppm. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99 MHz, C_6D_6): $\delta = -18.5$ (Si(CH_3)₃), -46.5 (Si CH_2) ppm. Elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{33}\text{H}_{60}\text{Si}_9$ ($M_r = 708.26$): C 55.86, H 8.52; found: C 54.49, H 8.95.

1,1,3,3,5,5-Hexaethynyl-1,3,5-trisilacyclohexane (3). Method a): 1,1,3,3,5,5-Hexachloro-1,3,5-trisilacyclo-hexane (**1**, 0.70 g, 2.1 mmol) was dissolved in THF (10 mL) and ethynylmagnesium bromide solution (in THF, 0.5 M, 36 mL, 18 mmol) was added at 0 °C. The solution was stirred in a PTFE-sealed reaction vessel at 80 °C for 3 d. The solvent was removed under reduced pressure, the residue was dissolved in dichloromethane (200 mL) and quenched with saturated ammonium chloride solution (75 mL) and dist. water (75 mL). The phases were separated and extracted with dichloromethane (3×50 mL). The combined organic phases were dried over magnesium sulphate and the solvent removed under reduced pressure. The crude product was dissolved in *n*-pentane (100 mL), filtered over silica gel and the solvent removed again under reduced pressure to give 1,1,3,3,5,5 hexaethynyl-1,3,5-trisilacyclohexane (**3**, 0.30 g, 1.1 mmol, 52 %) as a colourless crystalline solid. Method b): 1,1,3,3,5,5-Hexakis(trimethylsilylethynyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**2**, 0.61 g, 0.86 mmol) was dissolved in *n*-pentane (30 mL) and trifluoromethanesulfonic acid (0.77 g, 5.2 mmol) was added dropwise. The reaction was stirred at room temperature for 48 h before dist. water (100 mL) was added. The phases were separated, the organic phase was washed with dist. water (3×100

FULL PAPER

mL), dried over magnesium sulphate and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was dissolved in *n*-hexane (100 mL) and filtered over silica gel. After removal of the solvent under reduced pressure, 1,1,3,3,5,5-Hexaethynyl-1,3,5-trisilacyclohexane (**3**, 0.10 g, 0.36 mmol, 42 %) was obtained as a colourless solid. – ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 2.05 (s, 6H, C–H), 0.48 (s, 6H, Si–CH₂) ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 96.3 (≡C–H), 85.9 (Si–C≡), 1.5 (Si–CH₂) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, C₆D₆): δ = –43.0 ppm. Elemental analysis calcd (%) for C₁₅H₁₂Si₃ (*M_r* = 276.52): C 65.16, H 4.37; found: C 65.20, H 4.60.

1,1,3,3,5,5-Hexakis(trimethylstannylethynyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (4).

1,1,3,3,5,5-Hexaethynyl-1,3,5-trisilacyclohexane (**3**, 0.13 g, 0.47 mmol) was placed in toluene (20 mL) and dimethylaminotrimethylstannane (0.68 g, 3.3 mmol) was added. The solution was stirred at room temperature for 5 d, before the solvent was removed under reduced pressure and the crude product was dried in high vacuum, yielding the stannylated product **4** (0.51 g, 0.41 mmol, 90 %). – ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.49 (s, 6H, Si–CH₂), 0.28 (s, 54H, Sn(CH₃)₃) ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 115.8 (≡C–SnCH₃), 114.6 (H₂C–Si–C≡), 2.3 (H₂C–Si), –7.4 (Sn(CH₃)₃) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, CDCl₃): δ = –49.2 ppm. ¹¹⁹Sn{¹H} NMR (186 MHz, CDCl₃): –71.1 ppm. Elemental analysis calcd (%) for C₃₃H₆₀Si₃Sn₆ (*M_r* = 1253.36): C 31.62, H 4.83; found: C 31.66, H 4.65.

1,1,3,3,5,5-Hexakis(1,3,2-benzodioxaborylethynyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (5).

1,1,3,3,5,5-Hexakis(trimethylstannylethynyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**4**, 82 mg, 0.07 mmol) was dissolved in toluene (2 mL) and cooled to –30 °C. A solution of 2-chloro-1,3,2-benzodioxaborole (77 mg, 0.43 mmol) in *n*-hexane (2 mL) was added, the solution was warmed to room temperature slowly and stirred for 4 d. The reaction mixture was heated to reflux for 1 h and then all volatiles were removed under reduced pressure. The crude product was washed with *n*-hexane (2 × 4 mL) and **5** (65 mg, 0.07, quant.) was obtained as a colourless, crystalline solid. Single crystals for X-ray diffraction were obtained by slowly evaporating a chloroform solution of **5**. – ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.03 (dd, ³J_{H,H} = 6 Hz, ⁵J_{H,H} = 3 Hz, 12H, Cat-H), 6.90 (dd, ³J_{H,H} = 6 Hz, ⁵J_{H,H} = 3 Hz, 12H, Cat-H), 0.84 (s, 6H, Si–CH₂) ppm. ¹¹B NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = 22.4 ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 147.6 (CO), 123.3 (Cat-C), 112.8 (Cat-C), 106.9 (Si–C≡), 1.3 (Si–CH₂) ppm. No signal for CatB–C was observed. ²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, CDCl₃): δ = –42.5 ppm. Elemental analysis calcd (%) für C₅₁H₃₀B₆O₁₂Si₃ (*M_r* = 984.90): C 62.26, H 3.07; found: C 60.08, H 3.29.

General procedure for hydrosilylation reactions

The trisilacyclohexane was dissolved in diethyl ether (2 mL) and Karstedt's catalyst (1 % (wt) Pt in toluene, 2 drops) and an excess of the chlorosilane were added. The solution was stirred at room temperature for 3 d and then the solvent and the excess of chlorosilane were removed under reduced pressure.

1,1,3,3,5,5-Hexakis(trichlorosilylvinyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (6).

Yield: 0.14 g, 59 %. ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 6.91 (d, ³J_{H,H} = 22 Hz, 6H, H₂C–Si–CH), 6.37 (d, ³J_{H,H} = 22 Hz, 6H, Cl₃Si–CH), –0.62 (s, 6H, Si–CH₂) ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 155.2 (H₂C–Si–CH), 142.9 (Cl₃Si–CH), –6.0 (H₂C–Si–CH) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, C₆D₆): δ = –5.9 (Cl₃Si), –12.2 (H₂C–Si) ppm. Elemental analysis calcd (%) for C₁₅H₁₈Cl₃Si₉ (*M_r* = 1089.17): C 16.54, H 1.67; found: C 16.76, H 1.87.

1,1,3,3,5,5-Hexakis(dichloromethylsilylvinyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (7).

Yield: 0.13 g, quant. ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 6.96 (d, ³J_{H,H} = 22 Hz, 6H, H₂C–Si–CH), 6.58 (d, ³J_{H,H} = 22 Hz, 6H, (CH₃)Cl₂Si–CH), 0.58 (s, 18H, (CH₃)Cl₂Si–CH) –0.26 (s, 6H, Si–CH₂) ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 153.8 (H₂C–Si–CH), 145.4 ((CH₃)Cl₂Si–CH), 4.7 ((CH₃)Cl₂Si–CH) –5.6 (H₂C–Si–CH) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, C₆D₆): δ = 14.4 ((CH₃)Cl₂Si), –12.7 (H₂C–Si) ppm. Elemental analysis calcd (%) for C₂₁H₃₆Cl₂Si₉ (*M_r* = 966.68): C 26.09, H 3.75; found: C 26.23, H 4.10.

1,1,3,3,5,5-Hexakis(chlorodimethylsilylvinyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (8).

Yield: 0.15 g, 94 %. ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 6.93 (d, ³J_{H,H} = 22 Hz, 6H, H₂C–Si–CH), 6.74 (d, ³J_{H,H} = 22 Hz, 6H, (CH₃)₂ClSi–CH), 0.38 (s, 36H, (CH₃)₂ClSi–CH), 0.03 (s, 6H, Si–CH₂) ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 152.3 (H₂C–Si–CH), 148.4 ((CH₃)₂ClSi–CH), 1.7 ((CH₃)₂ClSi–CH), –5.0 (H₂C–Si–CH) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, C₆D₆): δ = 16.4 ((CH₃)₂ClSi–CH), –13.6 (H₂C–Si) ppm. Elemental analysis calcd (%) for C₂₇H₅₄Cl₆Si₉ (*M_r* = 844.13): C 38.41, H 6.45; found: C 37.21, H 6.83.

1,1,3,3,5,5-Hexakis(chlorodimethylsilylethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (10).

Yield: 0.83 g, 62 %. ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.71 (m, 12H, (CH₃)₂ClSi–CH₂), 0.57 (m, 12H, (CH₃)₂ClSi–CH₂–CH₂), 0.42 (s, 36H, (CH₃)₂ClSi–CH₂), –0.29 (s, 6H, Si–CH₂–Si) ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ = 12.0((CH₃)₂ClSi–CH₂), 8.3 ((CH₃)₂ClSi–CH₂–CH₂), 1.3 ((CH₃)₂ClSi–CH₂) –6.1 (Si–H₂C–Si) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, CD₂Cl₂): δ = 33.0 ((CH₃)₂ClSi), 7.1 (Si–H₂C–Si) ppm. Elemental analysis calcd (%) for C₂₇H₆₆Cl₆Si₉ (*M_r* = 856.29): C 38.43, H 7.96; found: C 37.87, H 7.77.

1,1,3,3,5,5-Hexakis(dimethyl(trifluoromethylsulfony)silylethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (11).

Silver triflate (0.20 g, 0.76 mmol) was suspended in dichloromethane (1 mL) and a solution of trisilacyclohexane (**10**, 0.10 g, 0.12 mmol) in dichloromethane (1 mL) was added. The suspension was stirred for 4 d in the absence of light at room temperature and then filtered. After removal of the solvent under high vacuum, **11** (0.16 g, 0.10 mmol, 88 %) could be isolated as a colourless resin. NMR data were recorded in dichloromethane-d₂ as well as acetonitrile-d₃ – ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.79 (m, 12H, OTf(CH₃)₂Si–CH₂), 0.57 (m, 12H, OTf(CH₃)₂Si–CH₂–CH₂), 0.48 (s, 36H, OTf(CH₃)₂Si–CH₂), –0.25 (s, 6H, Si–CH₂–Si) ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ = 119.0 (q, ¹J_{F,C} = 318 Hz, CF₃), 9.2 (OTf(CH₃)₂Si–CH₂), 7.2 (OTf(CH₃)₂Si–CH₂–CH₂), –1.7 (OTf(CH₃)₂Si–CH₂) –6.7 (Si–H₂C–Si) ppm. ¹⁹F NMR (471 MHz, CD₃CN): –77.5 ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, CD₃CN): δ = 44.3 (OTf(CH₃)₂Si), 7.4 (Si–H₂C–Si) ppm. – ¹H NMR (500 MHz, CD₃CN): δ = 0.81 (m, 12H, OTf(CH₃)₂Si–CH₂), 0.56 (m, 12H, OTf(CH₃)₂Si–CH₂–CH₂), 0.47 (s, 36H, OTf(CH₃)₂Si–CH₂), –0.26 (s, 6H, Si–CH₂–Si) ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₃CN): δ = 119.5 (q, ¹J_{F,C} = 318 Hz, CF₃), 9.0 (OTf(CH₃)₂Si–CH₂), 7.2 (OTf(CH₃)₂Si–CH₂–CH₂), –1.9 (OTf(CH₃)₂Si–CH₂) –6.7 (Si–H₂C–Si) ppm. ¹⁹F NMR (471 MHz, CD₃CN): –78.2 ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, CD₃CN): δ = 45.8 (OTf(CH₃)₂Si), 7.5 (Si–H₂C–Si) ppm. Elemental analysis calcd (%) for C₃₃H₆₆F₁₈O₁₈Si₉ (*M_r* = 1537.97): C 25.77, H 4.33, S 12.51; found: C 26.62, H 4.64, S 11.70.

1,1,3,3,5,5-Hexakis(2-(9-bora-cyclo[3.3.1]nonan-9-yl)ethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (12).

1,1,3,3,5,5-Hexavinylnyl-1,3,5-trisilacyclohexane (**9**, 0.14 g, 0.49 mmol) was placed in *n*-hexane (5 mL), degassed three times by freeze-pump-thaw and 9-BBN solution (0.5 M, 6.2 mL, 0.31 mmol) was added. The reaction solution was stirred at room temperature for 16 h and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was dissolved twice in *n*-hexane (2 mL) and precipitated at –30 °C. After drying the residue, **12** (0.33 g, 0.32 mmol, 65 %) could be isolated as a colourless solid. – ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.91 (m, 48H, BBN), 1.81 (m, 24H, BBN), 1.56 (m, 12H, Si–CH₂–CH₂), 1.28 (m, 12H, BBN), 0.91 (m, 12H, Si–CH₂–CH₂), 0.04 (s, 6H, Si–CH₂–Si) ppm. ¹¹B NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = 85.8 ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 33.8 (BBN), 31.7 (BBN), 23.8 (BBN), 20.7 (Si–CH₂–CH₂), 9.2 (Si–CH₂–CH₂) –4.8 (Si–CH₂–Si) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, C₆D₆): δ = 7.9 ppm. Elemental analysis calcd (%) for C₆₃H₁₁₄B₆Si₃ (*M_r* = 1020.72): C 74.13, H 11.26; found: C 72.18, H 11.05.

General procedure for host-guest-experiments

The acid was placed in a Young-NMR tube in acetonitrile-d₃ (**11**) or benzene-d₆ (**12**) and six equivalents of the monodentate guest were added. The solution was thoroughly mixed.

FULL PAPER

1,1,3,3,5,5-Hexakis(dimethyl(trifluoromethylsulfonyl)silylethyl)-

1,3,5-trisilacyclohexane-pyridine (11-6Py). – ¹H NMR (500 MHz, CD₃CN): δ = 8.72 (m, 12H, H_{ortho}), 8.30 (t, ³J_{H,H} = 8 Hz, 6H, H_{para}), 7.82 (t, ³J_{H,H} = 7 Hz, 12H, H_{meta}) 1.02 (m, 12H, Py(CH₃)₂Si–CH₂), 0.67 (s, 36H, Py(CH₃)₂Si–CH₂), 0.44 (m, 12H, Py(CH₃)₂Si–CH₂–CH₂), –0.25 (s, 6H, Si–CH₂–Si) ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₃CN): δ = 148.1 (C_{ortho}), 144.5 (C_{para}), 127.6 (C_{meta}), 122.1 (q, ¹J_{F,C} = 321 Hz, CF₃), 7.7 (Py(CH₃)₂Si–CH₂), 7.4 (Py(CH₃)₂Si–CH₂–CH₂), –3.0 (Py(CH₃)₂Si–CH₂) –6.8 (Si–H₂C–Si) ppm. ¹⁹F NMR (471 MHz, CD₃CN): –79.1 ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, CD₃CN): δ = 41.0 (Py(CH₃)₂Si), 8.1 (Si–H₂C–Si) ppm.

1,1,3,3,5,5-Hexakis(dimethyl(trifluoromethylsulfonyl)silylethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane-1,2-dimethyl-imidazole (11-6Imi). – ¹H NMR (500 MHz, CD₃CN): δ = 7.30 (s, 6H, H_{Ar,Imi}), 7.16 (s, 6H, H_{Ar,Imi}), 3.71 (s, 18H, H_{Me,Imi}), 2.54 (s, 18H, H_{Me,Imi}), 0.91 (m, 12H, Imi(CH₃)₂Si–CH₂), 0.55 (s, 36H, Imi(CH₃)₂Si–CH₂), 0.45 (m, 12H, Imi(CH₃)₂Si–CH₂–CH₂), –0.22 (s, 6H, Si–CH₂–Si) ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₃CN): δ = 126.0 (N–C–N), 124.5 (C_{Ar,Imi}), 123.5 (C_{Ar,Imi}), 122.1 (q, ¹J_{F,C} = 321 Hz, CF₃), 35.4 (N–C_{Me,Imi}), 12.8 (C–C_{Me,Imi}), 8.1 (Imi(CH₃)₂Si–CH₂), 7.7 (Imi(CH₃)₂Si–CH₂–CH₂), –2.5 (Imi(CH₃)₂Si–CH₂) –6.6 (Si–H₂C–Si) ppm. ¹⁹F NMR (471 MHz, CD₃CN): –79.2 ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, CD₃CN): δ = 24.9 (Imi(CH₃)₂Si), 7.9 (Si–H₂C–Si) ppm.

1,1,3,3,5,5-Hexakis(2-(9-boracyclo[3.3.1]nonan-9-yl)ethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane-pyridine (12-Py). – ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 8.26 (s, 12H, H_{ortho}), 7.00 (t, ³J_{H,H} = 8 Hz, 6H, H_{para}), 6.72 (t, ³J_{H,H} = 7 Hz, 12H, H_{meta}), 2.33 (m, 24H, BBN), 2.10 (m, 24H, BBN), 1.93–1.58 (m (br), 24H, BBN), 1.24 (s, 12H, BBN), 0.32 (m, 12H, Si–CH₂–CH₂), –0.24 (m, 12H, Si–CH₂–CH₂), –0.77 (s, 6H, Si–CH₂–Si) ppm. ¹¹B NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = 0.30 (br) ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 145.6 (C_{ortho}), 138.0 (C_{para}), 124.4 (C_{meta}), 33.1 (BBN), 31.2 (BBN), 25.8 (BBN), 19.9 (Si–CH₂–CH₂), 10.2 (Si–CH₂–CH₂) –5.3 (Si–CH₂–Si) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, C₆D₆): δ = 5.0 ppm.

1,1,3,3,5,5-Hexakis(2-(9-boracyclo[3.3.1]nonan-9-yl)ethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane-pyridine (12-Py). – ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 8.26 (s, 12H, H_{ortho}), 7.00 (t, ³J_{H,H} = 8 Hz, 6H, H_{para}), 6.72 (t, ³J_{H,H} = 7 Hz, 12H, H_{meta}), 2.33 (m, 24H, BBN), 2.10 (m, 24H, BBN), 1.93–1.58 (m (br), 24H, BBN), 1.24 (s, 12H, BBN), 0.32 (m, 12H, Si–CH₂–CH₂), –0.24 (m, 12H, Si–CH₂–CH₂), –0.77 (s, 6H, Si–CH₂–Si) ppm. ¹¹B NMR (160 MHz, C₆D₆): δ = 0.30 (br) ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 145.6 (C_{ortho}), 138.0 (C_{para}), 124.4 (C_{meta}), 33.1 (BBN), 31.2 (BBN), 25.8 (BBN), 19.9 (Si–CH₂–CH₂), 10.2 (Si–CH₂–CH₂) –5.3 (Si–CH₂–Si) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, C₆D₆): δ = 5.0 ppm.

Crystal structure determinations

Data collection were performed on Rigaku Supernova instruments at 100.1(1) K. Using the program Olex2,^[31] the structure was solved with the ShelXT^[32] structure solution program using Intrinsic Phasing and refined with the ShelXL^[33] refinement package using Least Squares minimisation. Details of the X-ray investigation are given in Table S1. CCDC 2081153-2081155 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgements

The authors thank Barbara Teichner for performing elemental analysis. We gratefully acknowledge financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, grant MI 477/30-1).

Keywords: trisilacyclohexanes • poly-Lewis acids • host systems • silyl-triflate • boron

References

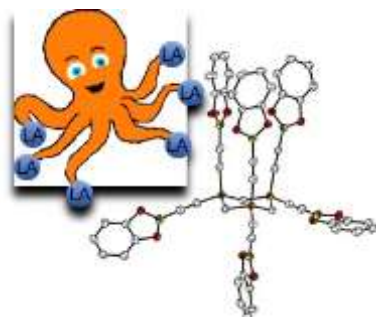
- [1] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017–7036.
- [2] a) B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *34*, 2885–2888; b) B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *34*, 2889–2892.
- [3] P. D. Beer, P. A. Gale, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *113*, 502–532.
- [4] M. Melaimi, F. P. Gabbaï, *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, *53*, 61–99.
- [5] e.g. a) C.-H. Chen, F. P. Gabbaï, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 6210–6218; b) J. B. King, M. R. Haneline, M. Tsunoda, F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9350–9351; c) H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5027–5032; d) M. M. Naseer, K. Jurkschat, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8122–8135.
- [6] a) P. Jutzi, J. Izundu, H. Sielemann, B. Neumann, H.-G. Stämmler, *Organometallics* **2009**, *28*, 2619–2624; b) R. Altmann, K. Jurkschat, M. Schürmann, D. Dakternieks, A. Duthie, *Organometallics* **1998**, *17*, 5858–5866; c) A. G. Massey, N. A. A. Al-Jabar, R. E. Humphries, G. B. Deacon, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *316*, 25–39; d) L. Hong, S. Ahles, A. H. Heindl, G. Tiétcha, A. Petrov, Z. Lu, C. Longemann, H. A. Wegner, *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 618–625; e) F. Jänke, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3985–4022; f) C. Hoffend, F. Schödel, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15394–15405.
- [7] M. Terlecki, I. Justyniak, D. Prochowicz, J. Lewiński, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 119–127.
- [8] a) W. Uhl, M. Matar, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *664*, 110–115; b) M. Layh, W. Uhl, *Polyhedron* **1990**, *9*, 277–282; c) M. Austin, K. Gebreyes,

FULL PAPER

- H. G. Kuivila, K. Swami, J. A. Zubieta, *Organometallics* **1987**, *6*, 834–842; d) J. R. Hyde, T. J. Karol, J. P. Hutchinson, H. G. Kuivila, J. Zubieta, *Organometallics* **1982**, *1*, 404–405.
- [9] a) L. Schweighauser, H. A. Wegner, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 14094–14103; b) E. von Grothhuss, S. E. Prey, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 16491–16495; Z. Lu, L. Schweighauser, H. Hausmann, H. A. Wegner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15556–15559; d) S. E. Prey, M. Wagner, *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 2290–2309.
- [10] a) J. Chmiel, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11906–11914; b) P. Niermeier, S. Blomeyer, Y. K. J. Bejaoui, J. L. Beckmann, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1965–1969; c) J.-H. Lamm, P. Niermeier, A. Mix, J. Chmiel, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7938–7942.
- [11] a) J.-H. Lamm, Y. V. Vishnevskiy, E. Ziemann, T. A. Kinder, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *ChemistryOpen* **2018**, *7*, 111–114; b) A. Schwartz, M. Rovers, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 5323–5333.
- [12] J. Tomaschautzky, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 1112–1123
- [13] a) J. Horstmann, M. Hyseni, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6107–6111; b) W. Uhl, F. Breher, S. Haddadpour, R. Koch, M. Matar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1839–1845.
- [14] a) M. Hirai, F. P. Gabbaï, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1205–1209; b) H. E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1420–1421; c) H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2179–2183.
- [15] a) J.-H. Lamm, J. Horstmann, J. H. Nissen, J.-H. Weddeling, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 4294–4301; b) J. Horstmann, M. Niemann, K. Berthold, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 1898–1913; c) W. Uhl, J. Bohnemann, D. Heller, A. Hepp, M. Layh, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 68–75.
- [16] J. Horstmann, J.-H. Lamm, T. Strothmann, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Z. Naturforsch.* **2017**, *72b*, 383–391.
- [17] a) E. Weisheim, L. Bückner, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 198–207; b) E. Weisheim, C. G. Reuter, P. Heinrichs, Y. V. Vishnevskiy, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12436–12448.
- [18] a) G. Fritz, J. Grobe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *315*, 157–174; b) G. Fritz, N. Götz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *375*, 171–196; c) G. Fritz, H. Thielking, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, *306*, 39–47; d) W. I. Patnode, R. W. Schiessler, US 2381001A, **1945**.
- [19] a) W. A. Kriner, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 1601–1606; b) W. A. Kriner, US3178392A, **1962**.
- [20] E. Weisheim, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, *642*, 329–334.
- [21] F. L. Geyer, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3600–3605.
- [22] a) K. Köhler, W. E. Piers, A. P. Jarvis, S. Xin, Y. Feng, A. M. Bravakis, S. Collins, W. Clegg, G. P. A. Yap, T. B. Mader, *Organometallics* **1998**, *17*, 3557–3566; b) H. Schulz, G. Gabbert, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1593–1595.
- [23] E. Weisheim, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Z. Naturforsch.* **2016**, *71b*, 81–84.
- [24] L. Weber, J. Halama, K. Hanke, L. Böhlting, A. Brockhinke, H.-G. Stammler, B. Neumann, M. A. Fox, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 3347–3363.
- [25] A. P. M. Robertson, S. S. Chitnis, S. Chhina, H. J. Cortes, B. O. Patrick, H. A. Jenkins, N. Burford, *Can. J. Chem.* **2016**, *94*, 424–429.
- [26] J. A. Soderquist, H. C. Brown, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *156*, C12–C16.
- [27] J. A. Soderquist, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3571–3578.
- [28] T. Hayashida, H. Kondo, J.-i. Terasawa, K. Kirchner, Y. Sunada, H. Nagashima, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 382–394.
- [29] G. W. Kramer; H. C. Brown, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *132*, 9–27.
- [30] E. Weisheim, A. Schwartz, L. Kuhlmann, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 1257–1266.
- [31] O. V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [32] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2015**, *71*, 3–8.
- [33] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, *71*, 3–8.

FULL PAPER

Entry for the Table of Contents



LALALALALALA: Six Lewis acid (LA) functions attached to a trisilacyclohexane core unit form a hexa-Lewis acid with a relatively rigid backbone and different types of Lewis-acidic cavities.

Supplementary Information

Hexadentate Poly-Lewis Acids based on 1,3,5-Tri-silacyclohexane

F. Schäfer, B. Neumann, H.-G. Stämmler and N. W. Mitzel

Eur. J. Inorg. Chem. 10.1002/ejic.202100437

Crystal structure data

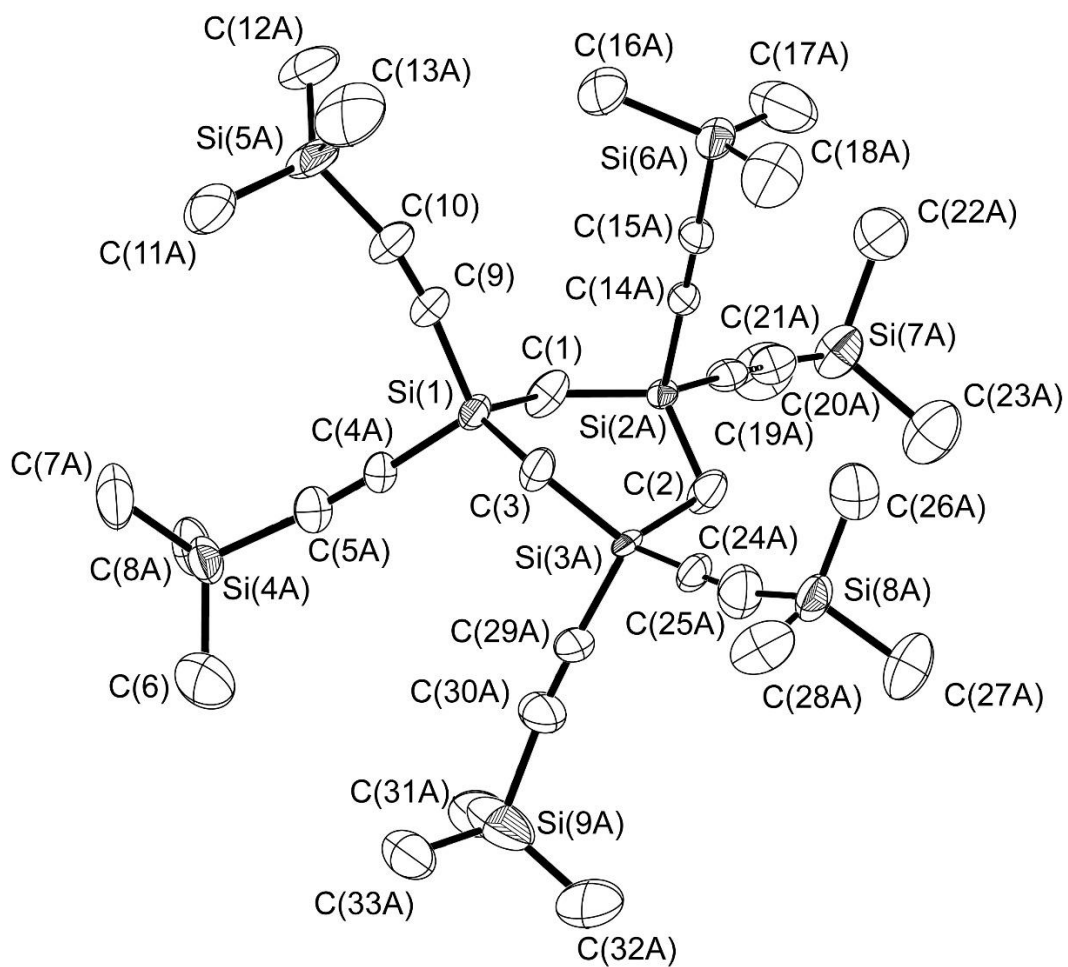


Figure S1. Molecular structure of **2** (CCDC 2081153) in the single crystal. Displacement ellipsoids are shown at the 50% probability level. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Nearly the whole molecule is disordered, which is why no bond lengths or angles are given. Only one part of the disorder is shown.

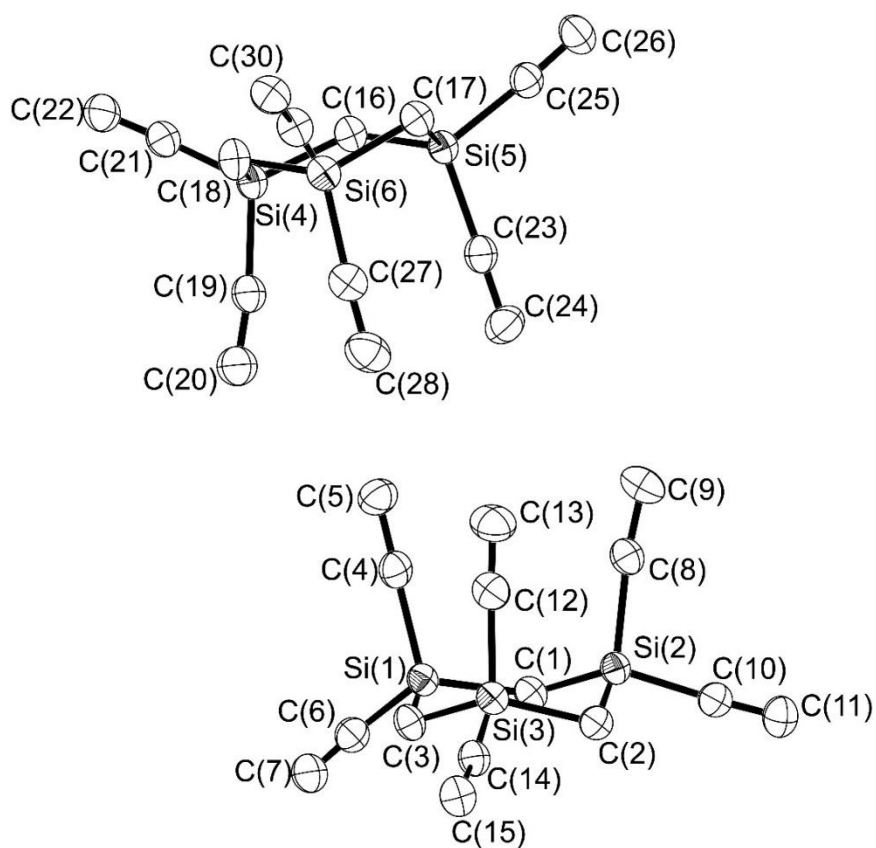


Figure S2. Molecular structure of **3** (CCDC 2081154) in the single crystal. Shown is the complete asymmetric unit. Displacement ellipsoids are shown at the 50% probability level. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected distances [Å] and angles [°]: Si(1)–C(1) 1.861(2), Si(1)–C(3) 1.859(2), Si(1)–C(4) 1.822(3), Si(1)–C(6) 1.839(3), Si(2)–C(1) 1.858(2), Si(2)–C(2) 1.870(2), Si(2)–C(8) 1.821(3), Si(2)–C(10) 1.834(3), C(4)–C(5) 1.203(5), C(6)–C(7) 1.192(4), C(8)–C(9) 1.188(4), C(10)–C(11) 1.193(4), C(12)–C(13) 1.194(5), C(14)–C(15) 1.197(4), C(1)–Si(1)–C(3) 111.8(1), C(1)–Si(2)–C(2) 109.4(1), C(2)–Si(3)–C(3) 109.1(1), Si(1)–C(1)–Si(2) 116.5(1), Si(1)–C(3)–Si(3) 116.7(1), Si(2)–C(2)–Si(3) 113.5(1), C(4)–Si(1)–C(6) 108.1(1), C(8)–Si(2)–C(10) 103.5(1), C(12)–Si(3)–C(14) 104.4(1), Si(1)–C(4)–C(5) 180.0(3), Si(1)–C(6)–C(7) 177.1(3).

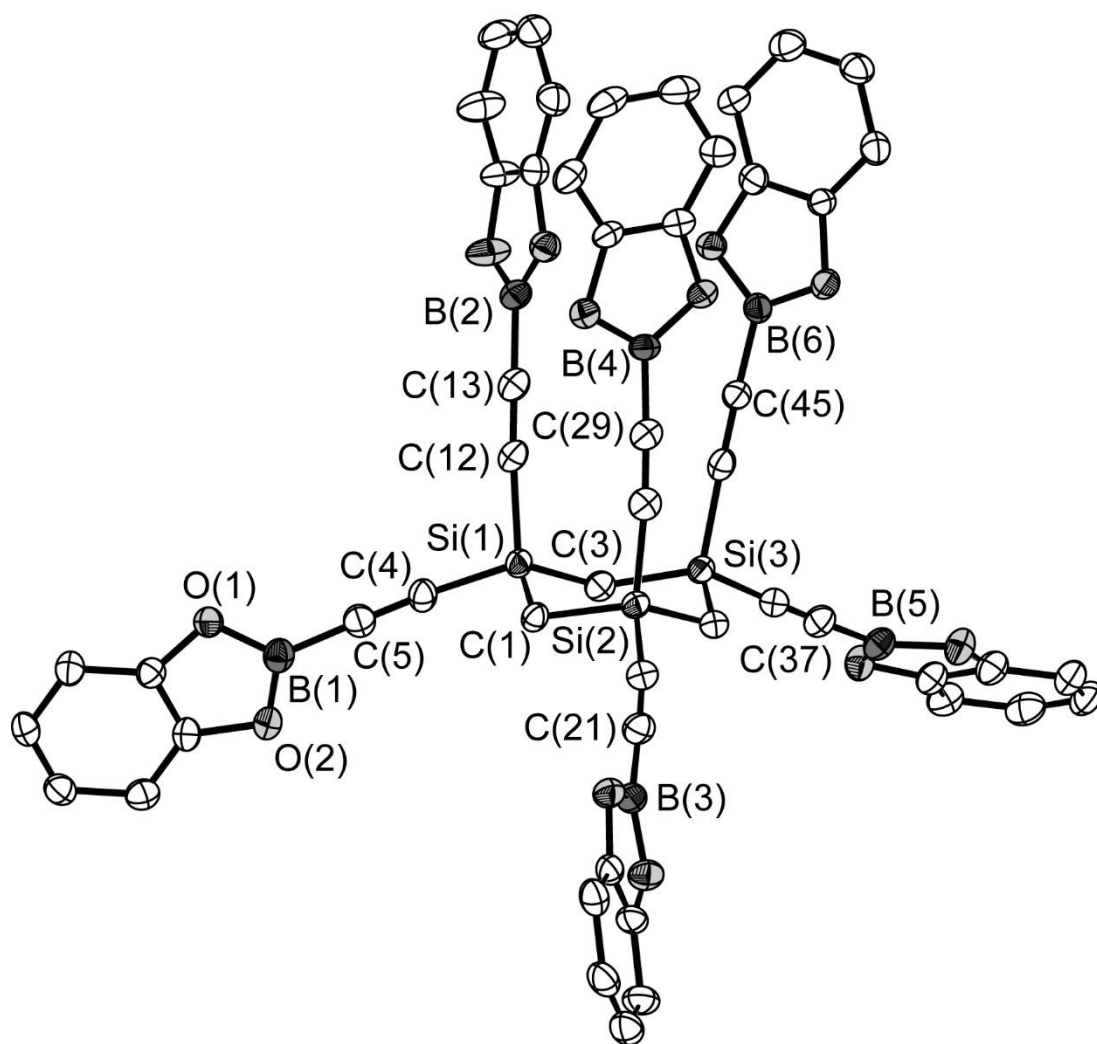


Figure S3. Molecular structure of **5** (CCDC 2081155) in the single crystal. Displacement ellipsoids are shown at the 50% probability level. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected distances [Å] and angles [°]: Si(1)–C(1) 1.866(4), Si(1)–C(3) 1.859(3), Si(1)–C(4) 1.839(4), Si(1)–C(12) 1.830(4), B(1)–B(3) 9.417(6), B(1)–B(5) 10.407(6), B(3)–B(5) 10.431(6), B(2)–B(4) 4.092(6), B(2)–B(6) 4.095(5), B(4)–B(6) 4.043(6), C(13)–C(29) 3.808(5), C(13)–C(45) 3.785(5), C(29)–C(45) 3.745(5), C(5)–C(21) 7.533(5), C(5)–C(37) 7.932(2), C(21)–C(37) 7.985(6), C(1)–Si(1)–C(3) 109.6(2), Si(1)–C(1)–Si(2) 115.0(2), C(4)–C(5)–B(1) 175.9(4), C(12)–C(13)–B(2) 175.5(4).

Table S1. Crystallographic data for compounds **2**, **3** and **5**.

| Compound | 2 | 3 | 5 |
|---|---|---|---|
| Formula | C ₃₃ H ₆₀ Si ₉ | C ₃₀ H ₂₄ Si ₆ | C ₅₅ H ₃₄ B ₆ Cl ₁₂ O ₁₂ Si ₃ |
| <i>M</i> _r | 709.62 | 553.03 | 1461.35 |
| Crystal system | triclinic | monoclinic | monoclinic |
| Space group | <i>P</i> -1 | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| <i>a</i> / Å | 12.0729(5) | 13.5620(5) | 9.3316(2) |
| <i>b</i> / Å | 12.2165(6) | 13.722(1) | 16.7186(4) |
| <i>c</i> / Å | 19.6073(6) | 17.1217(7) | 42.148(1) |
| <i>α</i> / ° | 73.360(3) | 90 | 90 |
| <i>β</i> / ° | 83.706(3) | 97.340(4) | 92.476(2) |
| <i>γ</i> / ° | 60.892(5) | 90 | 90 |
| <i>V</i> / Å ³ | 2419.3(2) | 3160.3(3) | 6569.4(3) |
| <i>Z</i> | 2 | 4 | 4 |
| ρ_{calc} / g cm ⁻³ | 0.974 | 1.162 | 1.478 |
| μ / mm ⁻¹ | 0.265 | 2.599 | 5.641 |
| <i>F</i> (000) | 768.0 | 1152.0 | 2944.0 |
| Cryst. size / mm | 0.29×0.14×0.06 | 0.24×0.09×0.01 | 0.25×0.17×0.11 |
| λ / Å | 0.71073 | 1.54184 | 1.54184 |
| 2 θ range/deg | 3.864–52.044 | 8.3–134.2 | 5.688–154.16 |
| Index ranges <i>h</i> | –14 to 14 | –16 to 16 | –11 to 11 |
| Index ranges <i>k</i> | –14 to 15 | –15 to 15 | –19 to 21 |
| Index ranges <i>l</i> | –24 to 24 | –20 to 20 | –53 to 47 |
| Refl. collected | 30495 | 35735 | 32813 |
| Indep. refl. | 9519 | 5488 | 13499 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0361 | 0.1244 | 0.0735 |
| Refl. [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] | 7750 | 4139 | 9654 |
| Data/restraints | 9519/483 | 5488/0 | 13499/0 |
| Parameters | 658 | 325 | 831 |
| GooF on <i>F</i> ² | 1.036 | 0.993 | 0.981 |
| <i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] | 0.0868/0.2411 | 0.0451/0.1144 | 0.0689/0.1775 |
| <i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ [all data] | 0.1014/0.2552 | 0.0654/0.1279 | 0.0953/0.2088 |
| $\rho_{\text{fin max/min}}$ / e Å ⁻³ | 1.32/–1.25 | 0.44/–0.39 | 0.83/–0.77 |
| CCDC-no. | 2081153 | 2081154 | 2081155 |

NMR spectra

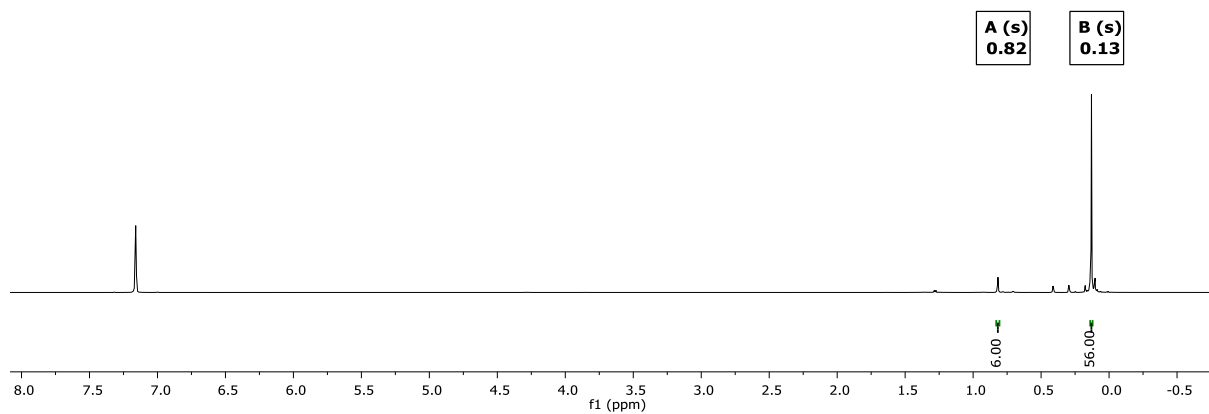


Figure S4. ^1H NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(trimethylsilylethynyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**2**) in C_6D_6 (293 K, 500 MHz).

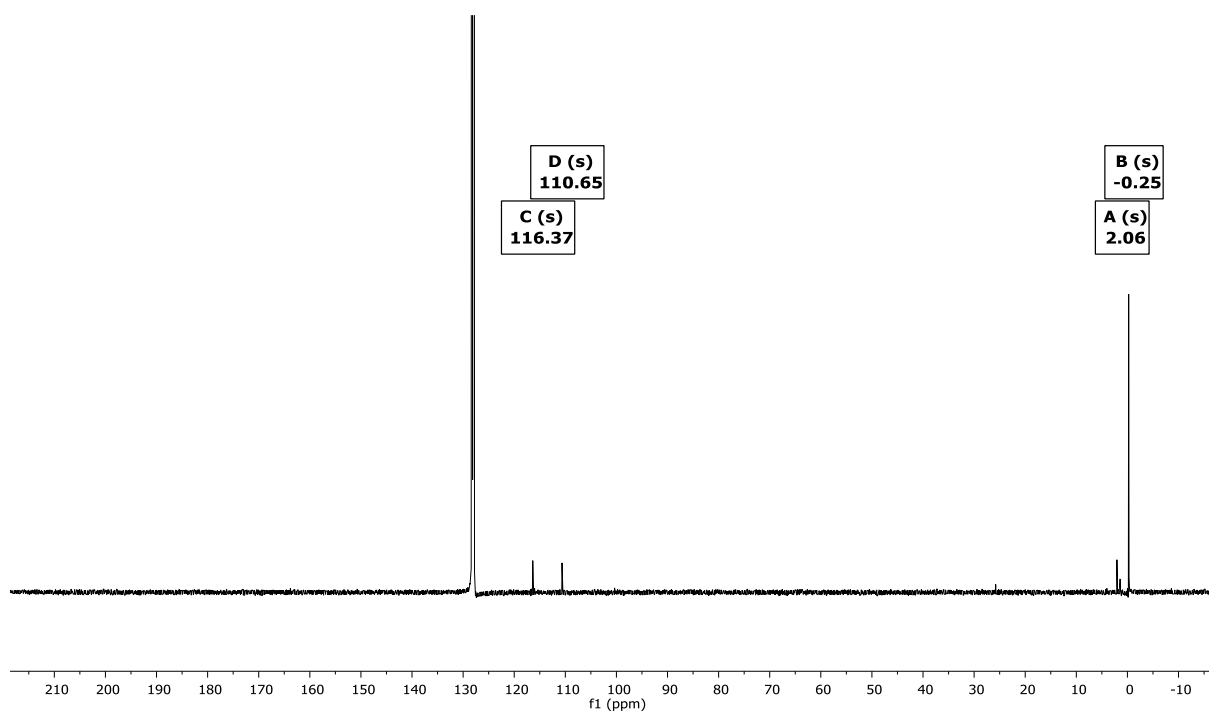


Figure S5. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(trimethylsilylethynyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**2**) in C_6D_6 (293 K, 126 MHz).

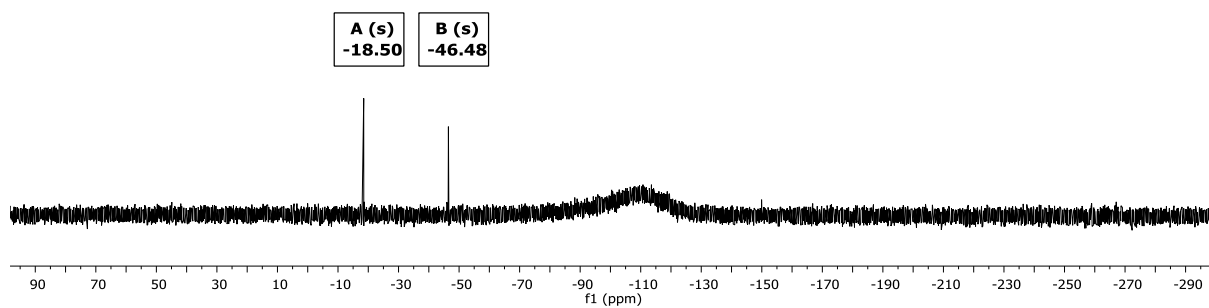


Figure S6. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(trimethylsilylethynyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**2**) in C_6D_6 (293 K, 99 MHz).

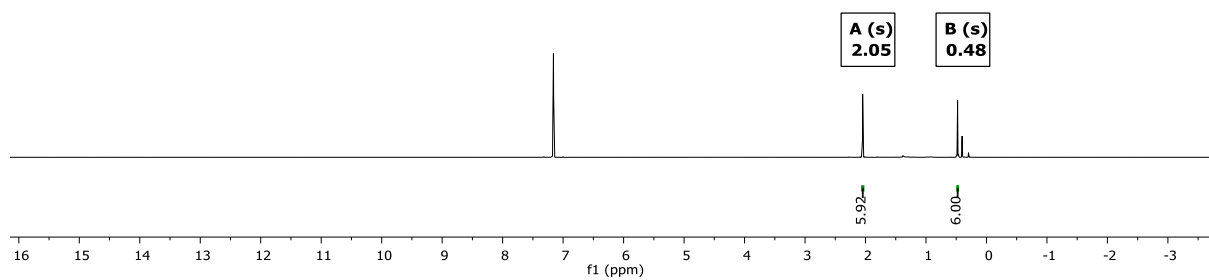


Figure S7. ^1H NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexaethynyl-1,3,5-trisilacyclohexane (**3**) in C_6D_6 (293 K, 500 MHz).

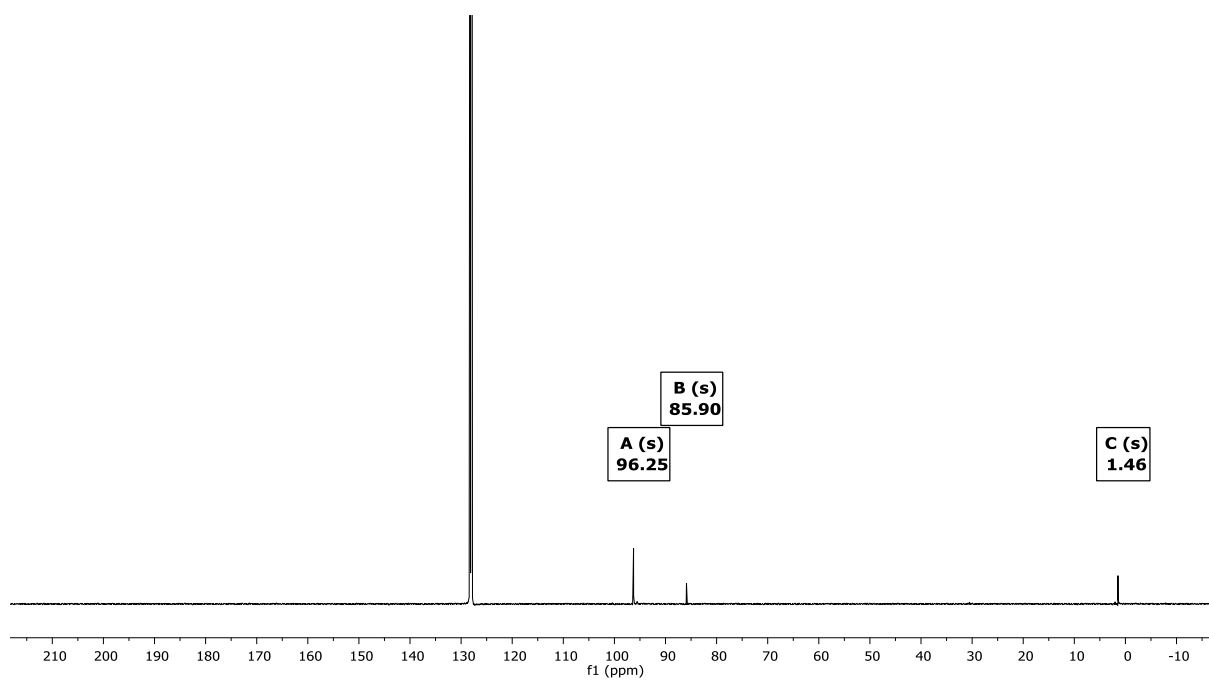


Figure S8. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexaethynyl-1,3,5-trisilacyclohexane (**3**) in C_6D_6 (293 K, 126 MHz).

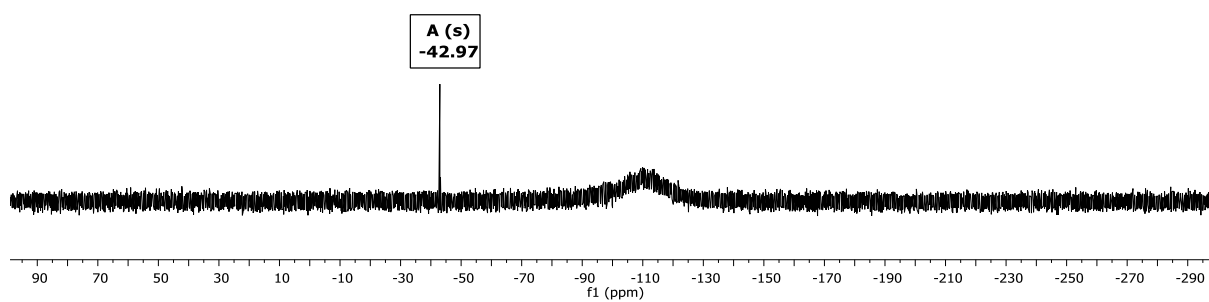


Figure S9. $^{29}\text{S}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexaethynyl-1,3,5-trisilacyclohexane (**3**) in C_6D_6 (293 K, 99 MHz).

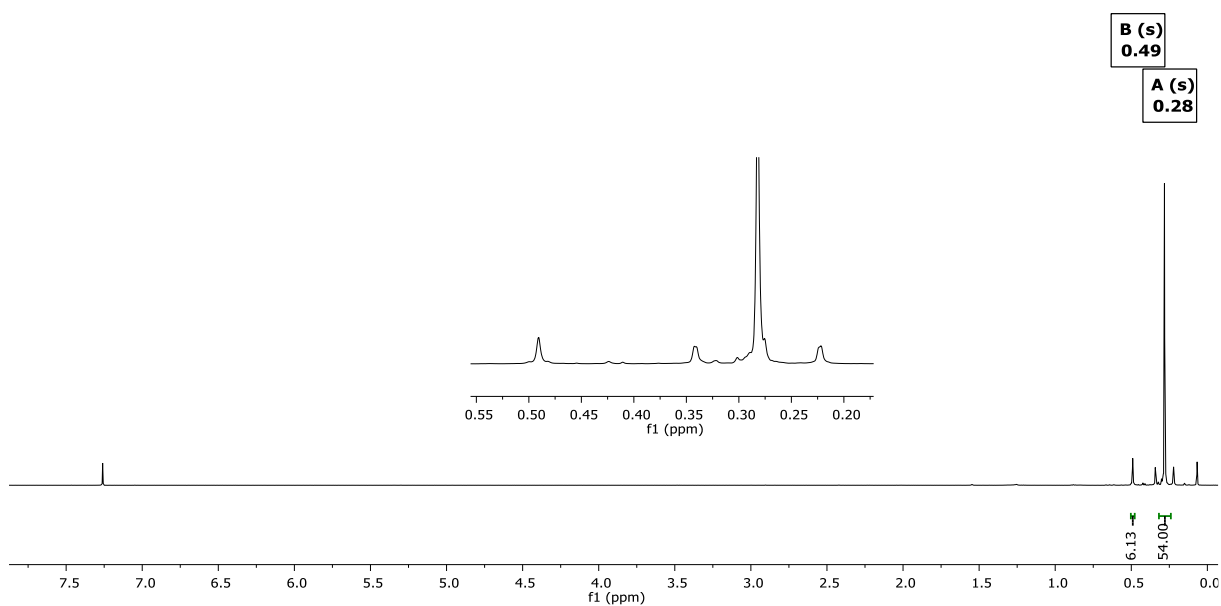


Figure S10. ^1H NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(trimethylstannylethynyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**4**) in CDCl_3 (293 K, 500 MHz).

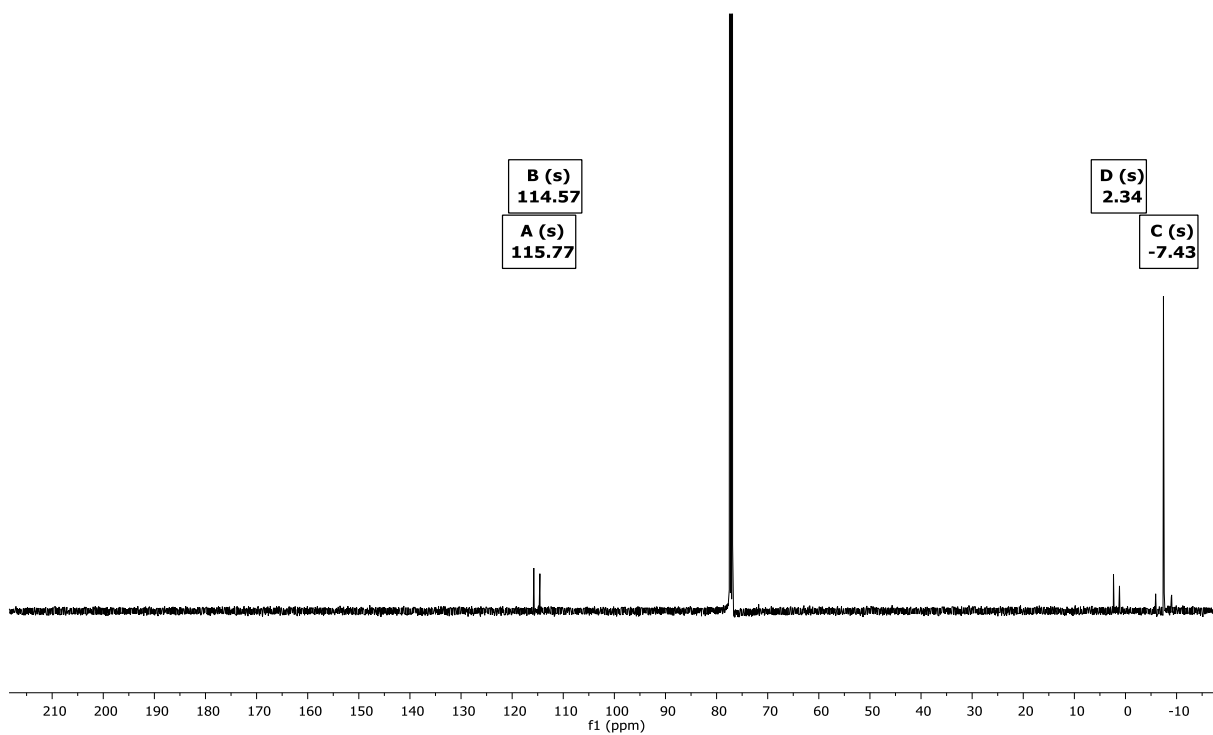


Figure 11. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(trimethylstannylethynyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**4**) in CDCl_3 (293 K, 126 MHz).

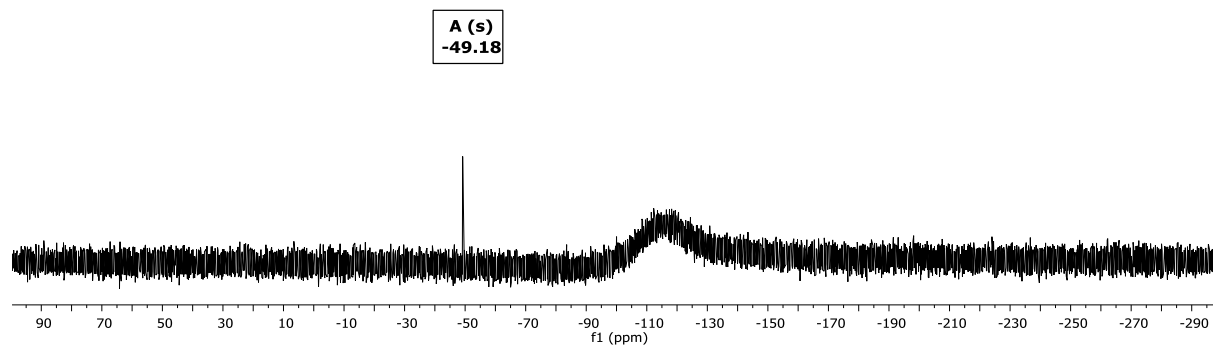


Figure S12. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(trimethylstannylethynyl-1,3,5-trisilacyclohexane (**4**) in CDCl_3 (293 K, 99 MHz).

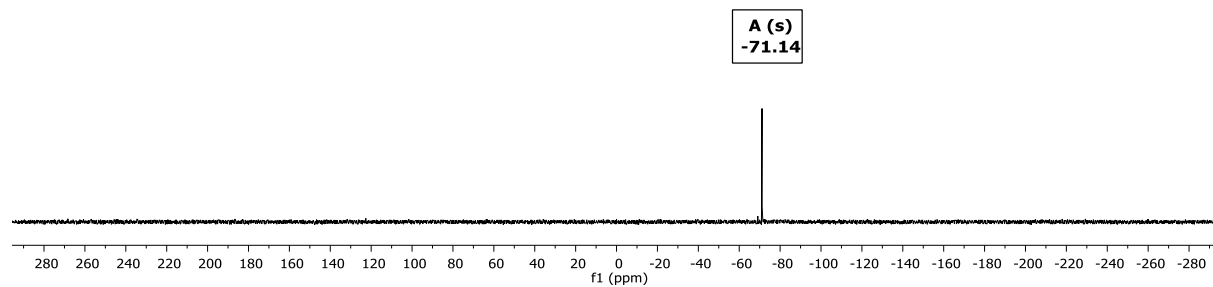


Figure S13. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(trimethylstannylethynyl-1,3,5-trisilacyclohexane (**4**) in CDCl_3 (293 K, 186 MHz).

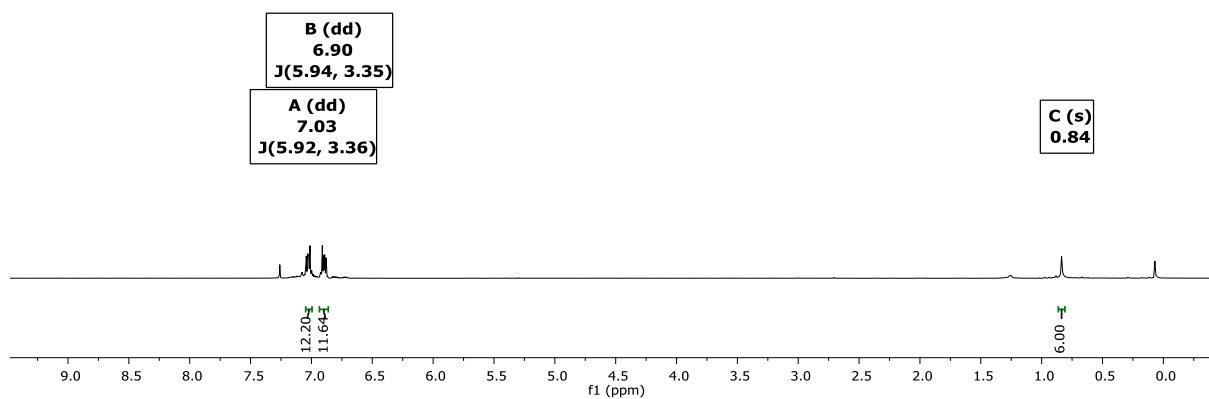


Figure S14. ^1H NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(1,3,2-benzodioxaborylethynyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**5**) in CDCl_3 (293 K, 500 MHz).

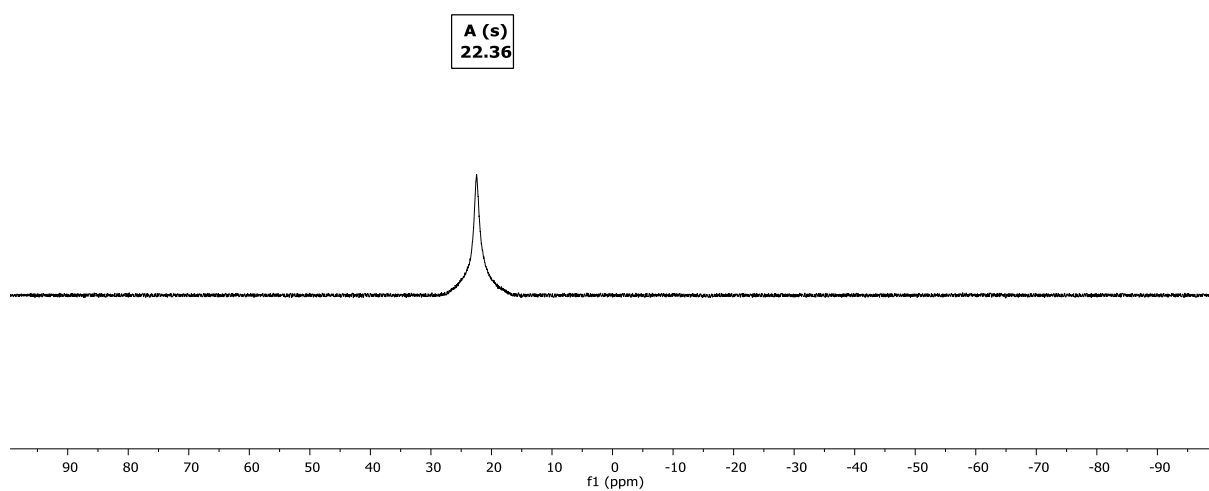


Figure S15. ^{11}B NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(1,3,2-benzodioxaborylethynyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**5**) in CDCl_3 (293 K, 160 MHz).

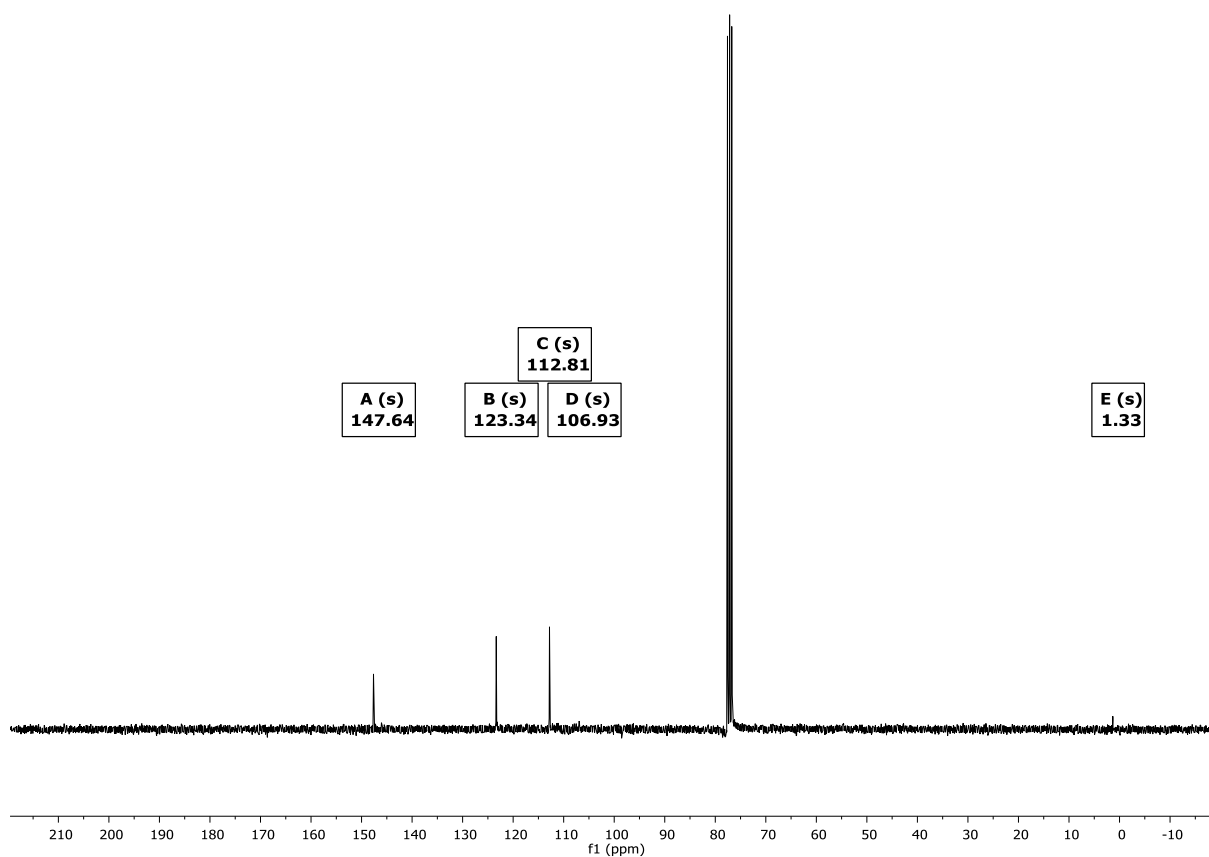


Figure S16. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(1,3,2-benzodioxaborylethynyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**5**) in CDCl_3 (293 K, 126 MHz).

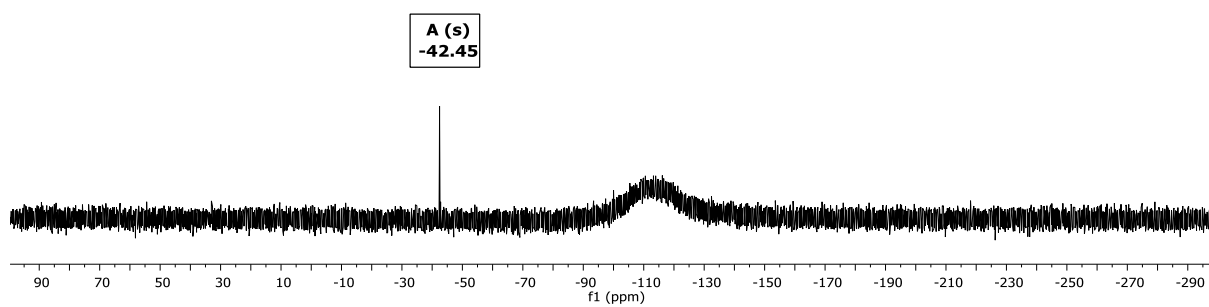


Figure S17. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(1,3,2-benzodioxaborylethynyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**5**) in CDCl_3 (293 K, 99 MHz).

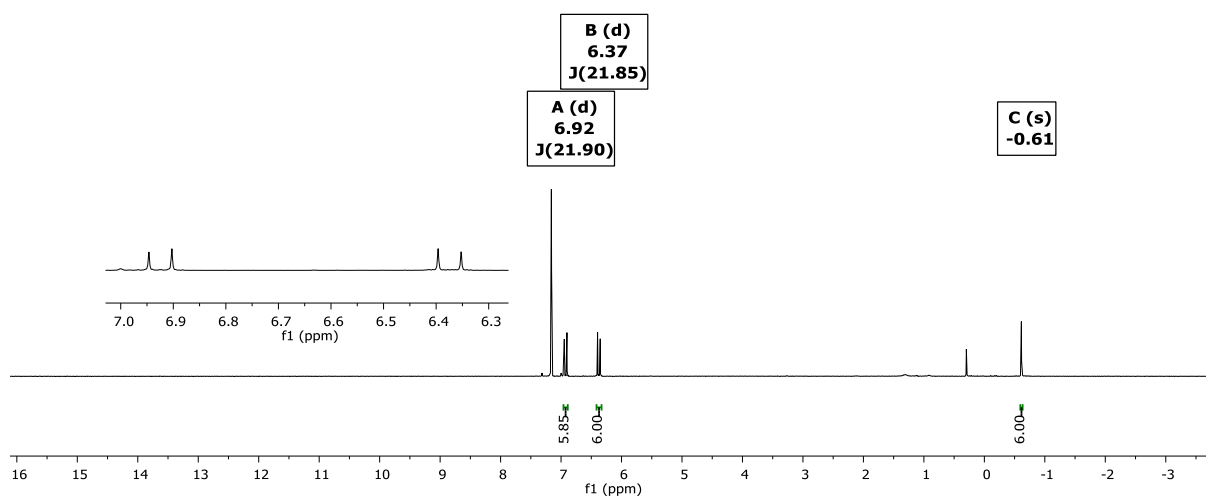


Figure S18. ^1H NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(trichlorosilylvinyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**6**) in C_6D_6 (293 K, 500 MHz).

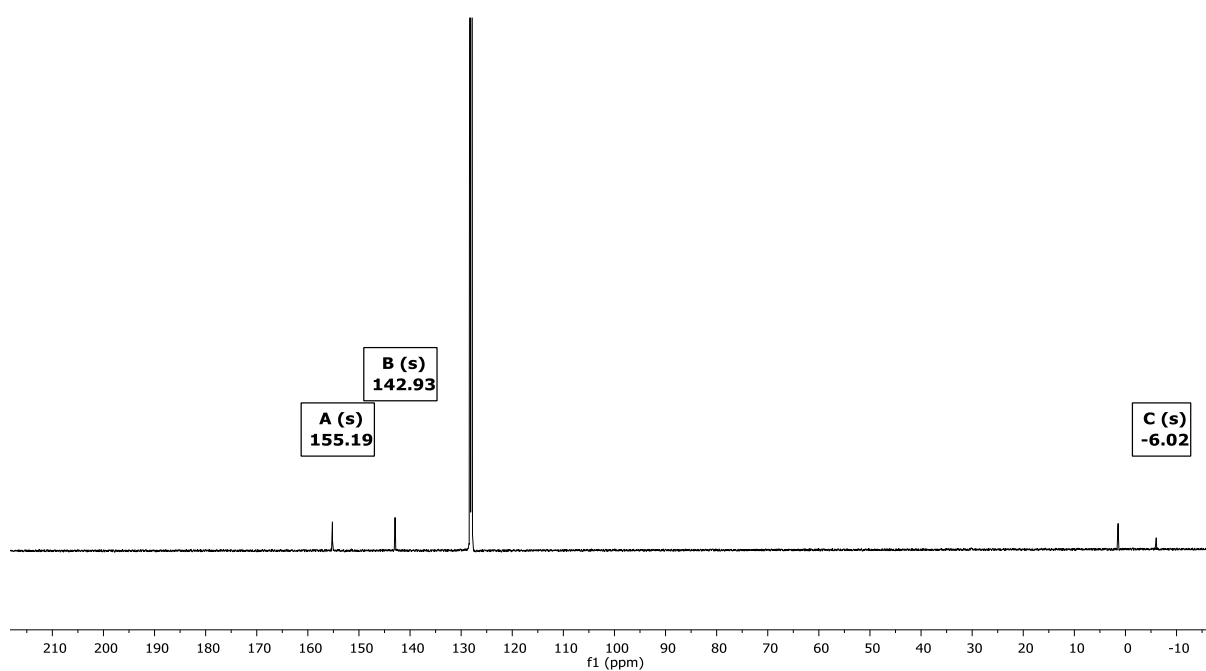


Figure S19. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(trichlorosilylvinyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**6**) in C_6D_6 (293 K, 126 MHz).

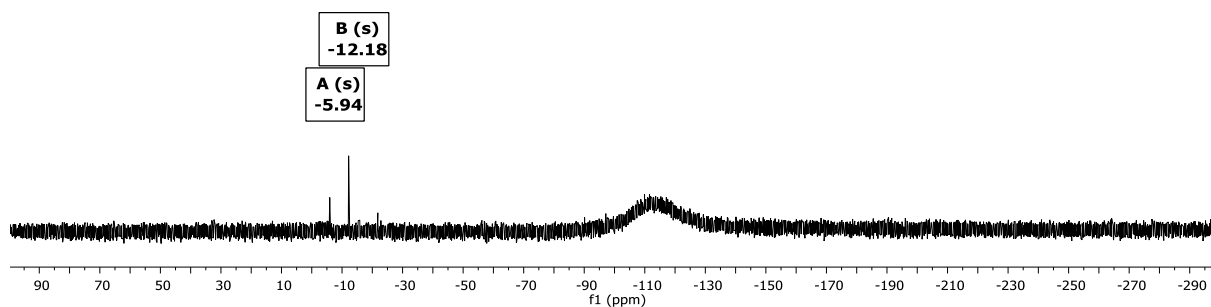


Figure S20. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(trichlorosilylvinyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**6**) in C_6D_6 (293 K, 99 MHz).

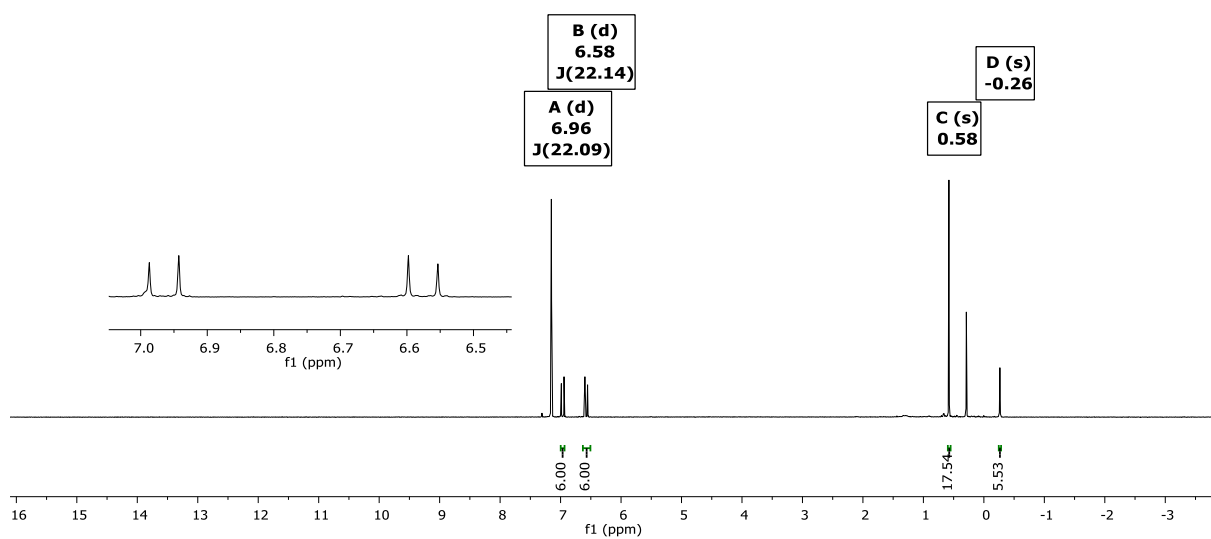


Figure S21. ^1H NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(dichloromethylsilylvinyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**7**) in C_6D_6 (293 K, 500 MHz).

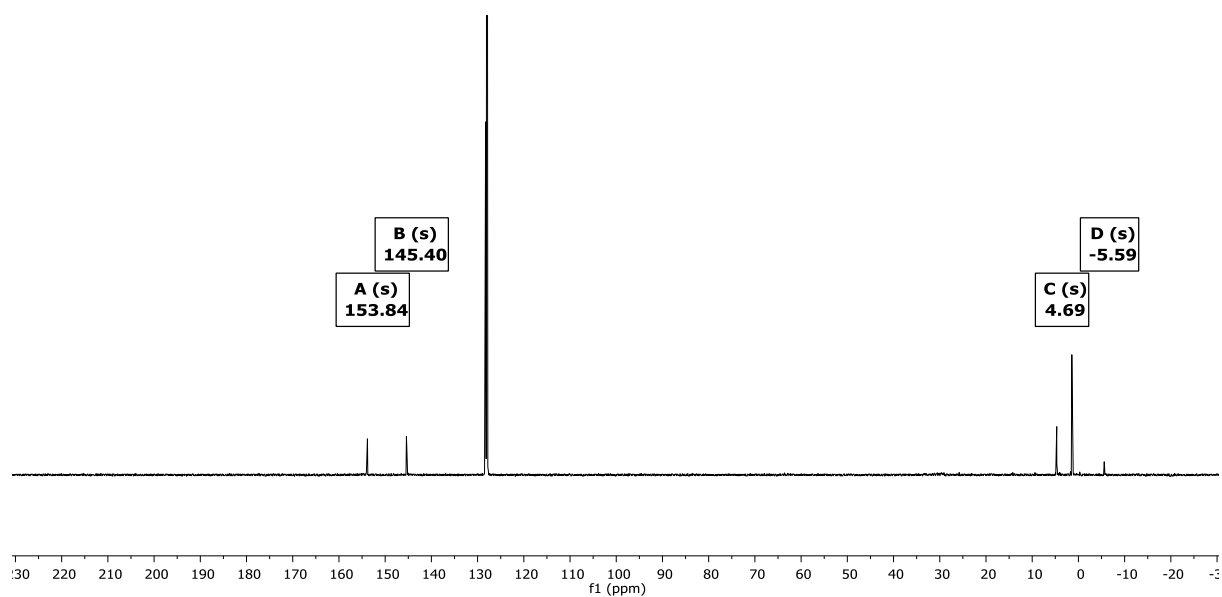


Figure S22. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(dichloromethylsilylvinyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (7) in C_6D_6 (293 K, 126 MHz).

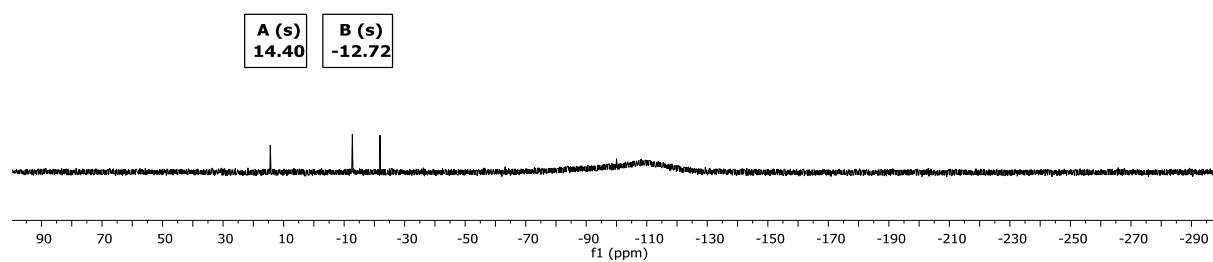


Figure S23. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(dichloromethylsilylvinyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (7) in C_6D_6 (293 K, 99 MHz).

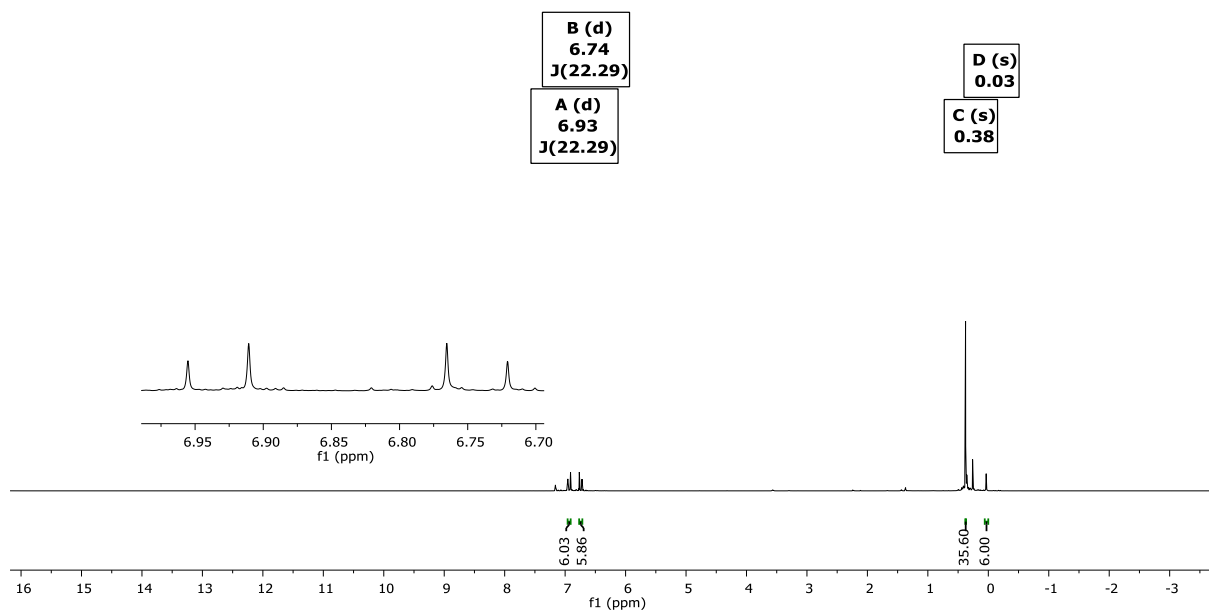


Figure S24. ^1H NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(chlorodimethylsilylvinyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**8**) in C_6D_6 (293 K, 500 MHz).

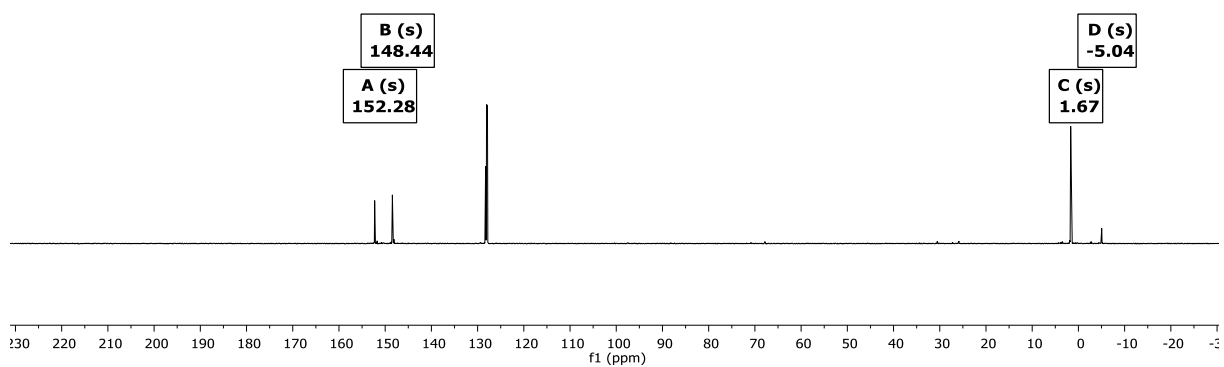


Figure S25. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(chlorodimethylsilylvinyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**8**) in C_6D_6 (293 K, 126 MHz).

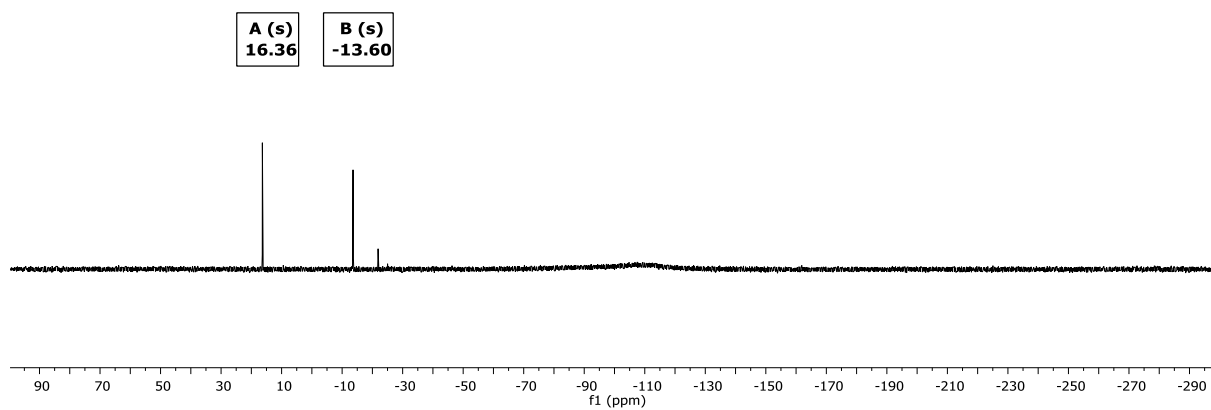


Figure S26. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(chlorodimethylsilylvinyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**8**) in C_6D_6 (293 K, 99 MHz).

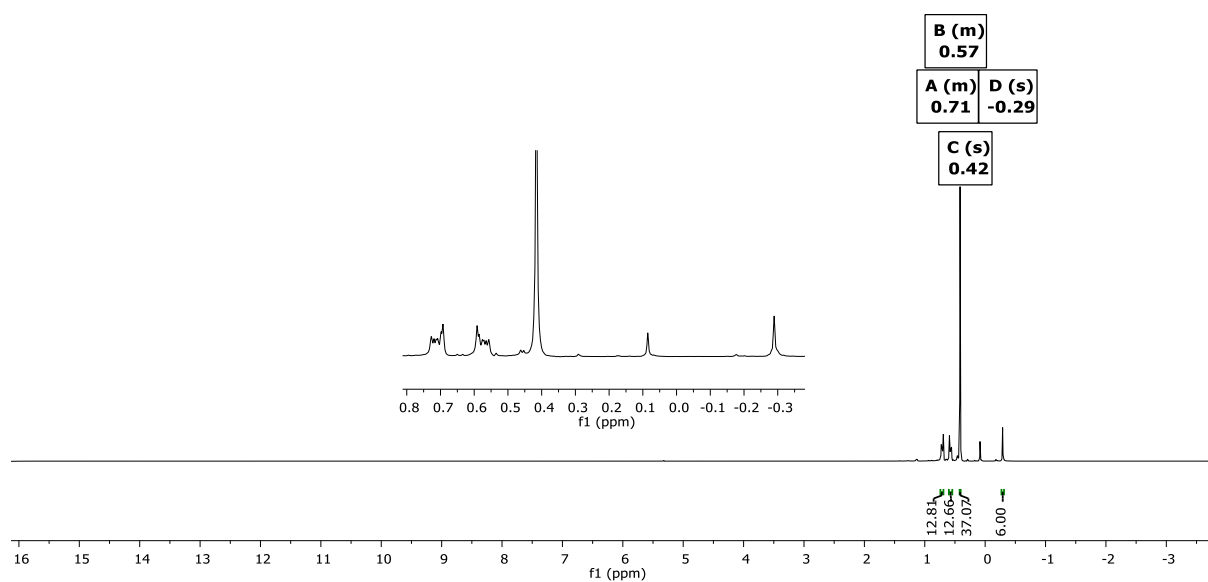


Figure S27. ^1H NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(chlorodimethylsilylethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**10**) in CD_2Cl_2 (293 K, 500 MHz).

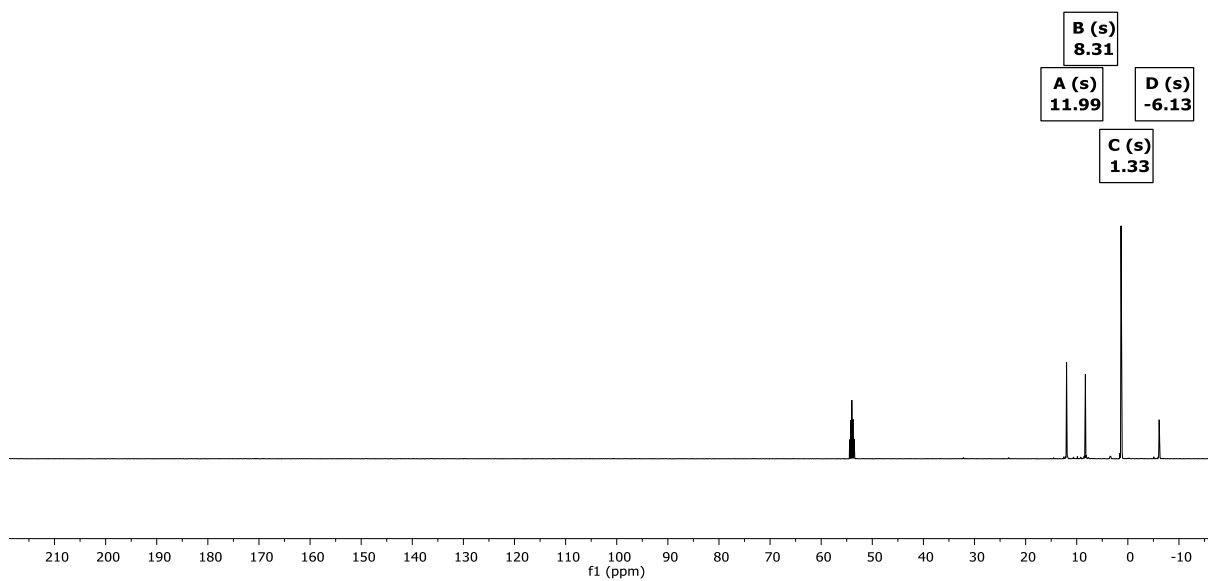


Figure S28. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(chlorodimethylsilylethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**10**) in CD_2Cl_2 (293 K, 126 MHz).

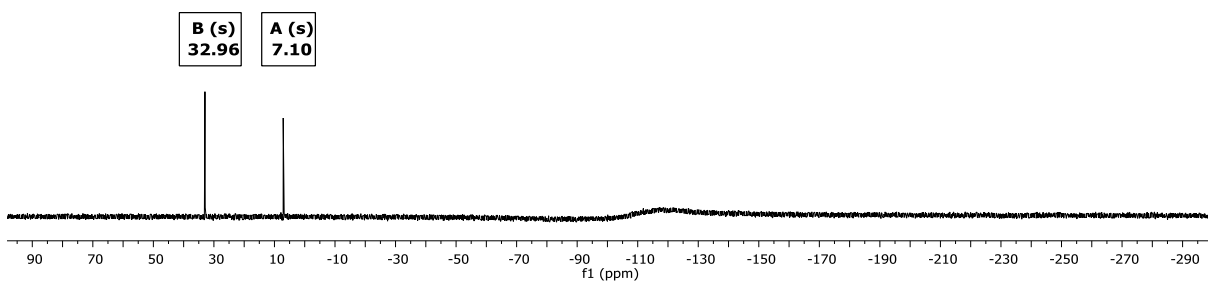


Figure S29. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(chlorodimethylsilylethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**10**) in CD_2Cl_2 (293 K, 99 MHz).

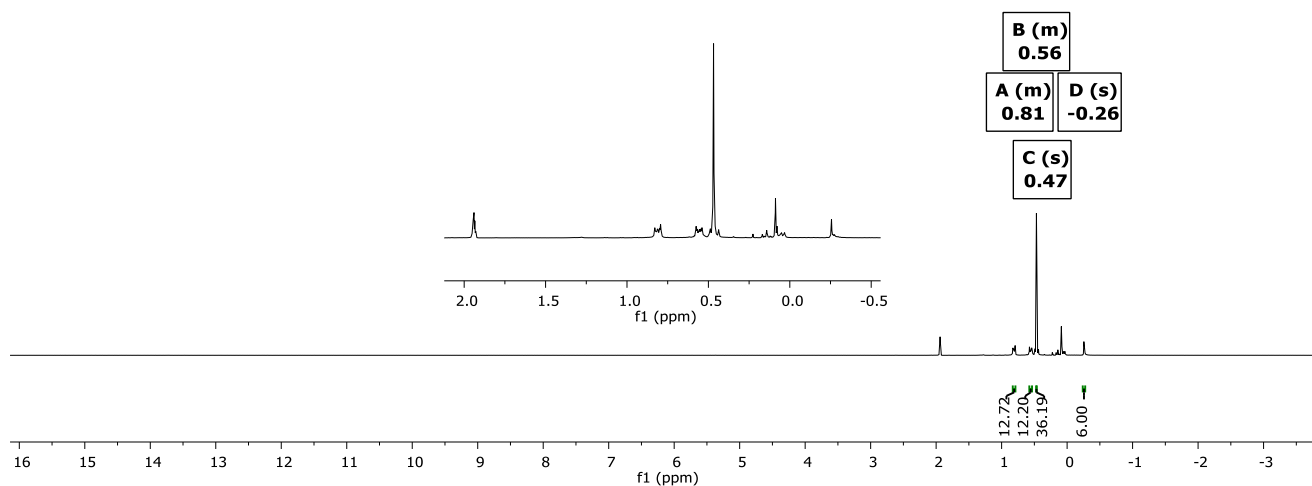


Figure S30. ^1H NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(dimethyl(trifluoromethylsulfonyl)silylethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**11**) in CD_3CN (293 K, 500 MHz).

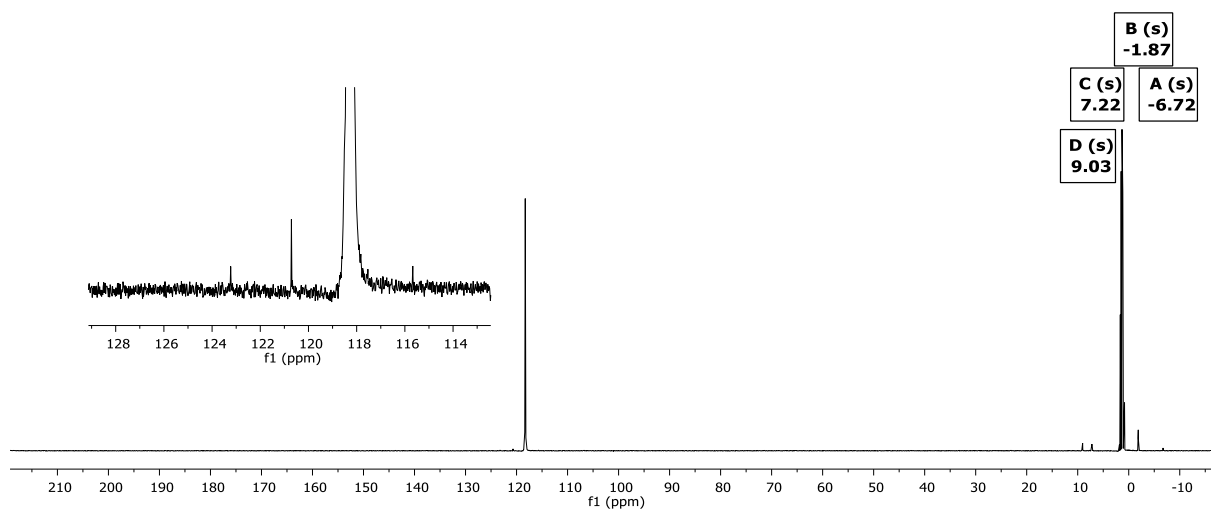


Figure S31. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(dimethyl(trifluoromethylsulfonyl)silylethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**11**) in CD_3CN (293 K, 126 MHz). The quartet for the CF_3 group ($\delta = 119.5$ ppm) is partially below the solvent signal.

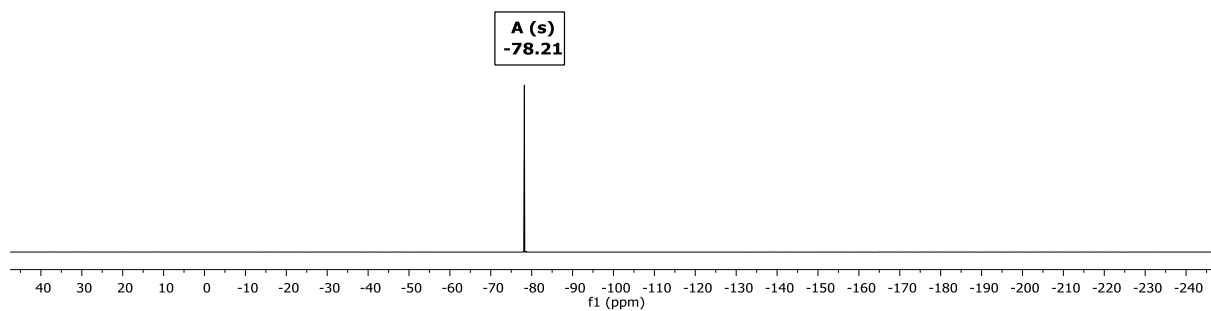


Figure S32. ^{19}F NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(dimethyl(trifluoromethylsulfonyl)silylethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**11**) in CD_3CN (293 K, 471 MHz).

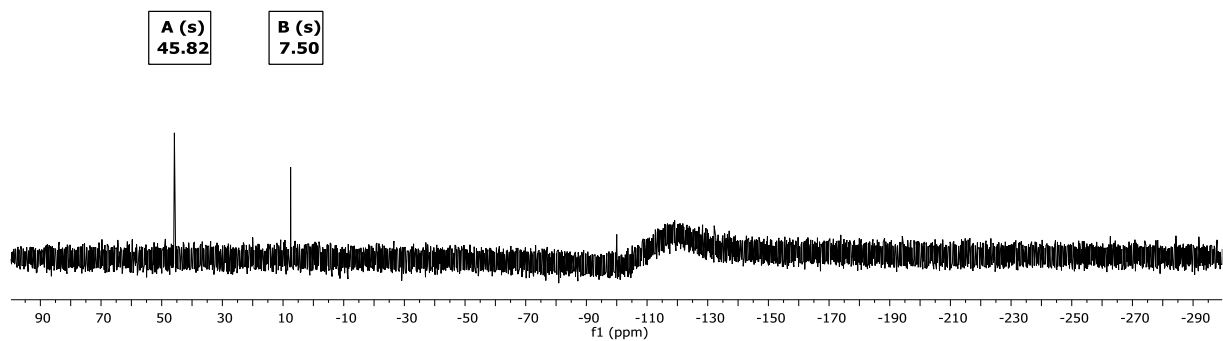


Figure S33. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(dimethyl(trifluoromethylsulfonyl)silylethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**11**) in CD_3CN (293 K, 99 MHz).

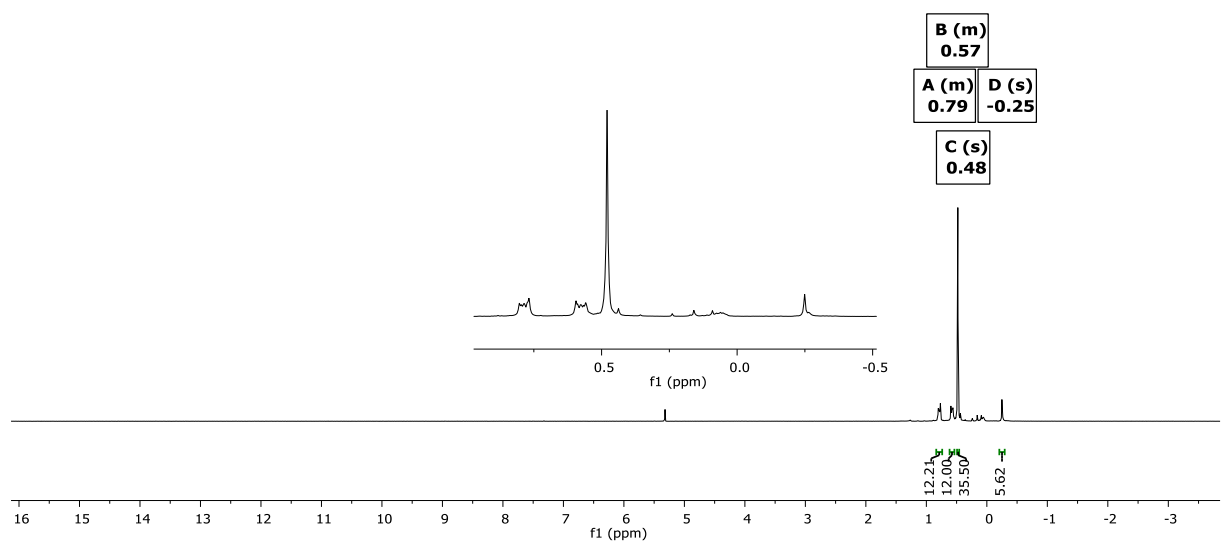


Figure S34. ^1H NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(dimethyl(trifluoromethylsulfonyl)silylethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**11**) in CD_2Cl_2 (293 K, 500 MHz).

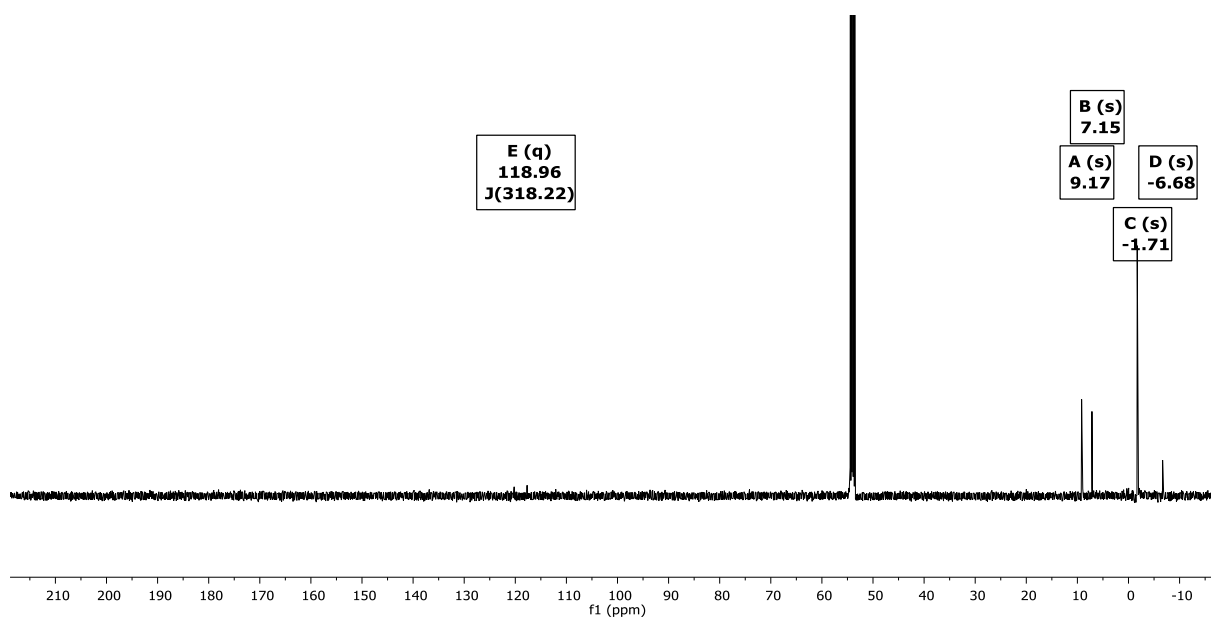


Figure S35. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(dimethyl(trifluoromethylsulfonyl)silylethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**11**) in CD_2Cl_2 (293 K, 126 MHz).

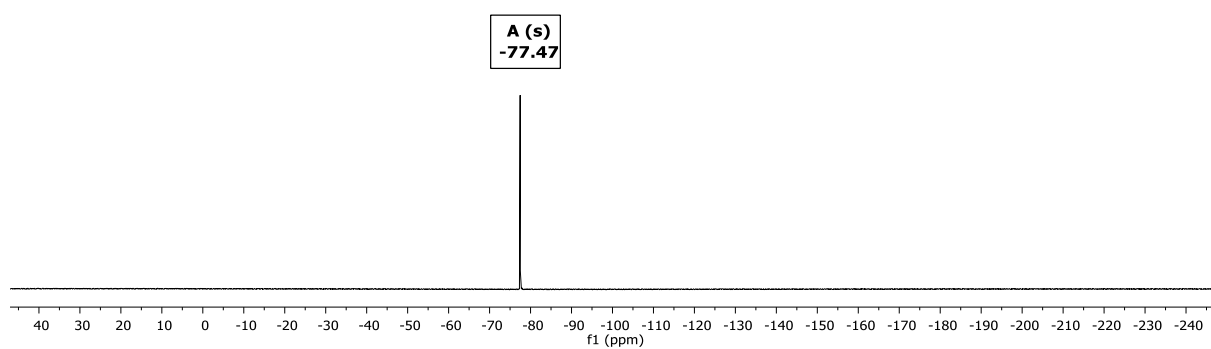


Figure S36. ^{19}F NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(dimethyl(trifluoromethylsulfonyl)silylethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**11**) in CD_2Cl_2 (293 K, 471 MHz).

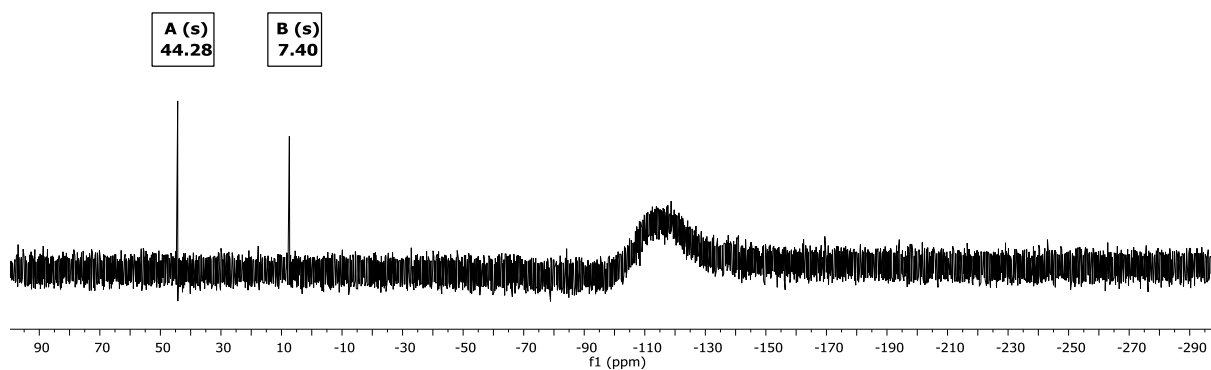


Figure S37. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(dimethyl(trifluoromethylsulfonyl)silylethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**11**) in CD_2Cl_2 (293 K, 99 MHz).

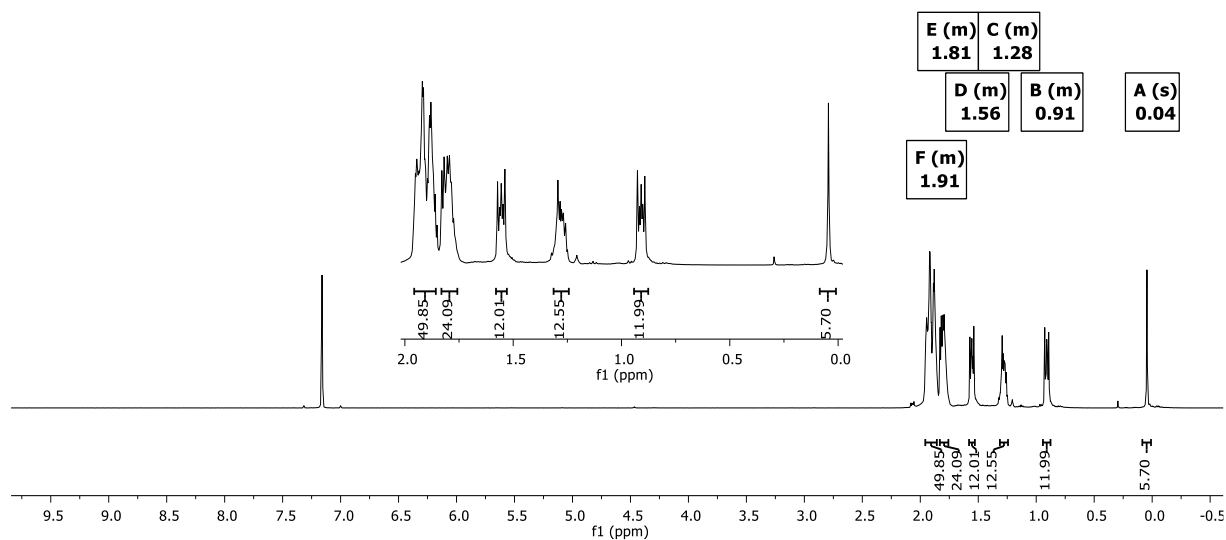


Figure S38. ^1H NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(2-(9-bora-cyclo[3.3.1]nonan-9-yl)ethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**12**) in C_6D_6 (293 K, 500 MHz).

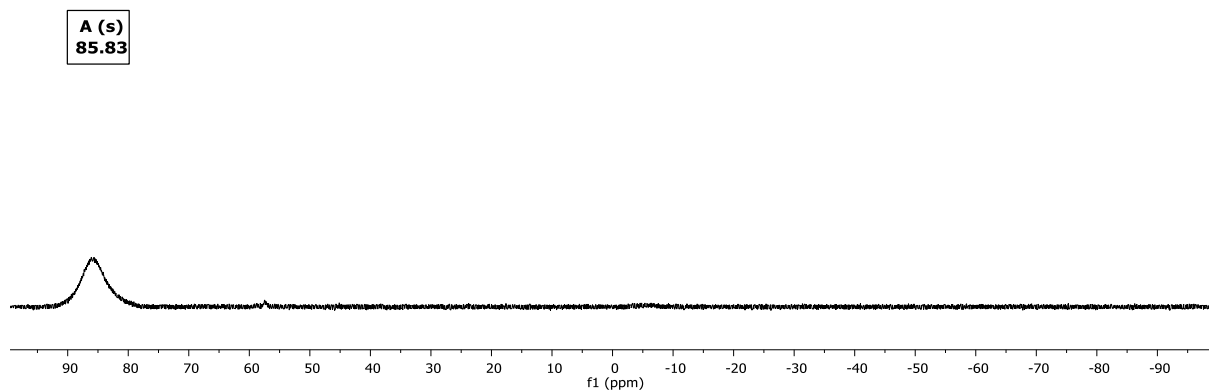


Figure S39. ^{11}B NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(2-(9-bora-cyclo[3.3.1]nonan-9-yl)ethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**12**) in C_6D_6 (293 K, 160 MHz).

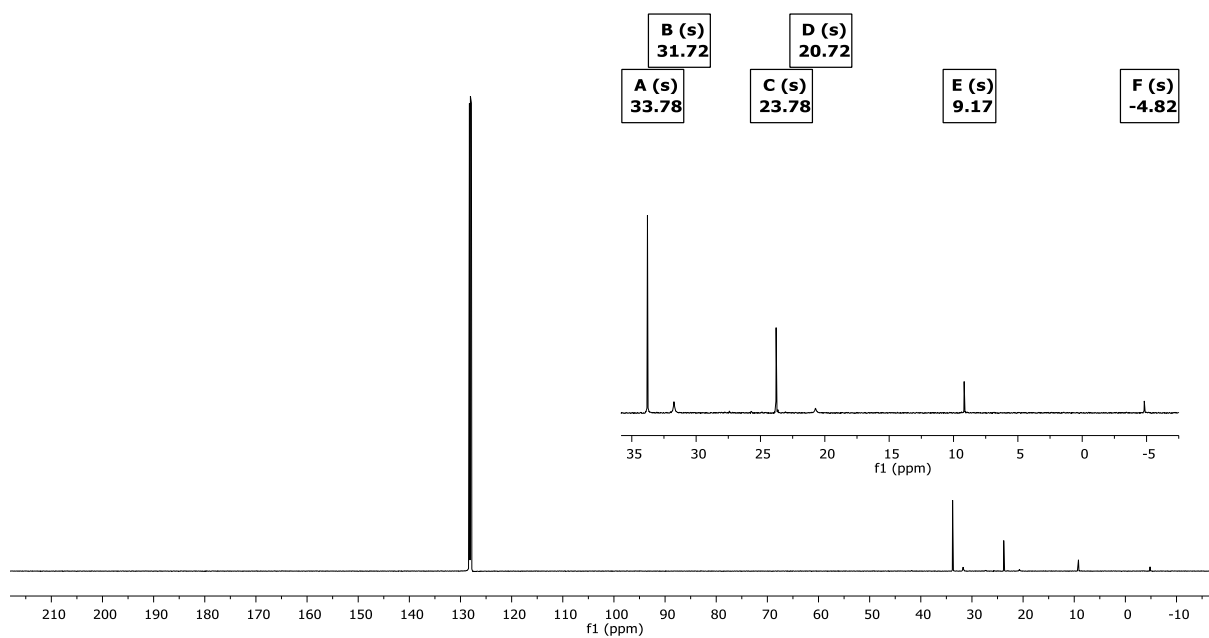


Figure S40. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(2-(9-bora-cyclo[3.3.1]nonan-9-yl)ethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**12**) in C_6D_6 (293 K, 126 MHz).

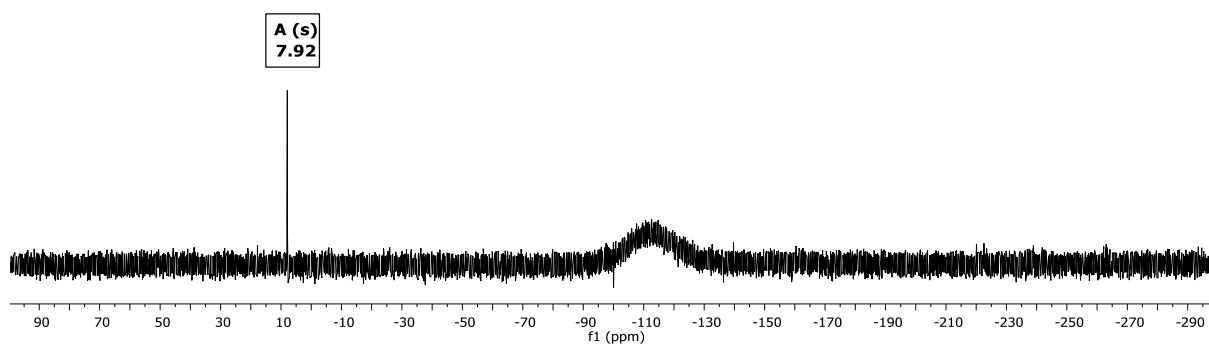


Figure S41. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(2-(9-bora-cyclo[3.3.1]nonan-9-yl)ethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane (**12**) in C_6D_6 (293 K, 99 MHz).

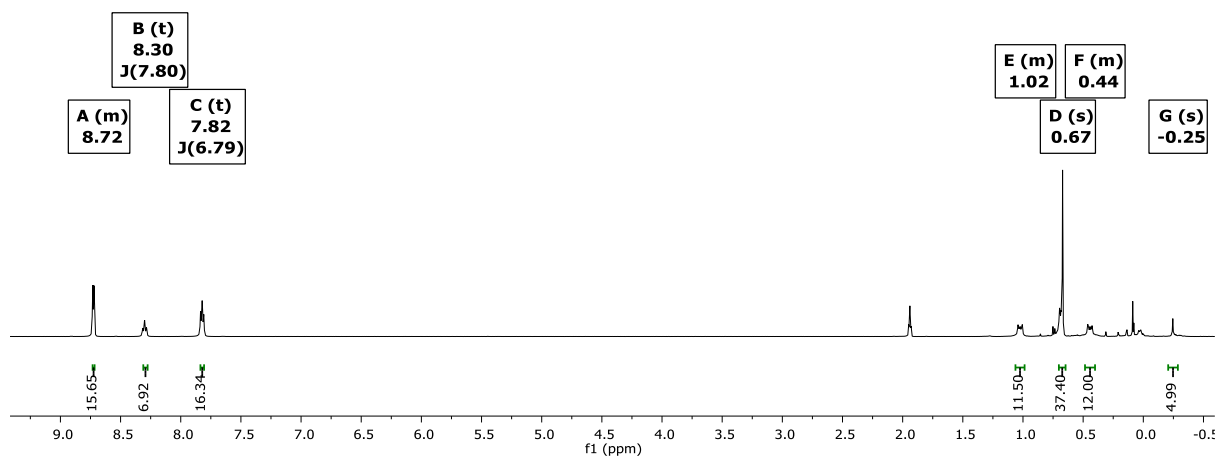


Figure S42. ^1H NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(dimethyl(trifluoromethylsulfonyl)silylethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane with pyridine (**11·6Py**) in CD_3CN (293 K, 500 MHz).

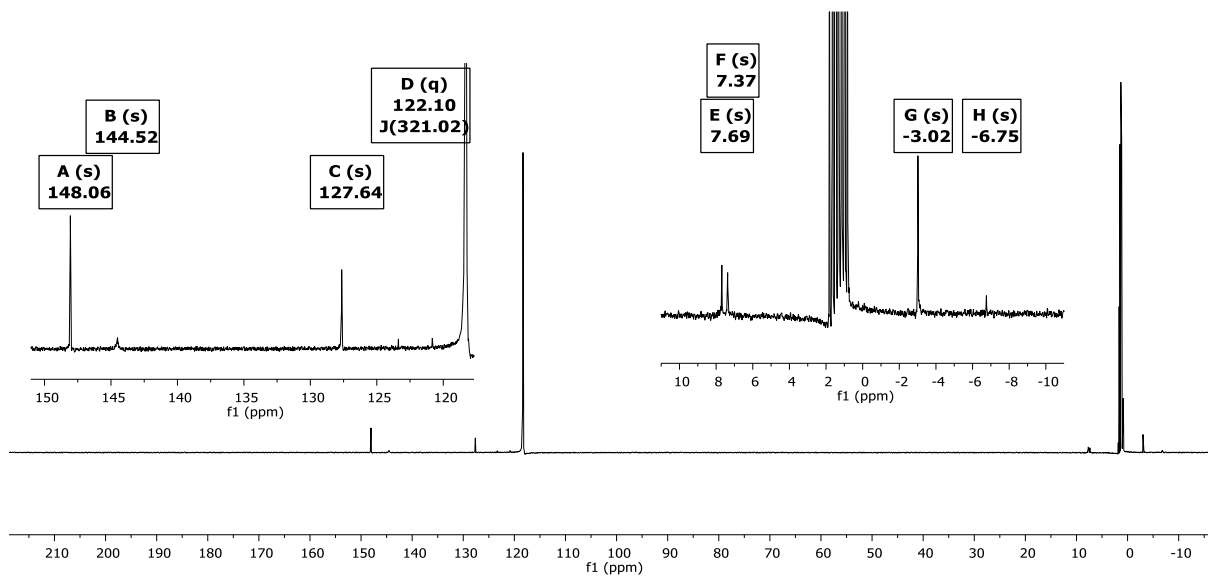


Figure S43. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(dimethyl(trifluoromethylsulfonyl)silylethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane with pyridine (**11-6Py**) in CD_3CN (293 K, 126 MHz).

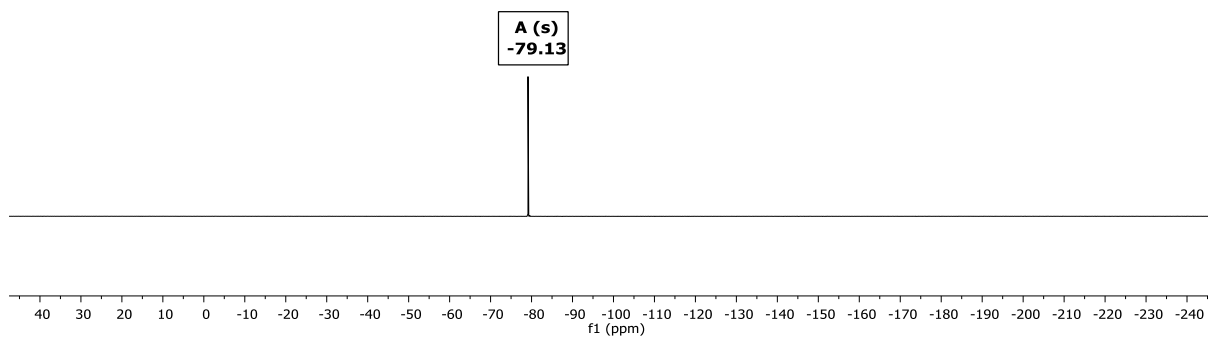


Figure S44: ^{19}F NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(dimethyl(trifluoromethylsulfonyl)silylethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane with pyridine (**11-6Py**) in CD_3CN (293 K, 470 MHz).

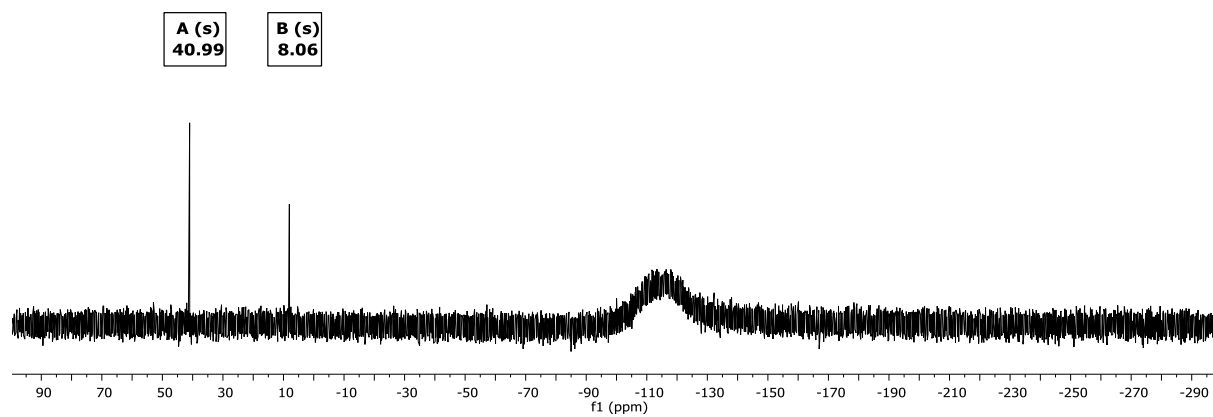


Figure S45. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(dimethyl(trifluoromethylsulfonyl)silylethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane with pyridine (**11·6Py**) in CD_3CN (293 K, 99 MHz).

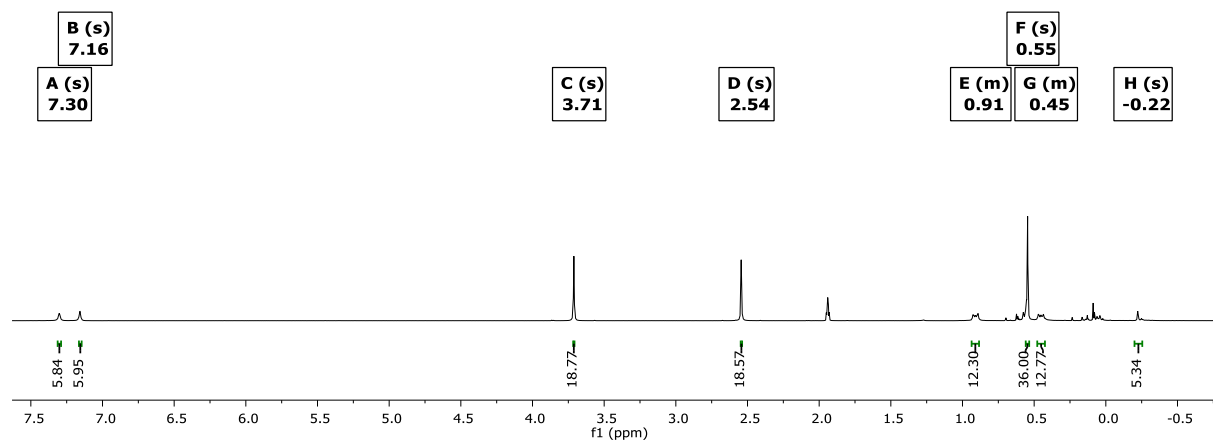


Figure S46. ^1H NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(dimethyl(trifluoromethylsulfonyl)silylethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane with 1,2-dimethylimidazole (**11·6Imi**) in CD_3CN (293 K, 500 MHz).

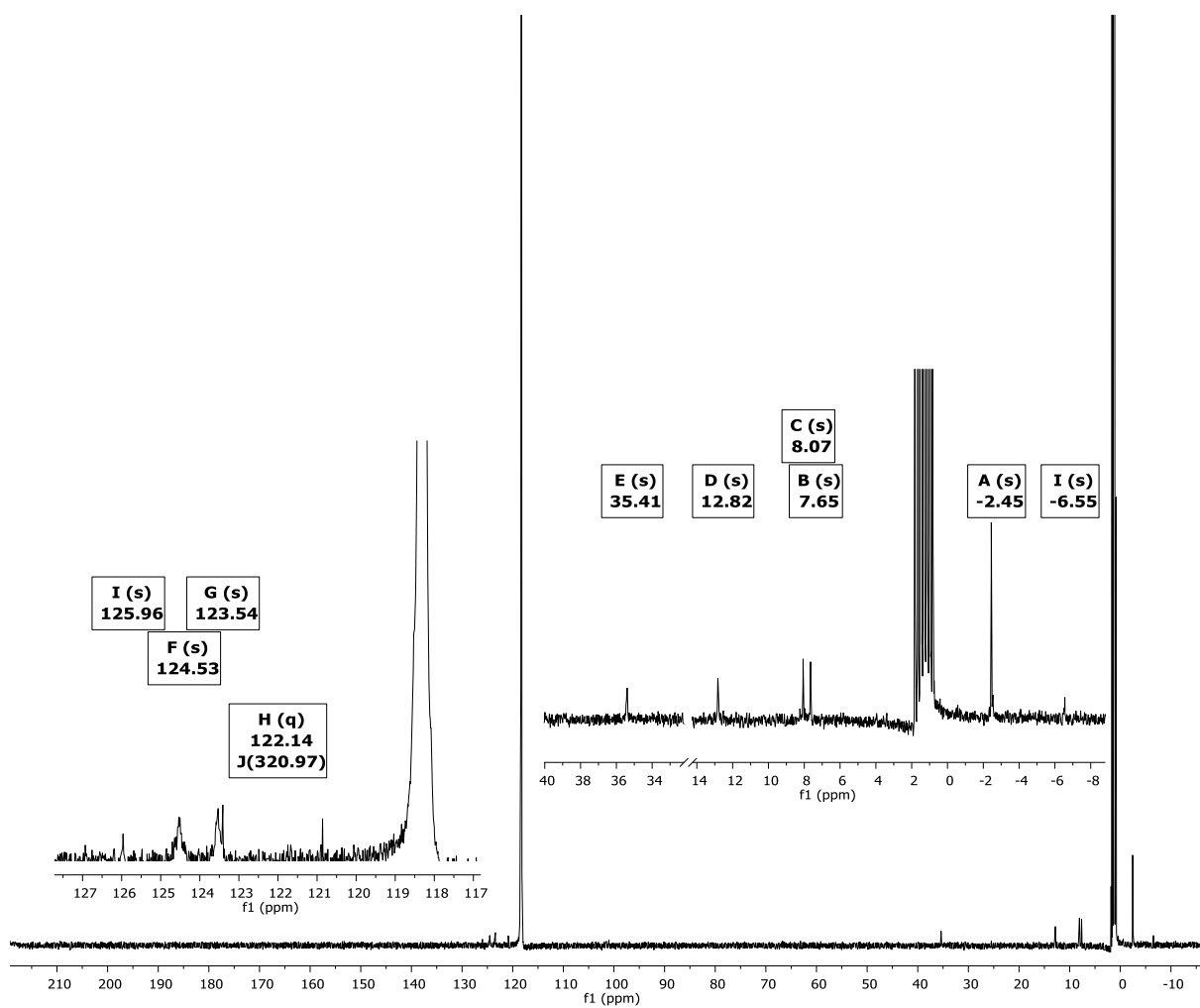


Figure S47. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(dimethyl(trifluoromethylsulfonyl)silylethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane with 1,2-dimethylimidazole (**11-6Imi**) in CD_3CN (293 K, 126 MHz).

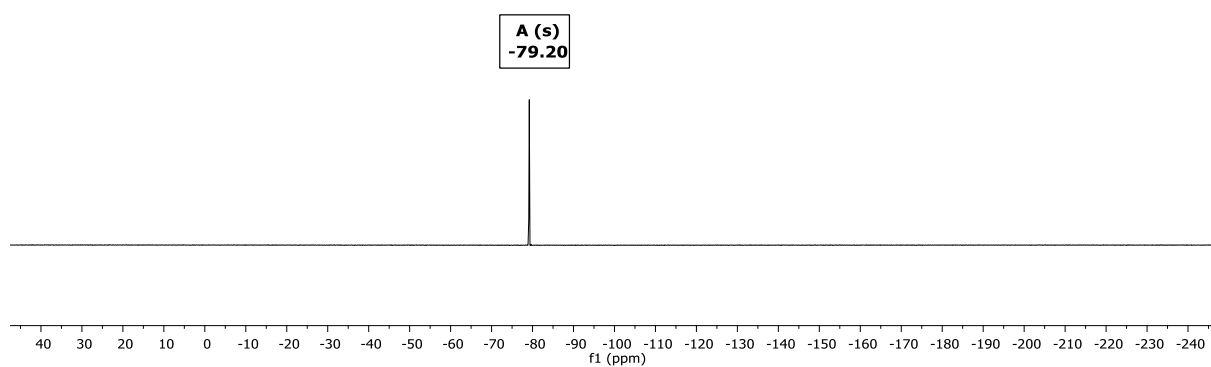


Figure S48. ^{19}F NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(dimethyl(trifluoromethylsulfonyl)silylethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane with 1,2-dimethylimidazole (**11-6Imi**) in CD_3CN (293 K, 470 MHz).

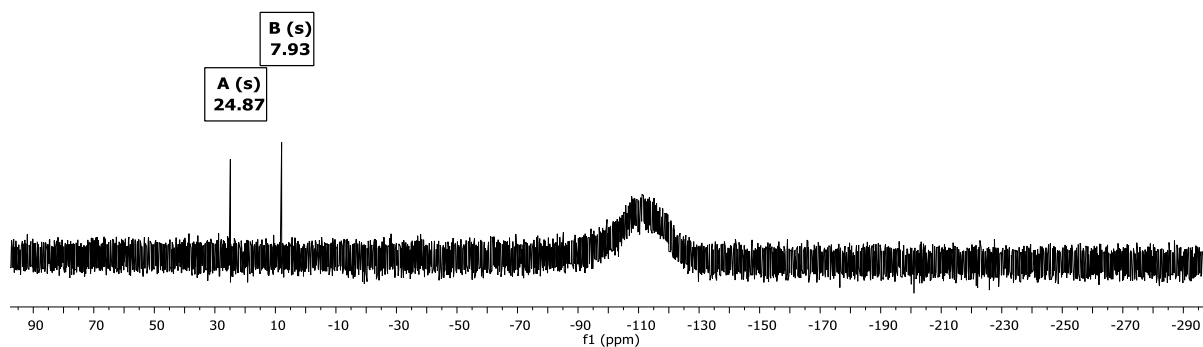


Figure S49. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(dimethyl(trifluoromethylsulfonyl)silylethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane with 1,2-dimethylimidazole (**11-6imi**) in CD_3CN (293 K, 99 MHz).

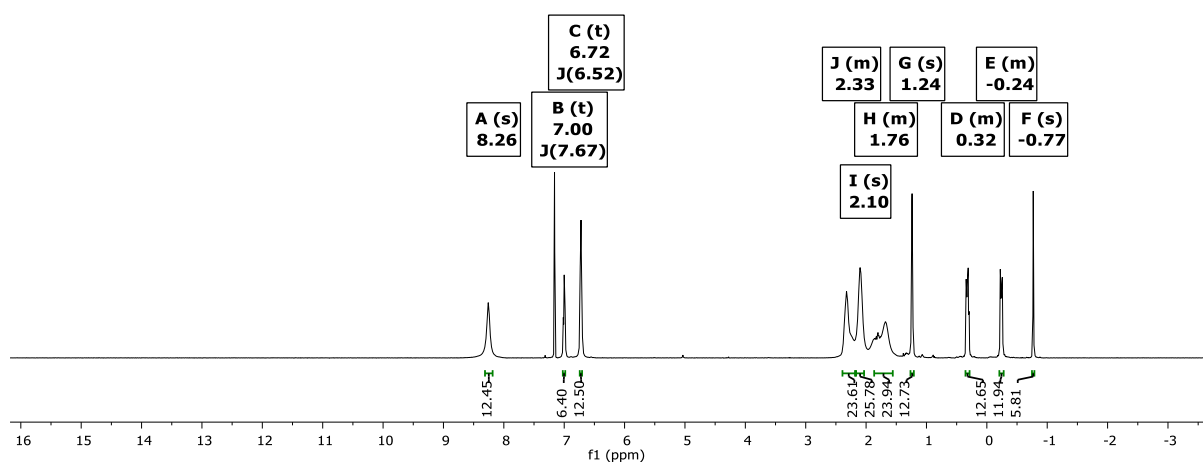


Figure S50. ^1H NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-Hexakis(2-(9-bora-cyclo[3.3.1]nonan-9-yl)ethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane with pyridine (**12-Py**) in C_6D_6 (293 K, 500 MHz).

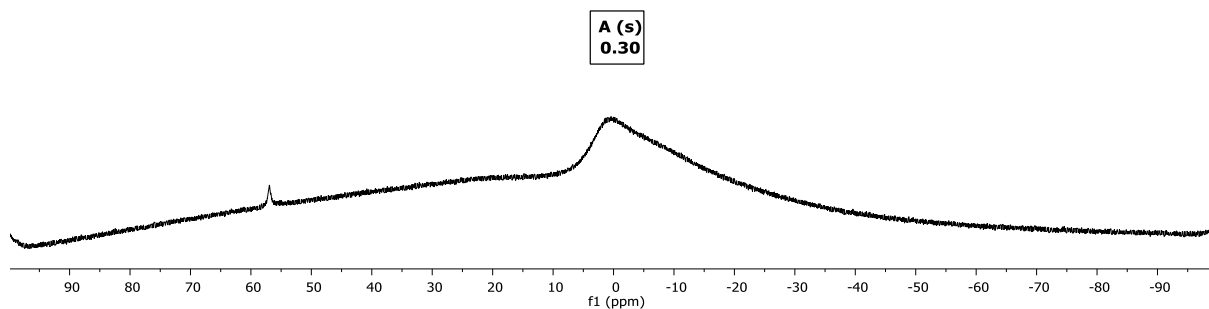


Figure S51. ^1H NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(2-(9-bora-cyclo[3.3.1]nonan-9-yl)ethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane with pyridine (**12-Py**) in C_6D_6 (293 K, 160 MHz). Signal at 56 ppm corresponds to the hydrolysis product. Due to dynamic exchange signal broadening occurs.

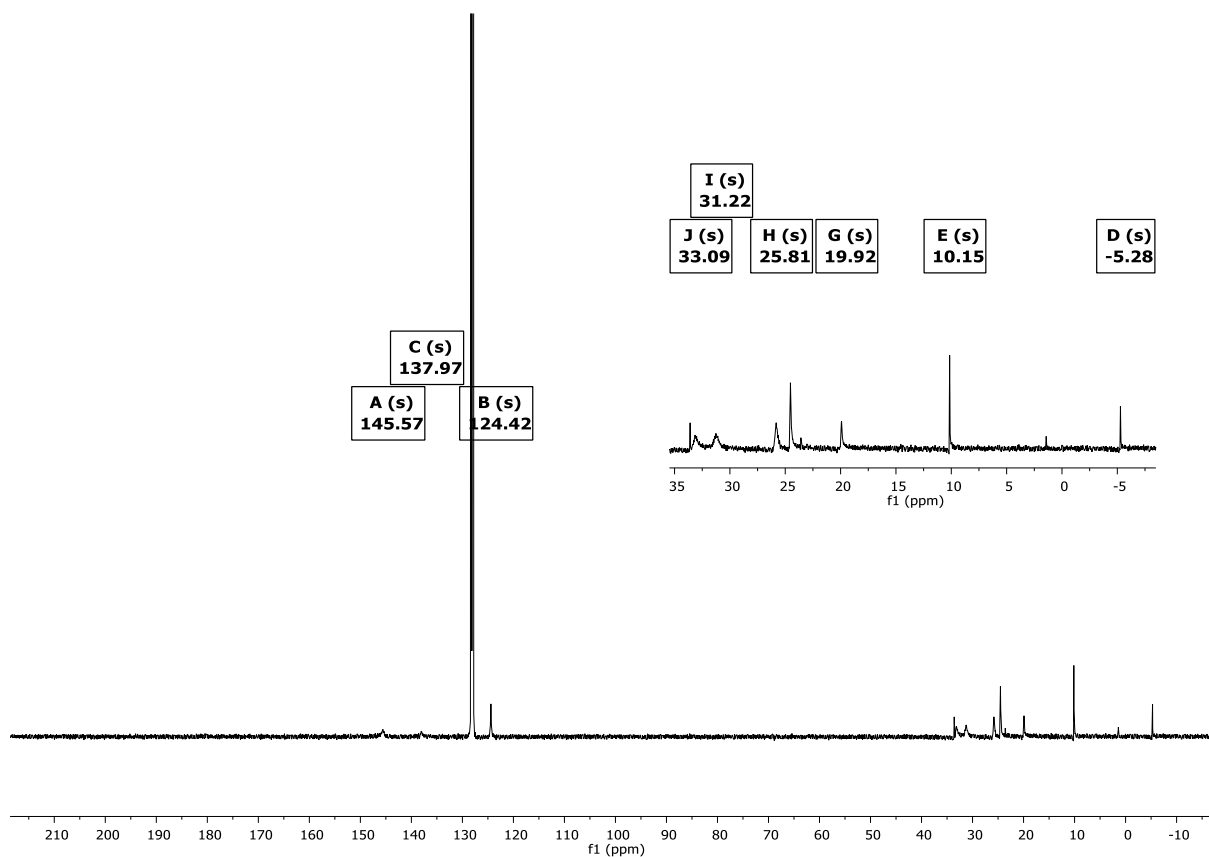


Figure S52. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(2-(9-bora-cyclo[3.3.1]nonan-9-yl)ethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane with pyridine (**12-Py**) in C_6D_6 (293 K, 126 MHz).

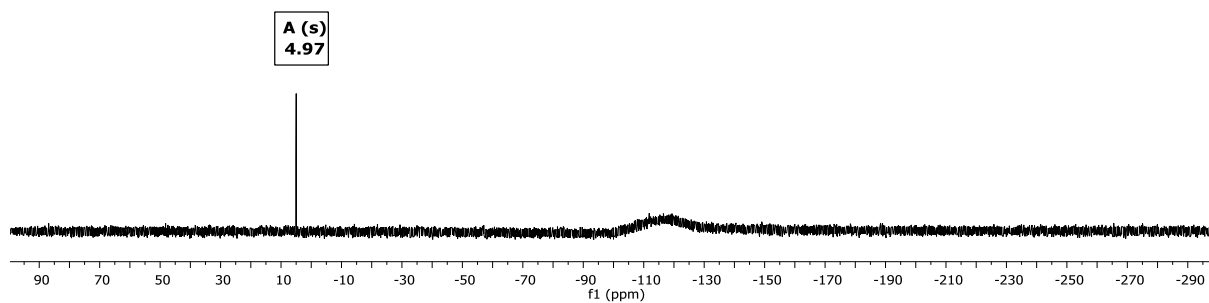


Figure S53. ¹H NMR spectrum of a solution of 1,1,3,3,5,5-hexakis(2-(9-bora-cyclo[3.3.1]nonan-9-yl)ethyl)-1,3,5-trisilacyclohexane with pyridine (**12·Py**) in C₆D₆ (293 K, 99 MHz).

Publikation 2

Host guest chemistry of a bidentate silyl-triflate bis-Lewis-acid – complex complexation behaviour unravelled by diffusion NMR

F. Schäfer, A. Mix, N. Cati, J.-H. Lamm, B. Neumann, H.-G. Stammer and N. W. Mitzel

Submitted *Angew. Chem.* **2021**

RESEARCH PAPER

Both, $\mathbf{2}(\text{Cl})_2$ and $\mathbf{2}(\text{OTf})_2$, were characterized by multinuclear NMR spectroscopy and elemental analyses. ^1H NMR spectroscopy clearly proves the *anti*-Markovnikov regioselectivity of the hydrosilylation of $\mathbf{1}$. Upon substitution of chloride by triflate groups, all signals observed in the ^1H NMR spectrum of $\mathbf{2}(\text{OTf})_2$ receive a low-field shift compared to those of $\mathbf{2}(\text{Cl})_2$. Expectedly, the multiplicity of the signals is preserved. The same trend is observed for the ^{29}Si NMR chemical shifts of $\mathbf{2}(\text{Cl})_2$ (33.3 ppm) vs. $\mathbf{2}(\text{OTf})_2$ (44.0 ppm). The deshielding of the silicon atoms by the stronger electron-withdrawing triflate substituents causes a difference $\Delta\delta$ of 10.7 ppm. $\mathbf{2}(\text{Cl})_2$ and $\mathbf{2}(\text{OTf})_2$ are liquids at ambient temperature and attempts to crystallize them by *in situ* methods failed due to glassy solidification.

In order to demonstrate the acidity of the bidentate Lewis acid $\mathbf{2}(\text{OTf})_2$ and its ability for the complexation of neutral guest molecules, preliminary experiments were undertaken with pyridine (Py) as a simple monodentate Lewis-basic guest molecule. Compared to the ^1H NMR spectrum of non-complexed pyridine (Figure 1c), the corresponding signals of this guest unit bound in $[\mathbf{2}\cdot\mathbf{2Py}](\text{OTf})_2$ (Figure 1b) are significantly low-field shifted (\star) due to the electronic effect of the silyl groups. The substitution of the triflate groups by pyridine also has a strong impact on the chemical shifts of the aliphatic protons (CH_3 , CH_2) in the immediate vicinity of the peripheral silicon atoms (\bullet , \blacktriangle). Both are shifted to lower field compared to $\mathbf{2}(\text{OTf})_2$ (Table 1). The ^{29}Si NMR signal of the peripheral silicon atoms are only slightly affected by the pyridine-triflate exchange (44.0 vs 42.1 ppm).

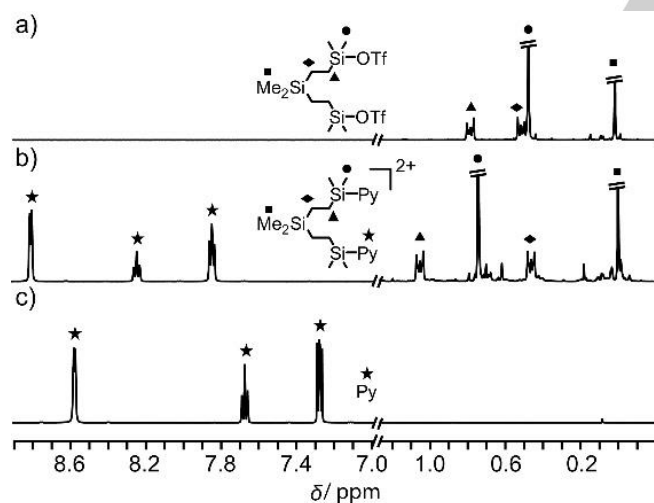


Figure 1. Sections of the ^1H NMR spectra (500 MHz) of $\mathbf{2}(\text{OTf})_2$ (a), the host-guest adduct $[\mathbf{2}\cdot\mathbf{2Py}](\text{OTf})_2$ (b), and the free guest pyridine (Py, c) at 293 K in CD_2Cl_2 .

^{19}F NMR spectroscopy also allows tracking the substitution of the triflate by pyridine. The chemical shift of -78.7 ppm (cf. $\delta(^{19}\text{F}; \mathbf{2}(\text{OTf})_2) = -77.5$ ppm) indicates a non-bonded triflate anion (cf. lit.: $\delta(^{19}\text{F}; \text{triflate}) \approx -79$ ppm).^[31] This means, that the adduct can be described as pyridine adduct to a formal bis(silyl-cation).

This non-bonded state of the triflate anions upon adduct formation under triflate substitution can also be observed in the solid-state structure of $[\mathbf{2}\cdot\mathbf{2Py}](\text{OTf})_2$ (Figure 2). The shortest distance between a triflate anion and a silicon atom is $\text{Si}(1)\cdots\text{O}(6a)$ 3.599(5). The coordination of the pyridine units to the skeleton of $\mathbf{2}$ is reflected by short Si–N distances ($\text{Si}(1)\text{--}\text{N}(1)$ 1.865(3) Å,

$\text{Si}(3)\text{--}\text{N}(2)$ 1.853(3) Å), slightly below the sum of the covalent radii of the two atoms (1.88 Å^[32]). Both terminal silicon atoms show strongly distorted tetrahedral coordination environments. This is indicated by large deviations from the ideal tetrahedral angle, e.g. by $\text{C}(3)\text{--}\text{Si}(1)\text{--}\text{N}(1)$ ($102.8(2)^\circ$) and $\text{C}(8)\text{--}\text{Si}(3)\text{--}\text{N}(2)$ ($104.7(2)^\circ$). In general, all C–Si–C angles are larger and all C–Si–N angles smaller than 109.4° , i.e. despite similar lengths of Si–C and Si–N bonds the stronger polarization of the Si–N bonds explains this fact, in line with predictions of the VSEPR model. The peripheral silicon atoms $\text{Si}(1)$ and $\text{Si}(3)$ form a “Lewis acid pliers” with a Si \cdots Si distance of 6.474(1) Å. This is remarkably shorter than the corresponding distance found in a comparable vinyl-linked derivative (7.035(1) Å).^[19]

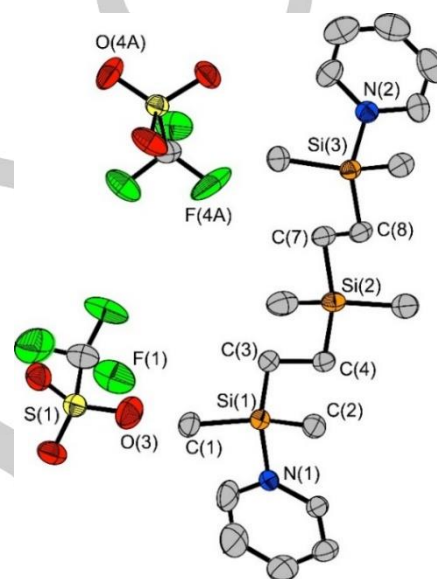
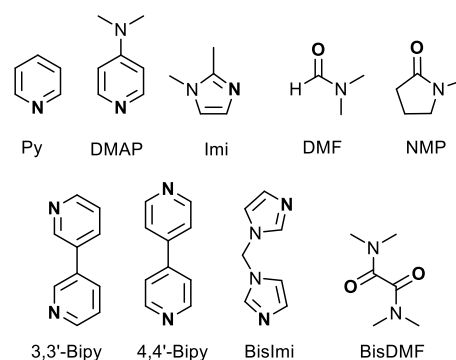


Figure 2. Molecular structure of $[\mathbf{2}\cdot\mathbf{2Py}](\text{OTf})_2$ in the solid state. Ellipsoids are set to 50% probability; hydrogen atoms, solvent molecules and minor occupied disordered atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [$^\circ$]: $\text{Si}(1)\text{--}\text{N}(1)$ 1.865(3), $\text{Si}(1)\text{--}\text{C}(1)$ 1.855(3), $\text{Si}(1)\text{--}\text{C}(2)$ 1.840(3), $\text{Si}(1)\text{--}\text{C}(3)$ 1.858(3), $\text{Si}(1)\cdots\text{O}(3)$ 4.151(3), $\text{Si}(3)\text{--}\text{N}(2)$ 1.853(3), $\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(3)$ 6.474(1); $\text{C}(1)\text{--}\text{Si}(1)\text{--}\text{N}(1)$ $105.7(2)$, $\text{C}(1)\text{--}\text{Si}(1)\text{--}\text{C}(3)$ $113.1(2)$, $\text{C}(2)\text{--}\text{Si}(1)\text{--}\text{N}(1)$ $105.0(2)$, $\text{C}(2)\text{--}\text{Si}(1)\text{--}\text{C}(1)$ $113.6(2)$, $\text{C}(2)\text{--}\text{Si}(1)\text{--}\text{C}(3)$ $115.2(2)$, $\text{C}(3)\text{--}\text{Si}(1)\text{--}\text{N}(1)$ $102.8(2)$, $\text{C}(8)\text{--}\text{Si}(3)\text{--}\text{N}(2)$ $104.7(2)$.



Scheme 2. Monodentate guest molecules pyridine (Py), 4-dimethylaminopyridine (DMAP), 1,2-dimethylimidazole (Imi), *N,N*-dimethylformamide (DMF), *N*-methyl-pyrrolidone (NMP) and bidentate derivatives 3,3'-bipyridine (3,3'-Bipy), 4,4'-bipyridine (4,4'-Bipy), di(1*H*-imidazol-1-yl)methane (BisImi) and *N,N,N',N'*-tetramethyloxamide (BisDMF) whose complexation by $[\mathbf{2}(\text{OTf})_2]$ was demonstrated in host-guest experiments. The coordinating atoms are printed in bold.

RESEARCH PAPER

diffusing particle in solution. Larger deviations are expected for small molecules exhibiting non-spherical shapes. A meaningful interpretation of the determined values of such objects requires reference compounds with a similar shape. We used the free bidentate Lewis acid $\mathbf{2}(\text{OTf})_2$ and the pyridine adduct $[\mathbf{2}\cdot\text{2Py}](\text{OTf})_2$ as references, which are expected to have a similar hydrodynamic radius as an 1:1-adduct.

For the free acid $\mathbf{2}(\text{OTf})_2$, the ^1H NMR diffusion measurements resulted in a diffusion coefficient of $1.24\cdot 10^{-9}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ corresponding to a hydrodynamic radius (r_H) of 4.44 \AA and a hydrodynamic volume (V_H) of 366 \AA^3 . These values are in excellent agreement with the values for $\mathbf{2}(\text{OTf})_2$ obtained from ^{19}F diffusion experiments for the triflate part ($D = 1.26\cdot 10^{-9}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$, $r_H = 4.38\text{ \AA}$, $V_H = 352\text{ \AA}^3$). Furthermore, the hydrodynamic volumes agree well with the van der Waals volume ($V_{\text{vdW}} = 400\text{ \AA}^3$), determined by an empirical calculation method of Abraham *et al.*^[39]

For diffusion NMR experiments of the pyridine adduct $[\mathbf{2}\cdot\text{2Py}](\text{OTf})_2$, an excess of pyridine was added to $\mathbf{2}(\text{OTf})_2$ to ensure complete substitution and liberation of the triflate groups. The presence of non-bonded triflate anions follows from their high diffusion coefficient ($D = 1.96\cdot 10^{-9}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$) determined by ^{19}F diffusion NMR, and the resulting small r_H and V_H (2.81 \AA and 93 \AA^3). Within experimental error (5 %) this volume squares with the calculated van der Waals volume ($V_{\text{vdW}} = 88\text{ \AA}^3$) unbound anion.^[39] Although the pyridine units ($V_{\text{vdW}} = 75\text{ \AA}^3$) in $[\mathbf{2}\cdot\text{2Py}](\text{OTf})_2$ are smaller than the triflate units in $\mathbf{2}(\text{OTf})_2$, the adduct diffusion coefficient of $[\mathbf{2}\cdot\text{2Py}]^{2+}$ ($D = 9.94\cdot 10^{-10}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$), determined using the host signals, corresponds to a volume ($V_H = 715\text{ \AA}^3$) twice as large as that of the free host $\mathbf{2}(\text{OTf})_2$ or the volume of $[\mathbf{2}\cdot\text{2Py}]^{2+}$ in the solid state (Table 2). Clearly, the comparison with the empirically calculated van der Waals volume ($V_{\text{vdW}} = 423\text{ \AA}^3$) is not applicable in this case.

Table 2. Hydrodynamic radii (r_H) and volumes (V_H) of the reference compound determined using the diffusion coefficients from the diffusion NMR measurements. By means of ^1H diffusion NMR the values of the acid $\mathbf{2}(\text{OTf})_2$ and the cationic part of the pyridine adduct $[\mathbf{2}\cdot\text{2Py}]^{2+}$ and by means of ^{19}F diffusion NMR those of the triflate residues were determined.

| | obs. nucl. | $r_H/\text{\AA}$ | $V_H/\text{\AA}^3$ | $V_{\text{XRD}}/\text{\AA}^3$ |
|---|-----------------|------------------|--------------------|-------------------------------|
| $\mathbf{2}(\text{OTf})_2$ | ^1H | 4.44 | 366 | |
| | ^{19}F | 4.38 | 352 | |
| $[\mathbf{2}\cdot\text{2Py}](\text{OTf})_2$ | ^1H | 5.55 | 715 | 363 |
| | ^{19}F | 2.81 | 93 | |

We see no possibility for the silicon or nitrogen atoms to adopt bridging structure elements with increased coordination numbers and exclude on the basis of these considerations any larger aggregates than the one found in the crystalline phase shown in Figure 2. Consequently, we have to conclude that the dicationic adduct $[\mathbf{2}\cdot\text{2Py}]^{2+}$ undergoes significant interactions with the acetonitrile solvent resulting in the formation of a (dynamic) solvate shell, which increases the hydrodynamic radius of the observed species.^[40] This dicationic pyridine adduct, has therefore to be used as a reference compound for the interpretation of other diffusion NMR data of related composition and cationic character, as it mimics the possible adducts investigated in this work.

Owing to the highly dynamic properties of the complexation of bipyridine derivatives by the host system $\mathbf{2}(\text{OTf})_2$, the diffusion coefficients were determined as functions of the concentration of

the guest compound (Figures 4 and 5). The experiments were carried out by adding increasing amounts of guest compounds to CD_3CN solutions of the host while keeping its concentration constant. The exact molar ratios in solution were determined from the ^1H NMR spectra by integration of the corresponding signals. The adduct structures discussed in the following section (Scheme 3) are presumably not the only ones present at the respective host-guest ratios, but merely represent the supposed main species of a complex dynamic equilibrium with various, partly oligomeric aggregates.

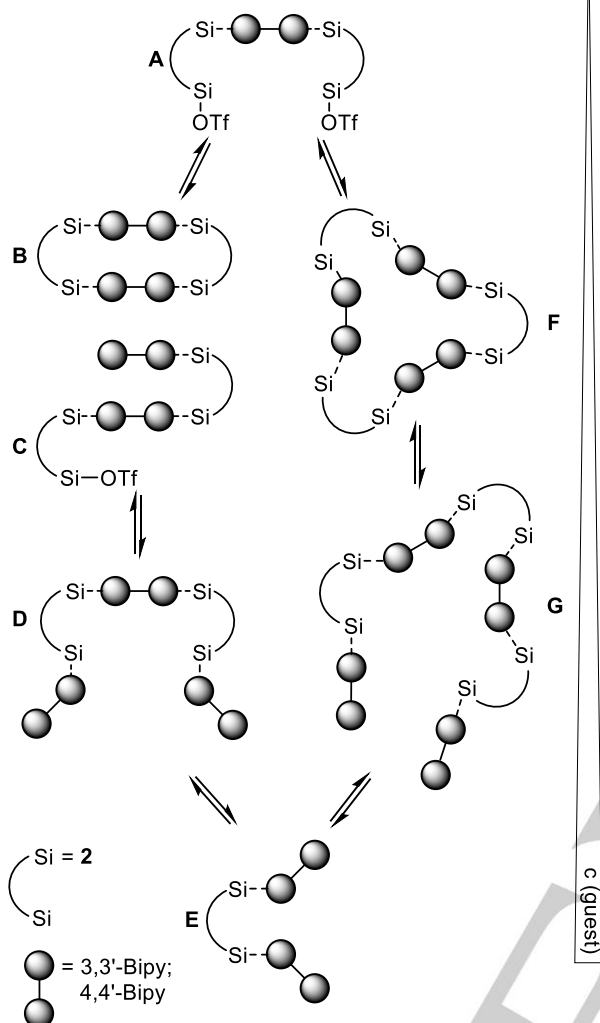
In the adduct formation of the host $\mathbf{2}(\text{OTf})_2$ with the guest 3,3'-Bipy (Figure 4) a volume of 1028 \AA^3 was determined for the guest species at very low guest concentrations. The excess of host component at $\textcircled{1}$ and the deviation of the hydrodynamic volume from the reference value of the pyridine adduct $[\mathbf{2}\cdot\text{2Py}]^{2+}$ ($\Delta V_H \sim 300\text{ \AA}^3$; note $V_H(\mathbf{2}(\text{OTf})_2) = 366\text{ \AA}^3$) suggest the expected complexation of one 3,3'-Bipy unit by two molecules of $\mathbf{2}$ (c.f. structure **A**, Scheme 3). Since there remain two triflate units bound in aggregate **A**, we see only a slight decrease in the volume for the triflate residues ($\textcircled{3}$). Increasing the concentration of 3,3'-Bipy leads to rising hydrodynamic volumes of host and guest species due to the addition of further guest molecule to the existing aggregates (**B**, **C**). At a host guest ratio of nearly 1:1 both species exhibit the same hydrodynamic volume ($V_H = 1250\text{ \AA}^3$). Assuming a 2:2 adduct of the stoichiometry $\{[\mathbf{2}\cdot\text{3,3'-Bipy}]^{2+}\}_2$ (c.f. **B**) seems obvious at this point, however, this is incompatible with the volume determined for the triflate residue ($V_H(\textcircled{6}) \sim 250\text{ \AA}^3$). This is more than 2.5 times higher than the expected value for a non-bonded anion ($V_H([\mathbf{2}\cdot\text{2Py}](\text{OTf})_2) = 93\text{ \AA}^3$). Considering that, an higher contribution of an open structure such as **C** seems more realistic at this point than **B**.

By addition of further guest compound both volumes reach global maxima ($V_H(\text{host}) \sim 1550\text{ \AA}^3$; $V_H(\text{guest}) \sim 1350\text{ \AA}^3$) at $\textcircled{4}$ / $\textcircled{5}$ (ratio 1:1.5), which indicates further addition of guest molecules. A likely model for this can be ring opening and the formation of oligomeric structures comparable to **D**. The difference in the values suggests that there has to be a substantial amount of uncomplexed 3,3'-Bipy in solution, which reduces – equilibrium averaged – the volume of the observed guest species. Towards high concentrations and up to a clear excess of the 3,3'-Bipy ($\textcircled{4} \rightarrow \textcircled{7}$, $\textcircled{5} \rightarrow \textcircled{8}$, $\textcircled{6} \rightarrow \textcircled{9}$) all hydrodynamic volumes decrease, which is explainable by a successively increasing degradation of the oligomeric structures. Expectedly, the volume of the host species approaches to a constant value ($V_H(\textcircled{7}) = 1134\text{ \AA}^3$) due to the predominant formation of an 1:2 adduct (c.f. **E**). Consequently, the volume of triflate ($V_H(\textcircled{9}) = 135\text{ \AA}^3$) tends towards the value of the unbound anion ($V_H = 93\text{ \AA}^3$) and the curve of the guest species approaches the volume of free 3,3'-Bipy. It is worth mentioning, that the formation of the expected 1:1 adduct with both acid functions of $\mathbf{2}$ complexed by the same 3,3'-Bipy unit can be almost excluded based on this series of measurements.

To investigate a relationship between the geometry (orientation of the nitrogen atoms) of the guest and the size of the formed adducts the complexation behaviour of 4,4'-Bipy towards $\mathbf{2}(\text{OTf})_2$ was studied as well, using the same methodology (Figure 5). Similar to the above system, the curves show the same behaviour and almost identical values at very low (\textcircled{a}) or very high (\textcircled{g}) guest concentrations for all included species (host, guest and triflate). The spatial alignment of the Lewis basic nitrogen donors does not seem to have a significant impact on the formed adducts in these concentration regimes, most likely **A** (\textcircled{a}) or **E** (\textcircled{g}).

3,3'-Bipy

4,4'-Bipy



Scheme 3. Schematic overview of possible adducts that can be formed in the conversions of $2(\text{OTf})_2$ with bidentate guests at increasing guest concentrations. Shown are only the adduct cations; the liberated triflate anions are omitted for clarity.

At the first glance, and similar to above system, larger volumes are observed with rising guest concentration (host $\text{a} \rightarrow \text{d}$; guest $\text{b} \rightarrow \text{e}$, Figure 5). This is due to the addition of further guest molecules to the existing aggregates. In contrast to the above system with 3,3'-Bipy as a guest, the combination $[2(\text{OTf})_2]/4,4'$ -Bipy shows a significantly larger increase in volume of the aggregates. Consequently, the geometry of the guest has a clear influence on the type of adducts formed in the 1:1 ratio regime.

The curves for host and guest in Figure 5 have nearly the same value ($V_{\text{H}}(\text{host}) = 2102 \text{ \AA}^3$; $V_{\text{H}}(\text{guest}) = 1979 \text{ \AA}^3$) at a ratio of 1:1 (d), but the volumes are significantly higher than the volume observed for the 3,3'-Bipy adduct at the same ratio (c.f. Figure 4 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**; $V_{\text{H}}(\text{host, guest}) = 1250 \text{ \AA}^3$). A cyclic structure like that of the trimeric adduct **F** would explain these findings. However, as in above case it is incompatible with the determined volumes of the triflate residue ($V_{\text{H}} = 301 \text{ \AA}^3$), which is three times larger than the value for the triflate part in $[2\text{-}2\text{Py}](\text{OTf})_2$ ($V_{\text{H}} = 93 \text{ \AA}^3$). We thus conclude that open-chain aggregates consisting of two, three or more host

molecules and host-bonded triflate have to be assumed in equilibrium with free triflate.

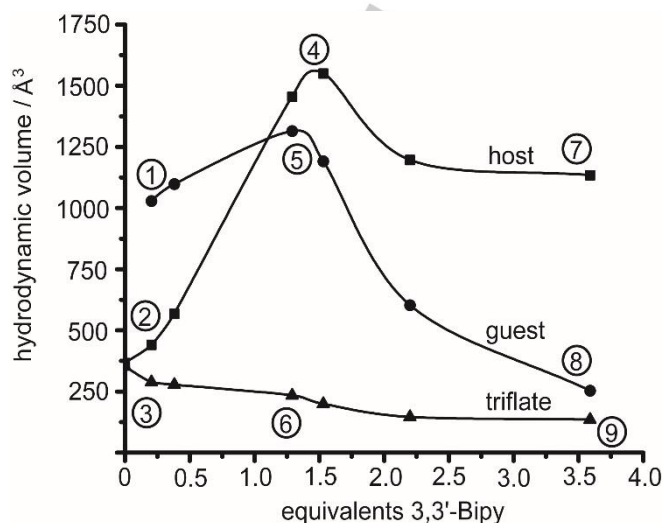


Figure 4. Hydrodynamic volumes of the host (\blacksquare , 2), guest (\bullet , 3,3'-Bipy) and triflate (\blacktriangle) from diffusion NMR experiments as a function of the equivalents of the guest (3,3'-Bipy). The exact molar ratios of host and guest were determined by integration of the ^1H NMR spectra.

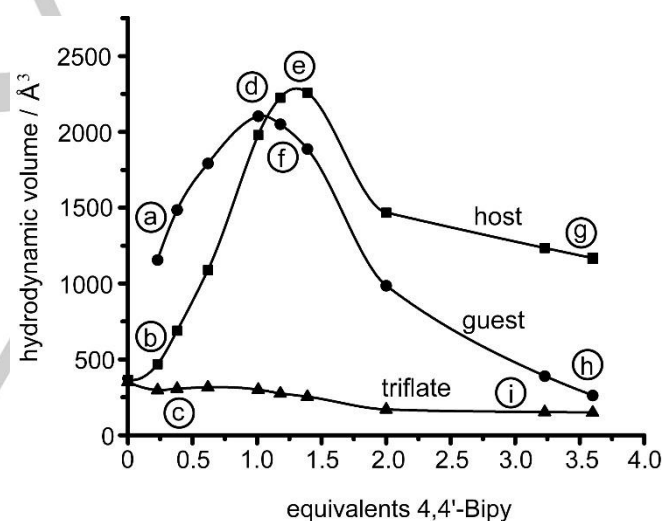


Figure 5. Hydrodynamic volumes of the host (\blacksquare , 2), guest (\bullet , 4,4'-Bipy) and triflate (\blacktriangle) from diffusion NMR experiments as a function of the equivalents of the guest (4,4'-Bipy).

Similar to the system $[2(\text{OTf})_2]/3,3'$ -Bipy (Figure 4), the volume of the host species in the system $[2(\text{OTf})_2]/4,4'$ -Bipy (Figure 5) also rises ($V_{\text{H}}(\text{host, e}) = 2258 \text{ \AA}^3$) upon further addition of guest and reaches a maximum at a ratio of 1:1.4. This is explainable by a more and more complete substitution of triflate groups by 4,4'-Bipy units. Because this occurs only in an excess of guest molecules, they compete for the binding sites to the host in an equilibrium. The formation of aggregates such as **G** seems very likely. This also explains the descent of the curve for the guest at host:guest ratios higher than 1:1 because these free guest molecules reduce the averaged guest volume. A further increase of the equivalents of 4,4'-Bipy up to a large excess of 4,4'-Bipy leads –

RESEARCH PAPER

similar to the above case— to a degradation of the large aggregates and to the formation of a 1:2 adduct (**E**) (V_H (host, **E**) = 1167 Å³). Surprisingly, these observations by diffusion NMR in solution give no clear evidence for the existence of a 2:2 adduct as found in the crystalline state (Figure 4) for the solution – not even at a 1:1 ratio host:guest.

The hydrodynamic volume for the adduct formed between [2(OTf)₂] and BisImi (V_H = 2386 Å³) has also been determined at an equimolar ratio of host:guest compound. Within experimental error (5%) it has the same value observed for the system [2(OTf)₂]/4,4'-Bipy] ²⁺. Consequently, in solution similar structures within this host guest system have to be assumed.

Conclusion

The seemingly simple cooperative action of two Lewis acid binding sites in the bidentate silyl-triflate host-system Me₂Si-[(CH₂)₂SiMe₂OTf]₂, [2(OTf)₂], with bidentate base-guests such as 3,3'-bipyridine, 4,4'-bipyridine and di(1*H*-imidazol-1-yl)methane turned out to generate structures in solution that are much more complicated than expected. We had expected 3,3'-bipyridine with two sideward oriented base functions to form a cyclic 1:1 adduct and 4,4'-bipyridine with its mutually 180° oriented base functions to prefer a cyclic 2:2 adduct, exact as we found it in the crystalline state: a dicationic ring system with formal silyl cations bonded to the base molecules and separate triflate anions.

The lack of methods for structure elucidation in solution, in particular if dynamically bonded and ionic systems are involved challenges comparative investigations in these (and other) cases. As found earlier by others, the ionic nature of such compounds leads to the formation of ions with a solvent shell and/or ion pairing in solution and results in much larger volumes of the objects of study than calculated for idealized compositions.

Systematic comparison using diffusion NMR measurements and the choice of a suitable reference system, here a 1:2-adduct of the host system with pyridine, however, enabled us to extract some information about the volume of the species present in solution. Based on a range of suitable models and the diffusion NMR observation of three components in this case, the bidentate formal silyl-cation system, the bound or free triflate units and the bipyridine units. Experiments with a variety of host:guest ratios allowed to conclude that the adduct formation is a step-wise and dynamic process, with incompletely substituted species in solution for low guest concentrations, and larger aggregates with dangling base functions at high guest concentrations. At equimolar host:guest concentration the data from diffusion NMR measurements are

inconsistent with the expected 1:1-adduct for 3,3'-bipyridine and 2:2-adduct for 4,4'-bipyridine, but show that substitution of the triflate groups is still incomplete, and – most unexpectedly – that much larger adducts, possibly 3:3, exist for the 4,4'-bipyridine adduct in solution than found in the crystal.

This work shows that our knowledge about even simple processes like adduct formation in solution is still rather incomplete. The effort to be spent to shed some light on the processes in the solution phase, which is the most important for chemical reactions, is still very high. Benchmark studies like this or the development of better and more elaborate methods of structure investigation are therefore highly desirable.

Experimental Section

General experimental details and characterization data for the reported compounds are included in the Supporting Information. Deposition Numbers 2081210 and 2081211 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the structure access service www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

We thank Barbara Teichner for measuring the elemental analysis. We also thank Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for financial support.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: bis-Lewis acids • silicon • triflate • complexation • diffusion NMR spectroscopy

References

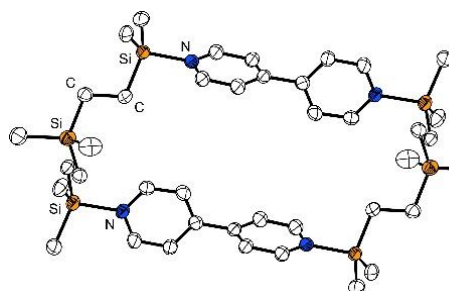
- [1] R. Altmann, K. Jurkschat, M. Schürmann, D. Dakternieks, A. Duthie, *Organometallics* **1998**, *17*, 5858–5866.
- [2] L. Hong, S. Ahles, A. H. Heindl, G. Tiétcha, A. Petrov, Z. Lu, C. Logemann, H. A. Wegner, *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 618–625.
- [3] W. Uhl, M. Matar, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *664*, 110–115.
- [4] J. R. Hyde, T. J. Karol, J. P. Hutchinson, H. G. Kuivila, J. Zubieta, *Organometallics* **1982**, *1*, 404–405.
- [5] M. Austin, K. Gebreyes, H. G. Kuivila, K. Swami, J. A. Zubieta, *Organometallics* **1987**, *6*, 834–842.
- [6] a) L. Schweighauser, H. A. Wegner, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 14094–14103; b) E. von Grotthuss, S. E. Prey, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 16491–16495; c) Z. Lu, L. Schweighauser, H. Hausmann, H. A. Wegner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15556–15559; d) S. E. Prey, M. Wagner, *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 2290–2309.
- [7] a) F. Jänke, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3985–4022; b) C. Hoffend, F. Schödel, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15394–15405.
- [8] a) J. D. Beckwith King, M. Tsunoda, F. P. Gabbai, *Organometallics* **2002**, *21*, 4201–4205; b) H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5027–5032; c) C.-H. Chen, F. P. Gabbai, *Chem. Sci.*, **2018**, *9*, 6210–6211; d) P. Jutzi, J. Izundu, H. Sielemann, B. Neumann, H.-G. Stämmler, *Organometallics* **2009**, *28*, 2619–2624.
- [9] a) D. F. Shriver, M. J. Biallas, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1078–1081; b) J.-H. Lamm, J. Horstmann, J. H. Nissen, J.-H. Weddeling, B. Neumann, H.-G. Stämmler, N. W. Mitzel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 4294–

- 4301; c) E. Weisheim, A. Schwartzen, L. Kuhlmann, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 1257–1266.
- [10] a) D. Brondani, F. H. Carré, R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, M. Wong Chi Man, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 324–326; b) A. Siakam Wendji, C. Dietz, S. Kühn, M. Lutter, D. Schollmeyer, W. Hiller, K. Jurkschat, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 404–416; c) M. Newcomb, J. H. Horner, M. T. Blanda, P. J. Squattrito, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6294–6301.
- [11] a) J. D. Beckwith, M. Tschinkl, A. Picot, M. Tsunoda, R. Bachman, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **2001**, *20*, 3169–3174; b) J. D. Beckwith King, M. R. Haneline, M. Tsunoda, F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9350–9351; c) H. Schmidbaur, H.-J. Öller, D. L. Wilkinson, B. Huber, G. Müller, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 31–36; d) V. B. Shur, I. A. Tikhonova, F. M. Dolgushin, A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov, A. Yu. Volkonsky, E. V. Solodova, S. Yu. Panov, P. V. Petrovskii, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *443*, C19–C21; e) X. Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1519–1521; f) X. Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 380–382.
- [12] a) K. Jurkschat, H. G. Kuivilä, S. Liu, J. A. Zubietta, *Organometallics* **1989**, *8*, 2755–2759; b) M. Schulte, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 347–355; c) M. Schulte, G. Gabriele, M. Schürmann, K. Jurkschat, A. Duthie, D. Dakternieks, *Organometallics* **2003**, *22*, 328–336; d) M. Newcomb, M. T. Blanda, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4261–4264.
- [13] a) A. K. Holliday, A. G. Massey, *J. Chem. Soc.* **1960**, 43–46; b) S. N. Kessler, M. Neuburger, H. A. Wegner, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 3238–3245; c) H. E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1420–1421; d) P. Niermeier, S. Blomeyer, Y. K. J. Bejaoui, J. Louis Beckmann, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1965–1969.
- [14] a) M. Layh, W. Uhl, *Polyhedron* **1990**, *9*, 277–282; b) W. Uhl, A. Hepp, H. Westenberg, S. Zemke, E.-U. Würthwein, J. Hellmann, *Organometallics* **2009**, *29*, 1406–1412; c) W. Uhl, J. Bohnemann, D. Heller, A. Hepp, M. Layh, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 68–75; d) W. Uhl, F. Hanneemann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *597*, 18–23; e) W. Uhl, F. Hanneemann, W. Saak, R. Wartchow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 921–926.
- [15] a) S. M. Kilyanek, X. Fang, R. F. Jordan, *Organometallics* **2009**, *28*, 300–305; b) W. Uhl, L. Cuypers, B. Neummüller, F. Weller, *Organometallics* **2002**, *21*, 2365–2368; c) J. Horstmann, M. Hyseni, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6107–6111.
- [16] a) J. Chmiel, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11906–11914; b) M. Tschinkl, A. Schier, J. Riede, F. P. Gabbaï, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5706–5711.
- [17] a) H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2179–2183; b) E. Weisheim, L. Büker, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 198–207; c) J. Tomaschautzky, B. Neumann, H.-G. Stammler, A. Mix, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 1645–1659.
- [18] a) K. Tamao, T. Hayashi, Y. Ito, *Organometallics* **1992**, *11*, 2099–2114; b) J. Horstmann, M. Niemann, K. Berthold, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 1898–1913.
- [19] J. Horstmann, J.-H. Lamm, T. Strothmann, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Z. Naturforsch.* **2017**, *72b*, 383–391.
- [20] R. Maskey, M. Schädler, C. Legler, L. Greb, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2018**, *57*, 1717–1720.
- [21] a) A. R. Bassindale, T. Stout, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3403–3406; b) A. D. Dilman, V. V. Levin, A. A. Korlyukov, P. A. Belyakov, M. I. Struchkova, M. Y. Antipin, V. A. Tartakovskiy, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1005–1019.
- [22] M. Kessler, C. Knapp, V. Sagawe, H. Scherer, R. Uzun, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5223–5230.
- [23] P. Erdmann, J. Leitner, J. Schwartz, L. Greb, *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 987–994.
- [24] A. D. Dilman, S. L. Ioffe, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 733–772.
- [25] S. A. Weicker, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13027–13034.
- [26] A. Hermannsdorfer, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2020**, *51*, 23132–23136, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 23332–23336.
- [27] A. Hermannsdorfer, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2021**, *52*, in press: doi.org/10.1002/anie.202103414, *Angew. Chem.* **2021**, *133*, in press.
- [28] a) Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 524–560; b) L. Frish, S. E. Matthews, V. Böhmer, Y. Cohen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 669–671; c) G. Zuccaccia, G. Bellachioma, G. Cardaci, A. Macchioni, *Organometallics* **2000**, *19*, 4663–4665.
- [29] a) R. Neufeld, D. Stalke, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3354–3364; b) H. Subramanian, C. P. Jasperse, M. P. Sibi, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1429–1432; c) W. Li, G. Kagan, H. Yang, C. Cai, R. Hopson, W. Dai, D. A. Sweigart, P. G. Williard, *Organometallics* **2010**, *29*, 1309–1311; d) W. Li, H. Chung, C. Daeffler, J. Johnson, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2012**, *45*, 9595–9603; e) A. Macchioni, G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 479–489.
- [30] a) J.-H. Lamm, P. Niermeier, A. Mix, J. Chmiel, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7938–7942; b) E. Weisheim, C. G. Reuter, P. Heinrichs, Y. V. Vishnevskiy, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12436–12448.
- [31] T. Hayashida, H. Kondo, J.-i. Terasawa, K. Kirchner, Y. Sunada, H. Nagashima, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 382–394.
- [32] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838.
- [33] For synthesis and analytical data see: E. Díez-Barra, A. de la Hoz, A. Sánchez-Migallón, J. Tejada, *Heterocycles* **1992**, *34*, 1365–1373.
- [34] Compound synthesised according to: S. Wahu, J.-C. Berthet, P. Thuéry, D. Guillaumont, M. Ephritikhine, R. Guillot, G. Cote, C. Bresson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3747–3763. HNMe₂ was used instead of HNEt₂. For analytical data see: E. Fritz, H. Langhals, C. Rüchardt, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1015–1017.
- [35] Details of the X-ray investigation are given in Table S1. CCDC 2081210–2081211 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html.
- [36] S. Kraft, E. Hanuschek, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 969–978.
- [37] A. Almenningen, O. Bastiansen, *K. Nor. Vidensk. Selsk. Skr.*, **1958** (4), 1–16.
- [38] T. D. W. Claridge, *High-resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, 3rd ed., Elsevier, Amsterdam, **2016**.
- [39] Y. Z. Zhao, M. H. Abraham, A. M. Zissimos, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7368–7373.
- [40] Y. Cohen, A. Ayalon, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 816–818.

Entry for the Table of Contents

RESEARCH PAPER

Solution and solid state are markedly different for the adducts of different bipyridines to bidentate silyl-triflate bis-Lewis-acids; the solution was studied by diffusion NMR titration experiments



*F. Schäfer, A. Mix, N. Cati, J.-H. Lamm, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel**

XXX – XXX

Host guest chemistry of a bidentate silyl-triflate bis-Lewis-acid – complex complexation behaviour unravelled by diffusion NMR

Supplementary Information

Host guest chemistry of a bidentate silyl-triflate bis-Lewis-acid – complex complexation behaviour unravelled by diffusion NMR

F. Schäfer, A. Mix, N. Cati, J.-H. Lamm, B. Neumann, H.-G. Stammer and N. W. Mitzel

Submitted *Angew. Chem.* **2021**

Content

- 1 General Information
- 2 Diffusion NMR measurement
- 3 Crystallographic data
- 4 NMR spectra
- 5 References

1 General information

Air- and moisture-sensitive compounds were handled under conventional Schlenk conditions or in glove boxes under argon atmosphere. Dichloromethane was dried over calcium hydride, *n*-pentane, *n*-hexane and diethyl ether over LiAlH₄ and acetonitrile over molecular sieve (4 Å); all solvents were degassed by freeze-pump-thaw before use.

Unless otherwise stated, NMR spectra were recorded at room temperature using *Avance III 500* (Bruker), *Avance III 500 HD* (Bruker) and *Avance NEO 600* instruments. Acetonitrile-d₃ and dichloromethane-d₂ were dried over molecular sieve (4 Å) and degassed by freeze-pump-thaw before use.

The chemical shifts are expressed in ppm (parts per million), using the signals of the residual protons (¹H: δ(CD₂Cl₂) = 5.32 ppm; δ(CD₃CN) = 1.94 ppm) or the carbon atoms as references (¹³C: δ(CD₂Cl₂) = 54.0 ppm; δ(CD₃CN) = 118.3/1.32 ppm) or external references (¹⁹F: CFC₃; ²⁹Si: SiMe₄).

Elemental analyses were carried out using the *EURO EA* (HEKAtech).

Me₂Si(CH₂CH₂SiMe₂Cl)₂

Dimethyldivinylsilane (**1**, 1.25 g, 11.1 mmol) was dissolved in *n*-pentane (50 mL), chlorodimethylsilane (6 mL, 6.40 g, 54.0 mmol), Karstedt catalyst (2 drops) was added and the reaction was stirred overnight at room temperature. The excess of chlorodimethylsilane and the solvent were removed under reduced pressure to give Me₂Si(CH₂CH₂SiMe₂Cl)₂ (**2·2Cl**, 2.47 g, 8.23 mmol, 74 %) as a colourless liquid.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 0.71 (m, 4H, ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂), 0.53 (m, 4H, ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂), 0.40 (s, 12H, Si(CH₃)₂Cl), -0.01 (s, 6H, (H₃C)₂Si(CH₂)₂). ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 11.8 ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂), 6.4 (H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂, 1.2 ((H₃C)₂SiCl), -4.3 (H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂. ²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 33.3 ((H₃C)₂SiCl), 6.4 (H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂.

Me₂Si(CH₂CH₂SiMe₂OTf)₂

Silver triflate (2.00 g, 7.80 mmol) was suspended in dichloromethane (1 mL), a solution of silane **2(Cl)₂** (1.17 g, 3.89 mmol) in dichloromethane (1 mL) was added and the mixture was stirred overnight at room temperature in the absence of light. After filtration of the grey suspension and removal of the solvent under reduced pressure, Me₂Si(CH₂CH₂SiMe₂OTf)₂ (**2(OTf)₂**, 1.6 g, 3.1 mmol, 78 %) was obtained as a colourless liquid.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 0.78 (m, 4H, ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂), 0.52 (m, 4H, ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂), 0.48 (s, 12H, Si(CH₃)₂OTf), 0.02 (s, 6H, (H₃C)₂Si(CH₂-)₂). **¹³C{¹H} NMR** (126 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 119.0 (q, ¹J_{F,C} = 317 Hz, CF₃), 9.1 ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂), 5.3 (H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂, -1.7 ((H₃C)₂SiOTf), -4.5 (H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂. **¹⁹F NMR** (470 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = -77.5. **²⁹Si{¹H} NMR** (99 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 44.0 ((H₃C)₂SiOTf), 7.0 (H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂. Elemental analysis calcd (%) for C₁₂H₂₆F₆O₆S₂Si₃ (M_r = 582.70): C 27.67, H 5.27, S 12.21; found: C 27.26, H 4.96, S 12.13.

Me₂Si(CH₂CH₂SiMe₂OTf)₂·2Py

To a solution of poly-Lewis acid **2**(OTf)₂ (25 mg, 0.05 mmol) in dichloromethane (1 mL) pyridine (8.8 μL, 8.6 mg, 0.11 mmol) was added and the solution was stirred for ten minutes at room temperature. The solvent was removed under reduced pressure to give Me₂Si(CH₂CH₂SiMe₂OTf)₂·2Py ([**2**·2Py](OTf)₂, 35 mg, 0.05 mmol, quant.) as a colourless solid. By slowly evaporating a dichloromethane solution of [**2**·2Py](OTf)₂, suitable single crystals for X-ray diffraction were obtained.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 8.81 (m, 4H, **H**_{ortho}), 8.24 (dd, ³J_{H,H} = 8 Hz, ⁴J_{H,H} = 2 Hz, 2H, **H**_{para}), 7.85 (dd, ³J_{H,H} = 8 Hz, ³J_{H,H} = 6 Hz, 4H, **H**_{meta}), 1.05 (m, 4H, ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂), 0.74 (s, 12 H, Si(CH₃)₂Py), 0.46 (m, 4H, ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂), 0.00 (s, 6H, (H₃C)₂Si(CH₂-)₂). **¹³C{¹H} NMR** (126 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 146.7 (**C**_{ortho}), 144.1 (**C**_{para}), 127.4 (**C**_{meta}), 121.0 (q, ¹J_{F,C} = 319 Hz, CF₃), 8.0 ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂), 5.5 ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂), -2.7 ((H₃C)₂Si-Py), -4.4 (H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂. **¹⁹F NMR** (470 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = -78.7. **²⁹Si{¹H} NMR** (99 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 42.1 ((H₃C)₂Si-Py), 7.4 (H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂. Elemental analysis (%) for C₂₂H₃₆F₆N₂O₆S₂Si₃ (M_r = 686.90): C 38.47, H 5.28, N 4.08, S 9.33; found: C 37.44, H 5.13, N 5.13, S 9.38.

Me₂Si(CH₂CH₂SiMe₂OTf)₂·3,3'-Bipy

To a solution of poly-Lewis acid **2**(OTf)₂ (50 mg, 0.10 mmol) in dichloromethane (1 mL) 3,3'-bipyridine (16 mg, 0.10 mmol) dissolved in dichloromethane (1 mL) was added and the solution was stirred for ten minutes at room temperature. The solvent was removed under reduced pressure to give Me₂Si(CH₂CH₂SiMe₂OTf)₂·3,3'-Bipy ([**2**·3,3'-Bipy](OTf)₂, 67 mg, 0.10 mmol, quant.) as a colourless solid.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 8.92 (s, 2H, **H2**), 8.76 (d, ³J_{H,H} = 5 Hz, 2H, **H6**), 8.23 (d, ³J_{H,H} = 8 Hz, 2H, **H4**), 7.71 (m, 2H, **H5**), 0.83 (m, 4H, ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂), 0.52 (m, 16H, (H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂; (H₃C)₂Si-Bipy), 0.02 (s, 6H, (H₃C)₂Si(CH₂-)₂). **¹³C{¹H} NMR** (126 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 148.2 (**C6**), 146.4 (**C2**), 138.4 (**C4**), 134.4 (**C3**), 125.9 (**C5**), 119.3 (q, ¹J_{F,C} = 318 Hz, **CF₃**), 9.0 ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂), 5.3 ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂), -1.7 ((H₃C)₂Si-Bipy), -4.5 (H₃**C**)₂Si(CH₂CH₂)₂). **¹⁹F NMR** (470 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = -77.8. **²⁹Si{¹H} NMR** (99 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 44.0 ((H₃C)₂**Si**-Bipy), 7.1 (H₃C)₂**Si**(CH₂CH₂)₂). Elemental analysis calcd (%) for C₂₂H₃₄F₆N₂O₆S₂Si₃ (M_r = 684.89): C 38.58, H 5.00, N 4.09, S 9.36; found: C 38.95, H 4.87, N 4.74, S 9.48.

Me₂Si(CH₂CH₂SiMe₂OTf)₂·4,4'-Bipy

To a solution of poly-Lewis acid **2**(OTf)₂ (0.04 g, 0.08 mmol) in acetonitrile (1 mL) 4,4'-bipyridine (0.01 g, 0.08 mmol) dissolved in acetonitrile (1 mL) was added and the solution was stirred for ten minutes at room temperature. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was washed with *n*-hexane (1 mL) to give Me₂Si(CH₂CH₂SiMe₂OTf)₂·4,4'-Bipy ([**2**·4,4'-Bipy](OTf)₂, 0.03 g, 0.04 mmol, 53 %) as a colourless solid. By cooling a saturated solution of [**2**·4,4'-Bipy](OTf)₂ in acetonitrile/diethyl ether, single crystals for X-ray diffraction were obtained.

¹H NMR (500 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 8.91 (m, 4H, **H2/H6**), 8.29 (m, 4H, **H3/H5**), 1.01 (m, 4H, ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂), 0.67 (s, 12H, (H₃**C**)₂Si-Bipy), 0.48 (m, 4H, ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂), 0.01 (s, 6H, (H₃C)₂Si(CH₂-)₂). **¹³C{¹H} NMR** (126 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 148.0 (**C2/C6**), 126.5 (**C3/C5**), 121.4 (q, ¹J_{F,C} = 320 Hz, **CF₃**), 8.3 ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂), 5.5 ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂), -2.7 ((H₃**C**)₂Si-Bipy), -4.7 (H₃**C**)₂Si(CH₂CH₂)₂). **¹⁹F NMR** (470 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = -79.0. **²⁹Si{¹H} NMR** (99 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 44.2 ((H₃C)₂**Si**-Bipy), 7.3 (H₃C)₂**Si**(CH₂CH₂)₂). Elemental analysis calcd (%) for C₂₂H₃₄F₆N₂O₆S₂Si₃ (M_r = 684.89): C 38.58, H 5.00, N 4.09, S 9.36; found: C 38.88, H 5.12, N 4.11, S 9.32.

Me₂Si(CH₂CH₂SiMe₂OTf)₂ · BisImi

To a solution of poly-Lewis acid **2**(OTf)₂ (0.07 g, 0.12 mmol) in acetonitrile (1 mL) di(1*H*-imidazol-1-yl)methane (0.02 g, 0.12 mmol) dissolved in acetonitrile (1 mL) was added and the solution was stirred for ten minutes at room temperature. The solvent was removed under reduced pressure to give Me₂Si(CH₂CH₂SiMe₂OTf)₂ · BisImi ([**2**·BisImi](OTf)₂, 0.08 g, 0.012 mmol, quant.) as a colourless solid.

¹H NMR (500 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 8.76 (s, 2H, **H2/H4/H5**), 7.70 (s, 2H, **H2/H4/H5**), 7.37 (s, 2H, **H2/H4/H5**), 6.48 (s, 2H, NCH₂), 0.89 (m, 4H, ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂), 0.58 (s, 12 H, Si(CH₃)₂BisImi), 0.34 (m, 4H, ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂), -0.05 (s, 6H, (H₃C)₂Si(CH₂-)₂). **¹³C{¹H} NMR** (126 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 140.8 (**C2/C4/C5**), 127.0 (**C2/C4/C5**), 123.3 (**C2/C4/C5**), 122.0 (q, ¹J_{F,C} = 320 Hz, CF₃), 58.9 (NCH₂), 7.7 ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂), 5.7 ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂), -3.4 ((H₃C)₂Si-BisImi), -4.7 ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂). **¹⁹F NMR** (470 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = -79.2. **²⁹Si{¹H} NMR** (99 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 29.5 ((H₃C)₂Si-BisImi), 6.9 ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂). Elemental analysis calcd (%) for C₁₉H₃₄F₆N₄O₆S₂Si₃ (M_r = 676.87): C 33.72, H 5.06, N 8.26, S 9.47; found: C 33.93, H 5.21, N 8.35, S 9.72.

General procedure for host-guest-experiments at nmr scale

Poly-Lewis acid **2**(OTf)₂ (15-20 mg, 0.03-0.04 mmol) was dissolved in dichloromethane-d₂ (0.5 mL) and the guest compound (2 equiv of monodentate guests or 1 equiv BisDMF) was added. After mixing, the solutions were examined by NMR spectroscopy for coordination of the guest.

Me₂Si(CH₂CH₂SiMe₂OTf)₂ · 2DMAP

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 8.06 (d, ³J_{H,H} = 7 Hz, 4H, **H2, H6**), 6.93 (d, ³J_{H,H} = 7 Hz, 4H, **H3, H5**), 3.24 (s, 12H, N(CH₃)₂), 0.90 (m, 4H, ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂), 0.60 (s, 12 H, Si(CH₃)₂DMAP), 0.43 (m, 4H, ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂), -0.02 (s, 6H, (H₃C)₂Si(CH₂-)₂). **¹³C{¹H} NMR** (126 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 157.6 (N_C_{aryl}), 143.8 (**C2, C6**), 121.6 (q, ¹J_{F,C} = 321 Hz, CF₃), 108.9 (**C3, C5**), 40.5 (NCH₃), 7.7 ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂), 7.4 ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂), -3.0 ((H₃C)₂Si-DMAP), -6.8 ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂). **¹⁹F NMR** (470 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = -78.8. **²⁹Si{¹H} NMR** (99 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 31.7 ((H₃C)₂Si-DMAP), 7.9 ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂).

Me₂Si(CH₂CH₂SiMe₂OTf)₂ · 2Imi

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 7.32 (s, 2H, **H4, H5**), 7.13 (s, 2H, **H4, H5**), 3.82 (s, 6H, N(CH₃)), 2.65 (s, 3H, CCH₃), 0.92 (m, 4H, ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂), 0.61 (s, 12 H, Si(CH₃)₂Imi), 0.44 (m, 4H, ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂), 0.02 (s, 6H, (H₃C)₂Si(CH₂-)₂). **¹³C{¹H} NMR** (126 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 148.8(N-C-N), 124.6 (**C4, C5**), 123.3 (**C4, C5**), 121.2 (q, ¹J_{F,C} = 321 Hz, CF₃), 35.7 (NCH₃), 12.8 (CCH₃), 8.2 ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂), 5.8 ((H₃C)₂Si(CH₂CH₂)₂), -2.2 ((H₃C)₂Si-Imi), -4.5

$(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$. ^{19}F NMR (470 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = -78.9. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 25.7 ($(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si-Imi}$), 7.2 ($(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$).

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot 2\text{DMF}$

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 8.46 (s, 3H, C(O)H), 3.36 (s, 9H, NCH₃), 3.14 (s, 9H, NCH₃), 0.90 (m, 4H, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), 0.51 (m, 4H, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), 0.47 (s, 12 H, Si(CH₃)₂DMF), 0.02 (s, 6H, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 164.2 (C(O)H), 121.3 (q, $^1J_{\text{F,C}} = 320$ Hz, CF₃) 40.8 (NCH₃), 35.5 (NCH₃), 7.8 ($(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), 5.3 ($(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), -2.5 ($(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si-DMF}$), -4.2 ($(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$). ^{19}F NMR (470 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = -78.9. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 43.1 ($(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si-DMF}$), 7.0 ($(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$).

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot 2\text{NMP}$

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 3.78 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 4H, H₃, H₅), 3.06 (s, 6H, NCH₃), 2.84 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 4H, H₃, H₅), 2.27 (quin, $^3J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 4H, H₄), 0.81 (m, 4H, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), 0.53 (m, 4H, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), 0.46 (s, 12 H, Si(CH₃)₂NMP), 0.02 (s, 6H, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 176.4 (CO), 121.5 (q, $^1J_{\text{F,C}} = 321$ Hz, CF₃), 32.5 (NMP), 32.1 (NMP), 17.8 (NMP), 8.7($(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), 5.5 ($(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), -1.7 ($(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si-NMP}$), -4.4 ($(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$). ^{19}F NMR (470 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = -78.8. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 39.2 ($(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si-NMP}$), 7.0 ($(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$).

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot \text{BisDMF}$

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 213 K): δ [ppm] = = 3.16 (s, 12H, NCH₃), 0.68 (m, 4H, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), 0.38 (m, 16H, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$, Si(CH₃)₂OTf), -0.07 (s, 6H, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 213 K): δ [ppm] = 118.9 (q, $^1J_{\text{F,C}} = 318$ Hz, CF₃), 7.8 ($(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), 4.2 ($(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), -2.5 ($(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si-BisDMF}$), -5.3 ($(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$). No Signal for CO was observed. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99 MHz, CD_2Cl_2 , 213 K): δ [ppm] = 44.6 ($(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si-BisDMF}$), 7.6 ($(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$).

2 Diffusion NMR measurements

Diffusion NMR experiments have been performed on a BRUKER Avance NEO 600 FT NMR spectrometer, operating at a ^1H resonance frequency of 600.13 MHz. The instrument was equipped with a 5 mm BBO Prodigy cryoprobe exhibiting a z-gradient coil delivering a maximum gradient strength of 6.57 G cm^{-1} at 10 A. Diffusion data have been recorded using the *ledbpgp2s* pulse sequence delivered by the manufacturer. Diffusion coefficients have been corrected according to the diffusion coefficient of H_2O ($2.299 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at 298 K) reported in the literature.^[S1] The corresponding proportional factor $D_{\text{H}_2\text{O},\text{lit.}}/D_{\text{H}_2\text{O},\text{est.}}$ was determined on a sample of acetone- d_6 equipped with a capillary containing H_2O . 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. In order to obtain stable temperature conditions, the sample was kept within the magnet for at least one hour at the respective temperature prior to data collection. Proton diffusion data have been collected with 32k data points and a spectral width of 7100 Hz. The relaxation delay was set to 10 s. ^{19}F diffusion data were recorded with 64k data points and a spectral width of 27800 Hz using a relaxation delay of 2 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 800 and 1400 μs . The gradient strength within the diffusion experiments was incremented linearly using 16 steps. The diffusion data have been analysed with the *T1/T2* module which is part of the BRUKER TopSpin[®] software package.

The hydrodynamic radii have been calculated by the Stokes-Einstein equation, (eq. 1)^[S2] and the hydrodynamic Volume have been calculated by equation for a spherical volume (eq. 2):

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_H} \quad r_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (\text{eq. 1})$$

$$V_H = \frac{4}{3}\pi r_H^3 \quad (\text{eq. 2})$$

D = diffusion constant
 k_B = Boltzmann constant
 T = Temperature
 η = viscosity

| Viscosity data of acetonitrile ^[S3] | |
|--|------------------|
| Temperature [K] | Viscosity [Pa·s] |
| 233 | 0,000831 |
| 243 | 0,000705 |
| 253 | 0,000592 |
| 263 | 0,000512 |
| 273 | 0,000461 |
| 283 | 0,000423 |
| 293 | 0,000389 |
| 303 | 0,000356 |
| 313 | 0,000323 |
| 323 | 0,000293 |

Samples for DOSY NMR measurements were freshly prepared by dissolving 17-20 mg of **2**(OTf)₂ in acetonitrile-*d*₃ (0.5 mL) and subsequent adding of corresponding portion of the guest. The exact stoichiometric ratio of host to guest was determined by Integration of the host and guest signals in the ¹H NMR spectrum prior to the measurement.

Table 1. Values for the corrected diffusion coefficients (D_{corr}), hydrodynamic radii (r_H) and hydrodynamic volume (V_H) from DOSY measurements for different adducts. The data for the host and the guest are determined via ¹H DOSY NMR and for the triflate via ¹⁹F DOSY NMR.

| compound molar ratio (host/ guest) | $D_{corr}/ 10^{-10}m^2s^{-1}$ host/ guest /triflate | r_H (SE)/ Å host/ guest/ triflate | $V_H/ \text{Å}^3$ host/ guest/ triflate |
|---|--|--|--|
| 2 (OTf) ₂ (1/ 0) | 12.4/ – / 12.6 | 4.44/ – / 4.38 | 366/ – / 352 |
| [2 ·2Py](OTf) ₂ (1/ 2.6) | 9.94/ 16.8/ 19.6 | 5.55/ 3.28/ 2.81 | 715/ 148/ 93 |
| [2 ·Bislmi](OTf) ₂ (1/ 1.05) | 6.65/ 6.73/ 11.8 | 8.29/ 8.19/ 4.67 | 2386/ 2299/ 427 |

Table 2. Values for the corrected diffusion coefficients (D_{corr}), hydrodynamic radii (r_H) and hydrodynamic volume (V_H) from DOSY measurements for the adduct of **2**(OTf)₂ with 3,3'-bipyridine at different guest concentrations and free 3,3'-bipyridine.

| Molar ratio (host/ guest) | $D_{corr}/ 10^{-10}m^2s^{-1}$ host/ guest/ triflate | r_H (SE)/ Å host/ guest/ triflate | $V_H/ \text{Å}^3$ host/ guest/ triflate |
|------------------------------|--|--|--|
| 1/ 0.21 | 11.6/ 8.80/ 13.5 | 4.72/ 6.26/ 4.10 | 441/ 1028/ 288 |
| 1/ 0.38 | 10.9/ 8.71/ 13.6 | 5.13/ 6.40/ 4.05 | 567/ 1097/ 277 |
| 1/1.29 | 7.84/ 8.12/ 14.4 | 7.03/ 6.80/ 3.82 | 1455/ 1314/ 234 |
| 1/1.53 | 7.68/8.39/15.2 | 7.18/ 6.57/ 3.62 | 1550/ 1190/ 199 |
| 1/2.32 | 8.37/10.5/ 16.9 | 6.59/ 5.24/ 3.27 | 1196/ 603/ 146 |
| 1/3.59 | 8.52/ 14.0/ 17.3 | 6.47/ 3.93/ 3.18 | 1134/ 254/ 135 |
| 0/1 | –/ 21.2/ – | –/ 2.60/ – | –/ 74/ – |

Table 3. Values for the corrected diffusion coefficients (D_{corr}), hydrodynamic radii (r_{H}) and hydrodynamic volume (V_{H}) from DOSY measurements for the adduct of **2**(OTf)₂ with 4,4'-bipyridine at different guest concentrations and free 4,4'-bipyridine.

| Molar ratio (host/ guest) | $D_{\text{corr}}/ 10^{-10}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ host/ guest/ triflate | r_{H} (SE)/ Å host/ guest/ triflate | V_{H} Å host/ guest/ triflate |
|------------------------------|---|---|---|
| 1/ 0.23 | 11.4/ 8.47/ 13.3 | 4.82/ 6.51/ 4.19 | 469/ 1156/ 298 |
| 1/ 0.38 | 10.1/ 7.79/ 13.2 | 5.48/ 7.08/ 4.18 | 690/ 1485/ 307 |
| 1/0.62 | 8.64/ 7.32/ 13.0 | 6.38/ 7.53/ 4.20 | 1090/ 1791/ 316 |
| 1/1.01 | 7.08/ 6.94/ 13.3 | 7.79/ 7.95/ 4.16 | 1979/ 2102/ 301 |
| 1/1.18 | 6.81/ 7.00/ 13.7 | 8.1/ 7.88/ 4.04 | 2226/ 2050/ 275 |
| 1/1.39 | 6.78/ 7.19/ 14.0 | 8.14/ 7.67/ 3.93 | 2258/ 1887/ 253 |
| 1/2.03 | 7.82/ 8.93/ 16.0 | 7.05/ 6.17/ 3.44 | 1467/ 986/ 170 |
| 1/3.23 | 8.29/ 12.2/ 16.6 | 6.65/ 4.54/ 3.31 | 1234/ 391/ 152 |
| 1/3.60 | 8.44/ 13.9/ 16.7 | 6.53/ 3.18/ 3.29 | 1167/ 264/ 150 |
| 1/0 | ■ / 22.4/ – | – / 2.46 / – | – / 62/ – |

3 Crystallographic data

Single crystals of [2·2Py](OTf)₂ and [2·4,4'-Bipy]₂(OTf)₄ were examined on a Rigaku Supernova diffractometer using Cu K α ($\lambda = 1.54184$ Å) radiation. The crystals were kept at 100.0(1) K during data collection. Using Olex2^[S4], the structures were solved with the ShelXT^[S5] structure solution program using Intrinsic Phasing and refined with the ShelXL^[S6] refinement package using Least Squares minimisation. [2·2Py](OTf)₂ shows a disorder of oxygen and fluorine of one SO₃CF₃ anion over two sites in a ratio 83:17. Displacement parameters were constraint with EADP pair wisely. Disorder of solvent CH₂Cl₂ over two sites in a ratio of 91:9, bond lengths were restrained to be same, the displacement parameters were constrained to be equal pair wisely.

Crystal was twinned with ratio 63:37. Component [2·4,4'-Bipy]₂(OTf)₄ rotated by 2.7 ° around [-0.44 0.52 0.74] (reciprocal) or [0.07 0.680.73] (direct). Disorder of one trifluoromethanesulfonate ion over two sites (54:46). Disorder of acetonitrile on an inversion centre. Bond lengths of the disordered solvent molecule were restrained to be same with those ones of the second acetonitrile.

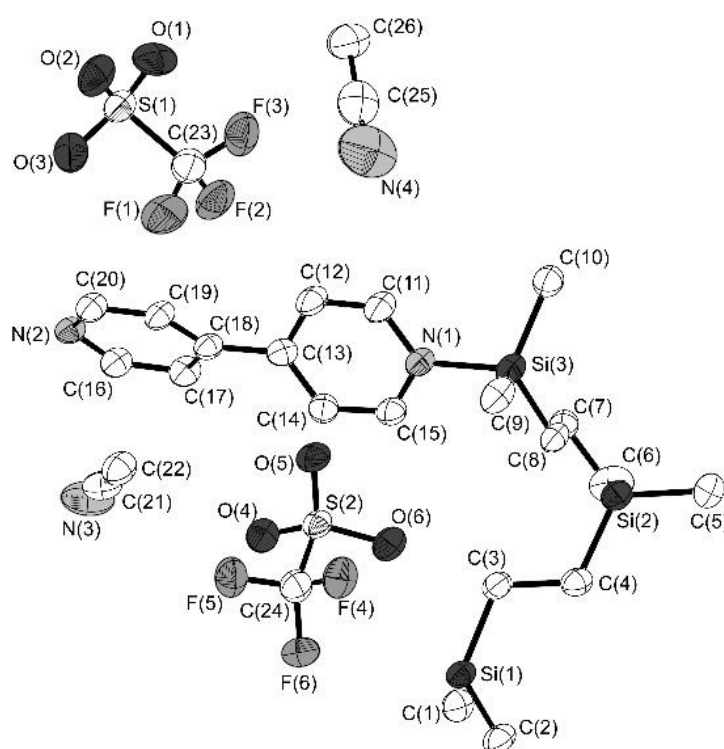


Figure 1. Asymmetric unit of the molecular structure of [2·4,4'-Bipy]₂(OTf)₄ in the crystal. Ellipsoids are set 50% probability; hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Si(1)–N(2) 1.864(3), Si(1)···Si(3) 6.572(1), Si(1)–C(1) 1.843(3), Si(1)–C(2) 1.846(3), Si(1)–C(3) 1.851(3), C(3)–C(4) 1.546(4), C(7)–C(8) 1.548(4), C(11)–C(12) 1.370(5), C(12)–C(13) 1.399(4), C(13)–C(14) 1.378(4), C(14)–C(15) 1.374(4), C(13)–C(18) 1.477(4), C(1)–Si(1)–N(2) 104.6(2), C(1)–Si(1)–C(3) 116.3(2), C(2)–Si(1)–N(2) 106.3(2), C(1)–Si(1)–C(2) 113.0(2), C(2)–Si(1)–C(3) 112.0(2), C(3)–Si(1)–N(2) 103.5(2), torsion angle between pyridine rings 33.0(1).

Table S1. Crystal data for [2·2Py](OTf)₂ and [2·4,4'-Bipy]₂(OTf)₄.

| Compound | [2·2Py](OTf) ₂ | [2·4,4'-Bipy] ₂ (OTf) ₄ |
|---|---|---|
| Empirical formula | C ₂₃ H ₃₈ Cl ₂ F ₆ N ₂ O ₆ S ₂ Si ₃ | C ₅₀ H ₇₇ F ₁₂ N ₇ O ₁₂ S ₄ Si ₆ |
| Formula weight | 771.84 | 1492.96 |
| Temperature/K | 100.0(1) | 100.0(1) |
| Crystal system | monoclinic | triclinic |
| Space group | C2/c | P-1 |
| <i>a</i> /Å | 25.5005(7) | 12.5131(7) |
| <i>b</i> /Å | 10.5126(2) | 13.0673(6) |
| <i>c</i> /Å | 29.3823(7) | 13.5178(6) |
| <i>α</i> /° | 90 | 115.737(4) |
| <i>β</i> /° | 113.808(3) | 101.219(4) |
| <i>γ</i> /° | 90 | 107.630(4) |
| Volume/Å ³ | 7206.4(3) | 1755.33(16) |
| <i>Z</i> | 8 | 1 |
| $\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$ | 1.423 | 1.412 |
| μ/mm^{-1} | 4.283 | 3.024 |
| <i>F</i> (000) | 3200 | 778 |
| Crystal size/mm ³ | 0.208 × 0.184 × 0.102 | 0.174 × 0.122 × 0.053 |
| Radiation/Å | Cu K α (λ = 1.54184) | Cu K α (λ = 1.54184) |
| 2 θ range for data collection/° | 6.576 to 152.896 | 7.848 to 152.484 |
| Index ranges | -31 ≤ <i>h</i> ≤ 31, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -29 ≤ <i>l</i> ≤ 36 | -15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 17 |
| Reflections collected | 29113 | 27959 |
| Independent reflections | 7471 [<i>R</i> _{int} = 0.0326, <i>R</i> _{sigma} = 0.0262] | 10019 [<i>R</i> _{int} = 0.0644, <i>R</i> _{sigma} = 0.0424] |
| Reflections with <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>) | 6621 | 7365 |
| Data/restraints/parameters | 7471/6/432 | 10019/2/470 |
| Goodness-of-fit on <i>F</i> ² | 1.093 | 1.056 |
| Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | <i>R</i> ₁ = 0.0615, <i>wR</i> ₂ = 0.1638 | <i>R</i> ₁ = 0.0590, <i>wR</i> ₂ = 0.1638 |
| Final <i>R</i> indexes [all data] | <i>R</i> ₁ = 0.0677, <i>wR</i> ₂ = 0.1691 | <i>R</i> ₁ = 0.0792, <i>wR</i> ₂ = 0.1768 |
| Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³ | 0.84/-0.82 | 0.57/-0.39 |
| CCDC-No. | 2081210 | 2081211 |

4 NMR spectra

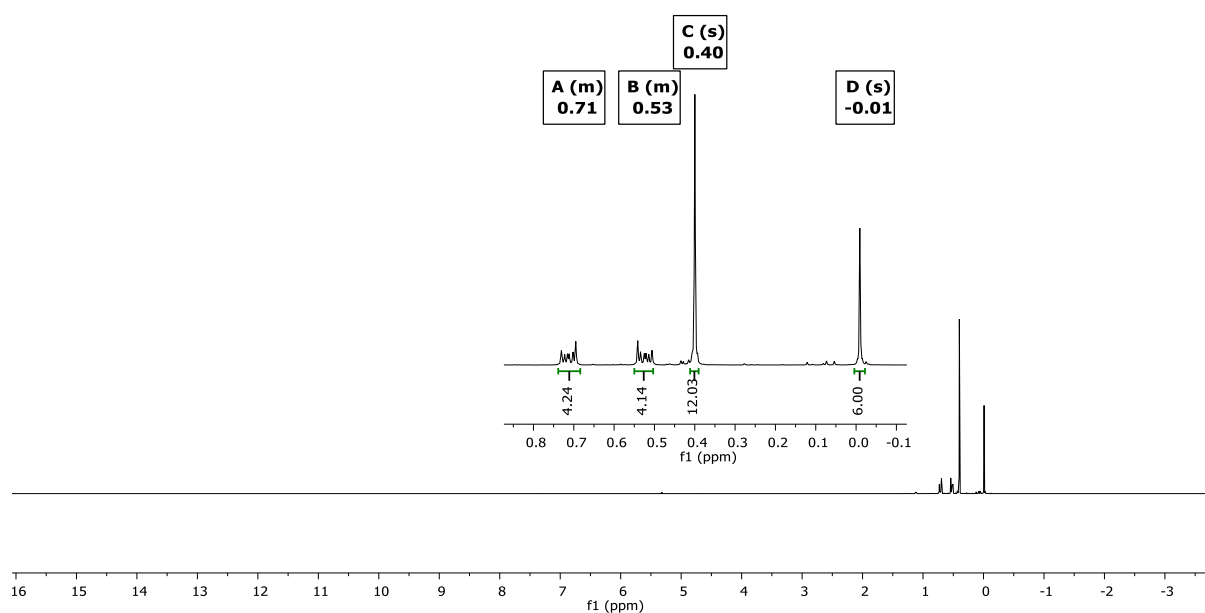


Figure 2. ^1H NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ ($2(\text{Cl})_2$) in CD_2Cl_2 (293 K, 500 MHz).

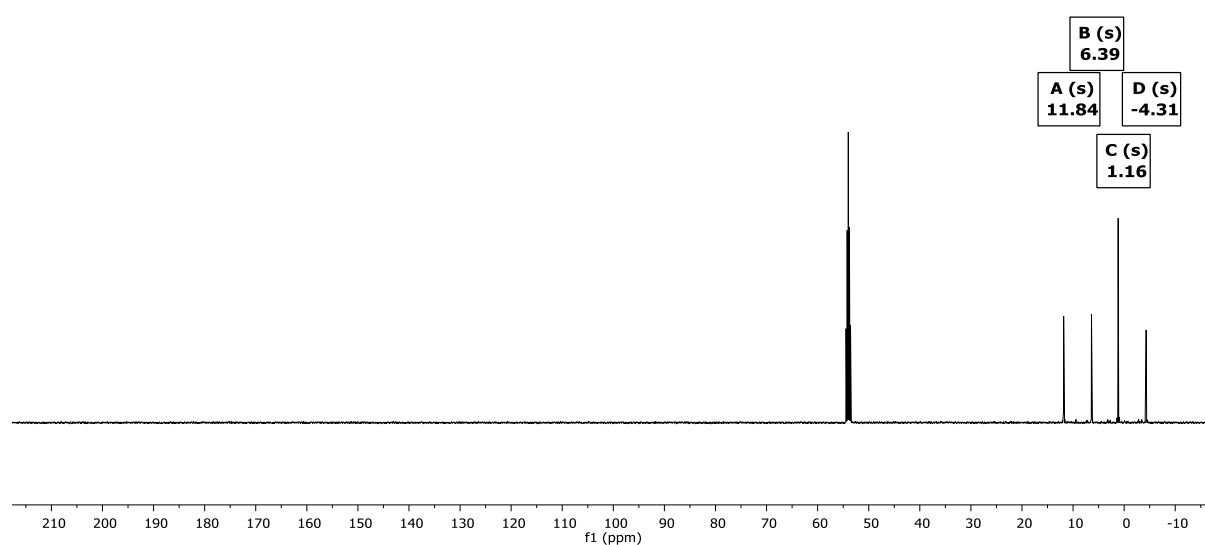


Figure 3. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ ($2(\text{Cl})_2$) in CD_2Cl_2 (293 K, 126 MHz).

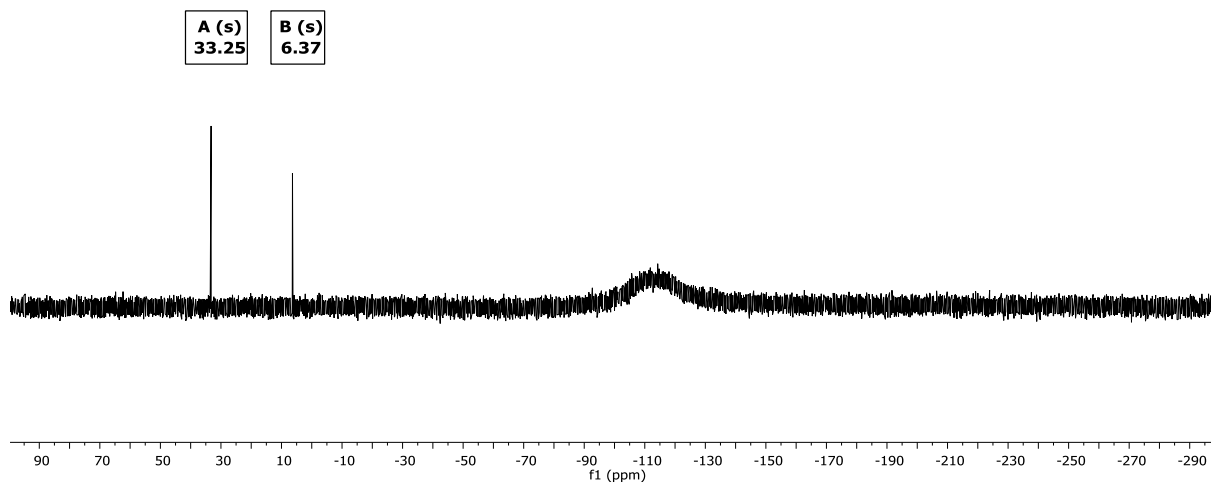


Figure 4. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ ($\mathbf{2}(\text{Cl})_2$) in CD_2Cl_2 (293 K, 99 MHz).

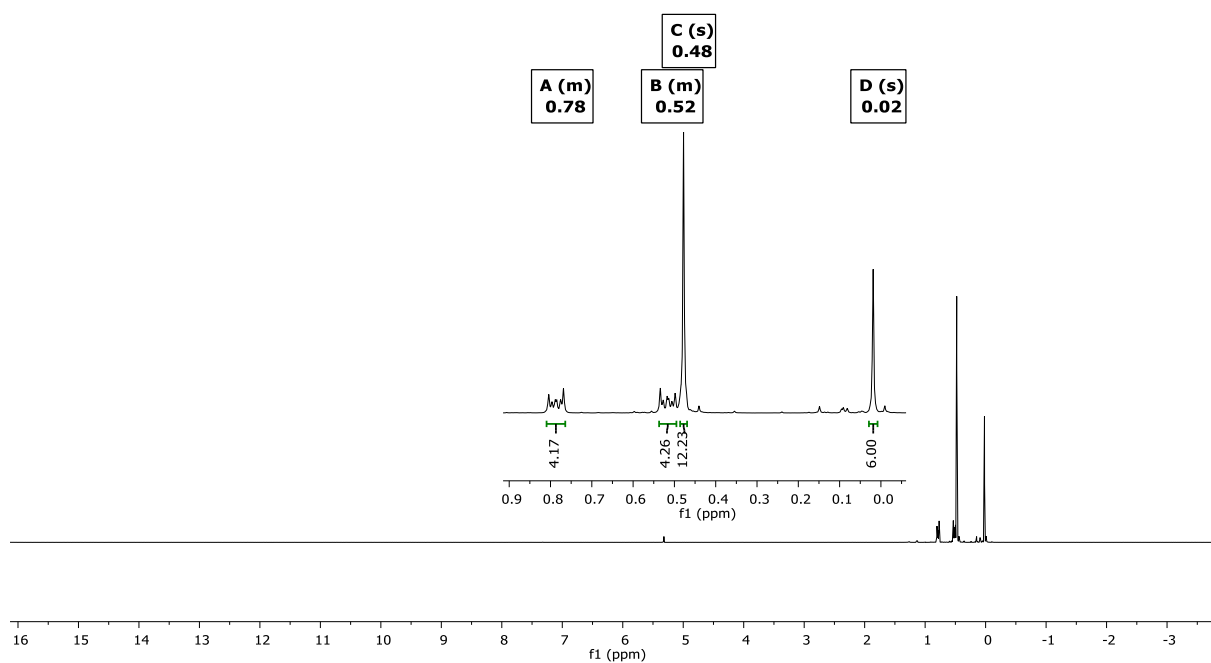


Figure 5. ^1H NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2$ ($\mathbf{2}(\text{OTf})_2$) in CD_2Cl_2 (293 K, 500 MHz).

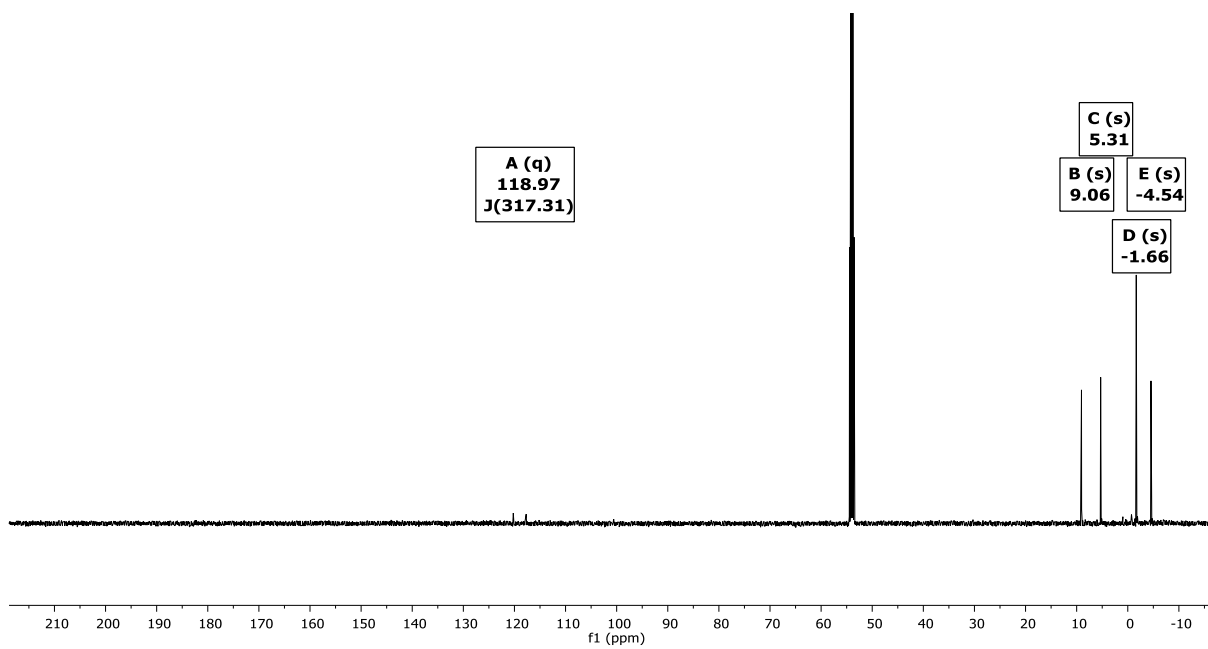


Figure 6. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2$ ($2(\text{OTf})_2$) in CD_2Cl_2 (293 K, 126 MHz).

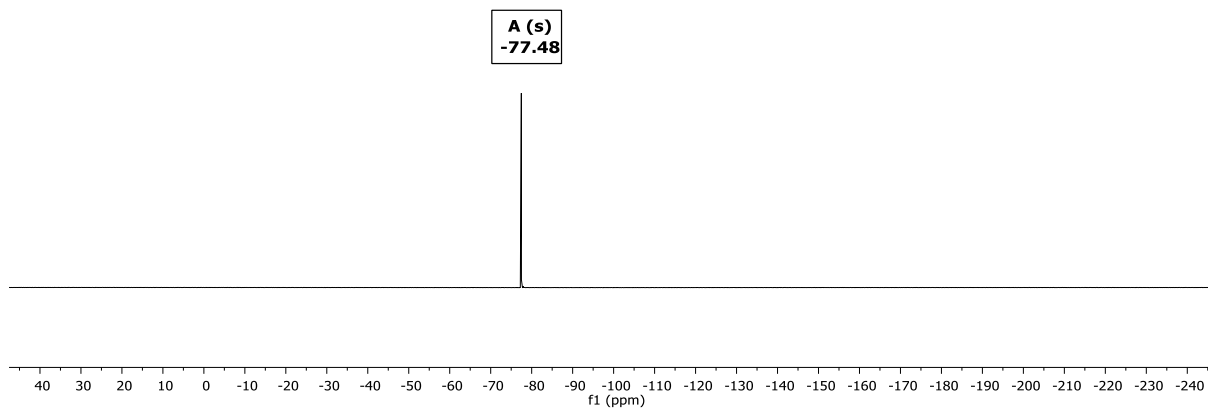


Figure 7. ^{19}F NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2$ ($2(\text{OTf})_2$) in CD_2Cl_2 (293 K, 470 MHz).

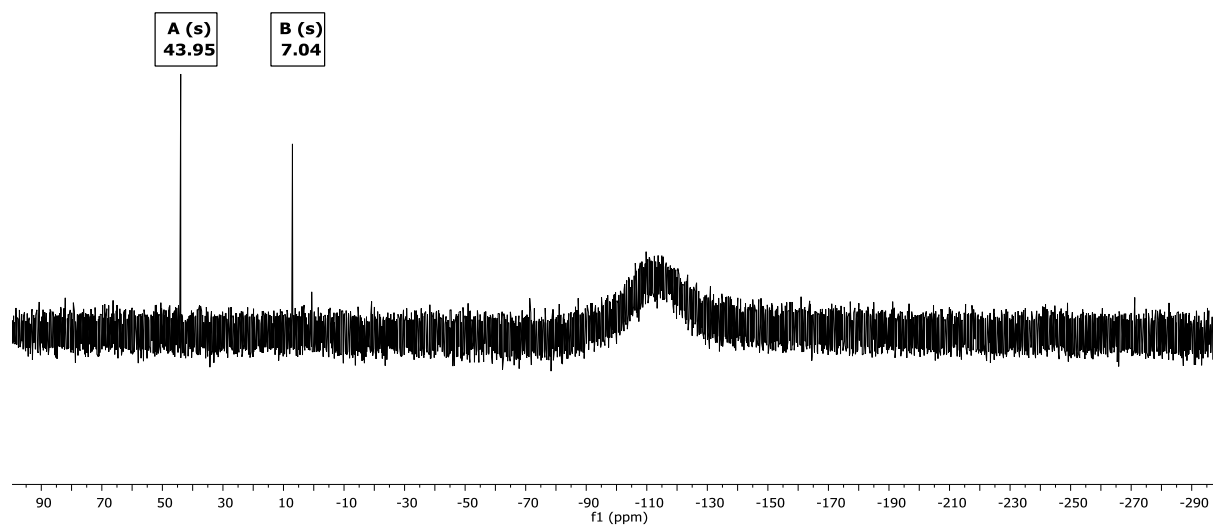


Figure 8. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot 2(\text{OTf})_2$ in CD_2Cl_2 (293 K, 99 MHz).

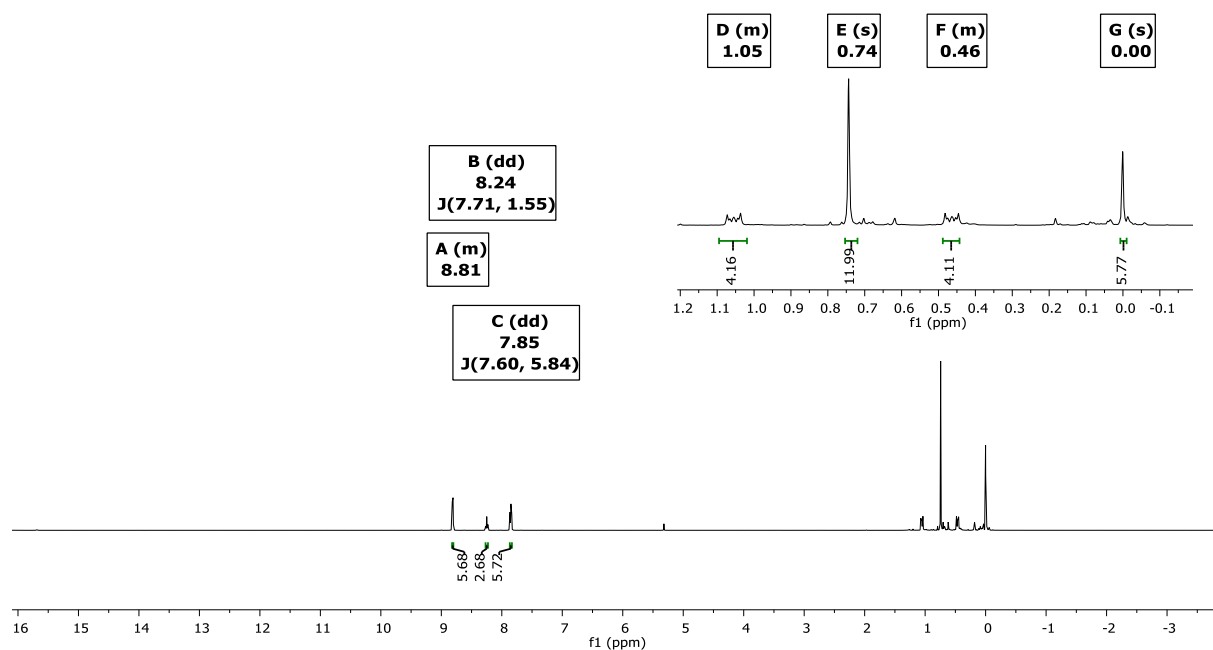


Figure 9. ^1H NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2$ -pyridine ($[\text{2}\cdot\text{2Py}](\text{OTf})_2$) in CD_2Cl_2 (293 K, 500 MHz). Contains slight excess pyridine.

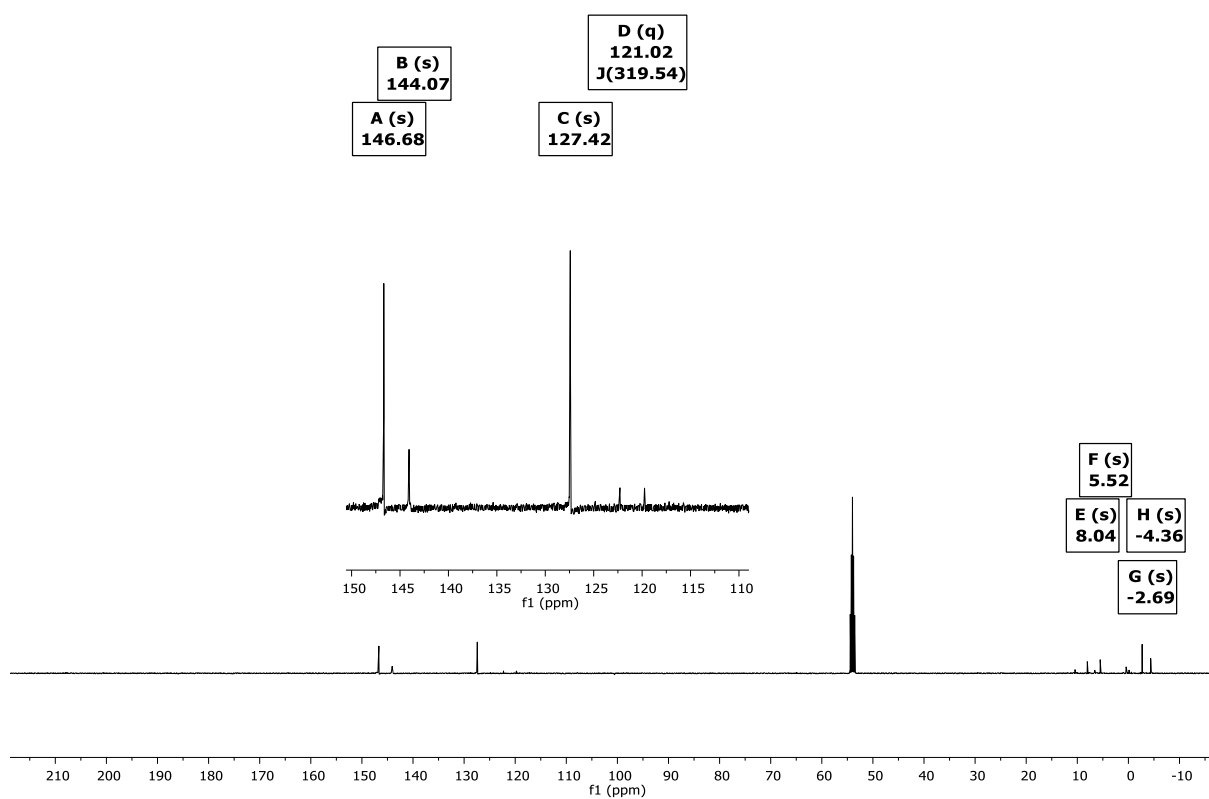


Figure 10. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2\text{-pyridine}$ ($[\text{2}\cdot\text{2Py}](\text{OTf})_2$) in CD_2Cl_2 (293 K, 126 MHz).

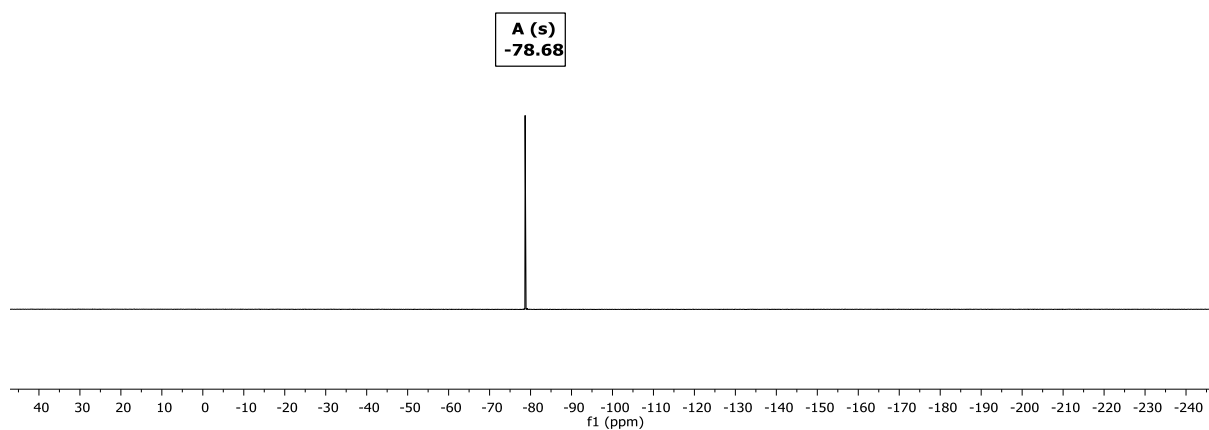


Figure 11. ^{19}F NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2\text{-pyridine}$ ($[\text{2}\cdot\text{2Py}](\text{OTf})_2$) in CD_2Cl_2 (293 K, 470 MHz).

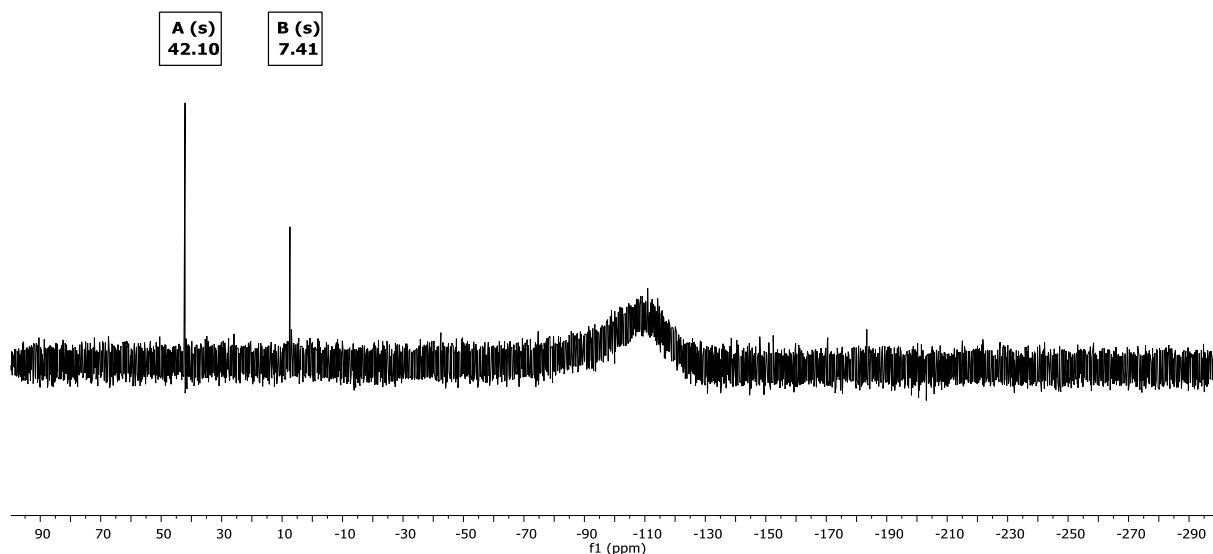


Figure 12. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2\text{-pyridine}$ ($[\mathbf{2}\cdot\mathbf{2Py}](\text{OTf})_2$) in CD_2Cl_2 (293 K, 99 MHz).

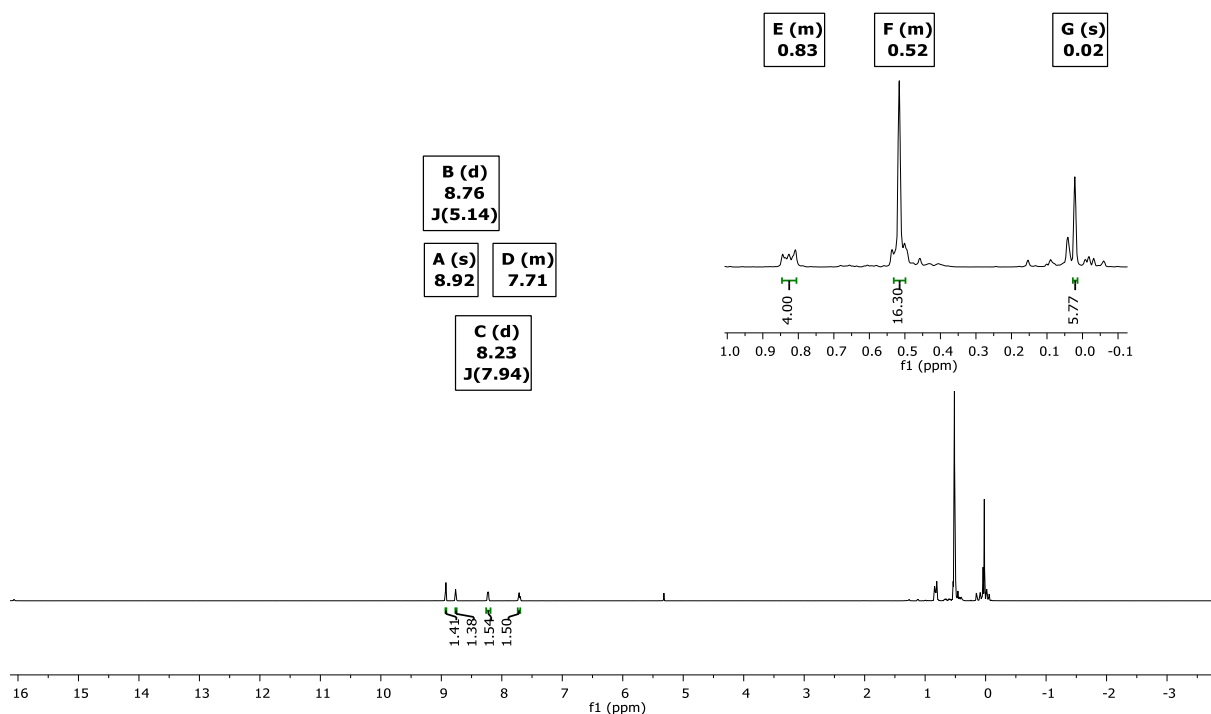


Figure 13. ^1H NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2\cdot\mathbf{3,3'}$ -biyridine ($[\mathbf{2}\cdot\mathbf{3,3'}$ -Bipy] $(\text{OTf})_2$) in CD_2Cl_2 (293 K, 500 MHz).

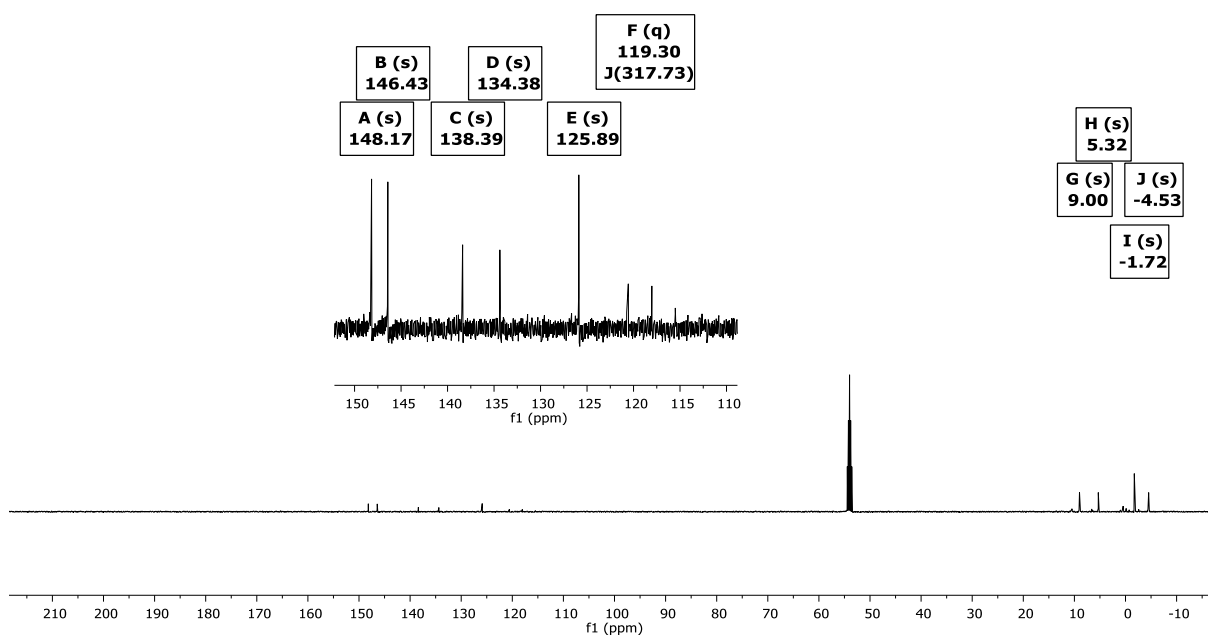


Figure 14. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot 3,3'$ -bipyridine ($[2 \cdot 3,3'$ -Bipy] $(\text{OTf})_2$) in CD_2Cl_2 (293 K, 126 MHz).

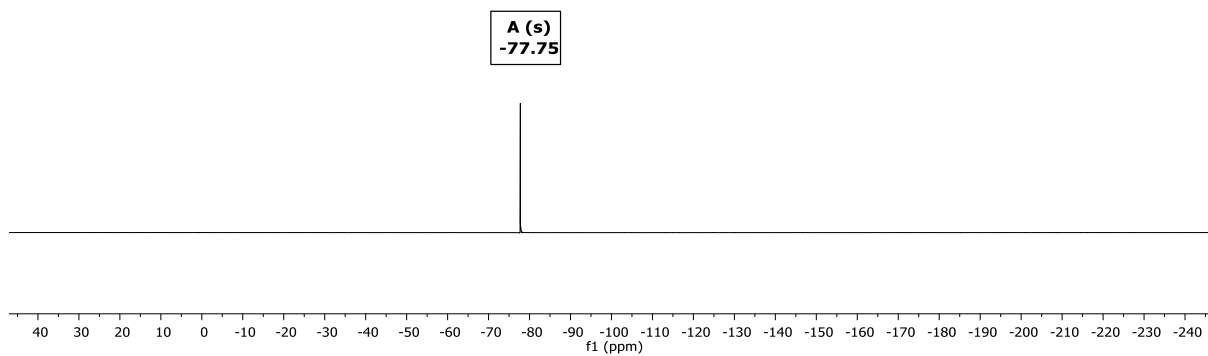


Figure 15. ^{19}F NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot 3,3'$ -bipyridine ($[2 \cdot 3,3'$ -Bipy] $(\text{OTf})_2$) in CD_2Cl_2 (293 K, 470 MHz).

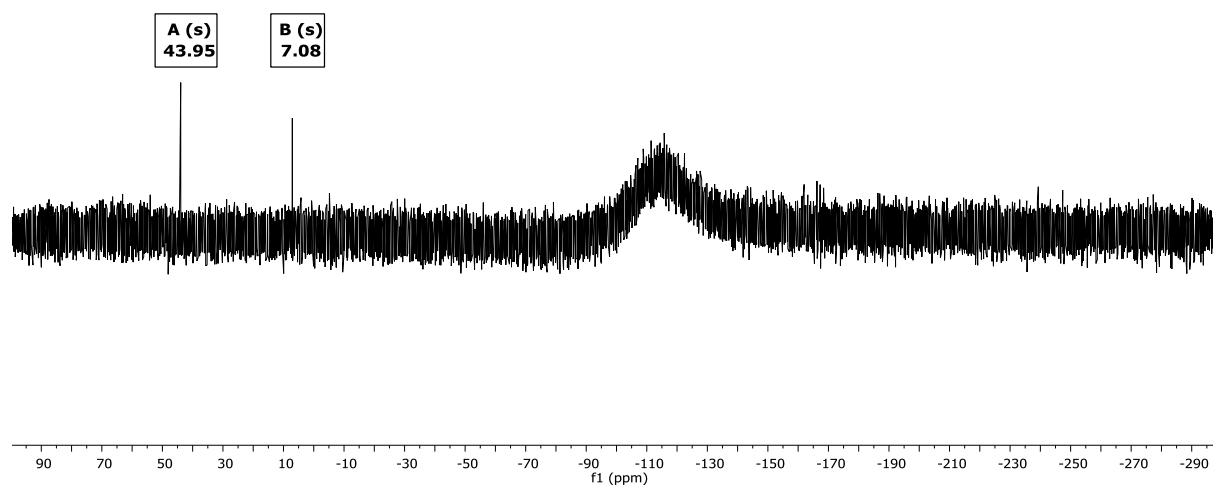


Figure 16. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2$ -3,3'-biyridine ($[\text{2-3,3'-Bipy}](\text{OTf})_2$) in CD_2Cl_2 (293 K, 99 MHz).

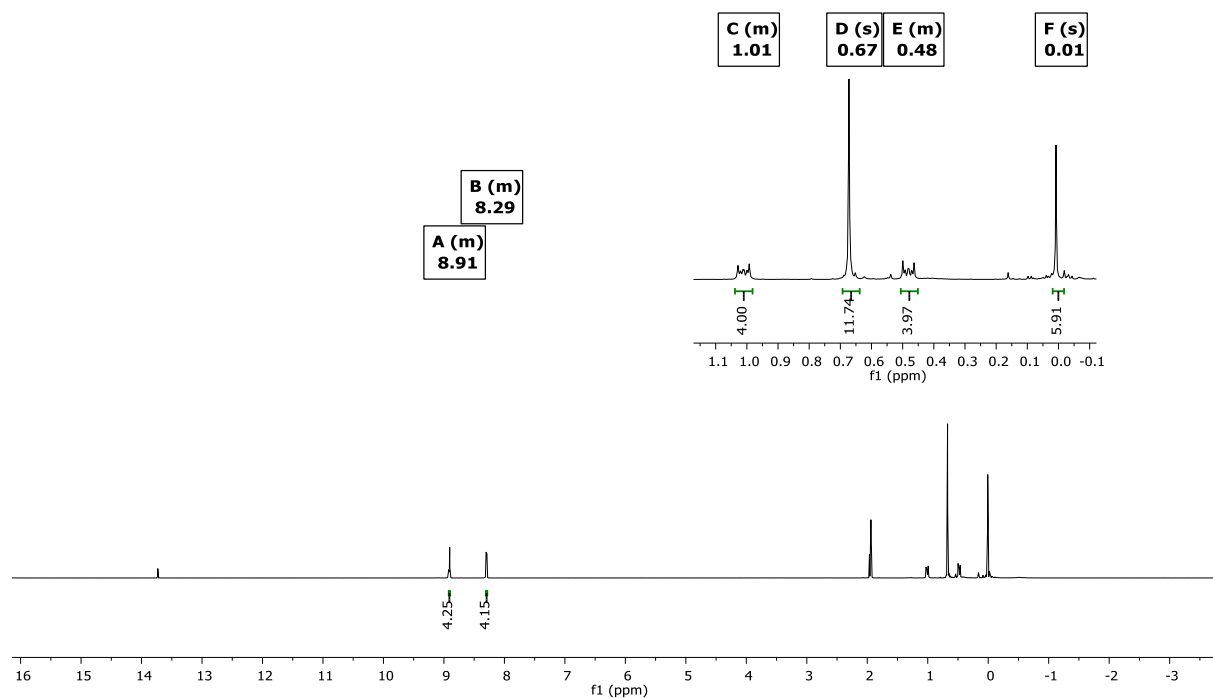


Figure 17. ^1H NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2$ -4,4'-biyridine ($[\text{2-4,4'-Bipy}](\text{OTf})_2$) in CD_3CN (293 K, 500 MHz).

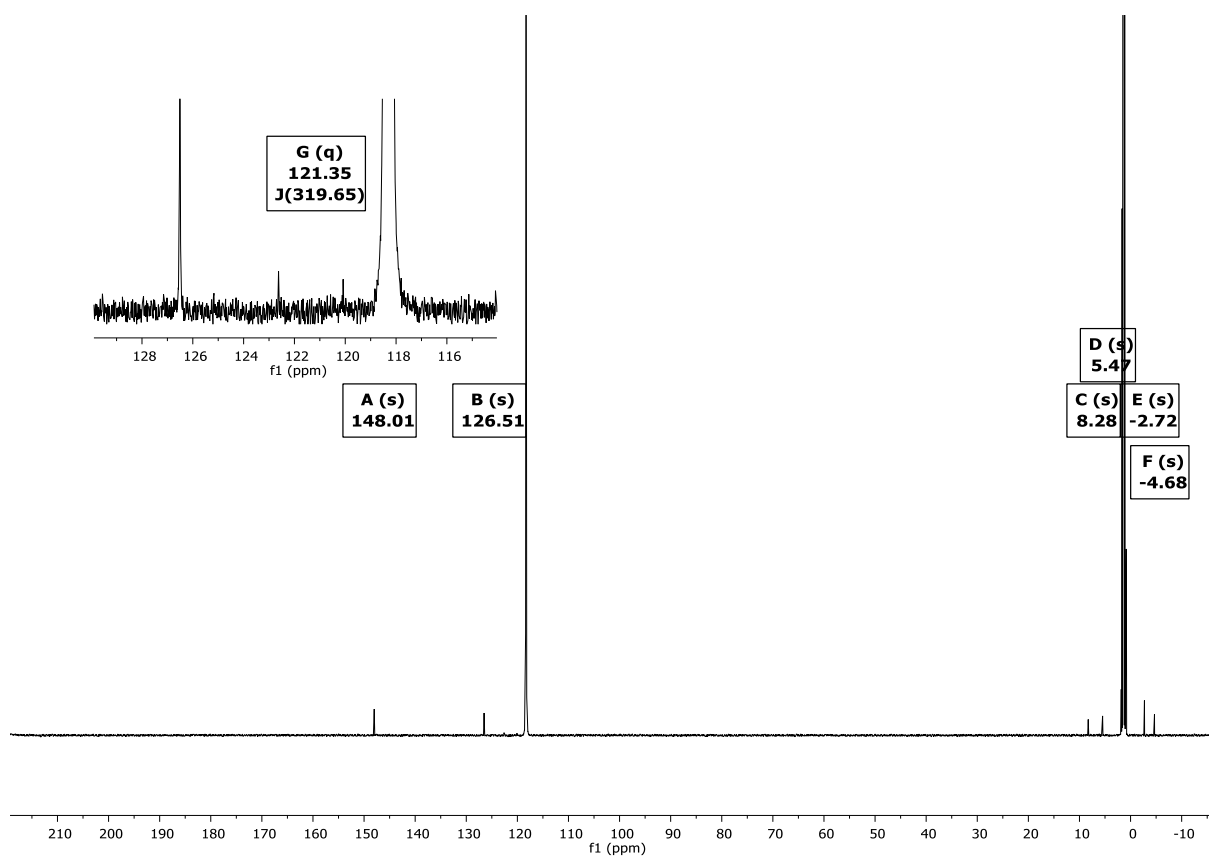


Figure 18. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot 4,4'\text{-bipyridine}$ ($[\text{2}\cdot 4,4'\text{-Bipy}](\text{OTf})_2$) in CD_3CN (293 K, 126 MHz).

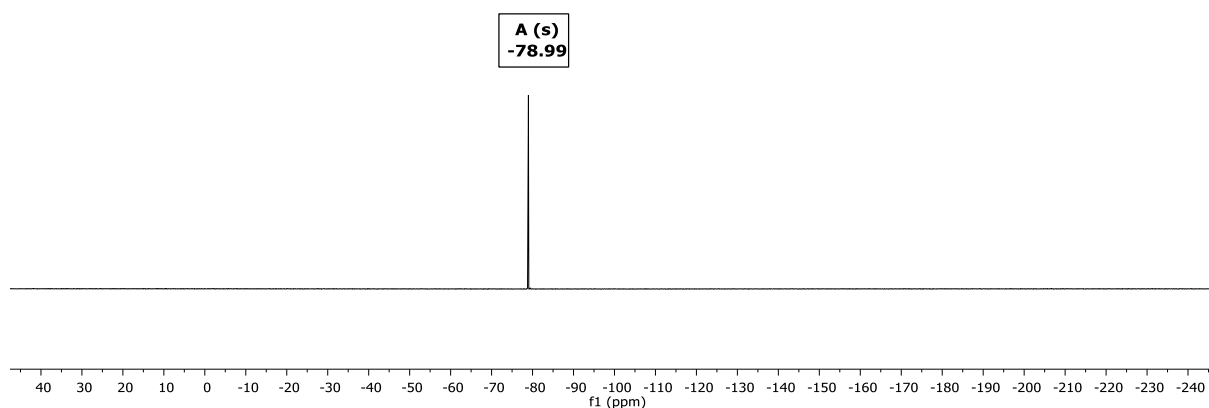


Figure 19. ^{19}F NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot 4,4'\text{-bipyridine}$ ($[\text{2}\cdot 4,4'\text{-Bipy}](\text{OTf})_2$) in CD_3CN (293 K, 470 MHz).

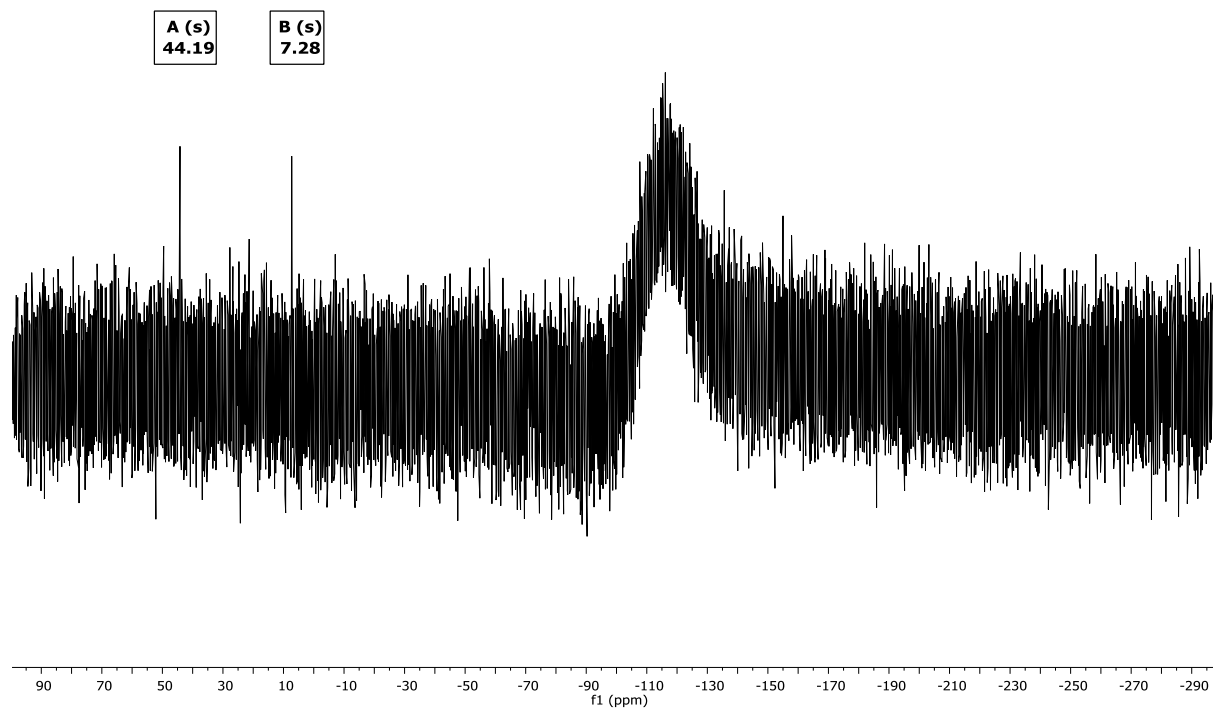


Figure 20. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot 4,4'$ -bipyridine ($[\text{2}\cdot 4,4'$ -Bipy](OTf) $_2$) in CD_3CN (293 K, 99 MHz).

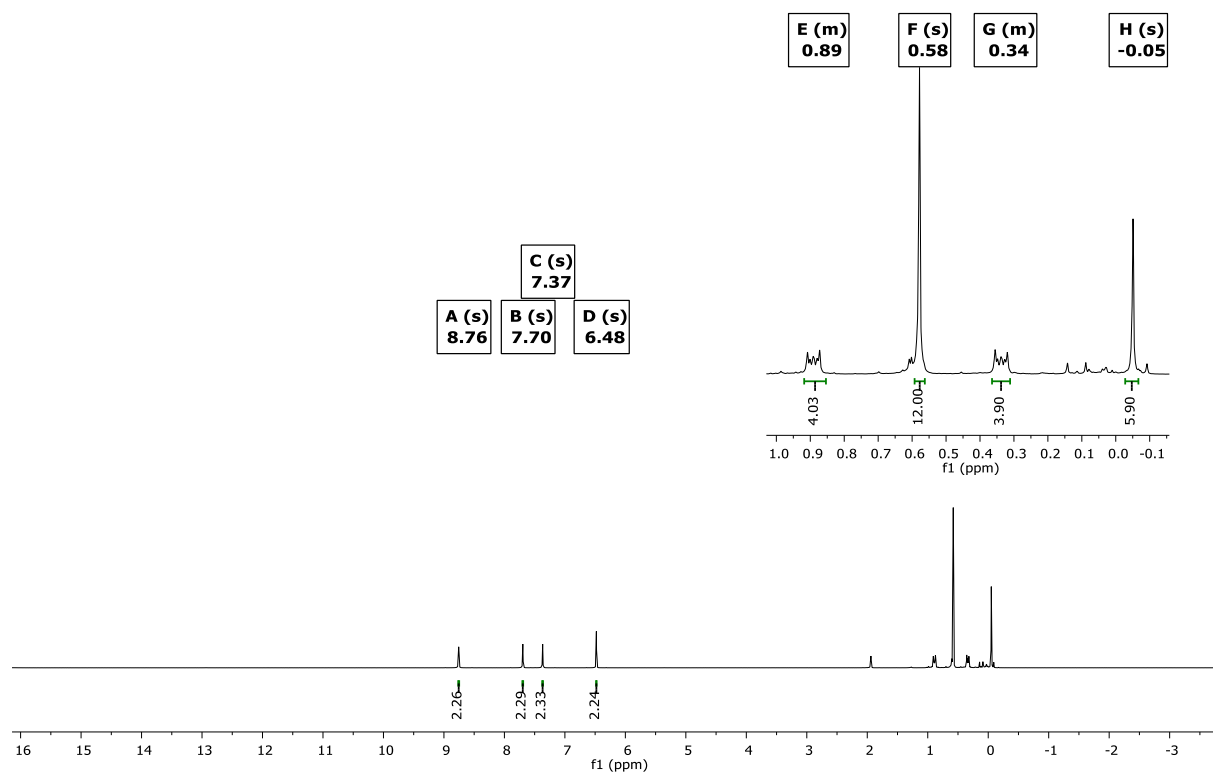


Figure 21. ^1H NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot \text{di}(1H\text{-imidazol-1-yl})\text{methane}$ ($[\text{2}\cdot \text{BisImi}](\text{OTf})_2$) in CD_3CN (293 K, 500 MHz).

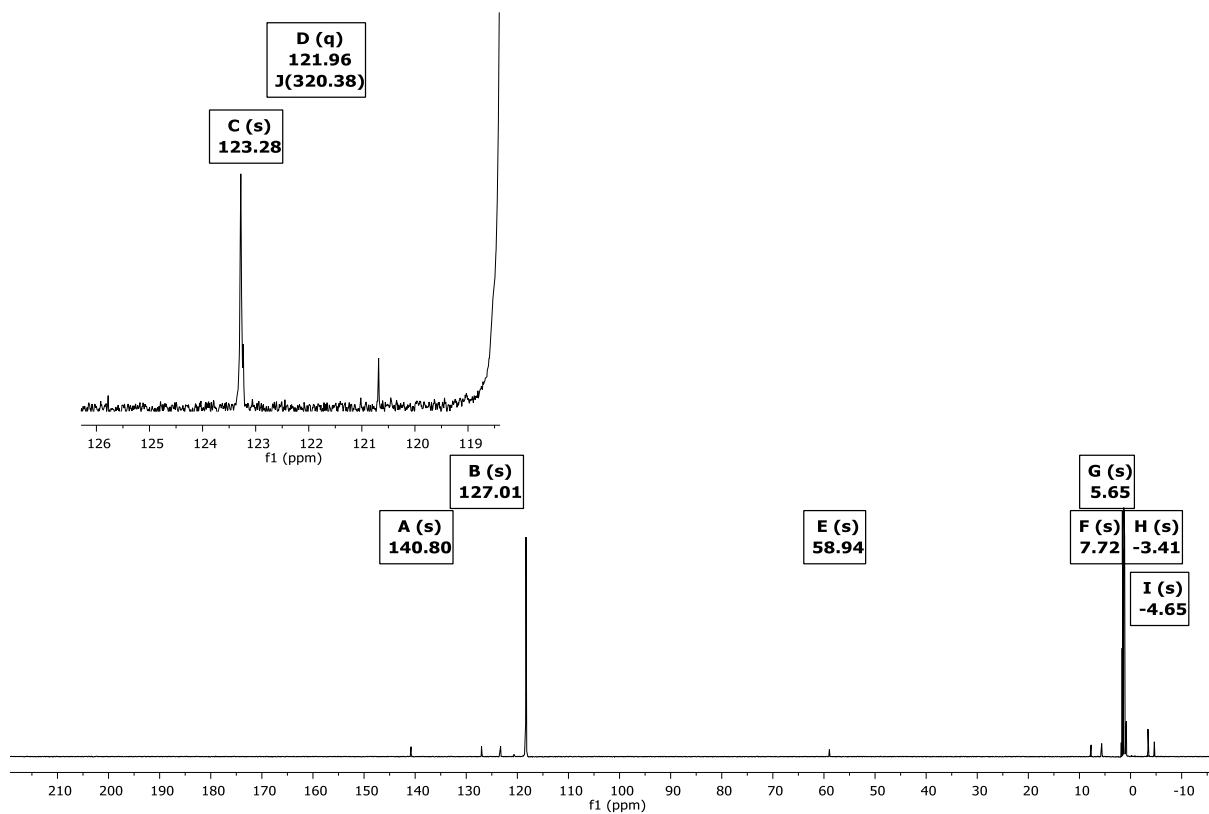


Figure 22. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot \text{di}(1H\text{-imidazol-1-yl})\text{methane}$ ([2-Bislmi](OTf)₂) in CD_3CN (293 K, 126 MHz).

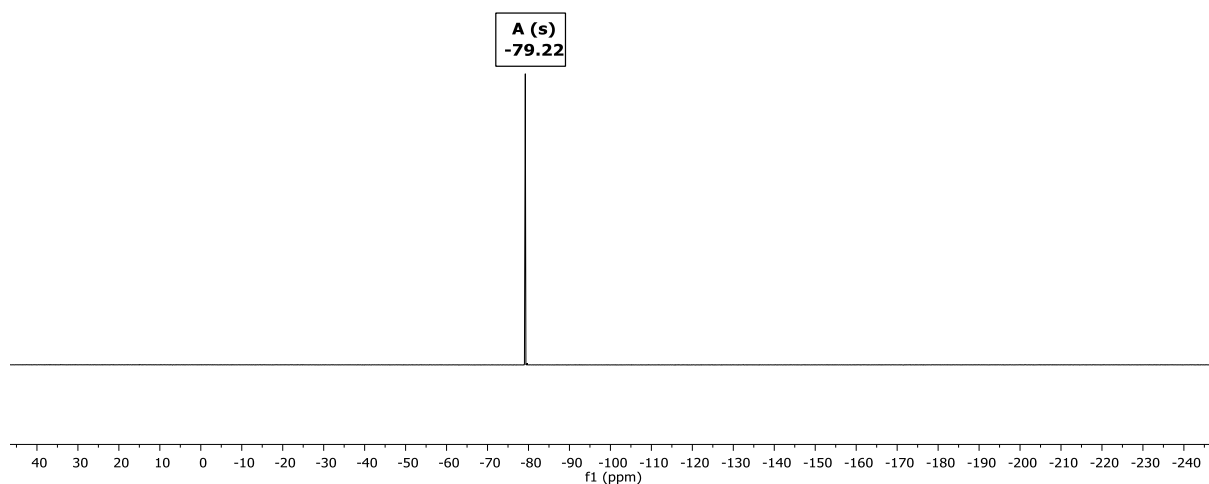


Figure 23. ^{19}F NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot \text{di}(1H\text{-imidazol-1-yl})\text{methane}$ ([2-Bislmi](OTf)₂) in CD_3CN (293 K, 470 MHz).

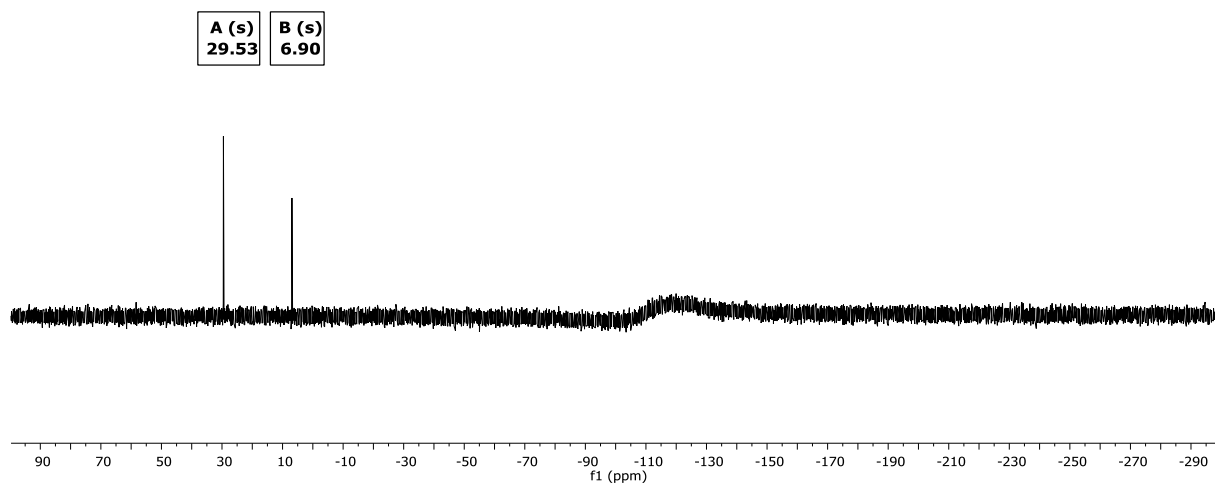


Figure 24. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot \text{di}(1H\text{-imidazol-1-yl})\text{methane}$ ($[2\text{-BisImi}](\text{OTf})_2$) in CD_3CN (293 K, 99 MHz).

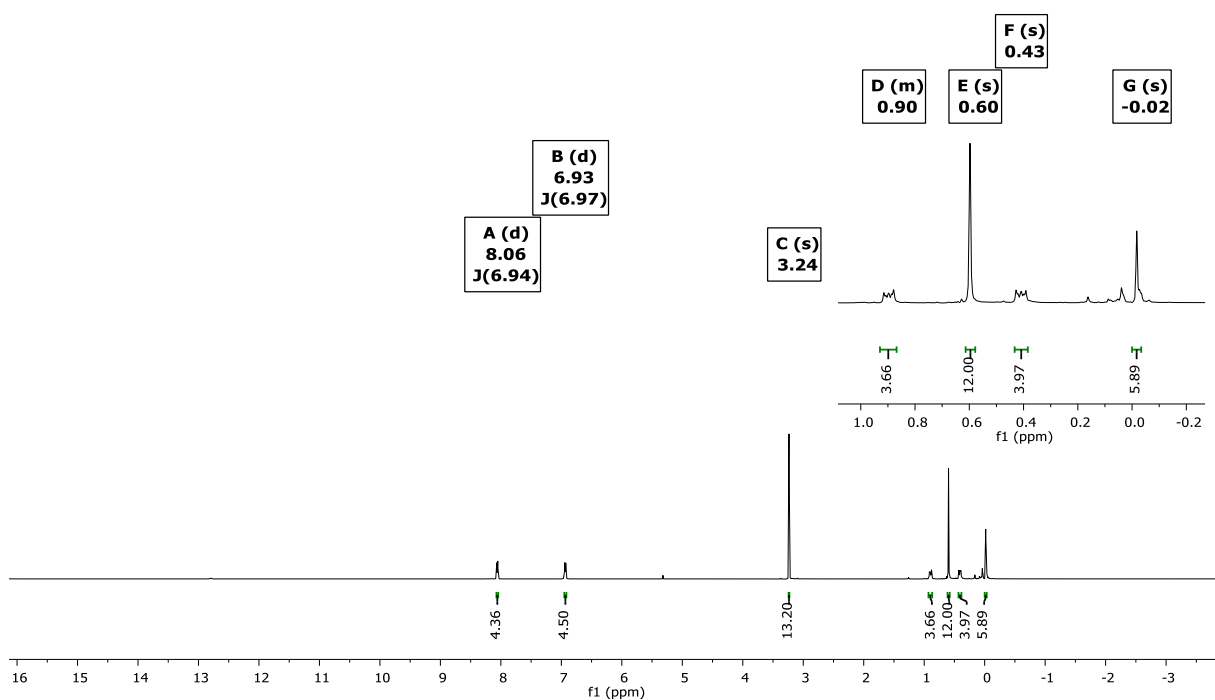


Figure 25. ^1H NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot 4\text{-dimethylaminopyridine}$ ($[2\text{-2DMAP}](\text{OTf})_2$) in CD_2Cl_2 (293 K, 500 MHz).

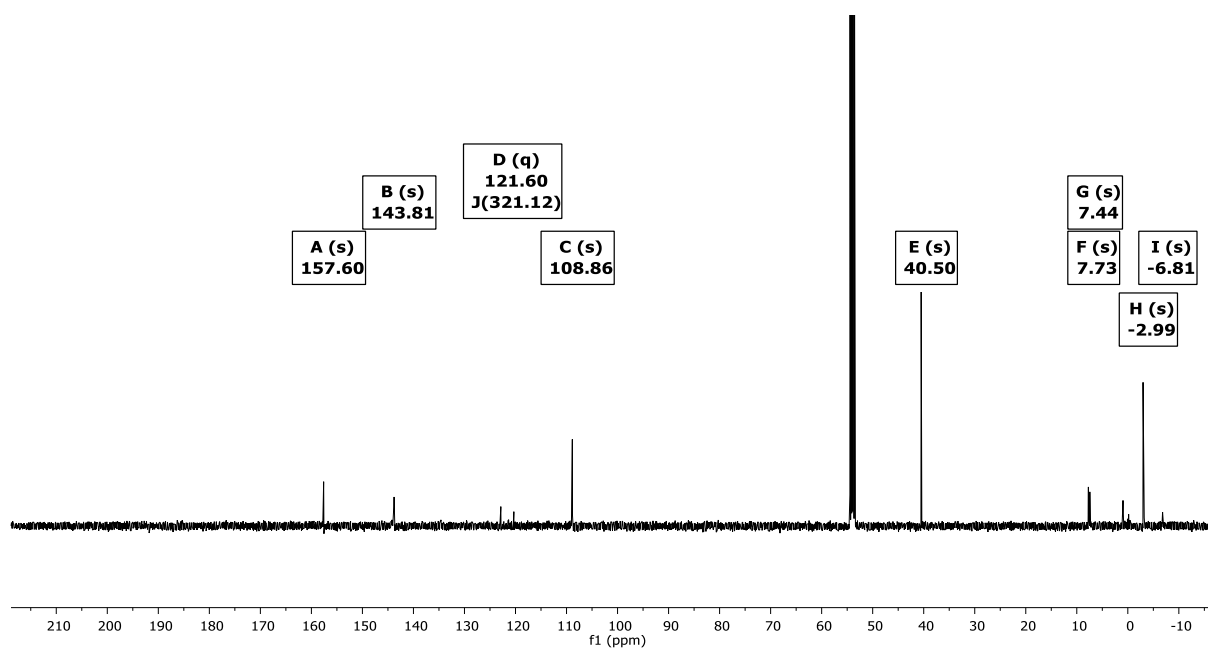


Figure 26. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot 4\text{-dimethylaminopyridine}$ ($[\text{2}\cdot\text{2DMAP}](\text{OTf})_2$) in CD_2Cl_2 (293 K, 126 MHz).

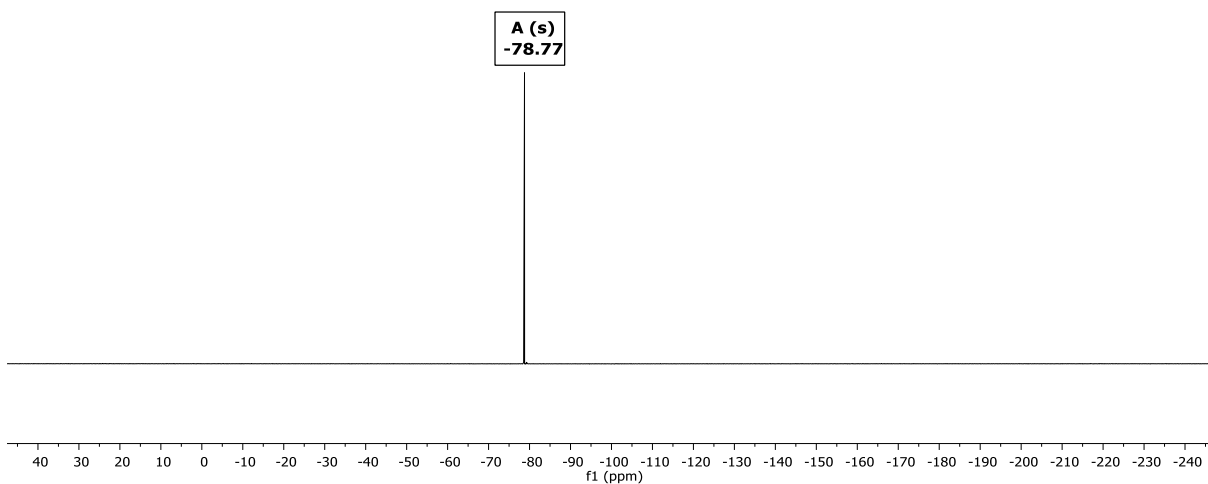


Figure 27. ^{19}F NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot 4\text{-dimethylaminopyridine}$ ($[\text{2}\cdot\text{2DMAP}](\text{OTf})_2$) in CD_2Cl_2 (293 K, 470 MHz).

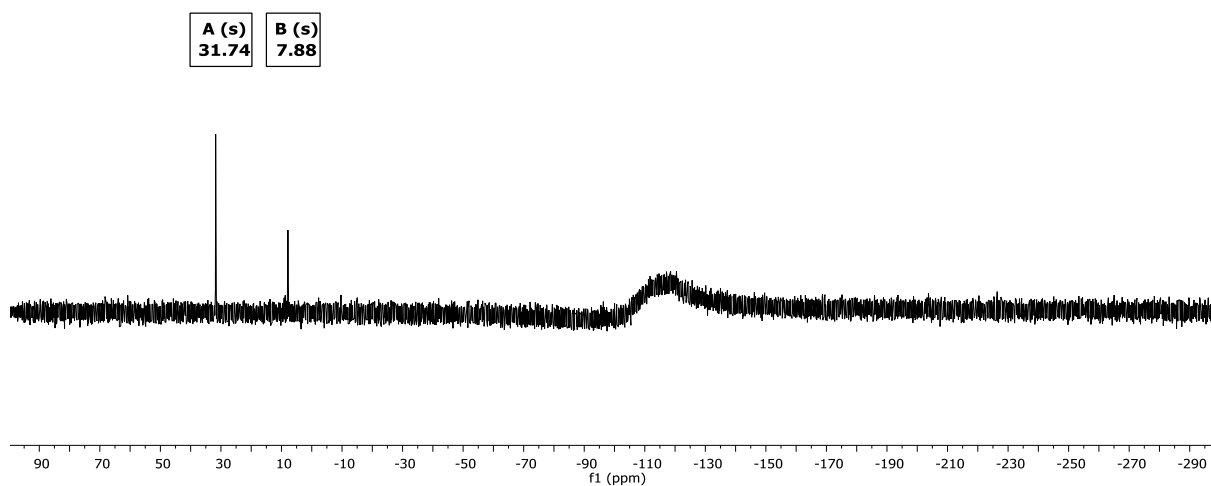


Figure 28. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot 4\text{-dimethylaminopyridine}$ ($[\text{2}\cdot\text{2DMAP}](\text{OTf})_2$) in CD_2Cl_2 (293 K, 99 MHz).

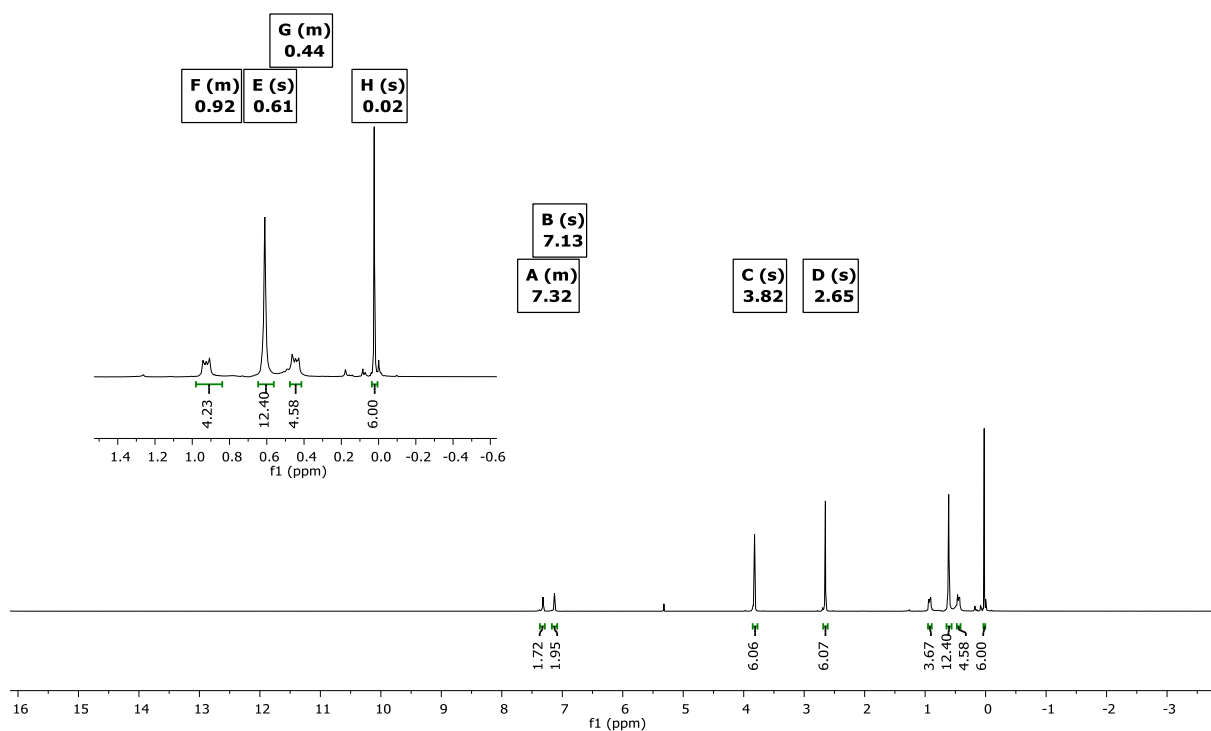


Figure 29. ^1H NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot 1,2\text{-dimethylimidazole}$ ($[\text{2}\cdot\text{2Imi}](\text{OTf})_2$) in CD_2Cl_2 (293 K, 500 MHz).

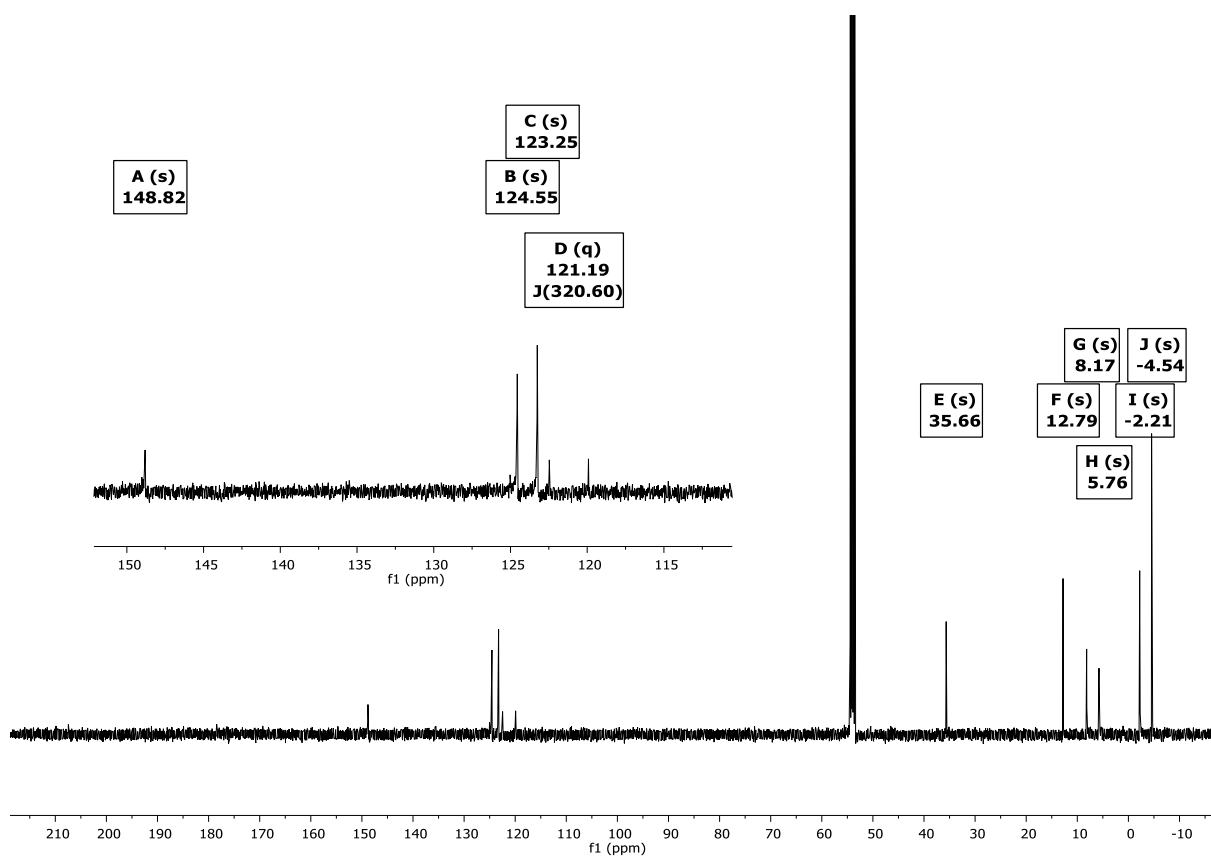


Figure 30. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot 1,2\text{-dimethylimidazole}$ ($[\text{2}\cdot\text{2Imi}](\text{OTf})_2$) in CD_2Cl_2 (293 K, 126 MHz).

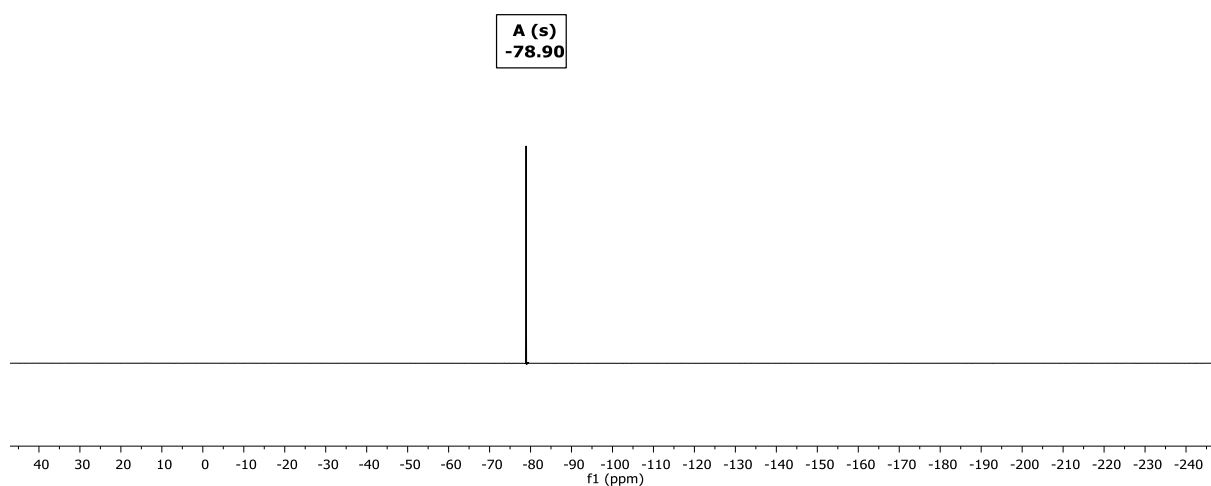


Figure 31. ^{19}F NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot 1,2\text{-dimethylimidazole}$ ($[\text{2}\cdot\text{2Imi}](\text{OTf})_2$) in CD_2Cl_2 (293 K, 470 MHz).

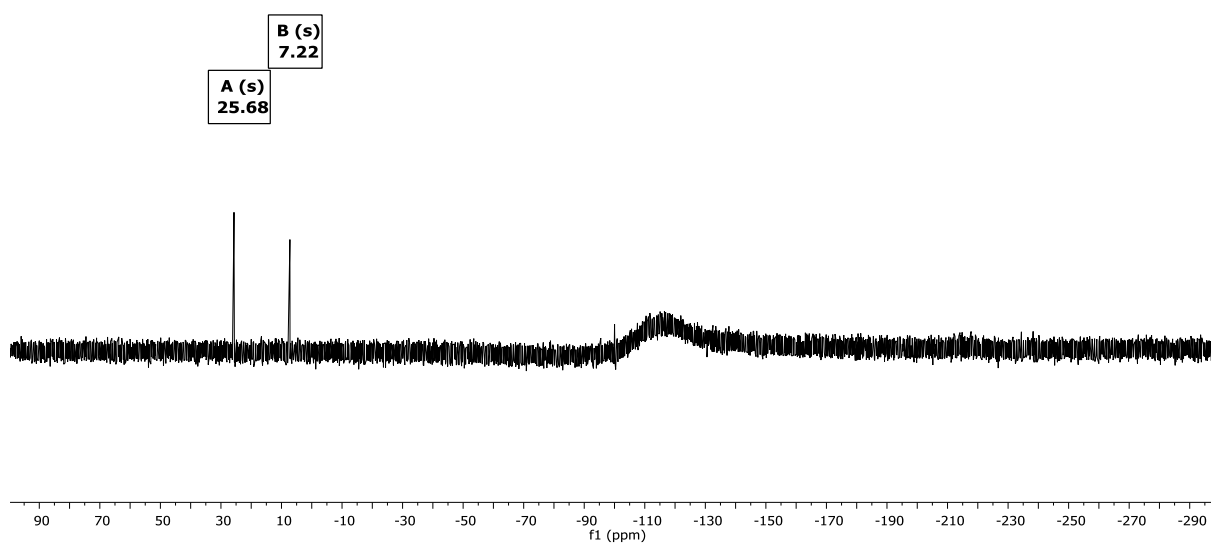


Figure 32. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot 1,2\text{-dimethylimidazole}$ ($[\mathbf{2} \cdot 2\text{Imi}](\text{OTf})_2$) in CD_2Cl_2 (293 K, 99 MHz).

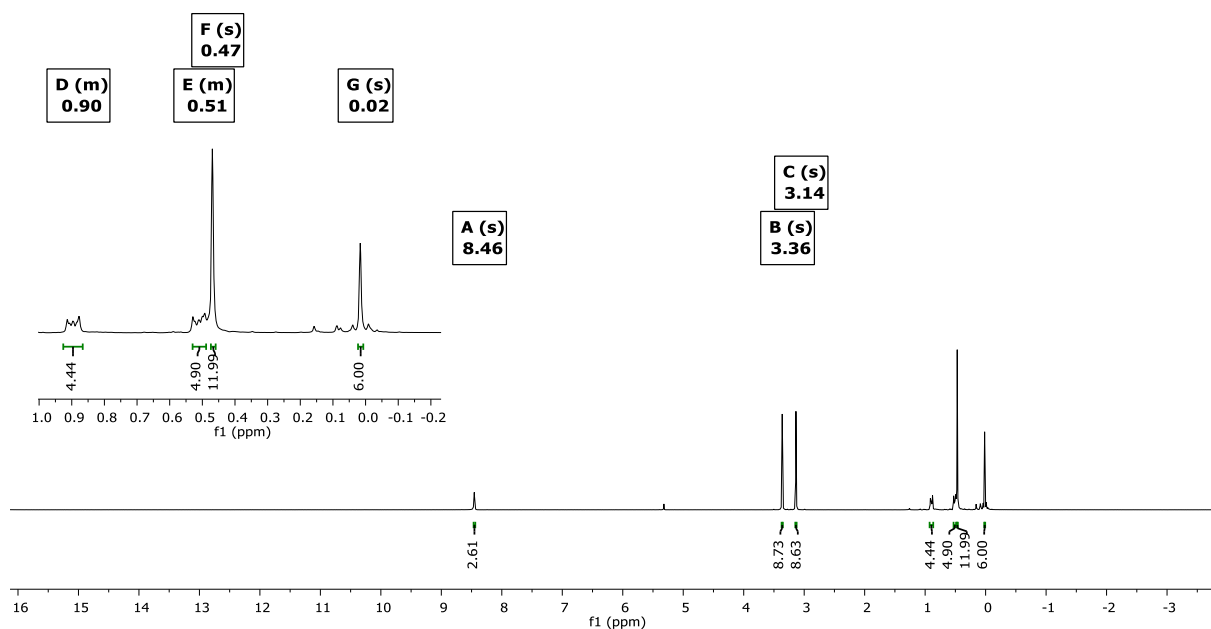


Figure 33. ^1H NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot N,N\text{-dimethylformamide}$ ($[\mathbf{2} \cdot 2\text{DMF}](\text{OTf})_2$) in CD_2Cl_2 (293 K, 500 MHz). Contains a slight excess DMF.

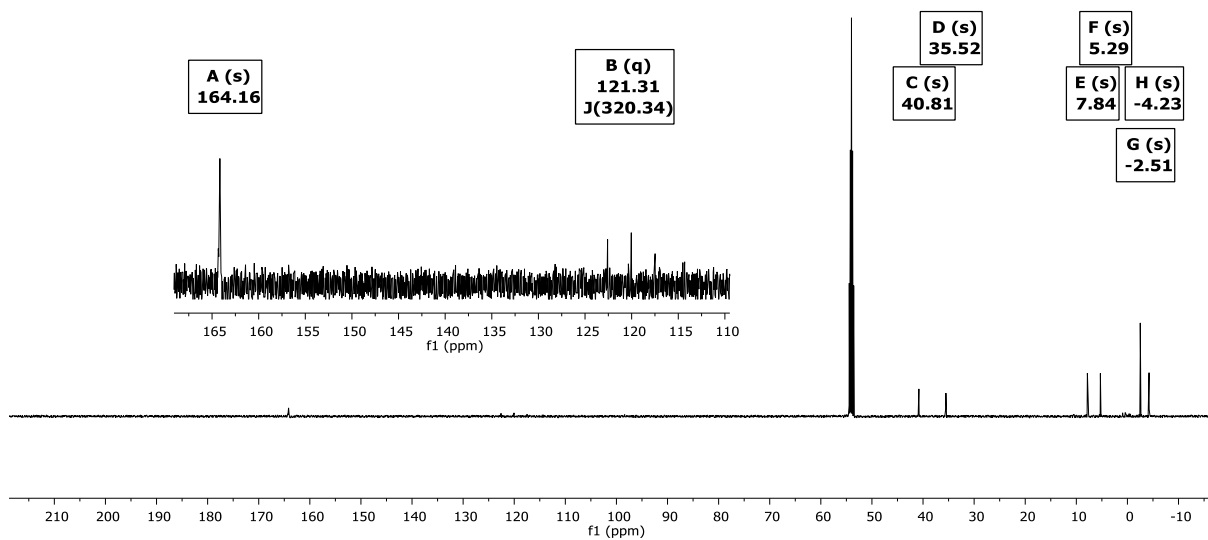


Figure 34. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot \text{N,N}$ -dimethylformamide ($[\text{2} \cdot \text{2DMF}](\text{OTf})_2$) in CD_2Cl_2 (293 K, 126 MHz).

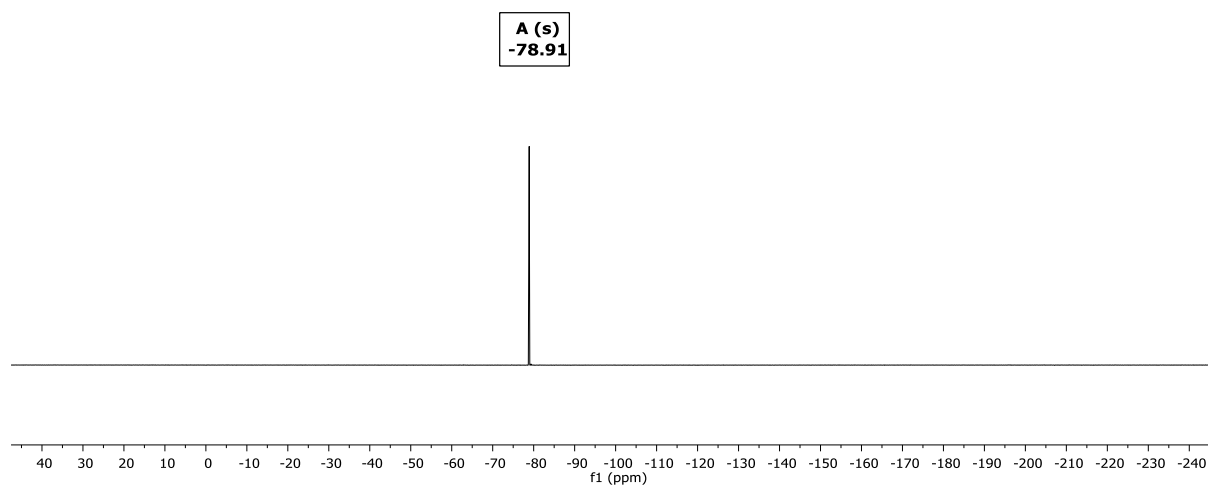


Figure 35. ^{19}F NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot \text{N,N}$ -dimethylformamide ($[\text{2} \cdot \text{2DMF}](\text{OTf})_2$) in CD_2Cl_2 (293 K, 470 MHz).

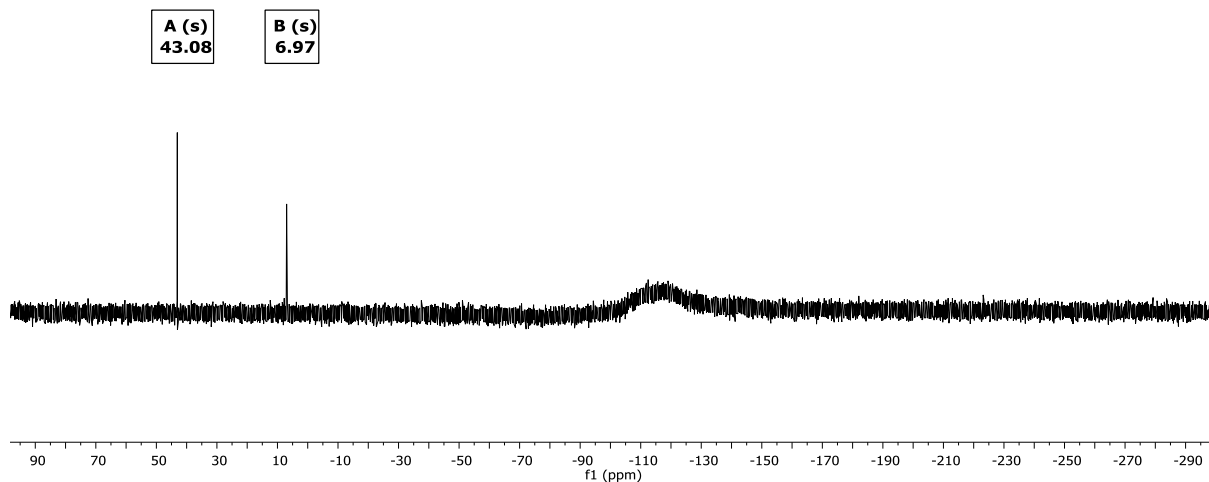


Figure 36. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot N,N$ -dimethylformamide ($[\text{2}\cdot\text{2DMF}](\text{OTf})_2$) in CD_2Cl_2 (293 K, 99 MHz).

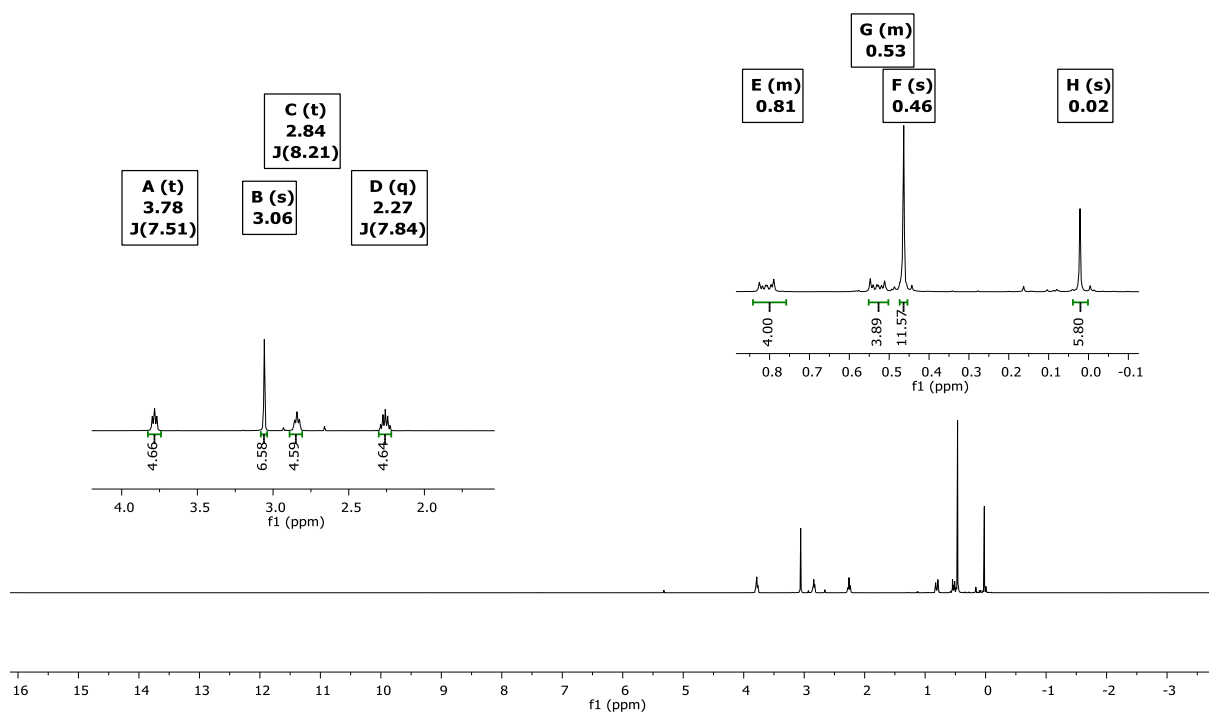


Figure 37. ^1H NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot N$ -methyl-2-pyrrolidone ($[\text{2}\cdot\text{2NMP}](\text{OTf})_2$) in CD_2Cl_2 (293 K, 500 MHz). Contains slight excess of NMP.

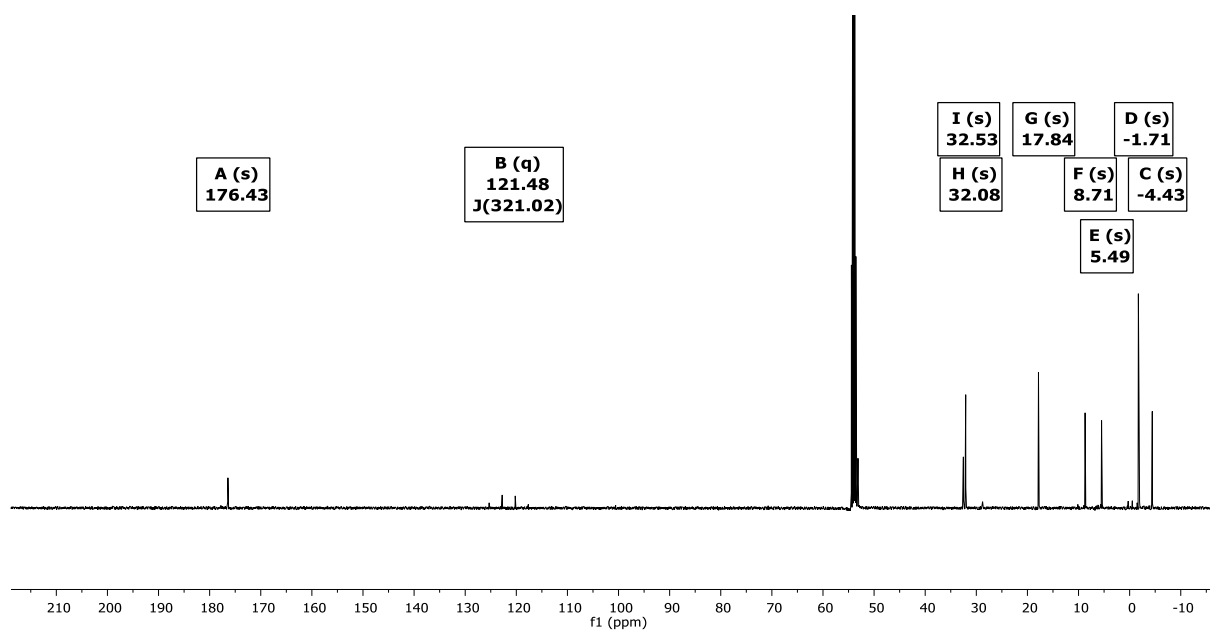


Figure 38. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot N\text{-methyl-2-pyrrolidone}$ ($[\text{2}\cdot\text{2NMP}](\text{OTf})_2$) in CD_2Cl_2 (293 K, 126 MHz).

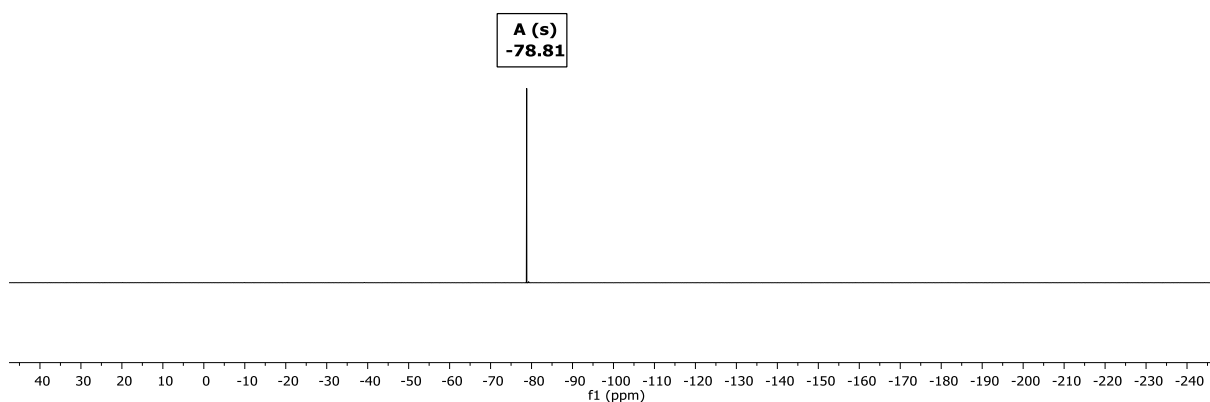


Figure 39. ^{19}F NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot N\text{-methyl-2-pyrrolidone}$ ($[\text{2}\cdot\text{2NMP}](\text{OTf})_2$) in CD_2Cl_2 (293 K, 470 MHz).

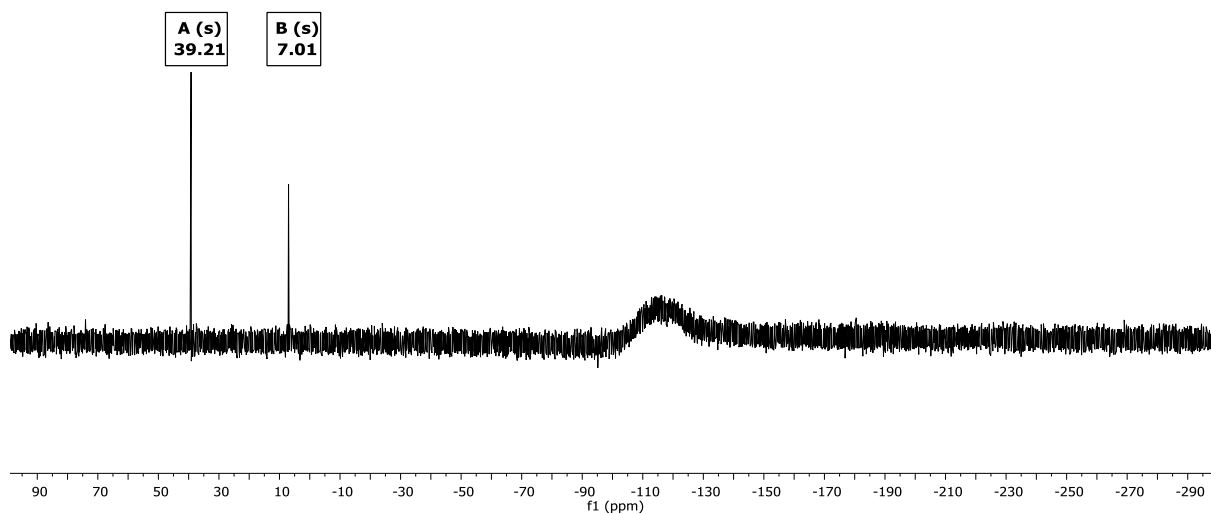


Figure 40. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot N\text{-methyl-2-pyrrolidone}$ ($[\text{2}\cdot\text{2NMP}](\text{OTf})_2$) in CD_2Cl_2 (293 K, 99 MHz).

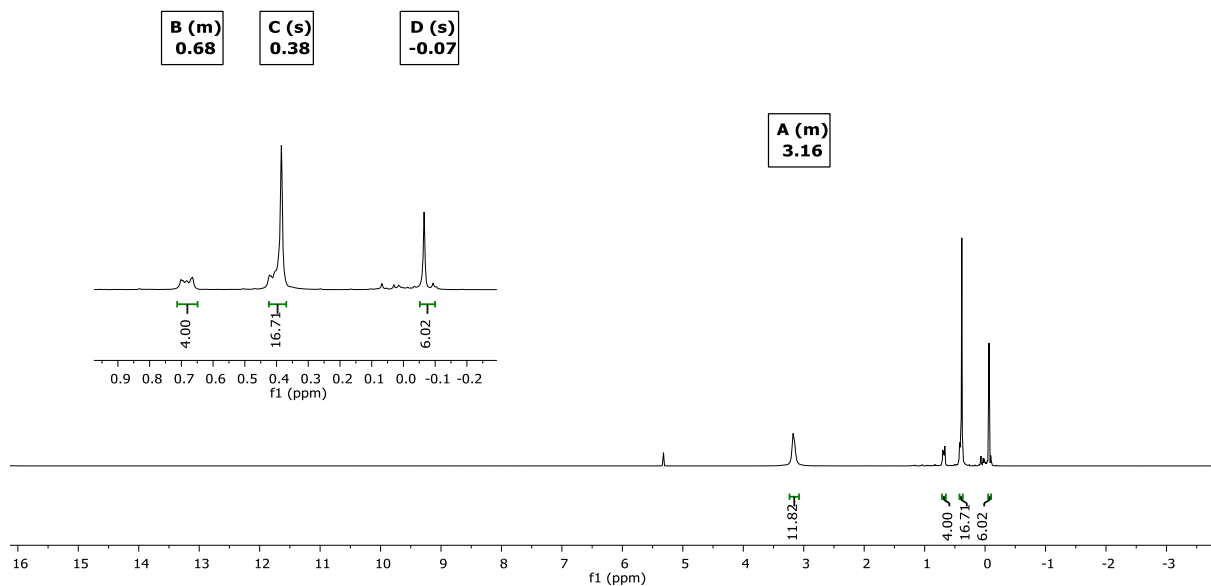


Figure 41. ^1H NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot N,N,N,N\text{-tetramethyloxamide}$ ($[\text{2}\cdot\text{BisDMF}](\text{OTf})_2$) in CD_2Cl_2 (213 K, 500 MHz).

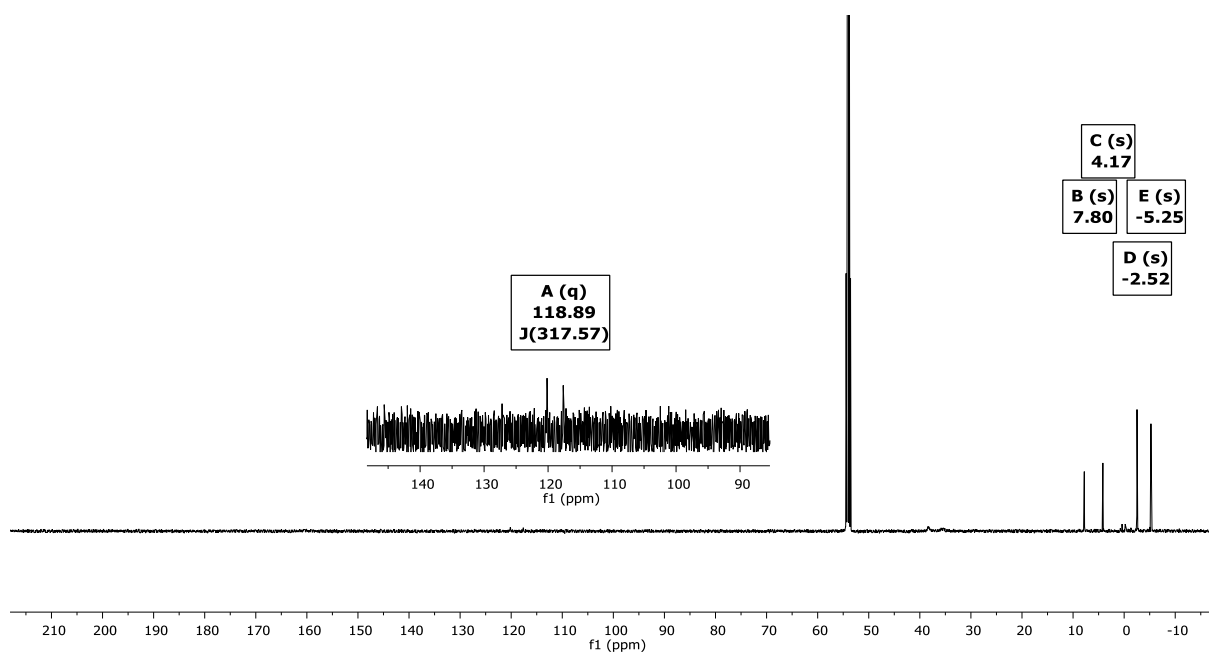


Figure 42. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot \text{N,N,N,N}$ -tetramethyloxamide ($[\text{2-BisDMF}](\text{OTf})_2$) in CD_2Cl_2 (213 K, 126 MHz).

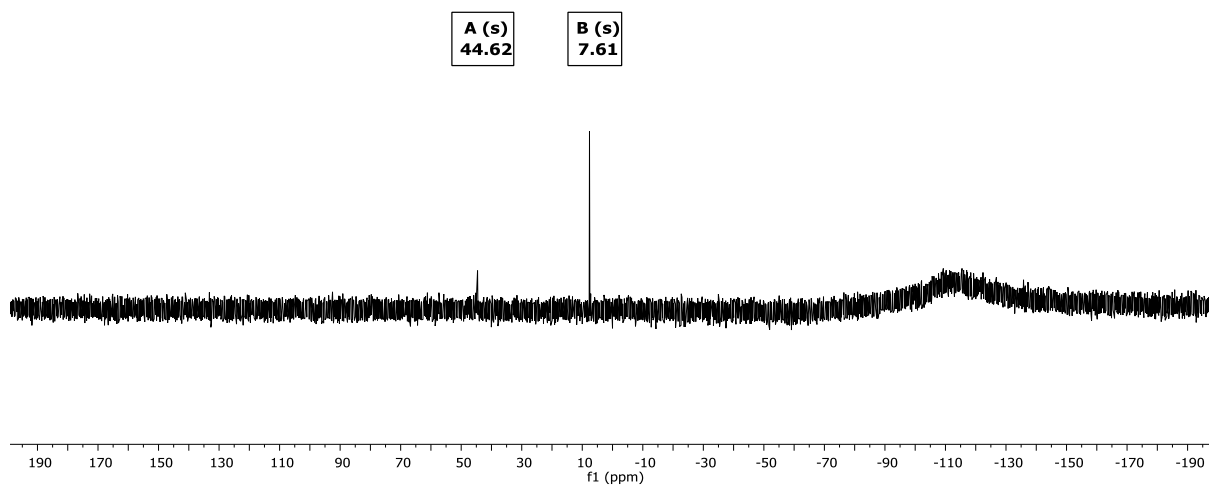


Figure 43. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OTf})_2 \cdot \text{N,N,N,N}$ -tetramethyloxamide ($[\text{2-BisDMF}](\text{OTf})_2$) in CD_2Cl_2 (213 K, 99 MHz).

6 References

- [S1] a) R. Mills, *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 685–688; b) W. S. Price, H. Ide, Y. Arata, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 448–450.
- [S2] T. D. W. Claridge, *High-resolution NMR Techniques in organic chemistry*, 3rd ed., Elsevier, Amsterdam, **2016**.
- [S3] Viscosity data of acetonitrile are available at http://www.ddbst.com/en/EED/PCP/VIS_C3.php.
- [S4] O.V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341.
- [S5] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015** *A71*, 3-8.
- [S6] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015** *A71*, 3-8.

Publikation 3

Silicon-bridged bi- and tridentate Lewis acidic host systems

F. Schäfer, J.-H. Lamm, B. Neumann, H.-G. Stammer and N. W. Mitzel

Eur. J. Inorg. Chem. 10.1002/ejic.202100497.

Silicon-bridged bi- and tridentate Lewis acidic host systems

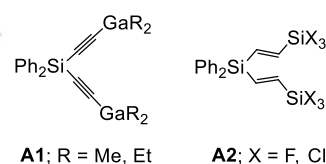
Fabian Schäfer, Jan-Hendrik Lamm, Beate Neumann, Hans-Georg Stammer and Norbert W. Mitzel*^[a]

[a] M. Sc. F. Schäfer, Dr. J.-H. Lamm, B. Neumann, Dr. H.-G. Stammer, Prof. Dr. N. W. Mitzel
Chair of Inorganic and Structural Chemistry
Bielefeld University
Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld
E-mail: Mitzel@uni-bielefeld.de

Supporting information for this article is given via a link at the end of the document.

Abstract: Connecting multiple organic spacer functions via silicon core units leads to various organosilanes that are excellently suited as backbones for poly-Lewis acids (PLAs). Using ethynyl spacer groups, rigid bis- and tris-dioxabenzoborole (BCat)-substituted PLAs were prepared. The fixed orientation of the Lewis acidic functions of the is reflected in their solid-state structures. Further, flexible PLAs were obtained by hydroboration of vinylsilanes using 9-borabicyclo[3.3.1]nonane (9-BBN), which shows the flexibility of the backbone motif. Host-guest experiments of the bidentate representatives with pyridine demonstrate the ability of both PLA-types (BCat or 9-BBN) for complexing neutral guest molecules. The rigid host system shows additionally a 1:1 adduct formation using a bridged diamine as guest compound.

complexation experiments with bis-pyridine bases, the rigid gallyl-substituted **A1** (Scheme 1) showed a pronounced selectivity with respect to the distance between the Lewis basic sites of the guest compound.^[9a] Due to, the versatility of the silicon core, semiflexible representatives (**A2**) with comparatively weak Lewis-acidic silyl groups were also described.^[10a,b] The fluorinated systems were suitable for complexation of fluoride ions, but owing to the relatively weak Lewis-acidity they showed no complexation ability for neutral guest molecules.



Scheme 1. Examples of rigid (**A1**) and semiflexible (**A2**) poly-Lewis acids based on diphenylsilanes.

Introduction

Molecules bearing at least two Lewis acid functions are commonly referred to as poly-Lewis acids (PLAs). They are used in supramolecular chemistry for the complexation of Lewis bases.^[1] In this sense they are the counterpart of the well-established poly-Lewis bases (e.g. crown ethers,^[2] cryptands^[3] etc). For the construction of PLAs, an organic, donor-free molecular framework is required that carries the reactive sites. Simple representatives for such backbones are benzenes^[4] e.g. 1,3-bis(dimethylgallyl)benzene reported by Jutzi and coworkers^[4b] and alkane derivatives^[5] such as 1,2-bis(difluoroboryl)ethane.^[5a] Due to the short distance between the two Lewis acid functions, these representatives were only used for chelating complexation of small Lewis bases.^[4,5]

By making use of more complex organic molecules such as tribenzotriquinacenes,^[6] anthracenes^[7] or 1,3,5-trisilacyclohexanes,^[8] with further ethynyl, ethenyl or ethyl spacer units, we were able to create a big variety of different frameworks in the recent past. These offer a wide range of sizes concerning the resulting Lewis acidic cavities. The rigid spacer groups (e.g. ethynyl functions) lead to relatively inflexible systems.^[7a-c,e,8b;9] The typically fixed distance between the Lewis acidic functions results in higher selectivity in the complexation of Lewis basic guests.^[7c;9] In contrast, using the more pliable ethyl and vinyl spacer groups lead to PLAs with (restricted) flexibility in terms of the distance between their reactive sites.^[10] Recently, we reported various "pincer-like" PLAs based on diethynyl- or divinyl-diphenylsilanes.^[9a;10a,b] This simple "backbone" proved to be extremely multifaceted. For example, in

In contrast to silyl acid functions, boryl residues offer a typically more acidic alternative. PLAs functionalized with easily accessible, organically substituted (e.g. aryl, alkyl, alkoxy) boranes have been used for a long time to complex neutral Lewis-basic guests (e.g. for molecular recognition^[7c;11] or formation of crystalline polymeric systems^[12]). The introduction of boryl groups under maintenance of rigid ethynyl backbones can either be accomplished by salt elimination^[Fehler! Textmarke nicht definiert.a,d] or exchange reactions.^[7c;Fehler! Textmarke nicht definiert.b] Flexible systems can, alternatively, be achieved via hydroboration reactions using various hydroboranes e.g. 9-BBN^[13] (in analogy to hydrosilylation).

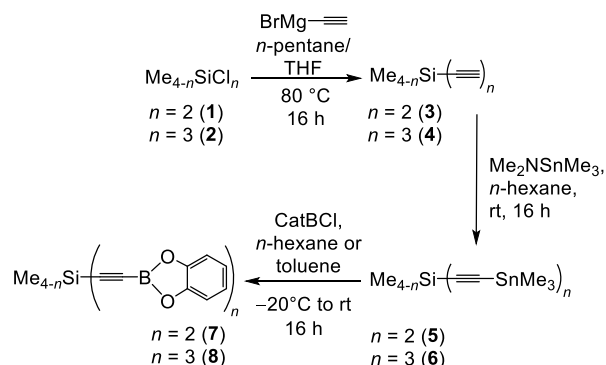
Results and Discussion

Synthesis, characterization and structure

Herein, we report the synthesis of bis- and tris-boryl-substituted PLAs based on a dimethylsilane core. Rigid alkyne spacer groups were introduced following established literature protocols^[10a,b] by reaction of the chlorosilanes **1** and **2** with ethynylmagnesium bromide. Owing to similar boiling points of THF, **3** and **4** solvent removal by fractional distillation remained incomplete, so that both

FULL PAPER

ethynyl silanes **3**^[14] and **4** could only be obtained as mixtures with THF and identified by NMR spectroscopy.



Scheme 2. Synthetic route via tin-boron exchange to give benzo[d][1,3,2]dioxaborole-substituted ethynylsilanes (**7**, **8**).

Reacting **3** and **4** with dimethylaminotrimethylstannane leads to a terminal stannylation of the alkynes and preserving their triple bonds (Scheme 2). The stannylsilanes **5** and **6** were isolated in good to excellent yields (**5**: 86%; **6**: 98%) and identified (**5**)^[15] or characterised (**6**) by NMR spectroscopy. In the IR spectrum of **5**, the characteristic band for the alkyne vibration of $\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}$ fragments^[16] ($\tilde{\nu}(\mathbf{5}) = 2085 \text{ cm}^{-1}$) shows a shift to higher wavenumbers and a clear weakening of the intensity compared to the terminal alkyne (cf.: $\tilde{\nu}(\mathbf{3}) = 2036 \text{ cm}^{-1}$) (Table 1). By slowly concentrating a solution of **6** in 1,2-difluorobenzene, we obtained crystals for X-ray diffraction allowing to elucidate the solid-state structure (Figure 1).

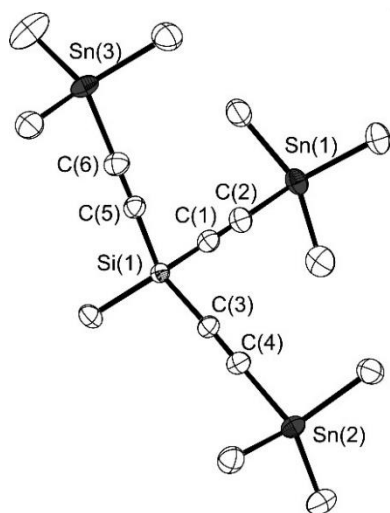


Figure 1. Molecule structure of **6** in the solid state. Ellipsoids are set at 50% of probability; hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Si(1)–C(1) 1.823(4), Si(1)–C(3) 1.831(4), Si(1)–C(5) 1.826(4), C(1)–C(2) 1.207(5), C(3)–C(4) 1.198(5), C(5)–C(6) 1.208(5), Sn(1)···Sn(2) 8.457(1), Sn(2)···Sn(3) 8.420(1), Sn(1)···Sn(3) 8.329(1); C(1)–Si(1)–C(3) 109.1(2), C(1)–Si(1)–C(5) 108.5(2), C(3)–Si(1)–C(5) 108.3(2), Si(1)–C(1)–C(2) 179.6(4), Si(1)–C(3)–C(4) 178.0(4), Si(1)–C(5)–C(6) 178.9(4), C(1)–C(2)–Sn(1) 179.4(4), C(3)–C(4)–Sn(2) 179.2(4) C(5)–C(6)–Sn(3) 177.6(4).

Figure 1 clearly shows the orientation of the rigid alkyne spacer units. This is due to the almost ideal tetrahedral coordination environment at the central silicon atom. All angles between the alkyne substituents (C(1)–Si(1)–C(3) 109.1(2), C(1)–Si(1)–C(5) 108.5(2), C(3)–Si(1)–C(5) 108.3(2)) deviate only slightly from the ideal tetrahedral angle (109.5°). The alkyne substituents also show no marked deformations, so that the expected rigid arrangement of the backbone finds confirmation. This alignment leads to distances between the tin atoms within the molecule of 8.329(1) to 8.457(1) Å.

For Lewis acid functionalisation, the doubly and triply stannylated silanes **5** and **6** were reacted with 2-chloro-benzo[d]-[1,3,2]dioxaborole in tin-boron exchange reactions. By cooling *n*-hexane solutions of the crude products **7** and **8**, both PLAs were obtained as colourless crystalline solids. Due to the highly selective reaction, excellent and good yields of 94% (**7**) and 82% (**8**) were achieved. The boryl-substituted alkynylsilanes **7** (Table 1) and **8** were characterized by multinuclear NMR spectroscopy and by elemental analyses. Both, the shifts in the ¹¹B NMR spectrum (both at 23.4 ppm) and the absence of signal for the alkyne carbon atom adjacent to the boryl residue in the ¹³C NMR spectrum (due to the coupling to the ¹⁰B and ¹¹B quadrupole nuclei) are characteristic for such boranes.^[7c] In the IR spectrum of **7**, the band for the alkyne stretching vibration is observed with only very weak intensity at 2174 cm^{-1} (Table 1), which is comparable to those of other borylethynylsilanes.^[17]

Table 1. Selected NMR shifts (in ppm; CDCl_3) and wavenumbers (in cm^{-1}) for the alkyne stretching vibration in the IR spectrum of the bidentate compounds **3**, **5** and **7**.

| compound | SiCH ₃ | SiCC | SiCC | Si | $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ |
|----------|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------------------|
| 7 | 0.52 | 109.2 | – | –38.0 | 2174 |
| 5 | 0.33 | 113.8 ^[15] | 114.8 ^[15] | –45.0 ^[15] | 2085 |
| 3 | 0.38 | 86.3 | 94.6 | –38.8 | 2036 |

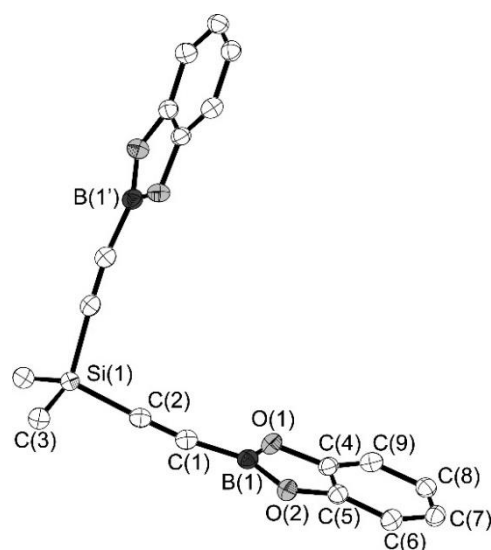


Figure 2. Molecule structure of **7** in the solid state. Ellipsoids are set at 50% of probability; hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Si(1)–C(2) 1.853(1), Si(1)–C(3) 1.851(2), C(1)–C(2) 1.203(2),

B(1)–C(1) 1.527(2), B(1)–O(1) 1.381(2), B(1)–O(2) 1.385(2) B(1)⋯B(1') 6.949(3); C(2)–Si(1)–C(2') 105.6(2), C(2)–Si(1)–C(3) 107.8(1) Si(1)–C(2)–C(1) 177.3(1), C(2)–C(1)–B(1) 172.6(2), C(1)–B(1)–O(1) 122.9(2), C(1)–B(1)–O(2) 124.6(2), O(1)–B(1)–O(2) 112.4(2).

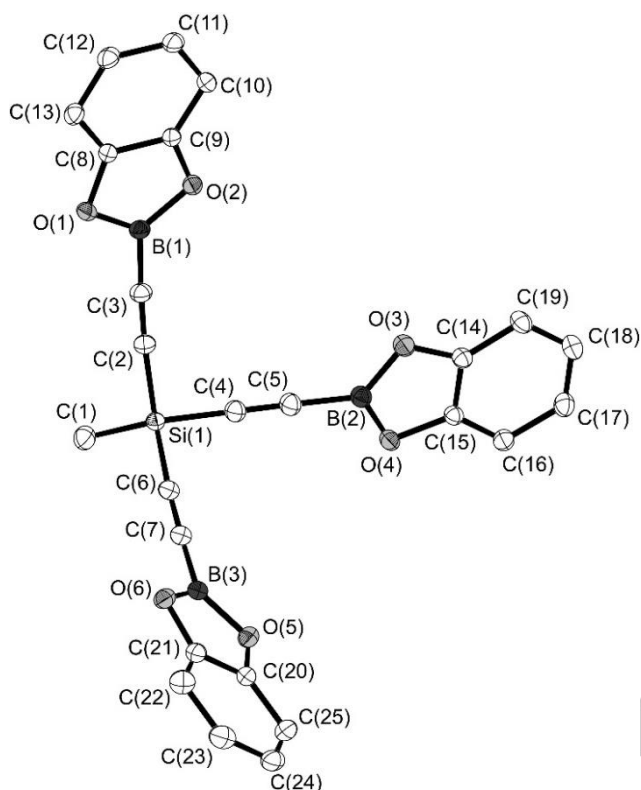


Figure 3. Molecule structure of **8** in the solid state. Ellipsoids are set at 50% of probability; hydrogen atoms and solvent difluorobenzene are omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Si(1)–C(1) 1.838(1), Si(1)–C(2) 1.831(1), Si(1)–C(4) 1.830(1), Si(1)–C(6) 1.826(1), C(2)–C(3) 1.215(1), C(4)–C(5) 1.214(1), C(6)–C(7) 1.211(1), B(1)⋯B(2), 7.061(2), B(2)⋯B(3) 7.013(2), B(1)⋯B(3) 7.306(2); C(1)–Si(1)–C(2) 112.7(1), C(2)–Si(1)–C(4) 105.4(1), C(2)–Si(1)–C(6) 107.7(1), C(4)–Si(1)–C(6) 105.3(1), Si(1)–C(2)–C(3) 177.0(1), Si(1)–C(4)–C(5) 175.1(1), Si(1)–C(6)–C(7) 176.9(1), C(2)–C(3)–B(1) 177.0(1), C(4)–C(5)–B(2) 177.4(1) C(6)–C(7)–B(3) 177.8(2), C(3)–B(1)–O(1) 124.0(1), C(3)–B(1)–O(2) 123.2(1), O(1)–B(1)–O(2) 112.8(1).

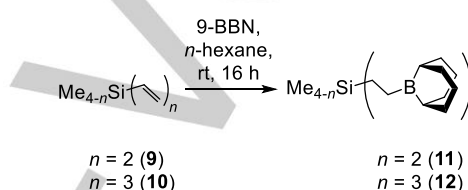
By slow evaporation of solutions of **7** in dichloromethane and **8** in 1,2-difluorobenzene, crystals suitable for X-ray diffraction were obtained (Figures 2 and 3). In the molecular structure of **7**, the two Lewis acidic boron sites form a "Lewis-acidic pincer" with a B⋯B distance of 6.949(3) Å. This is significantly shorter than in the comparable pyridine adduct of PLA **A1** (8.2 Å).^[9a] The boron atoms exhibit the expected planar coordination environment (angular sum 359.8(4)°), whereas the alkyne substituents show relatively strong deformations and deviations from linearity (e.g. C(2)–C(1)–B(1) 172.6(2)°).

For the tridentate host system, the preservation of the rigid backbone as well as the "shell-like" alignment of the three Lewis acidic sites can be seen in the molecular structure in Figure 3. In contrast to the precursor compound **6**, a compression of the angles between the alkyne spacer groups ($\angle \text{C} \equiv \text{C} - \text{Si} - \text{C} \equiv$) occurs to **8**; they fall over a range from 105.3(1)° to 107.7(1)° (cf. **6**: 108.3(2)° to 109.1(2)°). Consequently, the lower steric demand of the peripheral alkyne-functions and the shorter B–C bonds compared to Sn–C bonds or the electron withdrawing character of the boron residue result in a separation of the terminal boron atoms in **8** with much shorter distances of 7.013(2) to 7.306(2) Å than

the tin atoms in **6** (8.329(1) to 8.457(1) Å). These distances are consistent with those found for **7** ($d(\text{B}(1) \cdots \text{B}(1')) = 6.949(3)$ Å).

Various attempts to employ Lewis acidic boranes (e.g. chlorodiphenylborane, chloro-bis(pentafluorophenyl)borane) in tin-boron exchange reactions, as described in the syntheses of **7** and **8**, failed due to decomposition of the stannylated substrates. The use of less reactive triphenylphosphane adducts^[18] of these boranes did also not improve the situation.

Hydroboration reactions are well suited for the synthesis of flexible PLAs starting from poly-alkyne or -vinyl precursors. Both, flexibility and Lewis-acidic functionalisation of the backbone, are achieved within one step. By using 9-borabicyclo[3.3.1]nonane (9-BBN), a regioselective hydroboration of the vinylsilanes **9** and **10**^[19] in *anti*-Markovnikov position afforded products **11** and **12** (Scheme 3). They were isolated as colourless solids by recrystallisation from *n*-hexane solutions at –80 °C.



Scheme 3. Hydroboration of vinyl silanes **9** and **10** using 9-borabicyclo[3.3.1]nonane to gain flexible, bi- and tridentate PLAs **11** and **12**.

The bi- (**11**) and tridentate (**12**) flexible PLAs were characterized by multinuclear NMR spectroscopy and elemental analyses. For both compounds, the ¹³C NMR spectra show the characteristic attenuation of the signal for the ethyl carbon atom of the spacer adjacent to the boryl residue (SiCH₂CH₂). In both cases, the ¹¹B NMR chemical shift at 86.2 ppm is comparable to those of other 9-BBN-substituted organoboranes.^[20] Compared to the catechol-substituted representatives (cf. **7**: 23.4 ppm), the signals of **11** and **12** are low-field shifted due to the lack of donation by the oxygen atoms.

Host-guest chemistry

Initial host-guest experiments with the bidentate systems **7** and **11** and with pyridine as a simple monodentate guest were implemented on the NMR scale.

Table 2. Selected NMR shifts (¹H and ¹¹B) from for the adducts **7**·2Py and **11**·2Py, as well as the free acids (**7** and **11**) and the non-complexed pyridine^[21] (Py) in CDCl₃ (*) and C₆D₆ (#), respectively.

| | | 7 / Py* | 7 ·2Py* | 11 / Py# | 11 ·2Py# |
|-------|-----------------------------------|----------------------|----------------|----------------------|-----------------|
| guest | Py-H _{ortho} | 8.62 ^[21] | 8.85 | 8.53 ^[21] | 8.17 |
| | Py-H _{meta} | 7.29 ^[21] | 7.65 | 6.66 ^[21] | 6.46 |
| | Py-H _{para} | 7.68 ^[21] | 8.08 | 6.98 ^[21] | 6.72 |
| host | SiCH ₂ | – | – | 0.68 | 0.01 |
| | SiCH ₂ CH ₂ | – | – | 1.22 | 0.65 |
| | ¹¹ B | 23.4 | 7.7 | 86.2 | 1.5 |

FULL PAPER

For the adducts **7**·2Py and **11**·2Py, a clear change in the chemical shifts of the pyridine guest signals can be observed in the ^1H NMR spectra compared to free pyridine (Table 2). Due to the addition of the pyridine, the ^{11}B NMR spectra showed high-field shifts of the signal. This shift turned out to be considerably stronger for the BBN-substituted acid **11**. Both chemical shifts are in the range of comparable tetra-coordinate borane-nitrogen compounds.^[7c, 22] The strong donation of the pyridine to the 9-BBN substituted acid **11** results in high-field shifts ($\Delta\delta \sim 0.6$ ppm) of the signals of the spacer unit (SiCH_2 ; SiCH_2CH_2) in the ^1H NMR spectrum of **11**·2Py. The double addition of the pyridine to the PLA can also be observed in the solid-state structure (Figure 4).

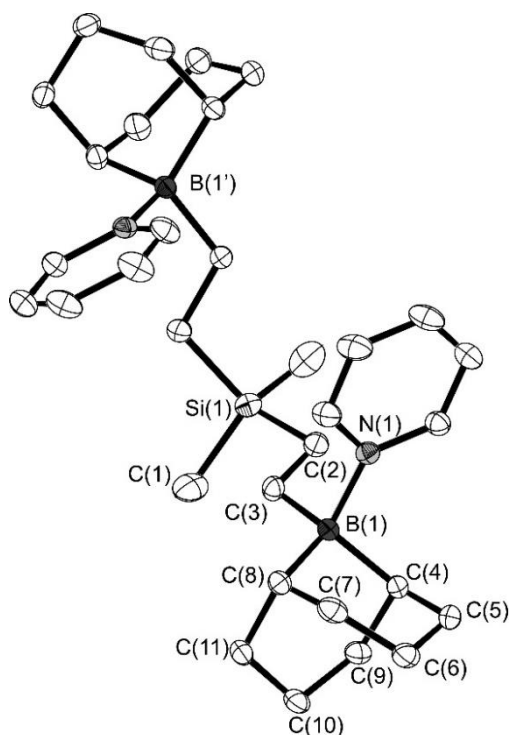
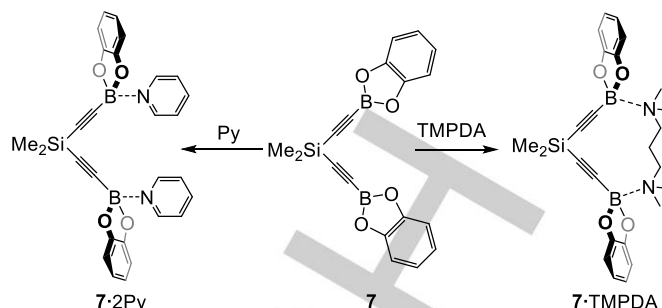


Figure 4. Molecule structure of **11**·2Py in the solid state. Ellipsoids are set at 50% probability; hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles[°]: Si(1)–C(1) 1.872(2), Si(1)–C(2) 1.870(2), C(2)–C(3) 1.547(2), C(3)–B(1) 1.629(2), C(4)–B(1) 1.627(2), C(8)–B(1) 1.630(2), N(1)–B(1) 1.654(2), B(1)···B(1') 6.682(4); C(2)–Si(1)–C(1) 109.7(1), C(2)–Si(1)–C(2') 111.2(2), Si(1)–C(2)–C(3) 113.4(2), C(2)–C(3)–B(1) 116.7(2), C(3)–B(1)–C(4) 116.0(2), C(3)–B(1)–C(8) 113.8(1), C(3)–B(1)–N(1) 102.7(1), C(4)–B(1)–C(8) 105.0(1).

The length of the bond B(1)–N(1) is 1.654(2) Å, which is in the medium range of dative B–N bonds^[23] and for instance longer than the dative bond of $\text{Me}_3\text{B}-\text{NMe}_3$ in the solid state.^[24] Consequently and confirming the partial B–N bond character, the coordination geometry at the boron atom in **11**·2Py is strongly distorted tetrahedral. All C–B–C angles are wider (C(3)–B(1)–C(4) 116.0(2)°, C(3)–B(1)–C(8) 113.8(1)°) and all C–B–N angles are less than for an ideal tetrahedral coordination (e.g. C(3)–B(1)–N(1) 102.7(1)°). Again, the two boron atoms form a "pincer" with $d(\text{B}(1)\cdots\text{B}(1')) = 6.682(4)$ Å, which is slightly shorter than the value found for the rigid bidentate Lewis acid **7** (Figure 2, $d(\text{B}(1)\cdots\text{B}(1')) = 6.949(3)$ Å) due to the greater flexibility of the spacer units in **11**.



Scheme 4. Host-guest experiments with the bis-batecholoboryl substituted derivative **7** and pyridine (Py) as monodentate and *N,N,N',N'*-tetramethylpropanediamine (TMPDA) as a bidentate guest compound.

The bidentate Lewis acids **7** and **11** were also combined with the alkyl-bridged diamine *N,N,N',N'*-tetramethylpropanediamine (TMPDA) in an NMR scale experiment. Compound **11** showed no signs of adduct formation in the NMR spectra with the diamine. For **7**, an adduct formation with TMPDA was detected by NMR spectroscopy. Integration of the signals in the ^1H NMR spectra of **7**·TMPDA indicates an equimolar host:guest ratio of 1:1. Furthermore, the ^{11}B NMR shift at 6.6 ppm prove the coordination of all boron atoms by nitrogen donor functions of the guest (cf. $\delta(7\cdot 2\text{Py}) = 7.7$ ppm). Keeping this in mind, a bridging coordination of two boron atoms of one molecule **7** by one TMPDA in the form of a 1:1 ring adduct formation (cf. **7**·TMPDA in Scheme 4) or, alternatively, ring formation of several **7**·TMPDA units (e.g. 2:2) can be assumed. A more precise distinction cannot be made at this point, as multiple attempts to crystallise this adduct failed so far. Host guest experiments of **7** with guest compounds that feature smaller distances of nitrogen atoms (e.g. pyrimidine, TMEDA) always lead to complexation of half of the boryl residues and a dynamic exchange with free Lewis-acidic functions ($\delta(^{11}\text{B}) \sim 15$ ppm).

Conclusion

New synthetic routes for the synthesis of polydentate Lewis-acids based on various organosilane core units were presented. Doubly and triply boryl-substituted PLAs were prepared, whose reactive sites were connected via one central silicon atom. By using ethynyl spacer units and terminal stannylation, rigid ethynyl-bridged PLAs were finally obtained by tin-boron exchange reactions with 2-chloro-benzo[d][1,3,2]dioxaborole. The spatial orientation of the Lewis acidic boryl residues of both, **7** and **8**, was proven by X-ray diffraction structural analysis. Furthermore, the easy access to the different silyl core units was exploited using flexible ethyl spacer units as part of the framework for flexible PLA derivatives. Hydroboration of vinylsilanes with 9-BBN led to flexible representatives via the selective formation of anti-Markovnikov products. In host-guest experiments, the suitability of both bidentate PLAs **7** and **11** as receptor systems for neutral guest compounds was proven. So, the pyridine adducts of both Lewis-acids as well as a bridging complex of **7** with the bidentate amine TMPDA was observed.

Experimental Section

Experimental Details: All reactions with oxidation- or hydrolysis-sensitive substances were carried out using standard Schlenk techniques or in gloveboxes under inert nitrogen or argon atmosphere. The solvents used, *n*-pentane and *n*-hexane (both over LiAlH₄), were dried by standard methods and freshly distilled before use.

Pyridine (Py) and tetramethylpropylenediamine (TMPDA) were also freshly distilled before use. Dimethyldivinylsilane was purchased from tci chemicals. NMR spectra were recorded using a *Bruker Avance III 500HD* and a *Bruker Avance III 300* spectrometer. The chemical shifts are given in parts per million (ppm), using the residual protons or the carbon signal of the solvent (C₆D₆: ¹H NMR, δ = 7.16 ppm, ¹³C NMR, δ = 128.06 ppm; CDCl₃: ¹H NMR, δ = 7.26 ppm, ¹³C NMR, δ = 77.16 ppm) as references. For the NMR measurements of heteronuclei external standards were used (¹¹B: BF₃·Et₂O, ¹⁹F NMR: CFCl₃, ²⁹Si: SiMe₄, ¹¹⁹Sn: SnMe₄). Elemental analyses were performed using an *HEKAtech EURO EA* instrument.

General procedure for the preparation of ethynyl- and vinylsilanes. Chloromethylsilane was dissolved in *n*-pentane, cooled to 0 °C and ethynyl- or vinylmagnesium bromide solution (both in THF) was added dropwise. The solution was heated to reflux for 16 h, then *n*-pentane (100-200 mL) was added and the mixture was quenched with saturated ammonium chloride solution (50 mL) and water (50 mL). Extraction was carried out with *n*-pentane (2 × 75 mL), the combined organic phases were dried over magnesium sulphate and the solvent was removed by distillation. Fractional distillation gave the corresponding ethynyl- or vinylmethylsilanes. The THF could not be completely removed, so the compounds were obtained as mixtures with THF and were used as such for further experiments.

Diethynyldimethylsilane (3). Yield: 2.33 g, 0.02 mmol (1 eq THF), 53%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): 3.74 (m, 4H, THF), 2.48 (s, 2H, CCH), 1.85 (m, 4H, THF), 0.38 (s, 6H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃): 94.6 (CCH), 86.3 (CCH), 68.1 (THF), 25.8 (THF), -0.07 (CH₃). ²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, CDCl₃): -38.8.

Triethynylmethylsilane (4). Yield: 1.83 g, 0.02 mol (5 eq THF), 62%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): 3.74 (m, 20H, THF), 2.57 (s, 3H, CCH), 1.85 (m, 20H, THF), 0.54 (s, 3H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃): 95.6 (CCH), 83.0 (CCH), 68.1 (THF), 25.8 (THF), 0.4 (CH₃). ²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, CDCl₃): -64.7.

Methyltrivinylsilane (10). Yield: 0.18 g, 1.4 mol (0.25 eq THF), 38%. ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): 6.17 (dd, ³J_{H,H} = 20 Hz, ³J_{H,H} = 15 Hz, 3H, CHCH₂), 5.98 (dd, ³J_{H,H} = 15 Hz, ³J_{H,H} = 4 Hz, 3H, CHCH₂), 5.76 (dd, ³J_{H,H} = 20 Hz, ³J_{H,H} = 4 Hz, 3H, CHCH₂), 3.57 (m, 1H, THF), 1.42 (m, 1H, THF), 0.20 (s, 3H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, C₆D₆): 136.2 (CHCH₂), 133.9 (CHCH₂), 67.8 (THF), 25.8 (THF), -4.8 (CH₃). ²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, C₆D₆): -20.5.

Tris(trimethylstannylethynyl)methylsilane (6). Triethynylmethylsilane (4, 0.24 g, 2.0 mmol; 5 eq. THF) was dissolved in *n*-hexane (30 mL) and dimethylaminotrimethylstannane (1.40 g, 6.72 mmol) was added at room temperature. The solution was stirred at room temperature for 16 h and then all volatiles were removed under reduced pressure to give the stannylated silane **6** (1.21 g, 1.99 mmol, 98%). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): 0.47 (s, 3H, SiCH₃), 0.30 (s, 27H, SnCH₃) ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃): 116.6 (SiC≡C), 110.9 (SiC≡C), 2.3 (SiCH₃), -7.5 (SnCH₃) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, CDCl₃): -74.0 ppm. ¹¹⁹Sn{¹H} NMR (186 MHz, CDCl₃): -68.4 ppm.

General procedure for reactions with 2-chloro-benzo[d][1,3,2]-dioxaborole. 2-chloro-benzo[d][1,3,2]-dioxaborole (1.1 eq. per SnMe₃ function) was dissolved in *n*-hexane (1 mL per 0.15 g) and a solution of the stannylated silane (**5**, **6**) in *n*-hexane (**5**: 5 mL) or toluene (**6**: 5 mL) was

added at -20 °C. Within 16 h the solution was slowly warmed to room temperature. All volatile substances were removed under reduced pressure. The crude products were dissolved in *n*-hexane (5 mL) and precipitated at -30 °C. The supernatant solution was removed, and the residue was dried in vacuo to give compounds **7** and **8** as colourless solids.

Bis(benzo[d][1,3,2]dioxaborol-2-yl)ethynyl)dimethyl-silane (7). Yield: 0.26 g, 0.74 mmol, 94%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): 7.26 (dd, ³J_{H,H} = 7 Hz, ⁴J_{H,H} = 3 Hz, 4H, CatH), 7.14 (dd, ³J_{H,H} = 7 Hz, ⁴J_{H,H} = 3 Hz, 4H, CatH), 0.52 (s, 6H, CH₃) ppm. ¹¹B NMR (160 MHz, CDCl₃): 23.4 ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃): 147.7 (CatCO), 123.5 (CatCH), 113.0 (CatCH), 109.2 (SiC≡), -0.6 (CH₃) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, CDCl₃): -38.0 ppm. Elemental analysis calcd (%) for C₁₈H₁₄B₂O₄Si₁ (M_r = 344.01): C 62.85, H 4.10; found: C 60.75 H 4.20.

Tris(benzo[d][1,3,2]dioxaborol-2-yl)ethynyl)methylsilane (8). Yield: 0.54 g, 1.1 mmol, 82%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): 7.27 (dd, ³J_{H,H} = 7 Hz, ⁴J_{H,H} = 4 Hz, 6H, CatH), 7.16 (dd, ³J_{H,H} = 6 Hz, ⁴J_{H,H} = 3 Hz, 6H, CatH), 0.75 (s, 3H, CH₃) ppm. ¹¹B NMR (160 MHz, CDCl₃): 23.4 ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃): 147.6 (CatCO), 123.7 (CatCH), 113.0 (CatCH), 104.2 (SiC≡), -0.2 (CH₃) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, CDCl₃): -64.9 ppm. Elemental analysis calcd (%) for C₂₅H₁₅B₃O₆Si₁ (M_r = 471.90): C 63.63, H 3.26; found: C 62.02, H 3.26.

General procedure for hydroboration of vinylsilanes.

Vinylsilane **9** or **10** (0.72 g, 6.4 mmol; for **10** 0.25 eq. THF) was dissolved in *n*-hexane, degassed three times by freeze-pump-thaw and mixed with 9-BBN solution (0.5 M in THF, 1.0 eq. per vinyl residue). The solution was stirred at room temperature for 16 h before the solvent was removed under reduced pressure. The residue was dissolved in *n*-hexane and product **10** or **12** recrystallized at -80 °C. The supernatant solution was removed, and the residue dried under vacuo, yielding the hydroborated silanes **10** or **12**, respectively.

Bis(2-(9-borabicyclo[3.3.1]non-9-yl)ethyl)-dimethylsilane (11). Yield: 0.10 g, 0.28 mmol, 12%. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): 1.93-1.65 (m, 24H, H-BBN), 1.40 (m, 4H, SiCH₂CH₂), 1.22 (m, 4H, H-BBN), 0.68 (m, 4H, SiCH₂CH₂), 0.13 (s, 6H, CH₃) ppm. ¹¹B NMR (96 MHz, C₆D₆): 86.2 ppm. ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, C₆D₆): 33.7 (C-BBN), 31.5 (BC-BBN), 23.7 (C-BBN), 20.5 (SiCH₂CH₂), 7.2 (SiCH₂CH₂), -3.6 (CH₃) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (60 MHz, C₆D₆): 6.4 ppm. Elemental analysis calcd (%) for C₂₂H₄₂B₂Si (M_r = 356.28): C 74.14, H 11.88; found: C 74.98, H 12.59.

Tris(2-(9-borabicyclo[3.3.1]non-9-yl)ethyl)-dimethylsilane (12). Yield: 0.46 g, 0.95 mmol, 66%. ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): 1.94-1.80 (m, 24H, H-BBN), 1.75 (m, 12H, H-BBN); 1.49 (m, 6H, SiCH₂CH₂), 1.24 (m, 6H, H-BBN), 0.82 (m, 6H, SiCH₂CH₂), 0.21 (s, 3H, CH₃) ppm. ¹¹B NMR (96 MHz, C₆D₆): 86.3 ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, C₆D₆): 33.7 (C-BBN), 31.5 (BC-BBN), 23.7 (C-BBN), 20.6 (SiCH₂CH₂), 5.5 (SiCH₂CH₂), -5.5 (CH₃) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, C₆D₆): 9.2 ppm. Elemental analysis calcd (%) for C₃₁H₅₇B₃Si (M_r = 490.31): C 75.94, H 11.72; found: C 74.65, H 11.74.

Bis(2-(9-borabicyclo[3.3.1]non-9-yl)ethyl)-dimethylsilane-pyridine (11·2Py). Bis-Lewis-acid **11** (0.06 g, 0.2 mmol) was dissolved in chloroform (2 mL) and pyridine (0.03 g, 0.4 mmol, 28 μL) was added. The solution was stirred for 10 min and the solvent removed in vacuo. The crude product was washed with *n*-hexane (1 mL) and dried in vacuo to give **11·Py** (0.05 g, 0.1 mmol, 59%) as a colourless solid. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): 8.17 (s, 4H, PyH_{ortho}), 6.74 (s, 2H, PyH_{para}), 6.46 (s, 4H, PyH_{meta}), 2.50-1.90 (m(br), 18H, H-BBN), 1.61 (s(br), 6H, H-BBN), 1.31 (s(br), 4H, H-BBN), 0.65 (m, 4H, SiCH₂CH₂) 0.06 (s, 6H, CH₃), 0.01 (m, 4H, SiCH₂CH₂) ppm. ¹¹B NMR (96 MHz, C₆D₆): 1.78 ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, C₆D₆): 145.5 (PyC_{ortho}), 137.7 (PyC_{para}), 124.7 (PyC_{meta}), 35.8 (C-BBN), 32.2, 29.7, 26.2, 25.7, 8.2 (SiCH₂CH₂), -3.1 (CH₃) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, C₆D₆): 4.3 ppm. Elemental analysis calcd (%) for C₃₂H₅₂B₂Si (M_r = 514.49): C 74.71, H 10.19, N 5.45; found: C 75.11, H 10.46, N 5.45.

Host guest NMR-scale experiments of 7

Bis-Lewis-acid **7** was dissolved in CDCl_3 (0.5 mL) in an NMR tube and pyridine (2 eq) or TMPDA (1 eq) was added.

Bis(benzo[d][1,3,2]dioxaborol-2-yl)ethynyl)dimethyl-silane-pyridine (7-2Py). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 8.85 (dt, $^3J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2$ Hz, 4H, PyH_{ortho}), 8.08 (tt, $^3J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2$ Hz, 2H, PyH_{para}), 7.65 (m, 4H, Py_{meta}), 6.83 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 3$ Hz, 4H, CatH), 6.75 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 3$ Hz, 4H, CatH), 0.31 (s, 6H, CH₃) ppm. ^{11}B NMR (160 MHz, CDCl_3): 7.7 ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): 150.5 (CO), 143.6 (PyC_{ortho}), 142.6 (PyC_{para}), 126.1 (PyC_{meta}), 120.1 (CatCH), 110.6 (CatCH), 102.2 (SiC \equiv), 0.6 (CH₃) ppm. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99 MHz, CDCl_3): -41.7 ppm.

Bis(benzo[d][1,3,2]dioxaborol-2-yl)ethynyl)dimethyl-silane-N,N,N',N'-tetramethyl-1,3-propanediamine (7-TMPDA). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 6.68 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 3$ Hz, 4H, CatH), 6.74 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 3$ Hz, 4H, CatH), 2.83 (s, 4H, NCH₂), 2.47 (s, 12H, NCH₃), 2.15 (s, 2H, NCH₂CH₂), 0.29 (s, 6H, SiCH₃) ppm. ^{11}B NMR (160 MHz, CDCl_3): 6.6 ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): 151.4 (CO), 119.7 (CatCH), 109.9 (CatCH), 101.9 (SiC \equiv), 56.4 (br, TMPDA), 43.8 (br, TMPDA), 0.6 (CH₃) ppm. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99 MHz, CDCl_3): -42.2 ppm.

Crystal structure determinations. Suitable crystals were obtained by slow evaporation of saturated solutions of 1,2-difluorobenzene (**6**, **8**) or dichloromethane (**7**, **11-2Py**). They were coated with paratone-N oil, mounted on glass fibre and transferred onto the goniometer and into nitrogen stream of the diffractometer. Data collection were performed on Supernova using monochromated Cu-K α or Mo-K α radiation. Using Olex2^[25], the structures were solved with the *ShelXT*^[26] structure solution program using Intrinsic Phasing and refined with the *ShelXL*^[27] refinement package using Least Squares minimisation without restraints. Table 3 contains crystallographic details for the individual compounds **6**, **7**, **8** and **11-2Py**.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgements

[1] a) P. D. Beer, P. A. Gale, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 486–516; b) F. P. Schmidtchen, M. Berger, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1609–1646.

We thank Barbara Teichner for performing elemental analysis. We gratefully thank DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft, grant MI477/30-1) for financial support.

Table 3. Crystal data determinations for compounds **6**, **7**, **8** and **11-2Py**.

| compound | 6 | 7 | 8 | 11-2Py |
|--|---|--|---|--|
| Empirical formula | C ₁₆ H ₃₀ SiSn ₃ | C ₁₈ H ₁₄ B ₂ O ₄ Si | C ₂₈ H ₁₇ FB ₃ O ₆ Si | C ₃₂ H ₅₂ B ₂ N ₂ Si |
| <i>M_r</i> | 606.56 | 344.00 | 528.93 | 514.46 |
| Temperature/K | 140.0(1) | 100.0(1) | 100.0(1) | 100.0(1) |
| Crystal system | monoclinic | monoclinic | triclinic | monoclinic |
| Space group | <i>C2/c</i> | <i>I2/a</i> | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>C2/c</i> |
| <i>a</i> /Å | 15.9607(4) | 11.7052(3) | 6.9580(1) | 8.8947(3) |
| <i>b</i> /Å | 11.5014(3) | 5.1794(1) | 12.9622(2) | 17.0941(7) |
| <i>c</i> /Å | 27.4482(7) | 27.3493(6) | 15.2109(2) | 20.6242(8) |
| α /° | 90 | 90 | 71.054(2) | 90 |
| β /° | 106.368(3) | 93.983(2) | 82.520(2) | 99.879(4) |
| γ /° | 90 | 90 | 81.761(2) | 90 |
| Volume/Å ³ | 4834.5 | 1654.07(6) | 1279.04(4) | 3089.3(2) |
| <i>Z</i> | 8 | 4 | 2 | 4 |
| $\rho_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$ | 1.667 | 1.381 | 1.373 | 1.106 |
| μ/mm^{-1} | 3.118 | 1.426 | 0.142 | 0.099 |
| <i>F</i> (000) | 2320.0 | 712.0 | 542.0 | 1128.0 |
| Crystal size/mm ³ | 0.29×0.11×0.08 | 0.40×0.22×0.02 | 0.30×0.24×0.12 | 0.40×0.32×0.06 |
| λ /Å | 0.71073 | 1.54184 | 0.71073 | 0.71073 |
| 2 θ range/deg | 4.9 to 70.0 | 6.5 to 152.3 | 5.0 to 90.4 | 4.0 to 64.4 |
| Index ranges <i>h</i> | -25 to 25 | -12 to 14 | -13 to 13 | -13 to 13 |
| Index ranges <i>k</i> | -18 to 28 | -6 to 6 | -25 to 25 | -25 to 25 |
| Index ranges <i>l</i> | -44 to 44 | -34 to 34 | -30 to 30 | -29 to 30 |
| Reflections collected | 70424 | 17197 | 141731 | 16381 |
| Indep. reflections | 10638 | 1741 | 21162 | 5645 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0496 | 0.0541 | 0.0416 | 0.0359 |
| Refl. [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 8933 | 1603 | 16812 | 4708 |
| Data/param | 10638/191 | 1741/142 | 21162/448 | 5645/170 |
| Goof on <i>F</i> ² | 1.260 | 1.057 | 1.086 | 1.069 |
| <i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 0.0519/ 0.0969 | 0.0358/ 0.0983 | 0.0447/ 0.1295 | 0.0500/ 0.1411 |
| <i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ [all data] | 0.0645/ 0.1008 | 0.0383/ 0.1015 | 0.0594/ 0.1384 | 0.0605/ 0.1455 |
| $\rho_{\text{in min/max}}/e \text{ \AA}^{-3}$ | 2.16/-2.09 | 0.38/-0.30 | 0.66/-0.26 | 0.38/-0.22 |
| CCDC | 2085640 | 2085641 | 2085642 | 2085643 |

Keywords: poly-Lewis acids • boron • tin-boron exchange • complexation • host systems

References

[2] a) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017–7036; b) C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 16–25; c) C. J. Pedersen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1021–1027.

- [3] a) B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *34*, 2885–2888; b) B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *34*, 2889–2892.
- [4] a) K. Tamao, T. Hayashi, Y. Ito, *Organometallics* **1992**, *11*, 2099–2114; b) P. Jutzl, J. Izundu, H. Sielemann, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **2009**, *28*, 2619–2624; c) J. D. Beckwith, M. Tschinkl, A. Picot, R. Bachmann, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **2001**, *20*, 3169–3174; d) C. Wade, F. P. Gabbaï, *Z. Naturforsch.* **2014**, *69b*, 1199–1205; e) R. Altmann, K. Jurkschat, M. Schürmann, D. Dakternieks, A. Duthie, *Organometallics* **1998**, *17*, 5858–5866.
- [5] a) D. F. Shriver, M. J. Biallas, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1078–1081; b) W. Uhl, F. Hannemann, W. Saak, R. Wartchow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 921–926; c) M. Austin, K. Gebreyes, H. G. Kuivila, K. Swami, J. A. Zubieta, *Organometallics* **1987**, *6*, 834–842; d) J. R. Hyde, T. J. Karol, J. P. Hutchinson, H. G. Kuivila, J. Zubieta, *Organometallics* **1982**, *1*, 404–405.
- [6] J. Tomaschautzky, B. Neumann, H.-G. Stammler, A. Mix, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 1112–1123.
- [7] a) J. Chmiel, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11906–11914; b) H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2179–2183; c) P. Niermeier, S. Blomeyer, Y. K. J. Bejaoui, J. L. Beckmann, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1965–1969; d) J.-H. Lamm, J. Horstmann, J. H. Nissen, J.-H. Weddeling, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *26*, 4294–4301; e) J.-H. Lamm, P. Niermeier, A. Mix, J. Chmiel, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7938–7942.
- [8] a) D. Brondani, F. H. Carré, R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, M. Wong Chi Man, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *108*, 349–352; b) E. Weisheim, L. Büker, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 198–207; c) E. Weisheim, S. Weigel, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2019**, *55*, 4985–4988; d) E. Weisheim, C. G. Reuter, P. Heinrichs, Yu. V. Vishnevskiy, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12436–12448.
- [9] J. Horstmann, M. Hyseni, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6107–6111.
- [10] a) J. Horstmann, M. Niemann, K. Berthold, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 1898–1913; b) J. Horstmann, J.-H. Lamm, T. Strothmann, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Z. Naturforsch.* **2017**, *72b*, 383–391.
- [11] a) C.-H. Chen, F. P. Gabbaï, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 6210–6218; b) S. N. Kessler, M. Neuburger, H. A. Wegner, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *17*, 3238–3245; c) A. K. Holliday, A. G. Massey, *J. Chem. Soc.* **1960**, 43–46; d) H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5027–5032.
- [12] a) A. J. Stephens, R. Scopelliti, F. F. Tirani, E. Solari, K. Severin, *ACS Materials Lett.* **2019**, *1*, 3–7; b) G. Campillo-Alvarado, E. C. Vargas-Olvera, H. Höpfl, A. D. Herrera-España, O. Sánchez-Guadarrama, H. Morales-Rojas, L. R. MacGillivray, B. Rodríguez-Molina, N. Farfán, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 2726–2743.
- [13] e.g. a) J. A. Soderquist, A. Hassner, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *156*, C12–C16; b) L. A. Körte, S. Blomeyer, J.-H. Peters, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Organometallics* **2016**, *36*, 742–749.
- [14] For analytical data see: C.-K. Wong, G.-L. Lu, C.-L. Ho, W.-Y. Wong, Z. Lin, *J. Clust. Sci.* **2010**, *21*, 461–484.
- [15] B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 151–160; note the erroneous assignment in the ^1H NMR spectrum.
- [16] C. Dallaire, M. A. Brook, A. D. Bain, C. S. Frampton, J. F. Britten, *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 1676–1683.
- [17] a) R. Köster, H.-J. Horstschäfer, P. Binger, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *717*, 1–20; b) H. Yao, M. Sabat, R. N. Grimes, F. Fabrizi de Biani, P. Zanello, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1001–1005.
- [18] L. Weber, J. Halama, K. Hanke, L. Böhlring, A. Brockhinke, H.-G. Stammler, B. Neumann, M. A. Fox, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 3347–3363.
- [19] Synthesised according to ref [10c]; verified by L. Demulle, G. P. van der Kelen, *J. Mol. Struct.* **1980**, *55*, 309–314.
- [20] H. C. Brown, T. M. Ford, J. L. Hubbard, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4067–4068.
- [21] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stolz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [22] G. W. Kramer; H. C. Brown, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *132*, 9–27.
- [23] a) Y. V. Vishnevskiy, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, in press, doi.org/10.1002/anie.202104899; b) K. R. Leopold, M. Canagaratna, J. A. Phillips, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 57–64.
- [24] S. Aldridge, A. J. Downs, C. Y. Tang, S. Parsons, M. C. Clarke, R. D. L. Johnstone, H. E. Robertson, D. W. H. Rankin, D. A. Wann, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2231–2243.
- [25] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339–341.
- [26] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **2008**, *64*, 112–122; b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **2015**, *71*, 3–8.
- [27] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **2015**, *71*, 3–8.

WILEY-VCH

Supplementary Information

Silicon-bridged bi- and tridentate Lewis acidic host systems

F. Schäfer, J.-H. Lamm, B. Neumann, H.-G. Stammler and N. W. Mitzel

Eur. J. Inorg. Chem. 10.1002/ejic.202100497

nmr spectra

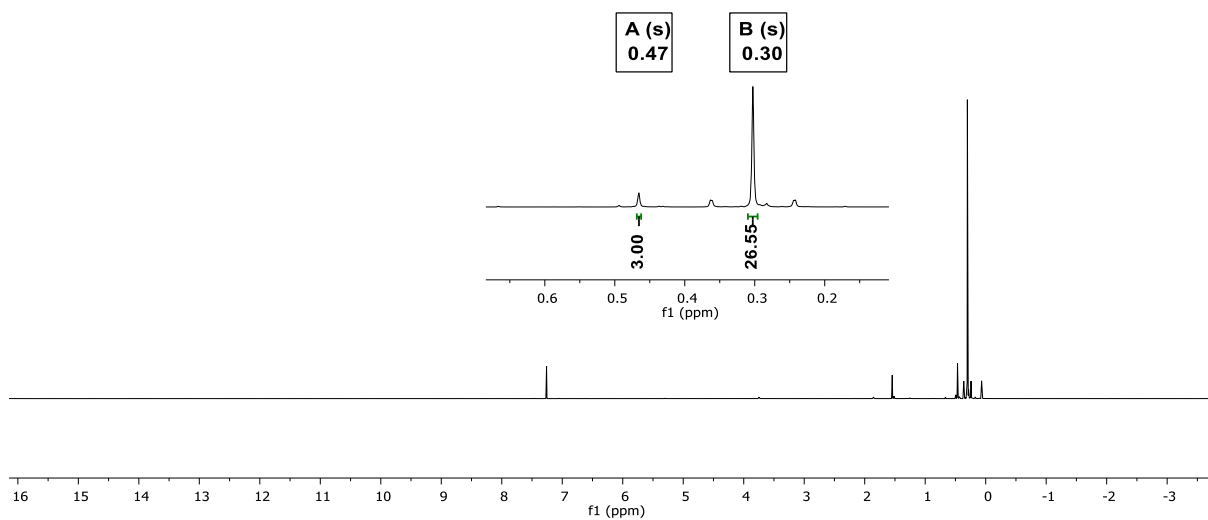


Figure 1. ^1H NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})\text{Si}(\text{CCSn}(\text{CH}_3)_3)_3$ (**6**) in CDCl_3 (500 MHz, 293 K).

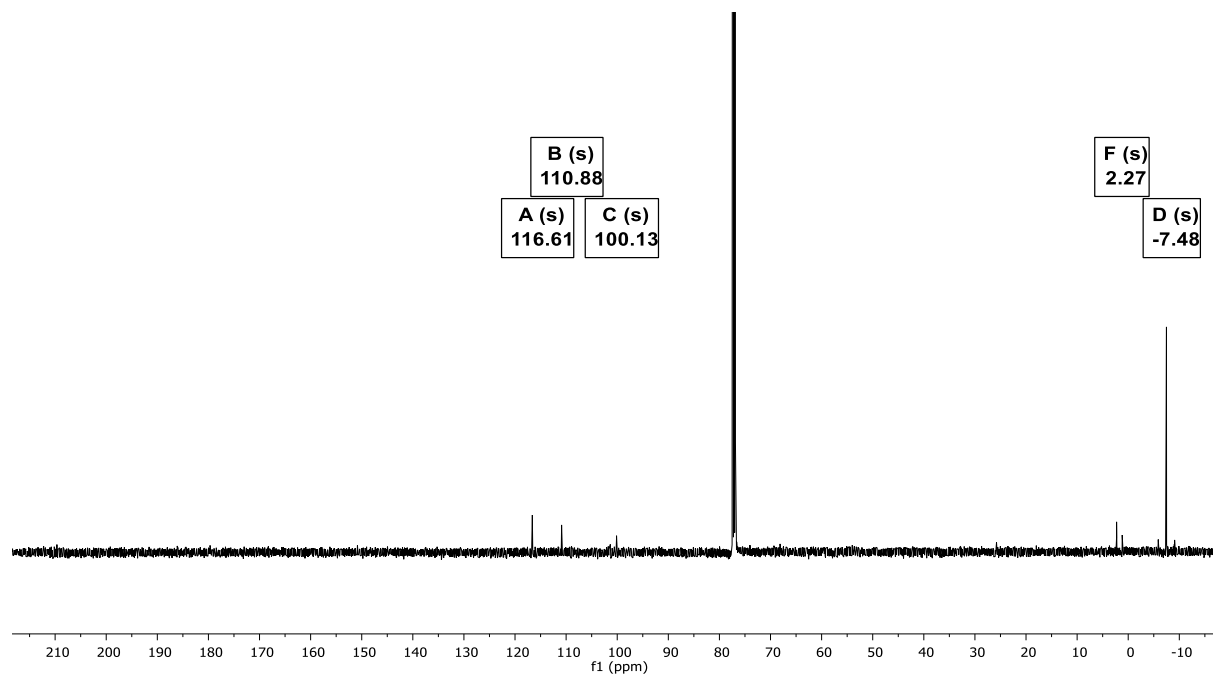


Figure S2. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})\text{Si}(\text{CCSn}(\text{CH}_3)_3)_3$ (**6**) in CDCl_3 (126 MHz, 293 K).

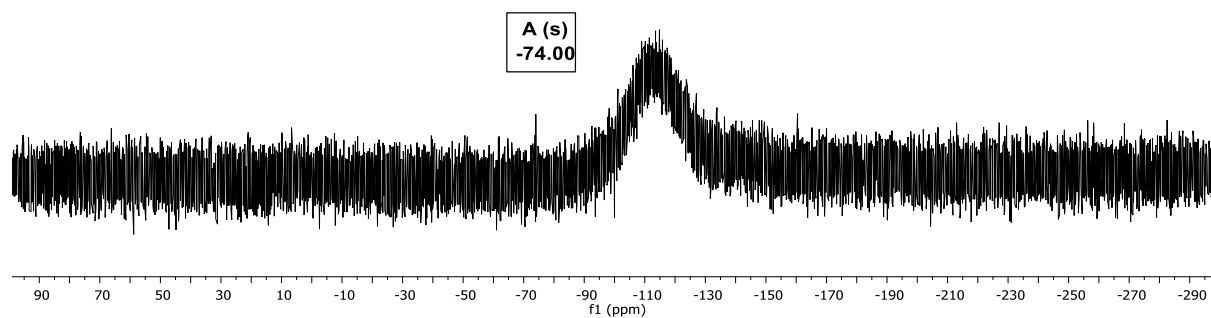


Figure S3. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})\text{Si}(\text{CCSn}(\text{CH}_3)_3)_3$ (**6**) in CDCl_3 (99 MHz, 293 K).

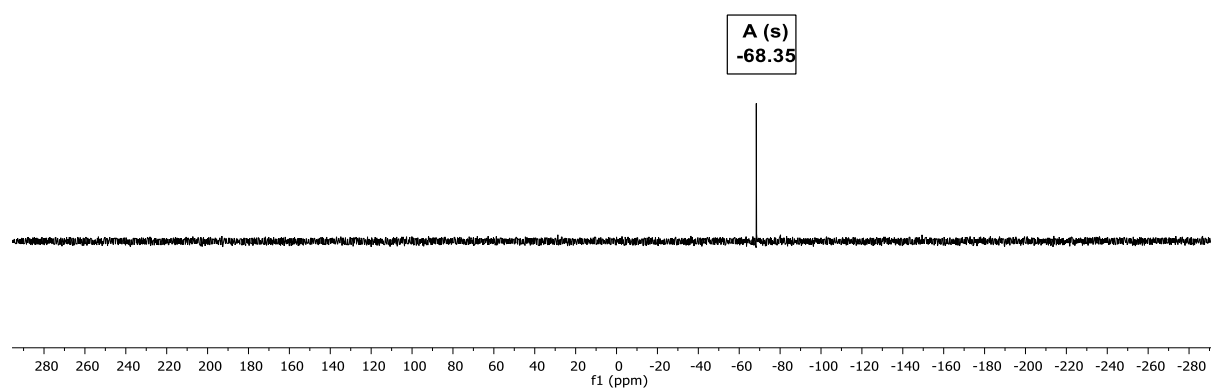


Figure S4. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})\text{Si}(\text{CCSn}(\text{CH}_3)_3)_3$ (**6**) in CDCl_3 (186 MHz, 293 K).

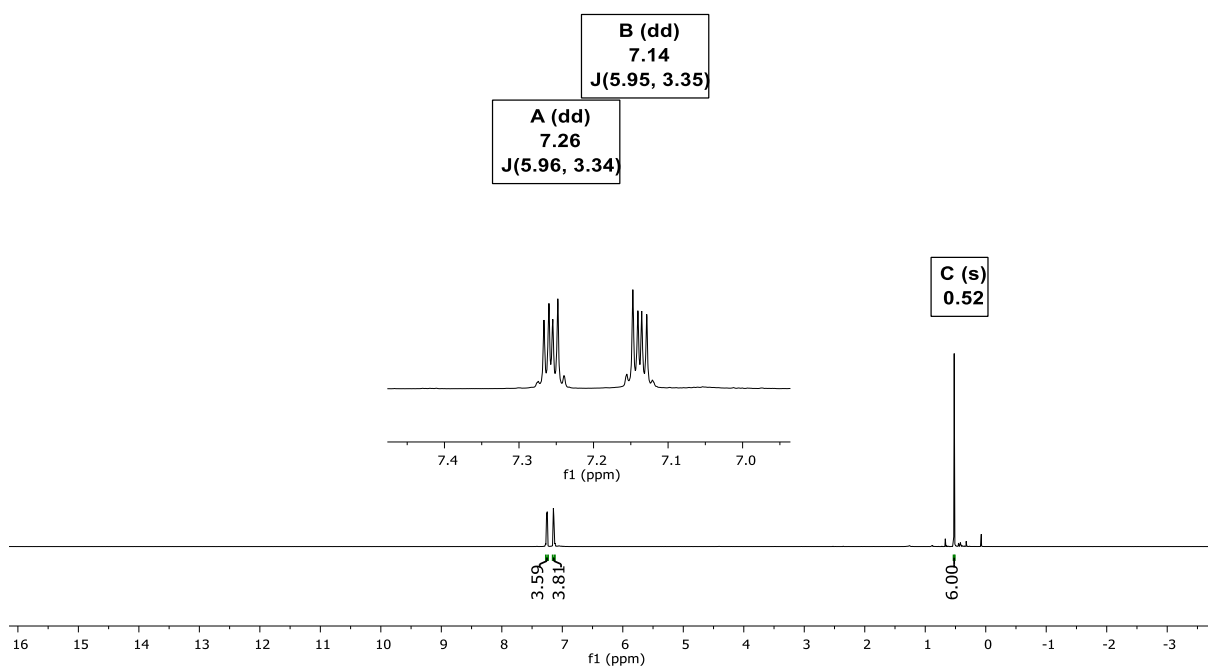


Figure S5. ^1H NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CCB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4))_2$ (**7**) in CDCl_3 (500 MHz, 293 K).

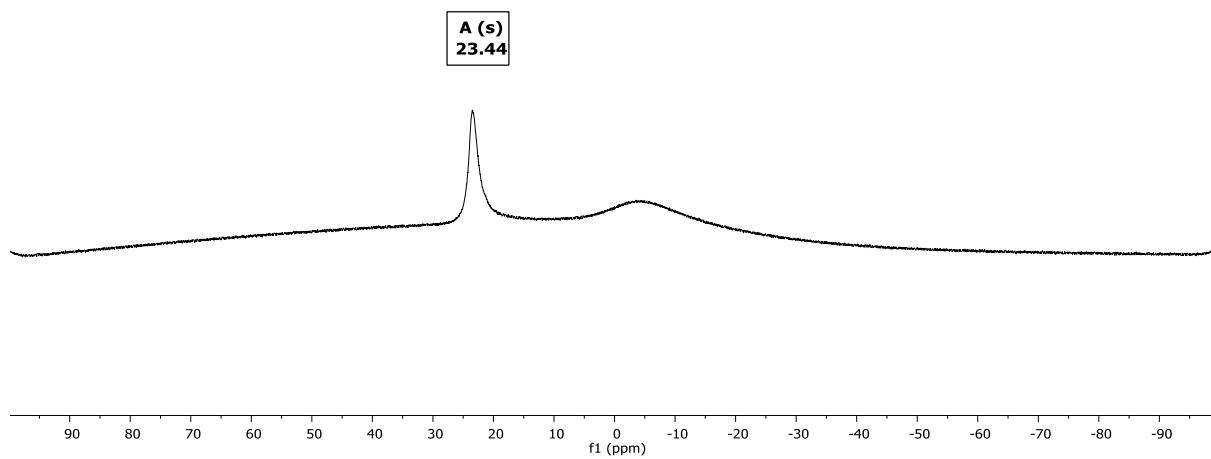


Figure S6. ^{11}B NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CCB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4))_2$ (**7**) in CDCl_3 (160 MHz, 293 K).

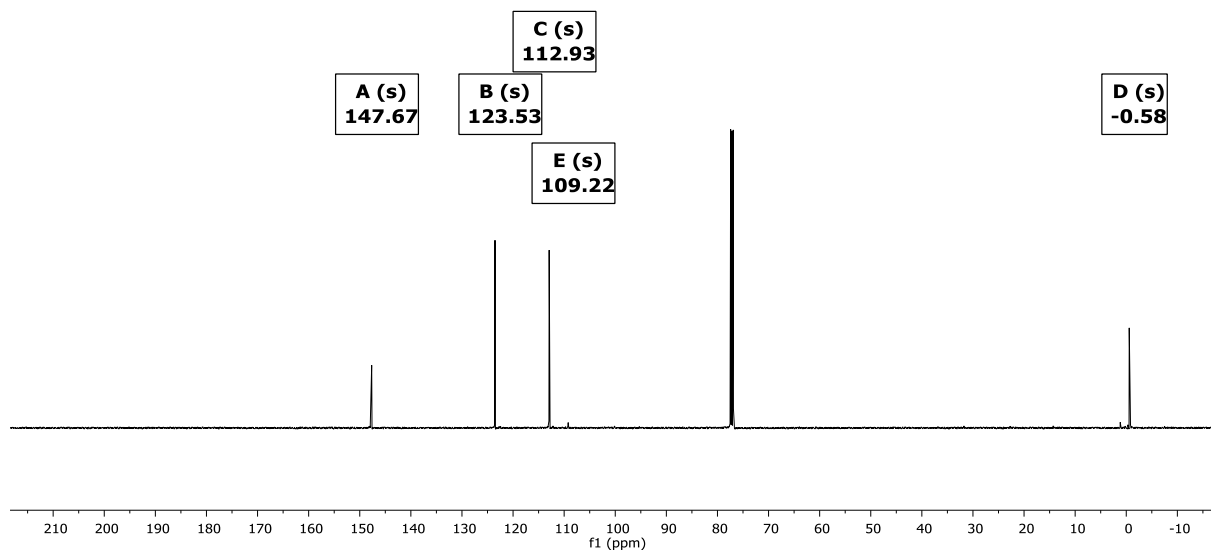


Figure S7. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CCB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4))_2$ (**7**) in CDCl_3 (126 MHz, 293 K).

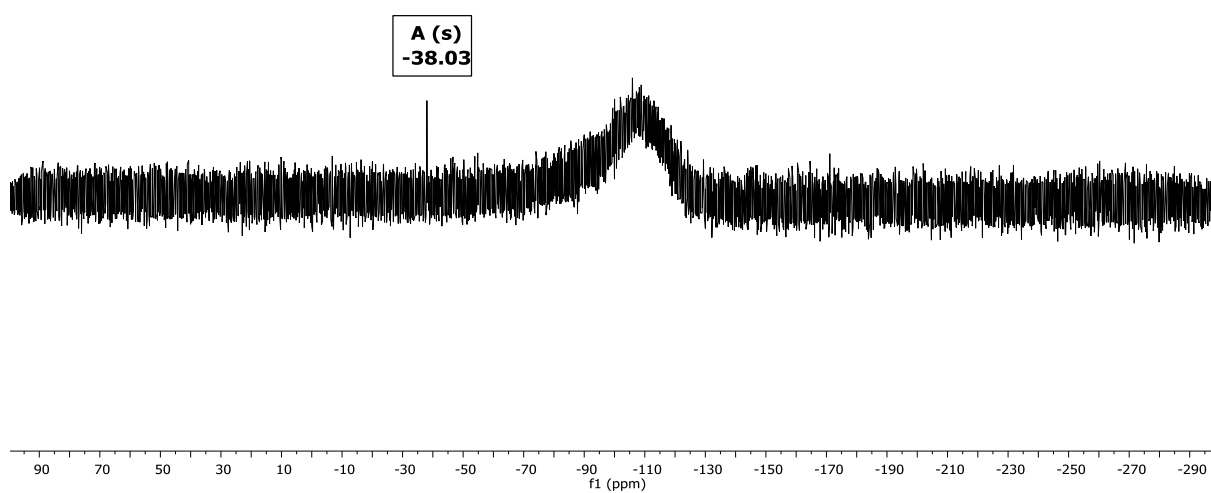


Figure S8. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CCB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4))_2$ (**7**) in CDCl_3 (99 MHz, 293 K).

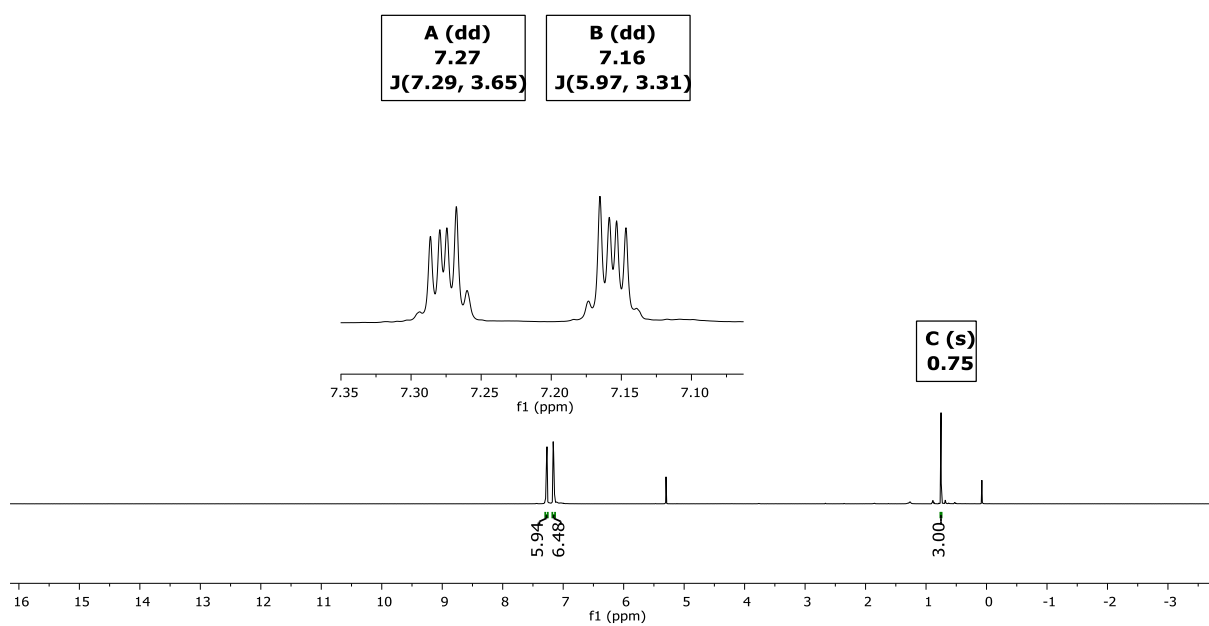


Figure S9. ^1H NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})\text{Si}(\text{CCB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4))_3$ (**8**) in CDCl_3 (500 MHz, 293 K).

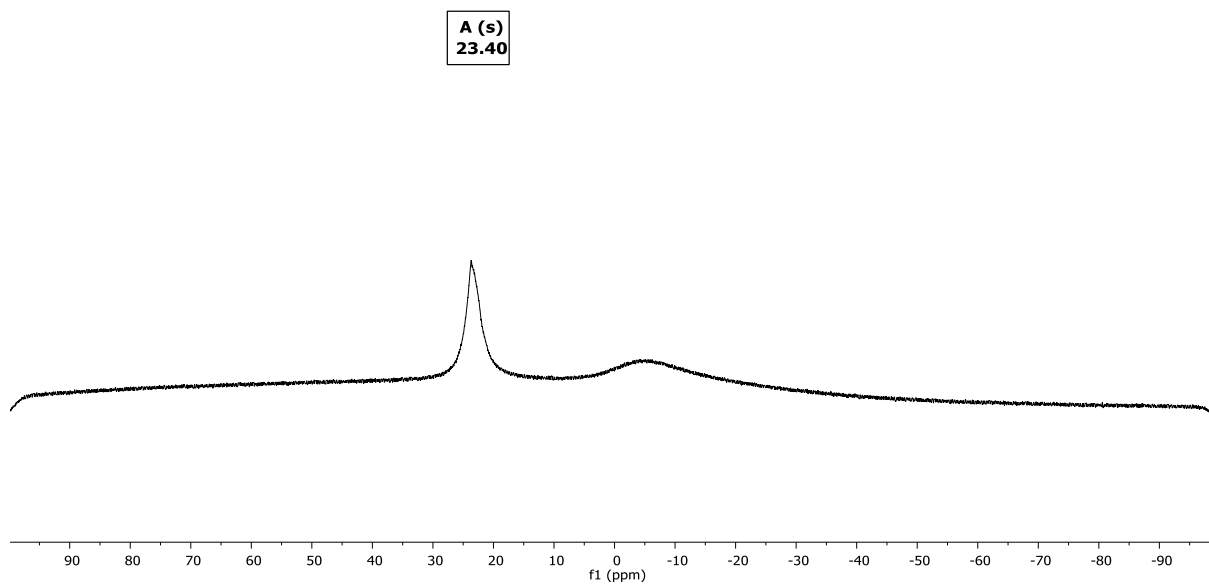


Figure S10. ^{11}B NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})\text{Si}(\text{CCB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4))_3$ (**8**) in CDCl_3 (160 MHz, 293 K).

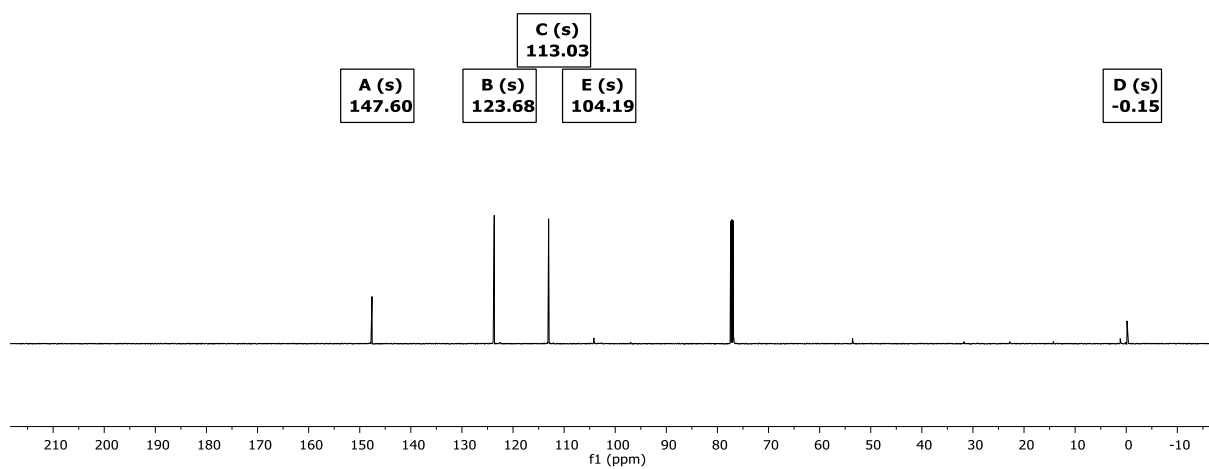


Figure S11. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})\text{Si}(\text{CCB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4))_3$ (**8**) in CDCl_3 (126 MHz, 293 K).

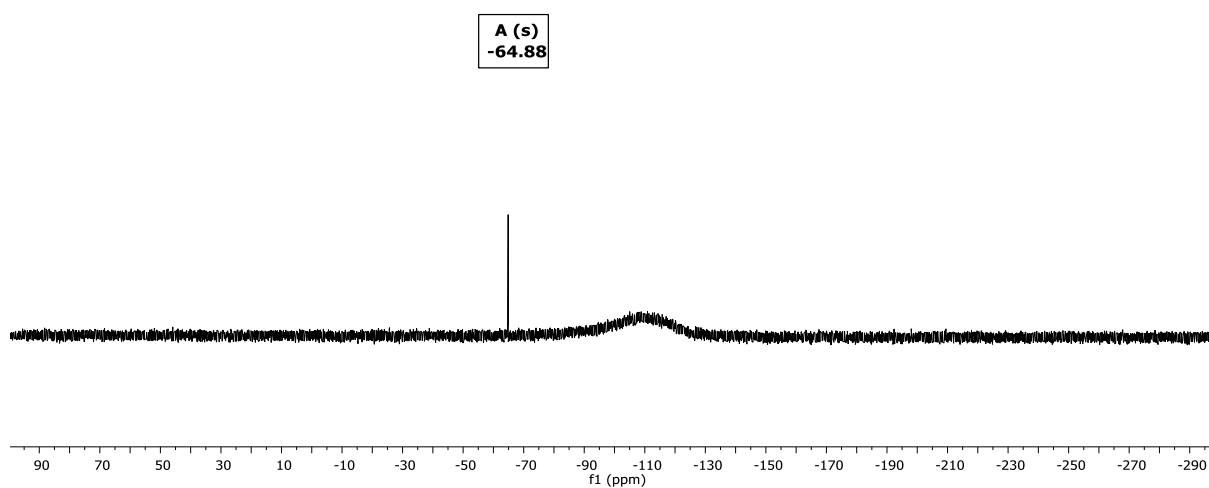


Figure S12. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})\text{Si}(\text{CCB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4))_3$ (**8**) in CDCl_3 (99 MHz, 293 K).

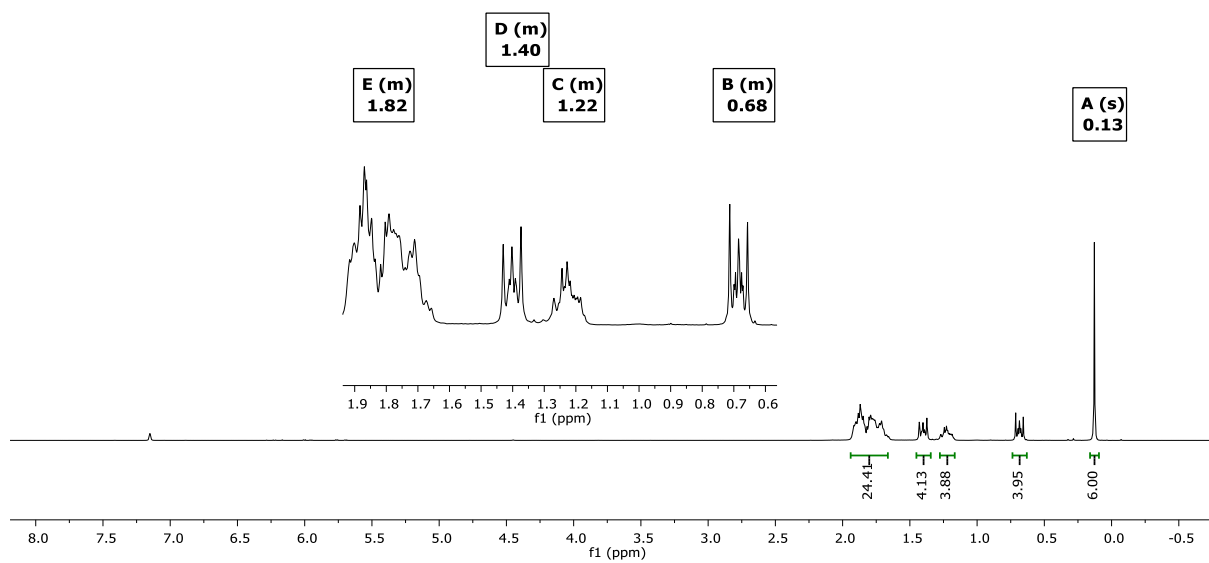


Figure S13. ^1H NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{C}_8\text{H}_{14}))_2$ (**11**) in C_6D_6 (500 MHz, 293 K).

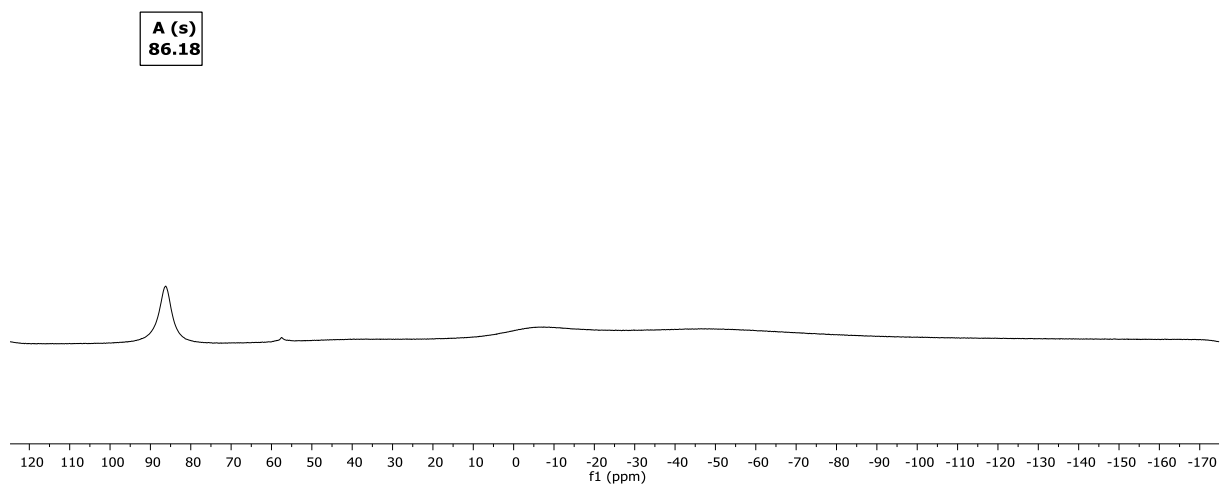


Figure S14. ^{11}B NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{C}_8\text{H}_{14}))_2$ (**11**) in C_6D_6 (160 MHz, 293 K).

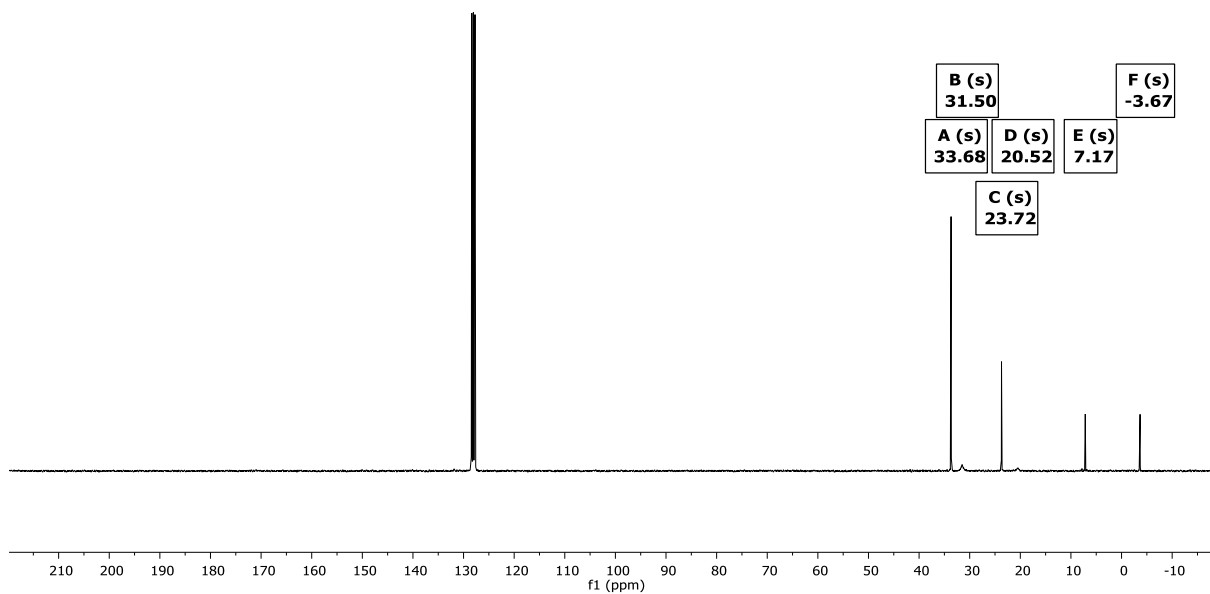


Figure S15. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{C}_8\text{H}_{14}))_2$ (**11**) in C_6D_6 (126 MHz, 293 K).

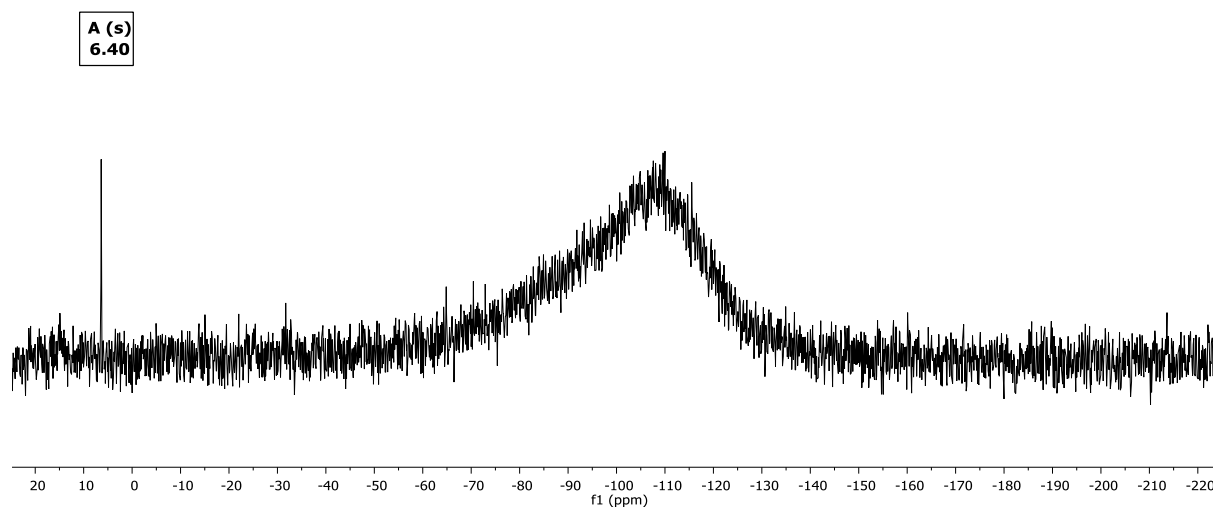


Figure S16. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{C}_8\text{H}_{14}))_2$ (**11**) in C_6D_6 (99 MHz, 293 K).

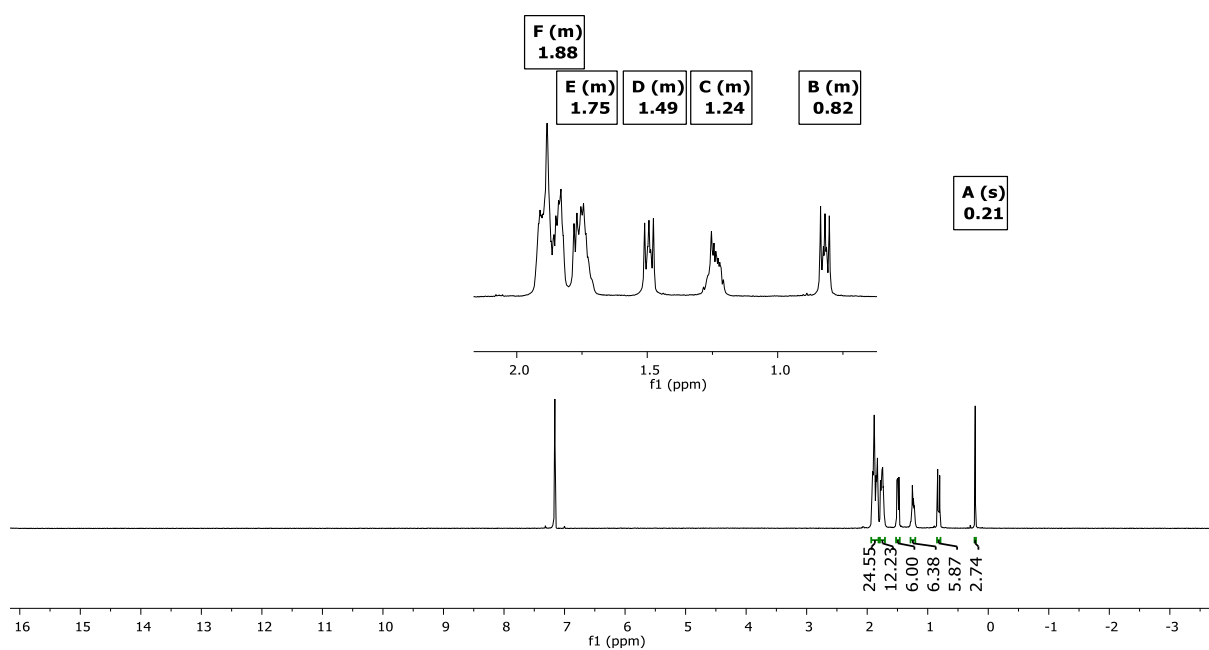


Figure S17. ^1H NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{C}_8\text{H}_{14}))_3$ (**12**) in C_6D_6 (500 MHz, 293 K).

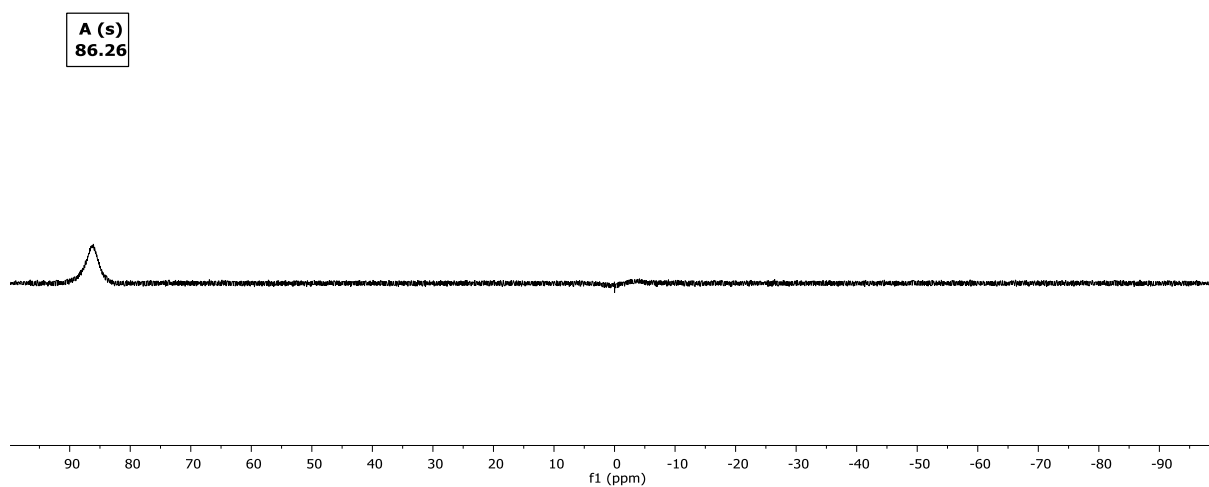


Figure S18. ^{11}B NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{C}_8\text{H}_{14}))_3$ (**12**) in C_6D_6 (160 MHz, 293 K).

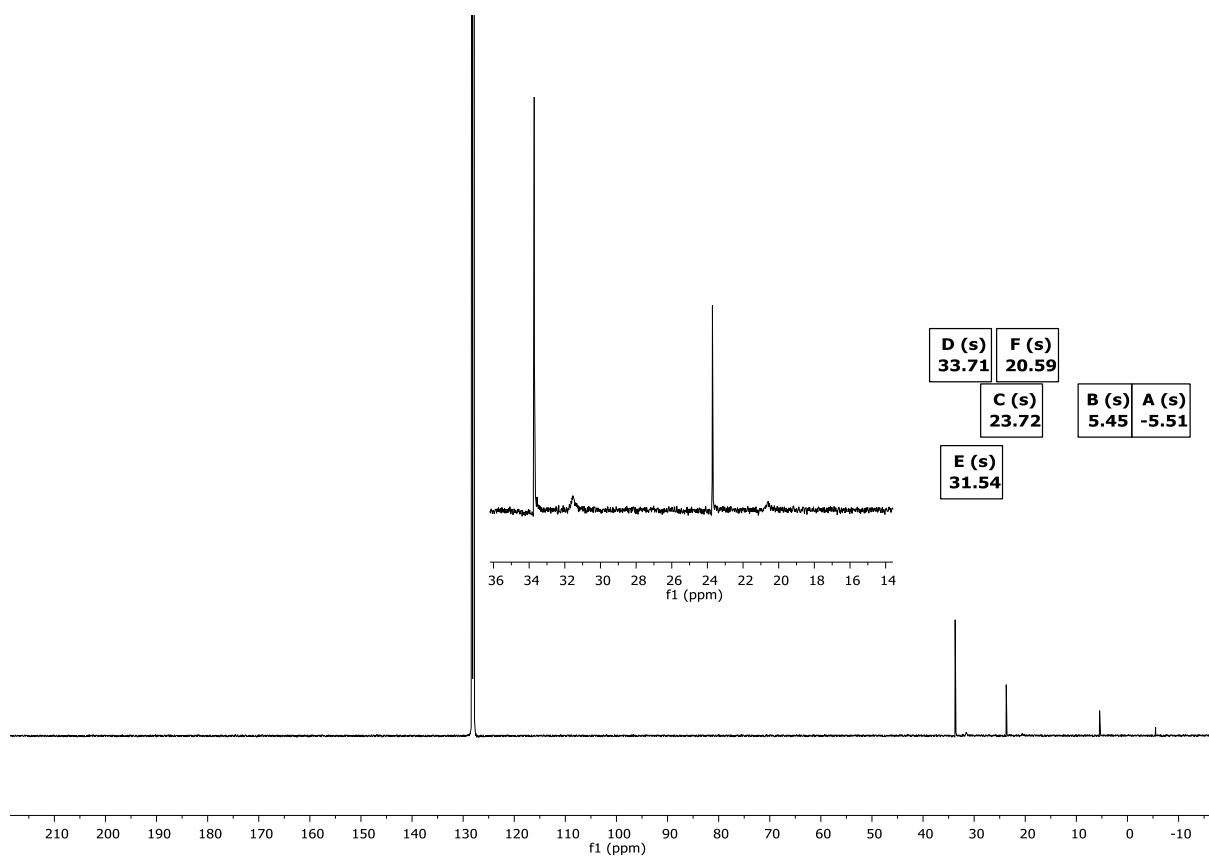


Figure S19. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{C}_8\text{H}_{14}))_3$ (**12**) in C_6D_6 (126 MHz, 293 K).

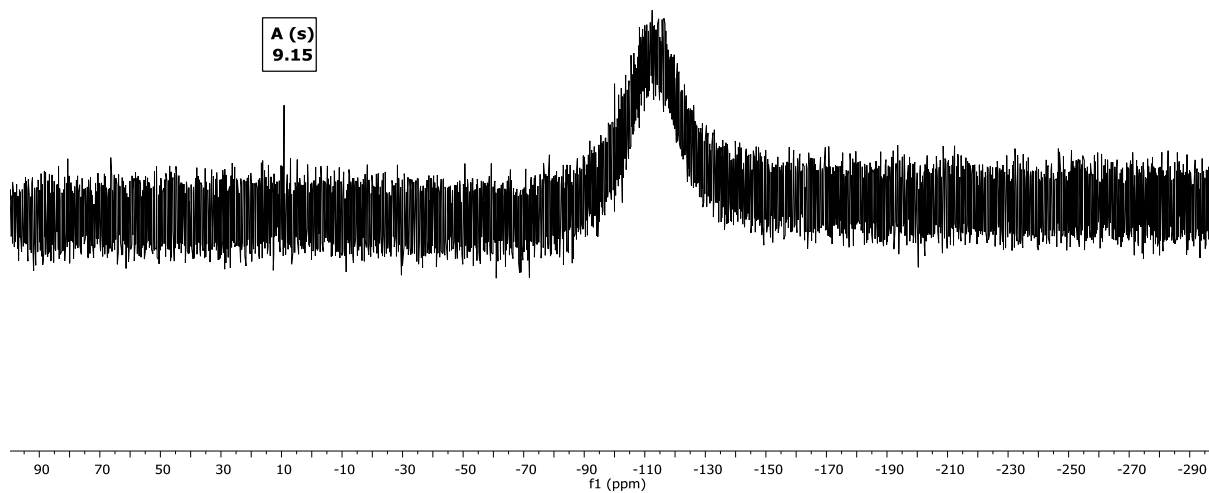


Figure S20. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{C}_8\text{H}_{14}))_3$ (**12**) in C_6D_6 (99 MHz, 293 K).

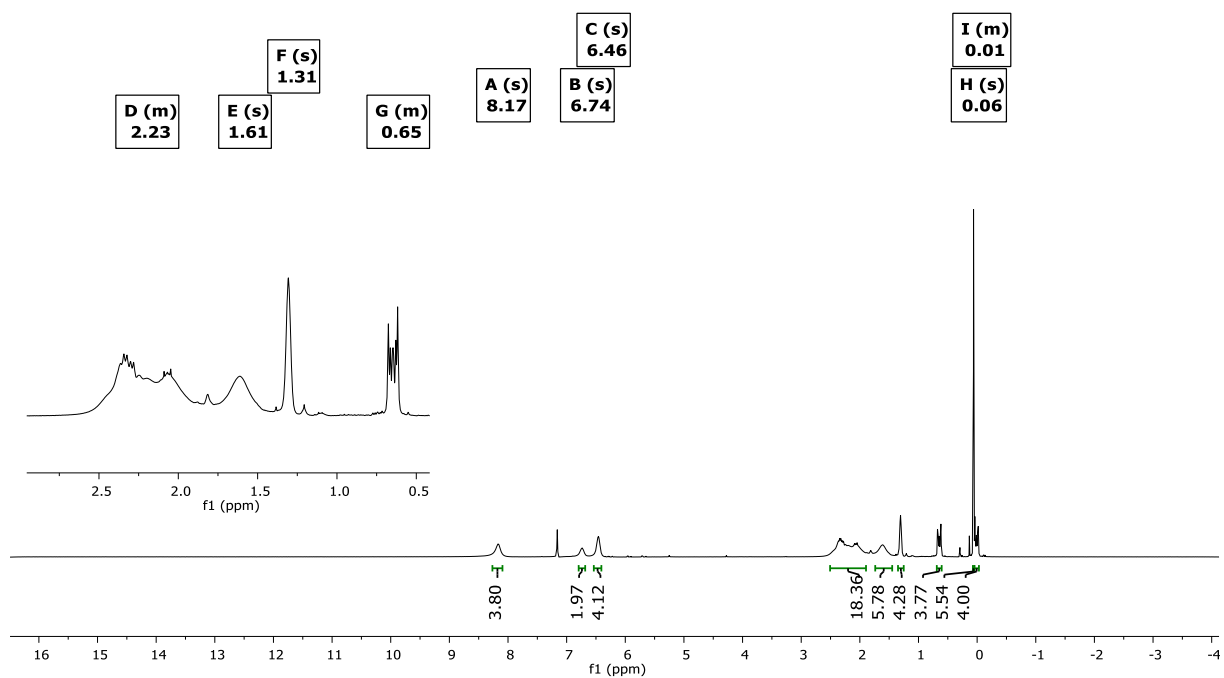


Figure S21. ^1H NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{C}_8\text{H}_{14}))_2\text{-pyridine}$ (**11-2Py**) in C_6D_6 (500 MHz, 293 K).

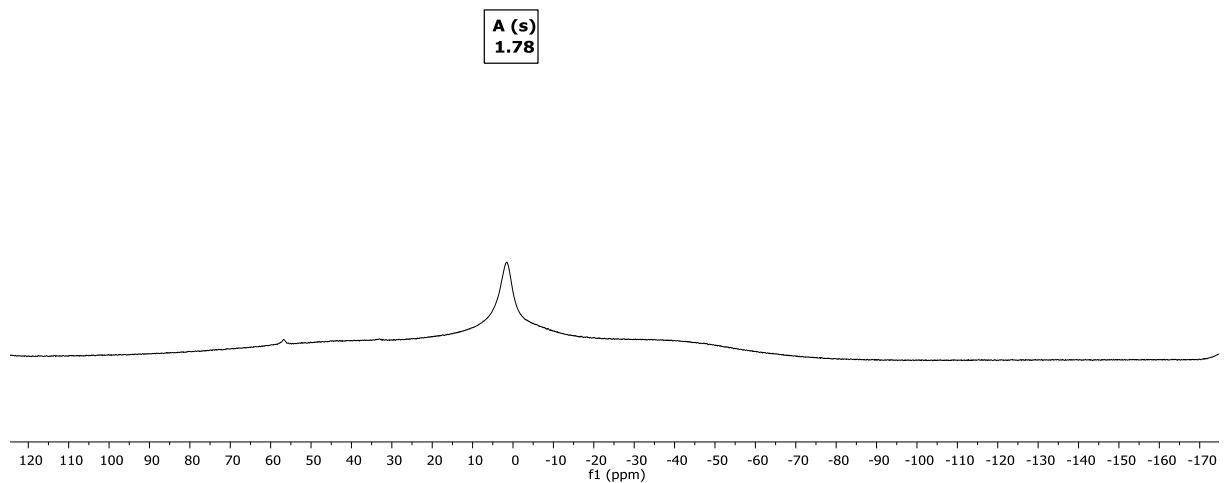


Figure S22. ^{11}B NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{C}_8\text{H}_{14}))_2\text{-pyridine}$ (**11-2Py**) in C_6D_6 (160 MHz, 293 K).

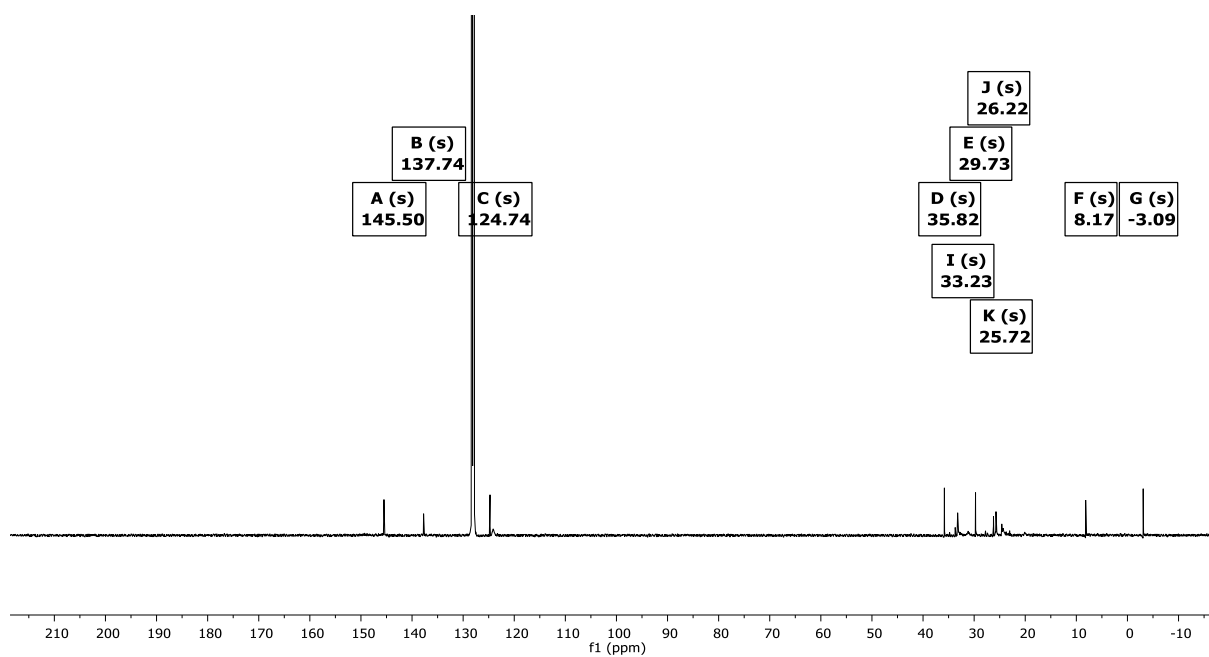


Figure S23. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{C}_8\text{H}_{14}))_2\cdot\text{pyridine}$ (**11·2Py**) in C_6D_6 (126 MHz, 293 K).

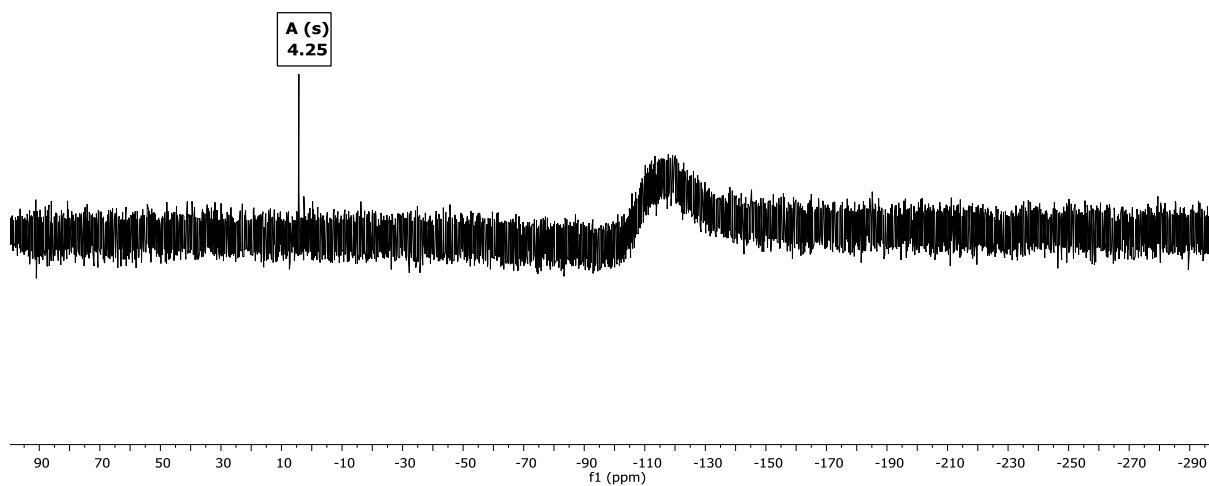


Figure S24. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{C}_8\text{H}_{14}))_2\cdot\text{pyridine}$ (**11·2Py**) in C_6D_6 (99 MHz, 293 K).

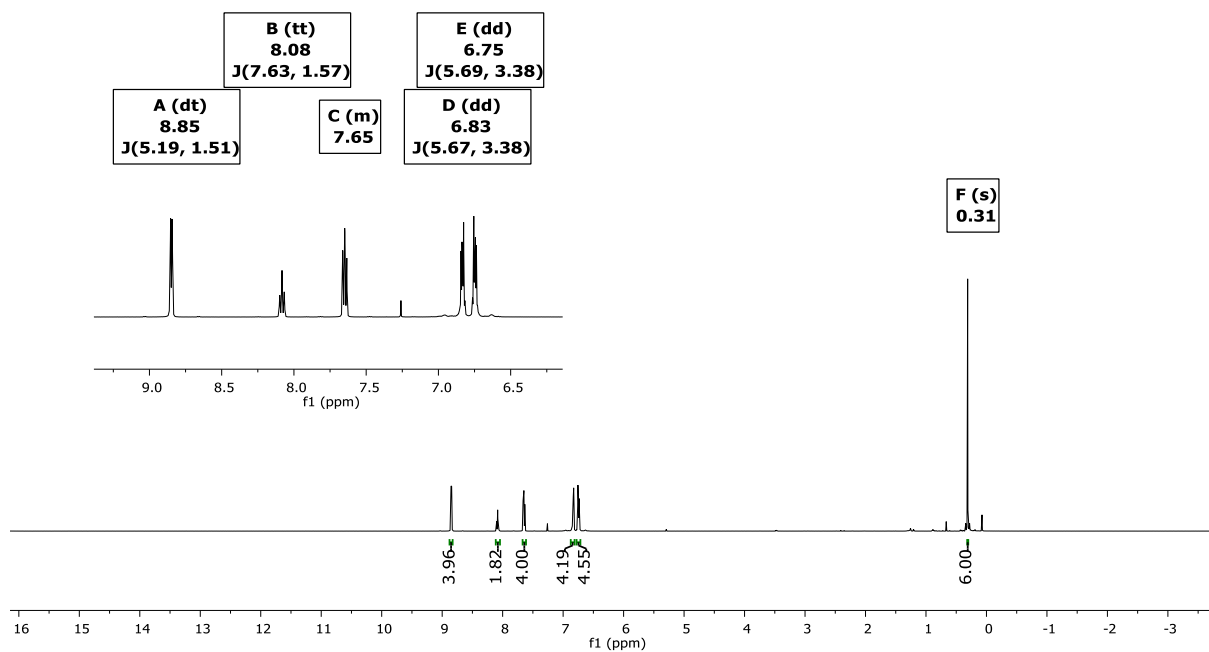


Figure S25. ^1H NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CCB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4))_2 \cdot \text{pyridine}$ (7·2Py) in CDCl_3 (500 MHz, 293 K).

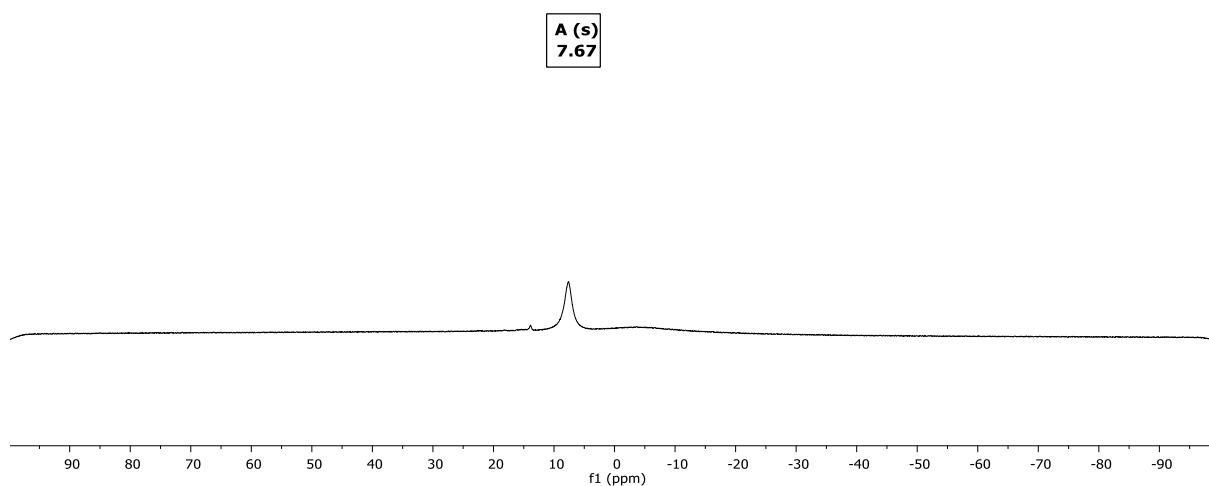


Figure S26. ^{11}B NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CCB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4))_2 \cdot \text{pyridine}$ (7·2Py) in CDCl_3 (160 MHz, 293 K).

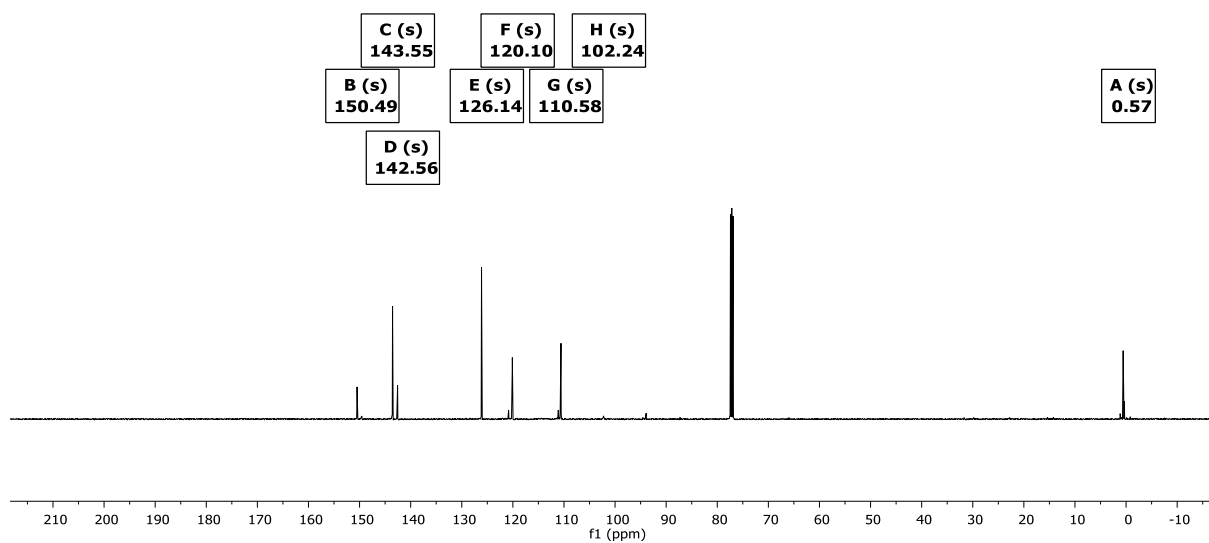


Figure S27. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CCB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4))_2 \cdot \text{pyridine}$ (**7·2Py**) in CDCl_3 (126 MHz, 293 K).

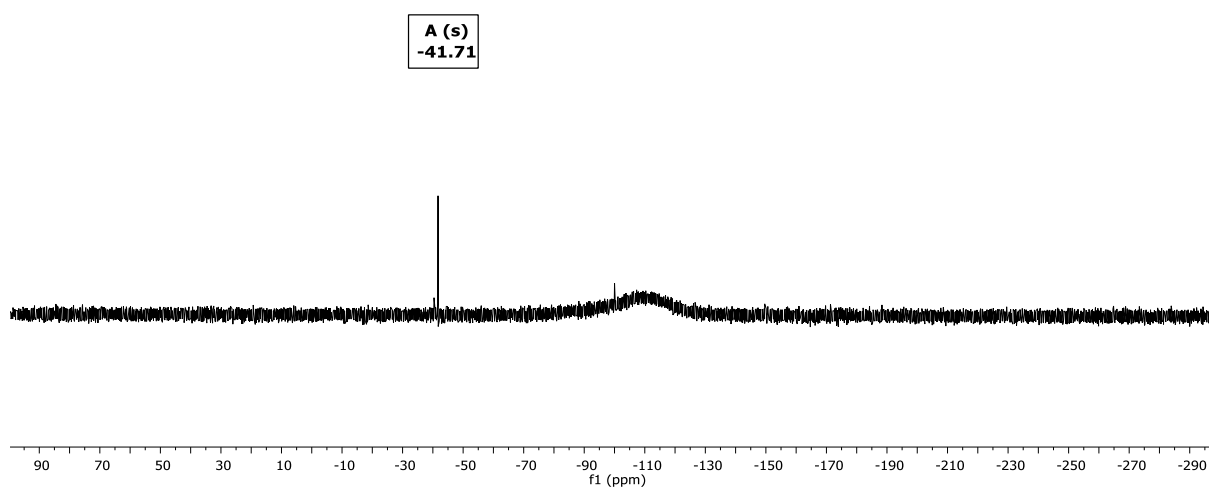


Figure S28. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CCB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4))_2 \cdot \text{pyridine}$ (**7·2Py**) in CDCl_3 (99 MHz, 293 K).

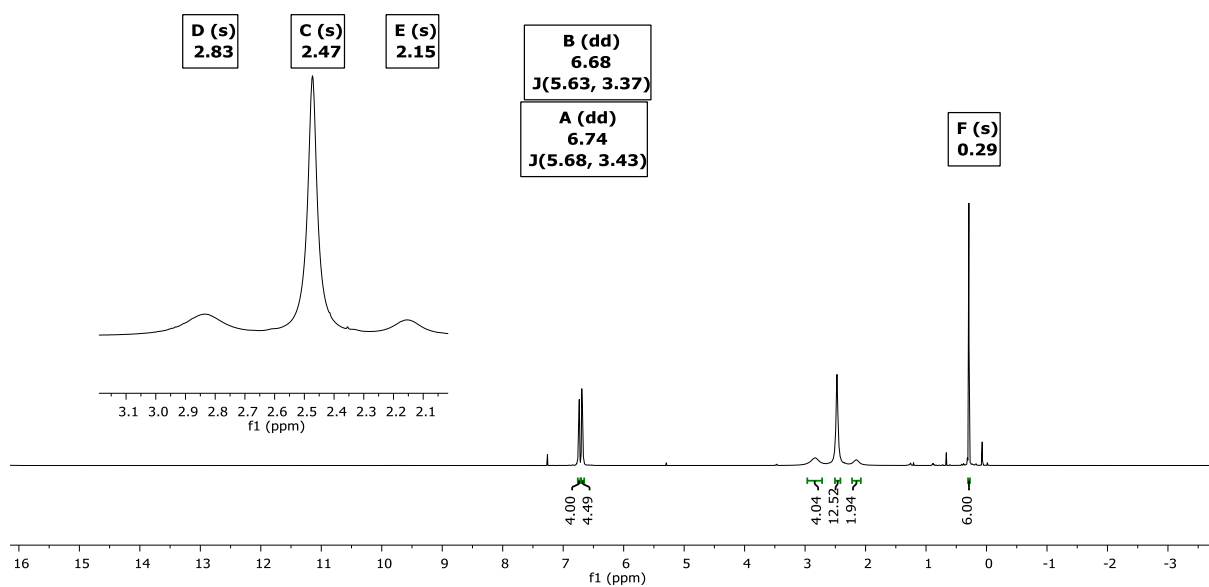


Figure S29. ^1H NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CCB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4))_2 \cdot \text{TMPDA}$ ($7 \cdot 2\text{TMPDA}$) in CDCl_3 (500 MHz, 293 K).

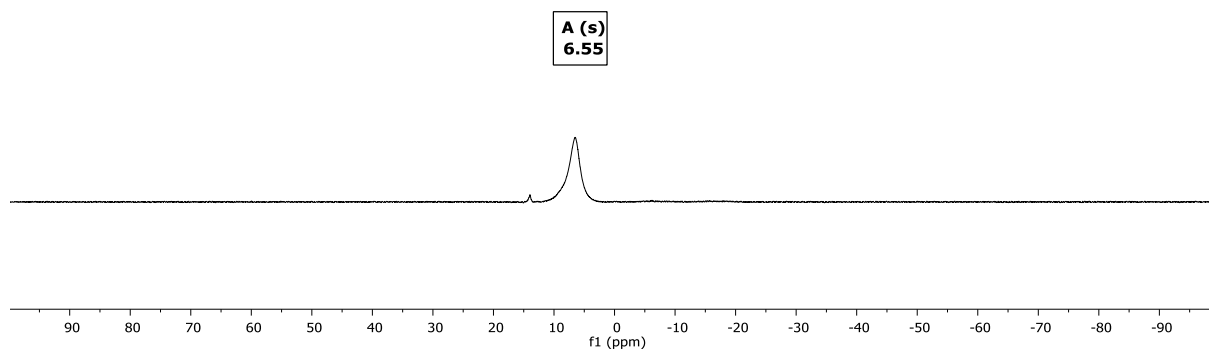


Figure S30. ^{11}B NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CCB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4))_2 \cdot \text{TMPDA}$ ($7 \cdot 2\text{TMPDA}$) in CDCl_3 (160 MHz, 293 K).

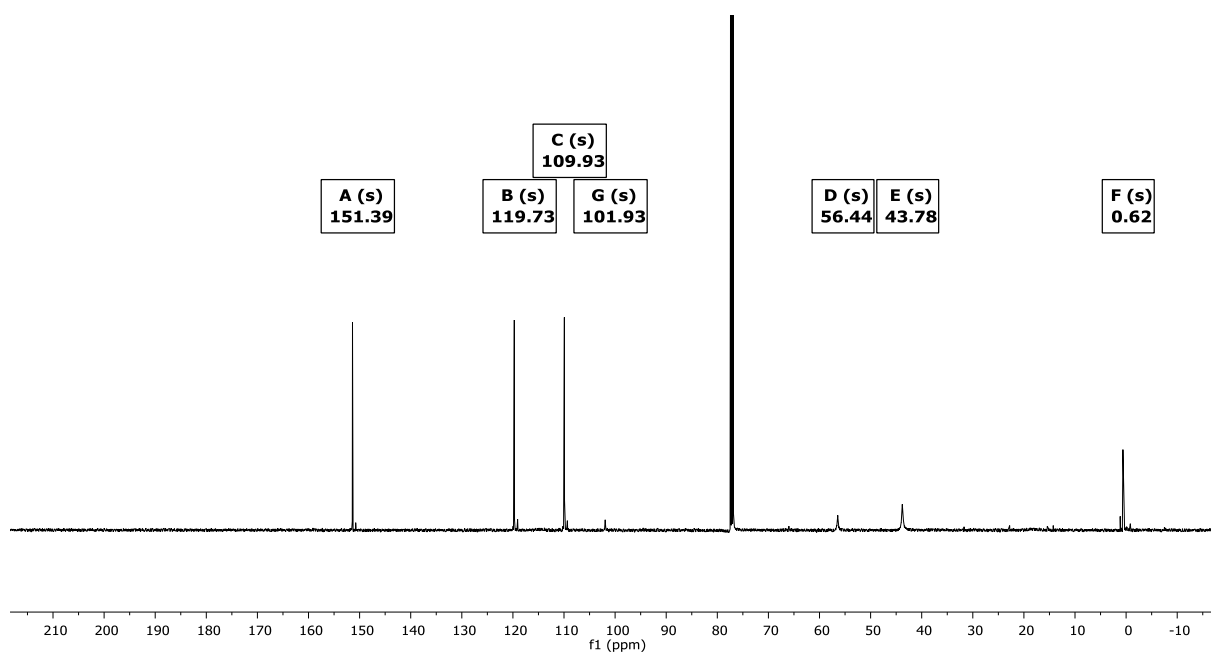


Figure S31. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CCB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4))_2\text{-TMPDA}$ (7·2TMPDA) in CDCl_3 (126 MHz, 293 K).

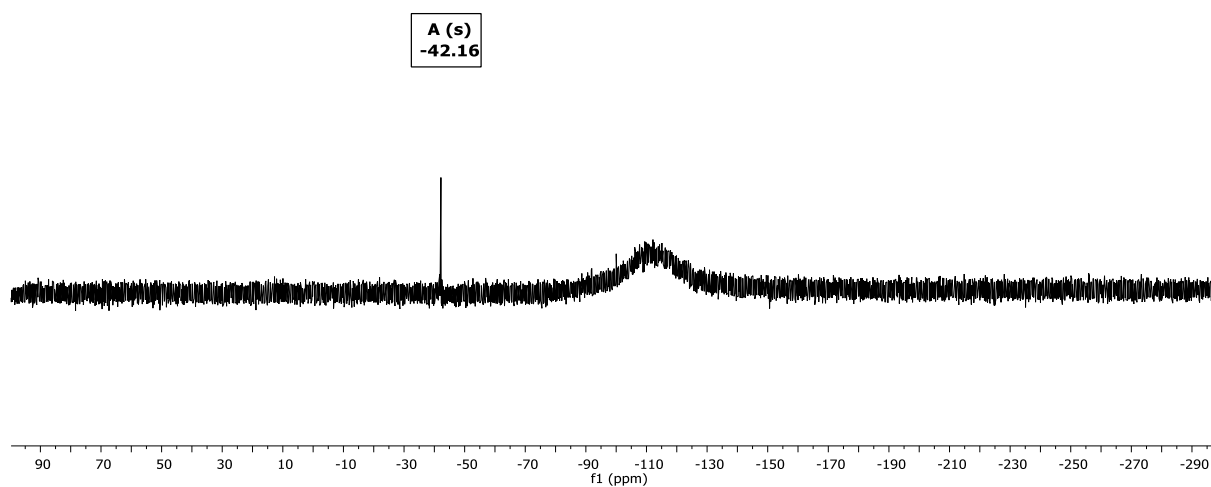


Figure S32. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a solution of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{CCB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4))_2\text{-TMPDA}$ (7·2TMPDA) in CDCl_3 (99 MHz, 293 K).