CARL VON OSSIETZKY universität OLDENBURG

Synthese von neuen Silicium(II)-Verbindungen und Studien zu ihrer Reaktivität

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg zur Erlangung des Grades und Titels eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

angenommene Dissertation

von

Herrn M. Sc. Dennis Lutters

geboren am 06. Februar 1987 in Georgsmarienhütte

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von September 2012 bis Oktober 2016 am Institut für Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Thomas Müller angefertigt.

Gutachter: Herr Prof. Dr. Thomas Müller

Zweitgutachter: Herr Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus

Tag der Disputation: 02.12.2016

Danksagung

Mein besonderer Dank geht an Herrn Prof. Dr. Thomas Müller für die Möglichkeit meine Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen zu können und für die gute Betreuung während des gesamten Zeitraums. Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Im Rahmen meiner Promotion an dem Institut für Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg wurde ich von vielen Personen unterstützt, für deren Hilfe ich mich bedanken möchte. Hierzu zählt besonders die Hilfe von Frau Dr. Annemarie Schäfer, die mir mit ihrer langjährigen Erfahrung häufig bei der eigenen Forschung weiterhelfen konnte. Bedanken möchte ich mich auch bei Frau Maria Ahrnsen für die Bereitstellung von Chemikalien und Glasgeräten, bei Herrn Stefan Harfst als Ansprechpartner für das wissenschaftliche Rechnen sowie bei Frau Petra Rößner für Bürotätigkeiten jeglicher Art. Ein großes Dankeschön geht auch an die gesamte Analytikabteilung. An erster Stelle möchte ich mich bei Frau Andrea Tschirne und Herrn Dieter Neemeyer für die Durchführungen der vielen NMR Messungen bedanken. Ein weiteres Dankeschön geht an bei Herrn Dr. Marc Schmidtmann für die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen sowie für die gesamten Strukturlösungen und Strukturverfeinerungen. Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Francesco Fabbretti für die Durchführung von massenspektroskopischen Analysen sowie bei Herrn Rainer Schmidt für die Durchführung von GC/MS Analysen und UV/Vis Experimenten.

Ein weiterer Faktor für die erfolgreiche Anfertigung der Dissertation war das gute Arbeitsklima in der gesamten Arbeitsgruppe. Bedanken möchte ich mich an erster Stelle bei Dr. Lena Albers und Crispin Reinhold für die schöne gemeinsame Zeit und die vielen wissenschaftlichen Diskussionen. Ebenso möchte ich mich auch bei Henning Großekappenberg, Zhaowen Dong, Sandra Künzler, Jelte Nimoth und den ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe sowie den Forschungspraktikant/-innen und Bachelorabsolvent/-innen Katherina Rüger, Birger Ruddigkeit, Anastasia Merk, Steffen Mannhaupt, Daniel Wachtendorf und Stefanie Rühlicke bedanken. Auch den Mitgliedern der Arbeitsgruppen Beckhaus und Wickleder sei für die gute Zusammenarbeit gedankt.

Bedanken möchte ich mich auch bei der Badmintonabteilung des Oldenburger Turnerbunds für die schöne gemeinsame Zeit und bei der Heinz Neumüller Stiftung zur Förderung der Promotion mit einem Stipendium.

Ein besonderes Dankeschön geht an meine Familie. Meine Eltern haben mich zu jeder Zeit unterstützt und immer zu mir gehalten. Für ihre Hilfe und ihren Beistand bin ich sehr dankbar. Genauso sehr bedanken möchte ich mich bei meinem Bruder Sascha, seiner Lebensgefährtin Nicole und ihrem gemeinsamen Sohn Felix.

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst habe und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Die Dissertation hat weder in Teilen noch in Gänze einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen.

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

Oldenburg, den

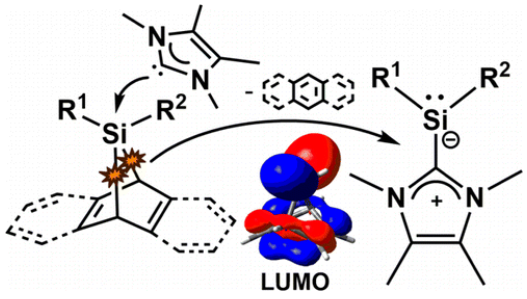
(Dennis Lutters)

Die aus dieser Dissertation hervorgegangenen Publikationen in Fachzeitschriften sind im Folgenden aufgeführt:

Activation of 7-Silanorbornadienes by N-Heterocyclic Carbenes: A Selective Way to N-Heterocyclic-Carbene-Stabilized Silylenes

D. Lutters, C. Severin, M. Schmidtmann, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6061.

Abstract



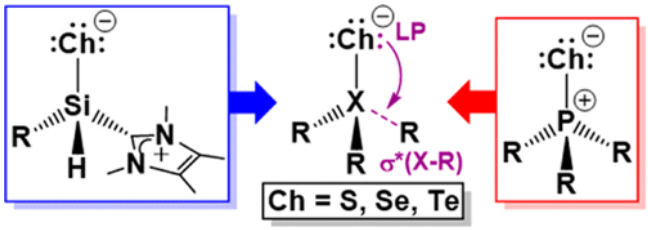
The synthesis of hydridosilylenes Ter(H)Si: **3a** (Ter: 2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl) and Ter*(H)Si: **3b** (Ter*: 2,6-bis(2,4,6-tri*iso*-propylphenyl)phenyl) stabilized by the N-heterocyclic carbene (NHC) $ImMe_4$ is reported. The synthesis of stabilized hydridosilylenes **3** was accomplished by a previously unknown NHC-induced fragmentation of silanorbornadiene derivatives. Structural studies of the stabilized silylenes **3** and of its $Fe(CO)_4$ complex **12** accompanied by a theoretical analysis of their bonding situation indicate that stabilized silylenes such as **3** can be regarded as neutral silyl anion equivalents. A computational investigation of the reaction course indicate a virtual one-step reaction between the NHC and the silanorbornadiene. A theoretical assessment of the scope and limitations of this reaction suggests that it is general and can be used also for the synthesis of other carbene analogues such as germylenes and phosphinidenes.

The Silicon Version of Phosphine Chalcogenides: Synthesis and Bonding Analysis of Stabilized Heavy Silaaldehydes

D. Lutters, A. Merk, M. Schmidtmann, T. Müller, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 9026.

Abstract

The synthesis of chalcogena-silaaldehydes (Ch = S, Se, Te), **15**, stabilized by interaction with N-heterocylic carbenes (NHCs) is reported. Compounds **15** are formed by reaction of the NHC-stabilized hydridosilylene **13a** with elemental chalcogens in moderate yields. X-ray diffraction analysis of all three variants of the chalcogena-silaaldehydes, **15**, revealed short Si/Ch distances which are close to expected values for Si=Ch double bonds. The results of natural bond orbital and natural resonance theory analyses indicate strongly polarized Si–Ch bonds and suggest the occurrence of negative hyperconjugation, which is responsible for the short Si/Ch distances. These results indicate the isolobal relation between NHC-stabilized heavy silaaldehydes **15** and the well-known phosphine chalcogenides, R_3PCh.

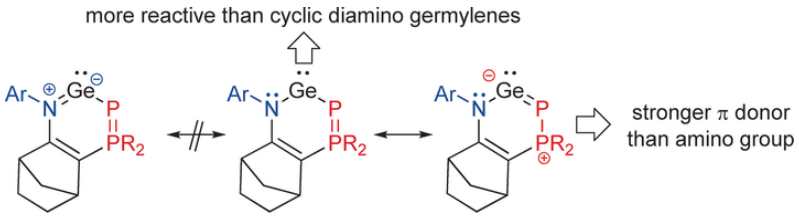


Im Rahmen der Promotion wurde an internationalen Kooperationsprojekten in Form von experimentellen oder theoretischen Untersuchungen mitgewirkt. Die hieraus hervorgegangen Publikationen in Fachzeitschriften sind im Folgenden aufgeführt:

A Stable Heterocyclic Amino(phosphanylidene-σ^4-phosphorane) Germylene

N. Del Rio, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, D. Hashizume, D. Lutters, T. Müller, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4753.

Abstract

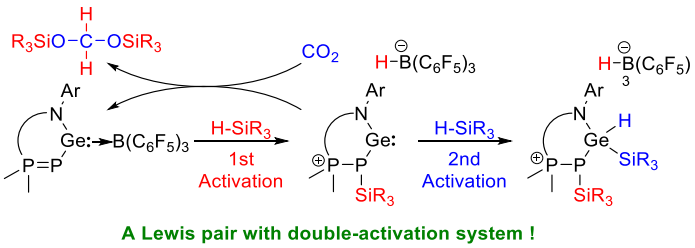


A new stable heterocyclic germylene, in which the divalent germanium atom lies between a nitrogen atom and a phosphanylidene phosphorane group, was synthesized. Experimental and theoretical studies revealed the peculiar effect of phosphanylidene phosphorane substituent, which is a stronger π-donor towards germanium than an amino group is. Because of the weak phosphorus–germanium π-bond, this new germylene compound shows an enhanced reactivity compared to classical N-heterocyclic germylenes.

N,P-Heterocyclic Germylene-$B(C_6F_5)_3$ Adduct: A Lewis Pair with Multireactive Sites

N. Del Rio, M. Lopez-Reyes, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, D. Lutters, T. Müller, T. Kato, *angenommen bei Angew. Chem. Int. Ed.*, DOI: 10.1002/anie.201610455R1.

Abstract



A *N,P*-heterocyclic germylene/$B(C_6F_5)_3$ Lewis adduct presents multi-reactive sites (Lewis pair + germylene + Ge=P π-bond). Therefore, the adduct **2** is able to activate simultaneously two small molecules in contrast to simple frustrated Lewis pairs or divalent group-14 element species which usually activate one molecule. This unique property of **2** was successfully applied for the selective and metal-free catalytic CO_2 hydrosillylation to $CH_2(OSiEt_3)_2$.

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit konnte eine neue Methode zur Darstellung von N-heterocyclisch Carben (NHC) stabilisierten Silylenen entwickelt werden. Die 7-Silanorbornadiene sind durch Thermo- und Photolyse bereits als Silylenquellen bekannt. Es konnte gezeigt werden, dass diese bereits unter deutlich milderen Bedingungen eine Fragmentierungsreaktion mit starken Nukleophilen wie NHCs eingehen. Ursachen dieser besonderen Reaktivität sind die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der 7-Silanorbornadiene. Das energetisch niedrig liegende LUMO ist größtenteils am Siliciumatom lokalisiert und zeigt eine Knotenebene zwischen dem Siliciumatom und den Brückenkopfkohlenstoffatomen. Durch einen nukleophilen Angriff des Carbens am Siliciumatom kommt es daher unter Abspaltung eines aromatischen Restes zur Bildung eines NHC-stabilisierten Silylens. Mit dieser NHC-induzierten Fragmentierungsreaktion von 7-Silanorbornadienen ist eine Methode gegeben, die sich besonders zur Darstellung von NHC-stabilisierten Hydridosilylenen eignet. Diese Verbindungsklasse weckt wegen ihres möglichen Einsatzes als neuartiges Hydrosilylierungsreagenz ein besonderes Interesse. Durch experimentelle Untersuchungen wie röntgendiffraktometrische Analysen von Einkristallen konnte in Kombination mit quantenmechanischen Rechnungen gezeigt werden, dass eine starke Wechselwirkung zwischen dem NHC und dem Siliciumatom gegeben ist. Diese Bindung ist somit als kovalent einzustufen und die NHC-stabilisierten Silylene werden daher besser als neutrale Äquivalente der Silylanionen beschrieben. Eine typische Eigenschaft dieser neutralen Äquivalente der Silylanionen ist die Stabilisierung von niedervalenten Übergangsmetallverbindungen. Auf Grund ihrer Isolobalität zu Phosphanen ist auch eine hohe Reaktivität gegenüber elementaren Chalkogenen zu erwarten. Diese Eigenschaften wurden am Beispiel von Reaktionen mit einem Eisencarbonyl sowie mit den elementaren Chalkogenen Schwefel, Selen und Tellur gezeigt. Die erhaltenen Reaktionsprodukte konnten dabei als Reinstoffe isoliert und vollständig charakterisiert werden. Am Beispiel eines Eisenkomplexes zeigte sich eine klassische Silicium–Eisen Einfachbindung. Im Falle der Umsetzungen mit elementarem Schwefel, Selen und Tellur konnten in den Reaktionsprodukten auf Grund von negativer Hyperkonjugation stark verkürzte Silicium–Chalkogen Einfachbindungen beobachtet werden. Dieses Reaktionsmuster bestätigt somit das Verhalten der NHC-stabilisierten Silylene als neutrale Äquivalente der Silylanionen. Ein besonders vielversprechendes Ergebnis ging aus quantenmechanischen Rechnungen hervor. Diesen zufolge lässt sich die NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion auch auf weitere 7-Heteronobornadienene mit Elementen der Gruppen 13-15 übertragen. Gerade für die 7-Germa- und 7-Phosphanorbornadiene ist im Vergleich zu den 7-Silanorbornadienen eine höhere thermodynamische Triebkraft zu erwarten.

Abstract

A new method for the preparation of N-heterocyclic carbene (NHC) stabilized silylenes was investigated. The thermolysis or photolysis of 7-silanorbornadienes is a well-known method for the generation of silylenes. In this work, the facile fragmentation reaction of 7-silanorbornadienes with NHCs under mild conditions is described. The reactivity can be understood in terms of the electronic and structural properties of 7-silanorbornadienes. Close examination of the LUMO reveals that it is localized at the silicon atom and a nodal plane exists between the silicon and the bridging carbon atoms. Therefore, nucleophilic attack of a carbene at the silicon centre leads to the formation of an NHC-stabilized silylene with the loss of an aromatic group. The NHC-induced fragmentation reaction of 7-silanorbornadienes is especially useful for the synthesis of hydridosilylenes which have a great synthetic potential in hydrosilylation chemistry. The results of experimental investigations, such as X-ray diffraction analyses of single crystals, combined with the results of quantum mechanical calculations reveal a strong interaction between the NHC and the silicon atom. This leads to the conclusion that the NHC is bonded covalently to the silicon atom and that NHC-stabilized silylenes are best regarded as neutral equivalents of silyl anions. On the basis of their isolobal relationship to phosphines, a high reactivity towards low valent transition metal complexes and elemental chalcogens was expected, and thus, reactions of the NHC-stabilized silylenes with an iron carbonyl and elemental sulfur, selenium and tellurium were investigated. All reaction products were isolated as pure compounds and characterized. The resulting iron complex shows a typical iron–silicon single bond. In the case of the sulphur, selenium and tellurium containing products, short silicon–chalcogen single bonds were observed which was attributed to negative hyperconjugation. Quantum mechanical calculations showed that the NHC-induced fragmentation reaction of 7-heteronorbornadienes is general and can be applied to other 7-heteronorbornadienes with elements from groups 13-15. In particular, the NHC-induced cleavage of 7-germa- and 7-phospha-norbornadienes shows a high thermodynamic driving force in comparison to 7-silanorbornadienes, and thus, is a promising area of research in the future.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung **1**

1.1 7-Silanorbornadiene 1

1.1.1 Eigenschaften von 7-Silanorbornadienen 2

1.1.2 Synthese von 7-Silanorbornadienen 3

1.2 Silylene 6

1.2.1 NHC-stabilisierte Silylene 12

2. Motivation und Zielsetzung **18**

3. Ergebnisse und Diskussion **21**

3.1 Synthese der Dibenzo-7-silanorbornadiene **53** 22

3.1.1 Charakterisierung der Dibenzo-7-silanorbornadiene **53** 24

3.2 Synthese der N-heterocyclischen Carbene **54** 29

3.2.1 Charakterisierung der N-heterocyclischen Carbene **54** 29

3.3 Experimentelle Untersuchungen zur NHC-induzierten Fragmentierungsreaktion der 7-Heteronorbornadiene 31

3.3.1 Umsetzungen der 7-Hydrido-7-silanorbornadiene **53a** und **53b** mit dem NHC **54a** 32

3.3.1.1 Charakterisierung der NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** 35

3.3.2 Reaktivitäten weiterer Nukleophile gegenüber 7-Hydrido-7-silanorbornadienen .. 44

3.3.3 Einfluss der Si–X Funktionalität bei der NHC-induzierten Fragmentierungsreaktion der Dibenzo-7-silanorbornadiene 52

3.3.4 NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion als Grundlage für weitere niedrig koordinierte Siliciumverbindungen 54

3.3.5 Versuche zur Synthese von 7-Heteronorbornadienen mit schwereren Elementen der Gruppe 14 59

3.4 Theoretische Untersuchungen zur Carben-induzierten Fragmentierungsreaktion der 7-Heteronorbornadiene 62

3.4.1 Untersuchungen zur Bindungssituation und zu den spektroskopischen Eigenschaften der NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** 63

3.4.2 Einfluss verschiedener Nukleophile auf die Carben-induzierte Fragmentierungsreaktion der 7-Silanorbornadiene 67

3.4.3 Einfluss der Si–X Funktionalität auf die NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion der 7-Silanorbornadiene 70

3.4.4 Einfluss der stabilisierenden Reste am Siliciumatom auf die NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion der 7-Silanorbornadiene 72

3.4.5 Einfluss der aromatischen Abgangsgruppe auf die NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion der 7-Silanorbornadiene 75

3.4.6 Untersuchungen zum Mechanismus der NHC-induzierten Fragmentierungsreaktion der 7-Silanorbornadiene 76
3.4.7 Einfluss der Substitution des Siliciumatoms durch Elemente der Gruppen 13-15 auf die NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion der 7-Heteronorbornadiene 79
3.4.7.1 NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion der 7-Heteronorbornadiene mit Elementen der Gruppe 13 82
3.4.7.2 NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion der 7-Heteronorbornadiene mit Elementen der Gruppen 14 und 15 87
3.5 Folgereaktionen des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** 90
3.5.1 Hydrolysereaktion des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** 91
3.5.1.1 Charakterisierung des Hydrolyseproduktes **133** 92
3.5.2 Umsetzung des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** mit einem Eisencarbonyl . 95
3.5.2.1 Charakterisierung des Eisenkomplexes **134** 96
3.5.2.2 Theoretische Untersuchungen der Bindungssituation im Eisenkomplex **134** ... 104
3.5.3 Umsetzungen des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** mit elementaren Chalkogenen 108
3.5.3.1 Charakterisierung der NHC-stabilisierten Silachalkogenide **146** (Ch = S, Se, Te) 109
3.5.3.2 Theoretische Untersuchungen zur Bindungssituation in den NHC-stabilisierten Silachalkogeniden **146** (Ch = S, Se, Te) 120
3.5.4 Versuche zur Synthese des NHC-stabilisierten Silaaldehyds **157** 126
3.5.4.1 Charakterisierung des Reaktionsproduktes aus der Umsetzung des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** mit CO_2 127
3.5.5 Versuche zur Umsetzung des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** mit Olefinen und Alkinen 131
3.5.6 Versuche zur Hydridtransferreaktion im NHC-stabilisierten Hydridosilylen **69b** .. 136
4. Zusammenfassung und Ausblick **138**
5. Experimenteller Teil **143**
5.1 Analysemethoden 143
5.2 Darstellungen und Charakterisierungen der Verbindungen 145
5.2.1 Heterole 146
5.2.2 7-Silanorbornadiene 150
5.2.3 NHC-stabilisierte Silylene 152
5.2.4 Folgeprodukte der NHC-stabilisierten Hydridosilylene 156
5.2.5 Weitere Reaktionen 162
6. Details zu den durchgeführten DFT Rechnungen **164**
6.1 Ausgewählte Parameter berechneter Verbindungen 165

7. Kristallographischer Anhang **179**

8. Abkürzungen und Symbole **187**

9. Literatur **189**

10. Anhang **195**

10.1 Lebenslauf 195

1. Einleitung

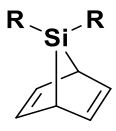
Silicium ist neben Sauerstoff das meistverbreitete Element in der Erdkruste und auf Grund seiner Halbleitereigenschaften aus der Elektronikindustrie nicht mehr wegzudenken.[1] Jüngste Fortschritte in der Entwicklung von niedrig koordinierten Siliciumverbindungen zeigen nun, dass derartige Verbindungen ein vielversprechendes Potential in der Aktivierung von kleinen Molekülen (z. B. H_2) oder starken C–F Bindungen besitzen.[2-9] Wichtige Vertreter dieser niedrig koordinierten Siliciumverbindungen sind dabei die Silylene **1** und Silyliumionen **2**.[4, 10, 11]

1 **2**

Werden beispielsweise für die H_2-Aktivierung noch teure und teils giftige Schwermetallverbindungen eingesetzt,[12-15] ist die zukünftige Verwendung von kostengünstigeren und ungiftigen Siliciumverbindungen daher höchst erstrebenswert. Die Erforschung von niedrig koordinierten und reaktiven Siliciumverbindungen stellt damit ein zentrales Thema in der aktuellen Forschung dar. Für die Synthese der Silylene **1** sind dabei die 7-Silanorbornadiene vielversprechende Ausgangsverbindungen.[16]

1.1 7-Silanorbornadiene

Bei den 7-Silanorbornadienen wie **3** handelt es sich um Derivate des bicyclischen Monoterpens Bornan, bei welchem das Brückenkohlenstoffatom durch ein Siliciumatom ersetzt wurde. Sie sind bereits seit den 60er Jahren bekannt.[16]



3

1.1.1 Eigenschaften von 7-Silanorbornadienen

Die 7-Silanorbornadiene weisen interessante Eigenschaften auf. Neben einem spitzen Winkel, der durch die Brückenkopfkohlenstoffatome zusammen mit dem Siliciumatom gebildet wird, sind die entsprechenden Bindungen zwischen dem Siliciumatom und den Brückenkopfkohlenstoffatomen durch β-SiC Hyperkonjugation mit den C=C Doppelbindungen verlängert.[17-19] Diese β-SiC Hyperkonjugation lässt sich in einem Molekülorbitaldiagramm veranschaulichen (Abbildung 1.1).[20] Die Besetzung des Molekülorbitals 1 (MO1) zeigt eine Delokalisierung der Elektronen aus einem σ-Orbital der Silicium–Brückenkopfkohlenstoffbindungen in ein π*-Orbital.

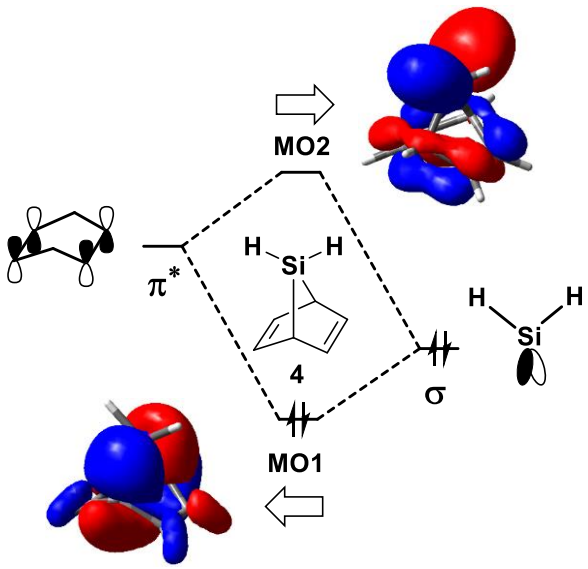
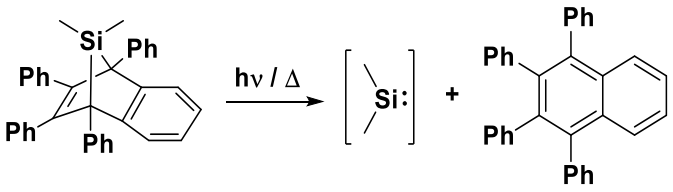


Abbildung 1.1 Teil des berechneten Molekülorbitaldiagramms (M06-2X/6-311+G(d,p)) und zugehörige Oberflächendiagramme (*iso*-Wert 0.035) des 7-Silanorbornadiens **4** zur Erklärung der verlängerten Bindungen zwischen dem Siliciumatom und den Brückenkopfkohlenstoffatomen durch β-SiC Hyperkonjugation mit den C=C Doppelbindungen (MO Molekülorbital).

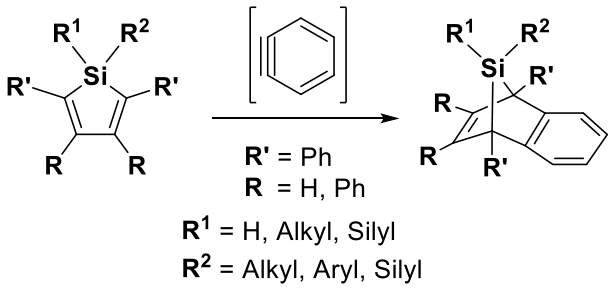
Eine Eigenschaft, die damit in direktem Zusammenhang steht, ist die für tetrakoordinierte Siliciumverbindungen auffällige Entschirmung des Siliciumkerns, welche sich in der ^{29}Si NMR Spektroskopie bemerkbar macht.[20, 21] Diese spezielle Bindungssituation in den 7-Silanorbornadienen führt dazu, dass sie bereits eine wichtige Rolle als Ausgangsverbindungen zur Synthese von Silylenen einnehmen. Durch Photo- oder Thermolyse lassen sich aus ihnen die Silylene als hochreaktive Intermediate unter Abspaltung eines aromatischen Restes erzeugen (Schema 1.1).[16, 22-25]



Schema 1.1 Photo-/Thermolyse eines 7-Silanorbornadiens zum Silylen und Naphthalinderivat.

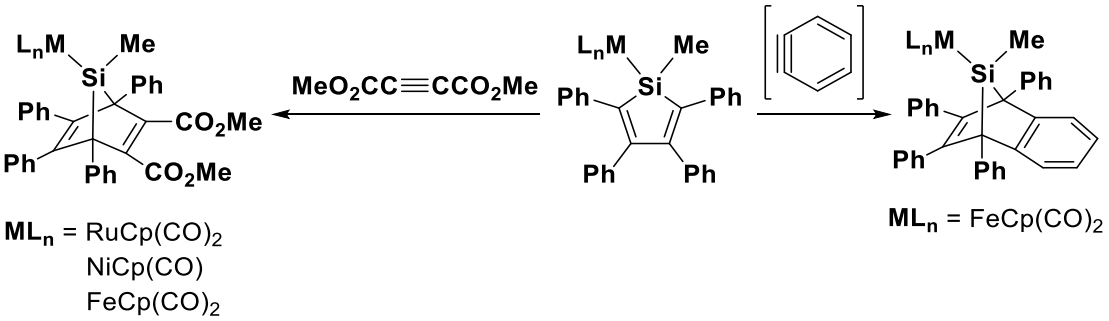
1.1.2 Synthese von 7-Silanorbornadienen

Eine weitverbreitete Methode zur Darstellung von 7-Silanorbornadienen ist die [4+2]-Cycloadditionsreaktion von Silolen.[16, 26, 27] Neben alkyl-, aryl- oder silylsubstituierter 7-Silanorbornadiene können auf diese Weise auch 7-Hydrido-7-silanorbornadiene synthetisiert werden (Schema 1.2).[23, 28]



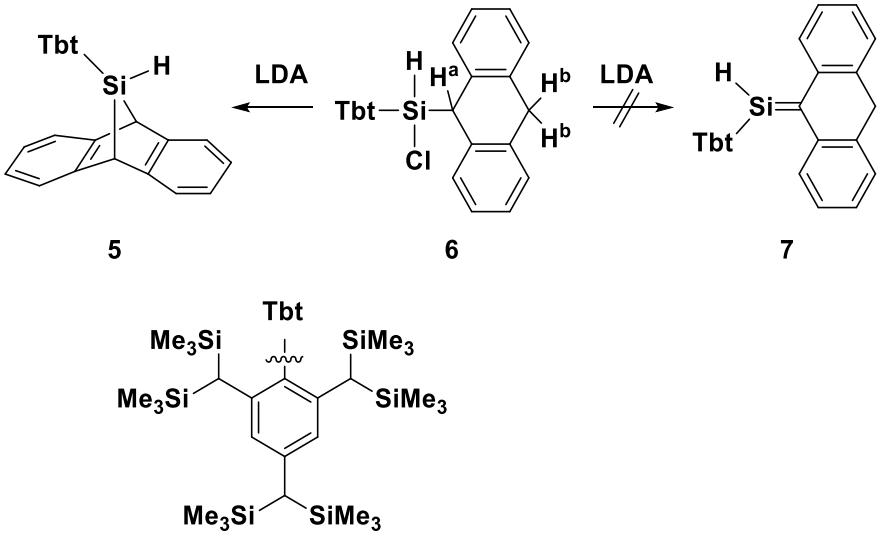
Schema 1.2 Synthese von 7-Silanorbornadienen durch eine Cycloadditionsreaktion von Silolen.

Das Einführen von Übergangsmetallfragmenten in die 7-Silanorbornadiene wurde durch die Arbeitsgruppen von West[29] und Lee[30] ermöglicht (Schema 1.3).



Schema 1.3 Synthese von übergangsmetallsubstituierten 7-Silanorbornadienen.

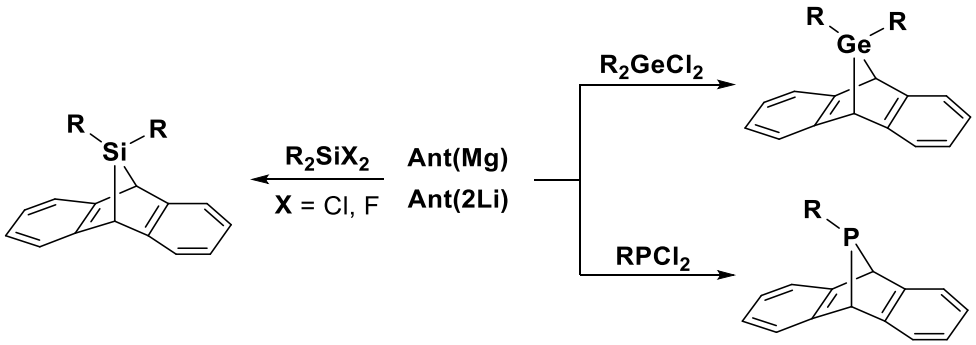
Eine weitere Synthesemöglichkeit von 7-Silanorbornadienen wurde von der Arbeitsgruppe Tokitoh[31] beim Versuch der Synthese des Silaethenderivates **7** entdeckt (Schema 1.4). Mit Lithium-di*iso*propylamid (LDA) wurde dabei nicht wie geplant das acidere Proton H^a in **6** entfernt, sondern eines der sterisch weniger abgeschirmten Protonen H^b. Durch eine Folgereaktion führt dieses zur Bildung des 7-Silanorbornadiens **5**.



Schema 1.4 Versuchte Synthese des Silaethenderivates **7**, die zur Bildung des 7-Silanorbornadiens **5** führt.[31]

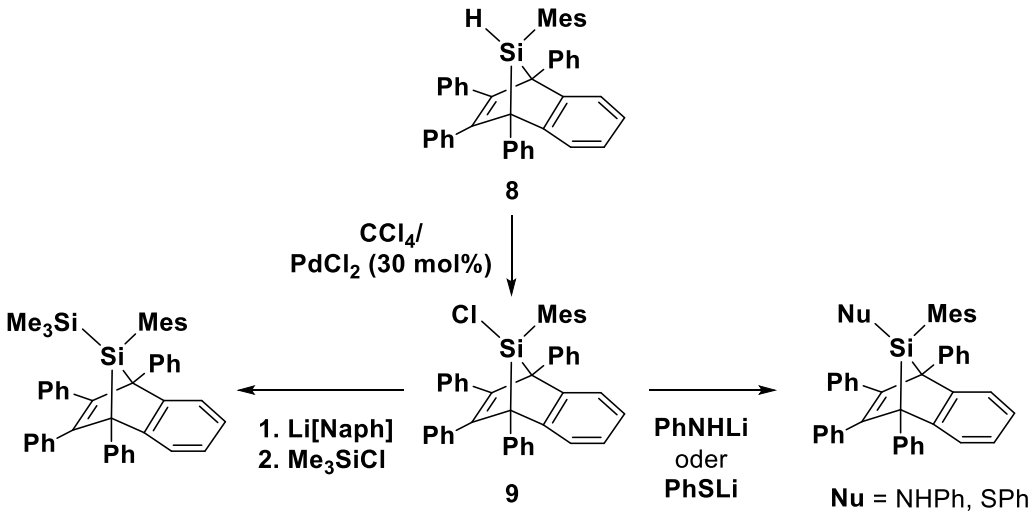
Mit dieser Synthesemöglichkeit ist es im Vergleich zur Cycloadditionsreaktion von Silolen (Schema 1.2) nun möglich insbesondere 7-Silanorbornadiene herstellen zu können, die am Siliciumatom einen sterisch anspruchsvollen Rest besitzen. Neben dem großen Tbt-Substituenten kann somit beispielsweise auch ein Terphenylrest am Siliciumatom eingeführt werden.[32, 33]

Eine andere Darstellungsmöglichkeit von 7-Silanorbornadienen ist die Umsetzung von Siliciumhalogeniden mit Anthracendianionen wie z. B. Magnesiumanthracen (Schema 1.5). Dieser Syntheseweg ist jedoch auf wenige Substituenten am Siliciumatom begrenzt und liefert in der Regel auch nur geringe Ausbeuten.[34-36] Er eignet sich besser zur Darstellung von 7-Germa- oder auch 7-Phosphanorbornadienen.[37, 38]



Schema 1.5 Synthese von 7-Heteronorbornadienen durch Reaktion von Gruppen 13-14 Halogeniden mit Anthracendianionen wie z. B. Magnesiumanthracen (Ant(Mg)).

Die Gruppe von Kawachi[23] zeigte, dass es unter dem Erhalt des Norbornadiengerüstes katalytisch möglich ist, das 7-Hydrido-7-silanorbornadien **8** zu modifizieren (Schema 1.6). Durch Palladiumkatalyse kann dieses in das 7-Chloro-7-silanorbornadien **9** überführt werden. Mit der Chloridfunktionalität in **9** ist damit eine Möglichkeit zur weiteren Substitution am Siliciumatom gegeben.



Schema 1.6 Modifizierung des 7-Hydrido-7-silanorbornadiens **8** durch Palladiumkatalyse (Nu Nukleophil, Li[Naph] Lithiumnaphthalid, Mes 2,4,6-Trimethylphenyl).[23]

1.2 Silylene

Silylene sind die Carbenanaloga des Siliciums und als solche sehr reaktiv. Sie treten daher in Reaktionen nur als kurzlebige Intermediate auf. Das Siliciumatom ist zweifach koordiniert und befindet sich in der Oxidationstufe +II. Im Carben **10** besetzen die beiden Elektronen verschiedene Orbitale, so dass ein Triplettgrundzustand vorliegt. Beim Silylen **11** befinden sich beide Elektronen im selben Orbital, welches einen erhöhten s-Orbitalcharakter besitzt. Es liegt damit ein Singulett-grundzustand vor und ein p-Orbital bleibt unbesetzt (Abbildung 1.2).[10]

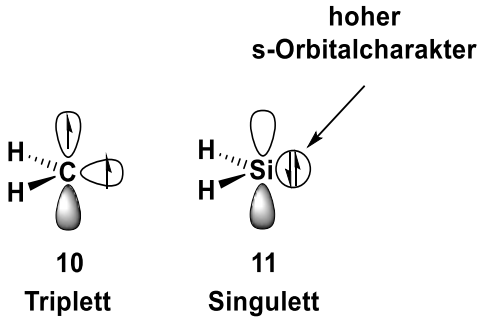
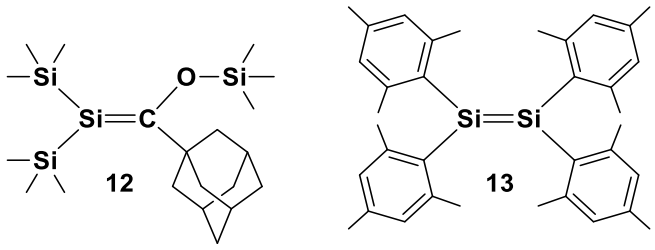
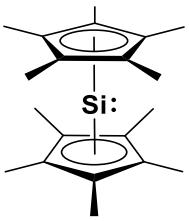


Abbildung 1.2 Gegenüberstellung des Carbens **10** und des Silylens **11**.

Mit den Synthesen des ersten Silens **12** und Disilens **13** im Jahre 1981 wurden bereits Meilensteile in der Geschichte von niedrig koordinierten Siliciumverbindungen gelegt.[39, 40]



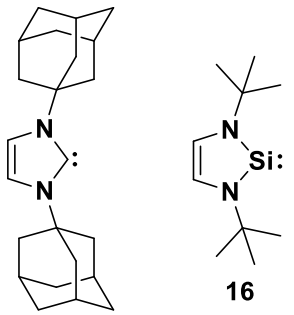
Die freien Silylene wie **11** galten hingegen lange als hochreaktive und kurzlebige Verbindungen, die sich nur schwer unter Inertbedingungen bei Raumtemperatur isolieren ließen. Die Arbeitsgruppe Jutzi[41] konnte 1986 erstmals das Decamethylsilicocen **14** synthetisieren.



14

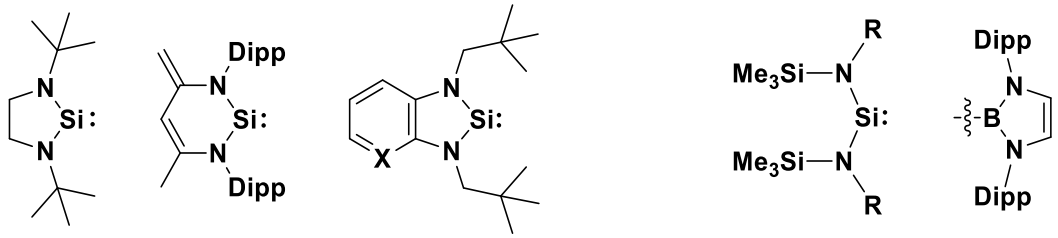
Hierbei wird das Siliciumatom jedoch durch η^5-Koordination der Cyclopentadienylliganden stabilisiert, wodurch es sich nicht mehr um einen klassischen Vertreter eines Silylens wie **11** handelt.

Mit der Einführung von Aminosubstituenten konnte die Gruppe von Arduengo[42] im Jahre 1991 das erste freie und bei Raumtemperatur stabile N-heterocyclische Carben **15** synthetisieren. Die Synthese eines entsprechende N-heterocyclischen Silylens **16** gelang dann erstmals der Gruppe um West[43] im Jahre 1994. Die N-heterocyclischen Germylene waren zu der Zeit bereits bekannt.[44-46]



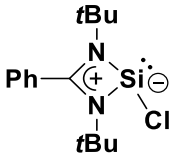
15 **16**

Basierend auf diesem Erfolg wurden die Substituenten am Stickstoff durch weitere sterisch anspruchsvolle Arylgruppen ausgetauscht und neben den gesättigten Ringsystemen wie in Silylen **17** auch eine Reihe weiterer N-heterocyclischer Silylene **18** und **19** dargestellt.[10, 47-53] Ein Beispiel für ein zweifach aminosubstituiertes, acyclisches Silylen stellt die Verbindung **20a** dar.[54] Dieses ist jedoch nur bei tiefen Temperaturen stabil und eine Erwärmung führt zu einer schnellen Zersetzung. Erst später konnte von der Arbeitsgruppe Aldridge[55] ein bei Raumtemperatur stabiles, acyclisches und diaminosubstituiertes Silylen **20b** synthetisiert werden.



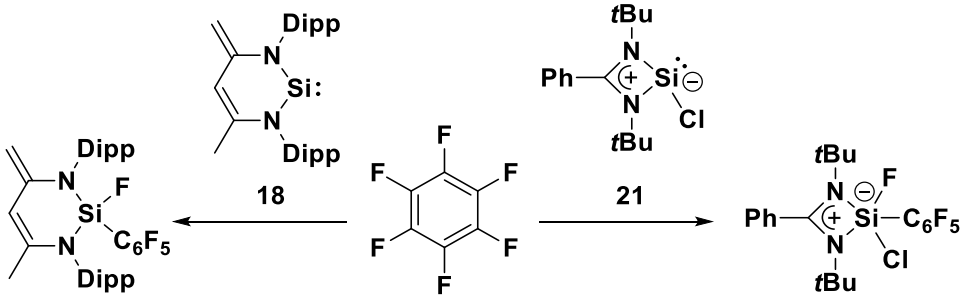
17 **18** **19a**, X =CH; **19b**, X = N **20a**, R = $SiMe_3$; **20b**, R = BDipp **BDipp**

Ein dreifach koordiniertes N-heterocyclisches Silylen **21** wurde von der Arbeitsgruppe Roesky[56] synthetisiert.



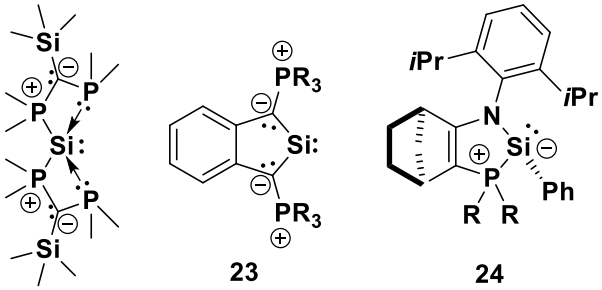
21

Entsprechende Metallkomplexe von **16**, **18** und **21** oder deren Derivate zeigen zum Beispiel Reaktivitäten in Form von Bindungsaktivierungen (z. B. H_2, N–H, Si–H) oder eignen sich sogar für katalytische Prozesse (z. B. Cyclotrimerisierung oder C–H Borylierung).[57-59] Aber auch die metallfreien Silylene **18** und **21** selbst zeigen beispielsweise Reaktivitäten im Rahmen von C–H, N–H und C–F Bindungsaktivierungen (als Beispiel für die C–F Aktivierung siehe Schema 1.7).[5, 60, 61]

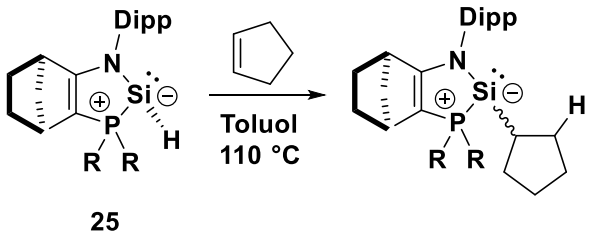


Schema 1.7 C–F Bindungsaktivierung durch die N-heterocyclischen Silylene **18** und **21** (Dipp 2,4-Di*iso*propylphenyl).[5]

Neben zwei Aminosubstituenten in direkter Nachbarschaft zum Siliciumatom wurden auch heterocyclische Systeme wie **22**-**24** entwickelt, in denen die Aminosubstituenten durch Phosphan- bzw. phosphorylidische Kohlenstoffsubstituenten ersetzt worden sind.[62, 63] Die Verbindung **24** bietet damit das erste Beispiel eines Sila-Wittig Reagenzes und zeigt bei Raumtemperatur eine reversible Bindung von Ethylen.[64, 65]



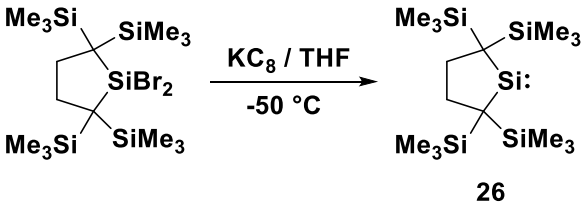
Von der Arbeitsgruppe Kato/Baceiredo[66] konnte analog zur Verbindung **24** auch ein entsprechendes Hydridosilylen **25** synthetisiert werden. Während die Mehrheit von Hydridosilylenen neben Elektronendonoren durch die zusätzliche Koordination einer Lewis-Säure am Siliciumatom stabilisiert werden muss,[67-74] handelt es sich bei Verbindung **25** um eines der wenigen literaturbekannten Beispiele, welches ausschließlich durch Elektronendonoren stabilisiert wird. Dabei zeigt das metallfreie Hydridosilylen **25**, dass dieses sogar im Stande ist, eine Si–H Aktivierung im Rahmen einer Hydrosilylierung durchführen zu können (Schema 1.8).



Schema 1.8 Hydrosilylierungsreaktion des Hydridosilylens **25**.[66]

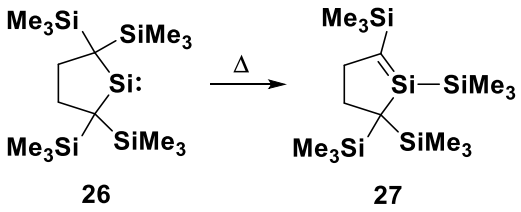
Alle bisher präsentierten Silylene **16**-**19** und **21**-**25** haben die Gemeinsamkeit, dass sie cyclisch sind und die Siliciumatome durch starke Wechselwirkungen mit Elektronendonoren (P, N) geprägt werden. Ihre Reaktivität weicht somit von den klassischen zweifach koordinierten Singulettcarbenanaloga wie **11** ab. Neben dieser thermodynamischen Stabilisierung wurde auch versucht, die Silylene durch das Einführen von sterisch anspruchsvollen Substituenten kinetisch zu stabilisieren.

Das erste cyclische und kinetisch stabilisierte Silylen **26** konnte in diesem Zusammenhang von der Arbeitsgruppe Kira[75] im Jahre 1999 synthetisiert werden (Schema 1.9).



Schema 1.9 Synthese des Kira-Silylens **26**.[75]

Das Kira-Silylen **26** zeigt eine ^{29}Si NMR Verschiebung von δ^{29}Si = +567.4. Diese extreme Entschirmung des Siliciumkerns ist charakteristisch für zweifach koordinierte Silylene und konnte durch Rechnungen bestätigt werden.[76] Zum Vergleich ist die ^{29}Si NMR Verschiebung des N-heterocyclischen Silylens **16** deutliche hochfeldverschoben (**16**: δ^{29}Si = +78.3),[43] was durch die stabilisierenden Wechselwirkungen der direkt zum Siliciumatom benachbarten Elektronendonoren zu erklären ist. Die hohe Reaktivität von **26** zeigt sich bereits an seiner Thermolabilität. Schon bei Raumtemperatur kommt es in einer *n*-Hexan Lösung von **26** zur Bildung des Silens **27** (Schema 1.10). Weitere Reaktivitäten des Kira-Silylens **26** sind beispielsweise gegenüber Kohlenstoffdioxid und Nitrilen zu beobachten.[77, 78]



Schema 1.10 Thermisch induzierter 1,2-Shift einer $SiMe_3$-Gruppe im Kira-Silylen **26**.[75]

Bei den bisher präsentierten stabilen Silylenen handelt es sich ausschließlich mit Ausnahme der Silylene **20** um cyclische Silylene. Erst in den letzten Jahren konnten bei Raumtemperatur stabile, acyclische Silylene isoliert und charakterisiert werden (Abbildung 1.3).[8, 9, 55, 79, 80]

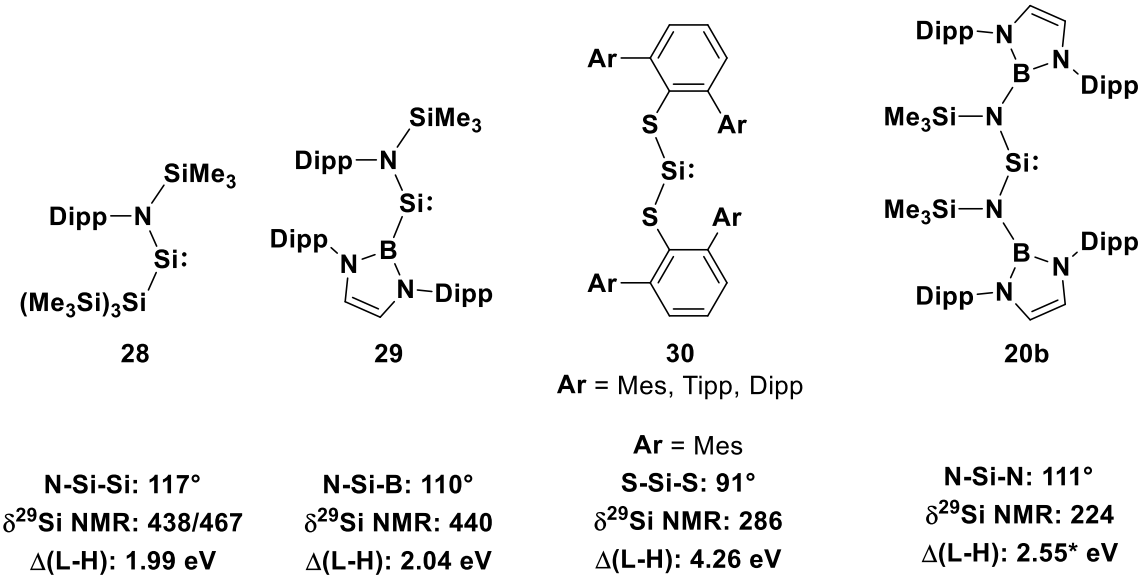
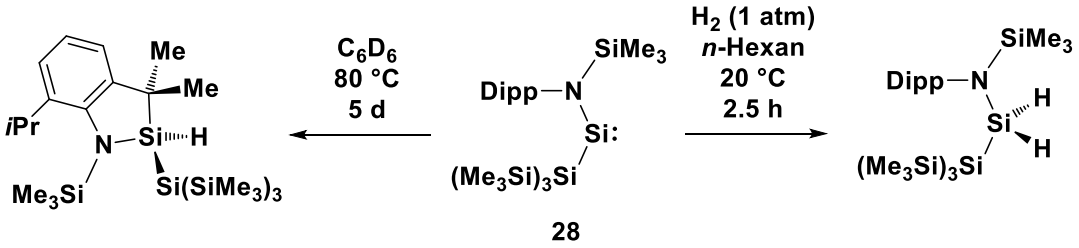


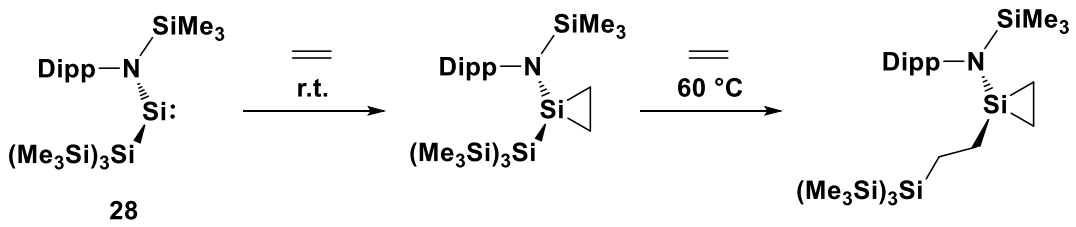
Abbildung 1.3 Gegenüberstellung charakteristischer Eigenschaften der acyclischen Silylene **20b** und **28**-**30** (L-H LUMO-HOMO, Mes 2,4,6-Trimethylphenyl, Dipp 2,4-Di*iso*propylphenyl, Tipp 2,4,6-Tri*iso*propylphenyl). * Der angegebene Δ(L-H) Wert bezieht sich hier auf eine Modellverbindung, in der die Dipp-Substituenten durch 2,4-Dimethylphenyl-Substituenten ausgetauscht worden sind.

Obwohl die acyclischen Silylene **20b** und **28**-**30** sich nur in den beiden Substituenten am Siliciumatom unterscheiden, zeigen sich deutliche Unterschiede in den Molekülstrukturen und Reaktivitäten. Die aminosubstituierten Verbindungen **20b**, **28** und **29** haben einen Bindungswinkel am Siliciumzentrum von 110° und größer. Im Falle von **30** sind sie deutlich kleiner (**30**: Ar = Mes, S–Si–S = 91°) und werden damit vergleichbar zu den Winkeln in cyclischen Silylenen. Gerade im Hinblick auf die Reaktivität fallen die beiden acyclischen Silylene **28** und **29** auf. Hier führt eine energetisch niedrige LUMO/HOMO Lücke zu der Aktivierung starker und unpolarer Bindungen wie z.B. in H_2 (siehe Schema 1.11 als Beispiel für die H_2 und C–H Aktivierung).



Schema 1.11 Aktivierung von H_2 und der C–H Bindung durch das acyclische Silylen **28**.[8]

Neben dem Silylen **24** der Arbeitsgruppe Kato/Baceiredo[65] zeigen auch die acyclischen Silylene **28** und **30** bereits unter milden Bedingungen Reaktivitäten gegenüber Ethylen.[81, 82] Während eine Temperaturerhöhung normalerweise wieder zur Freisetzung des Silylens führt, zeigt sich im Falle des acyclischen Silylens **28** eine Insertionsreaktion (Schema 1.12).

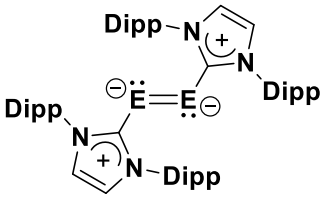


Schema 1.12 Reaktion des acyclischen Silylens **28** mit Ethylen.[81]

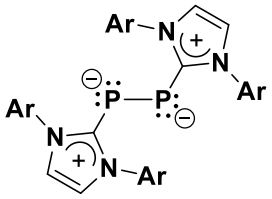
Damit wecken besonders die acyclischen Silylene ein potentielles Interesse in der Aktivierung kleiner Moleküle oder auch in Hinblick auf die Entwicklung metallfreier Katalysatoren.

1.2.1 NHC-stabilisierte Silylene

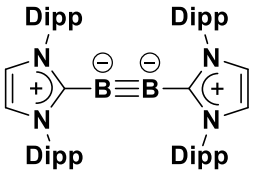
Die Stabilisierung niedrig koordinierter und Lewis-saurer Hauptgruppenverbindungen durch externe Lewis-Basen wie N-heterocyclische Carbene (NHCs) hat sich als eines der ergiebigsten Konzepte der modernen Hauptgruppenchemie erwiesen.[83-86] Als Beispiel sind die Verbindungen **31**-**36** aufgeführt.[87-96]



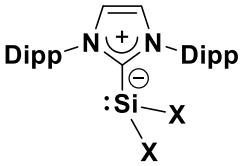
31a, E = Si
31b, E = Ge



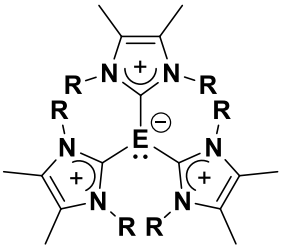
32a, Ar = Mes
32b, Ar = Dipp



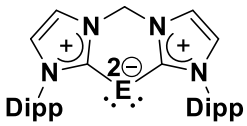
33



34a, X = Cl
34b, X = Br

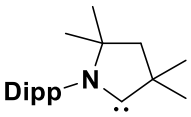


35a, E = Ge
R = *i*Pr
35b, E = Si
R = Me

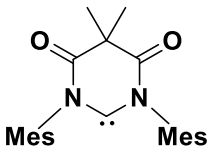


36a, E = Si
36b, E = Ge

Neben den klassischen Arduengotyp-NHCs wie **15** wurden aber auch weitere Carbene synthetisiert, die ein höheres π-Akzeptorpotential aufweisen wie z.B. die Cycloalkylaminocarbene **37** (CAAC) oder Diamidocarbene **38** (DAC).[97-101] Der Einsatz derartiger Carbene zur Stabilisierung niedrig koordinierter Hauptgruppenverbindungen führt dabei zu besonderen Bindungssituationen.[99, 102]

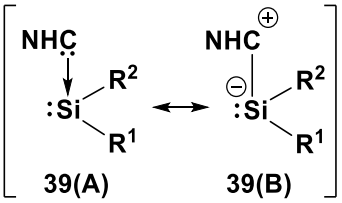


37



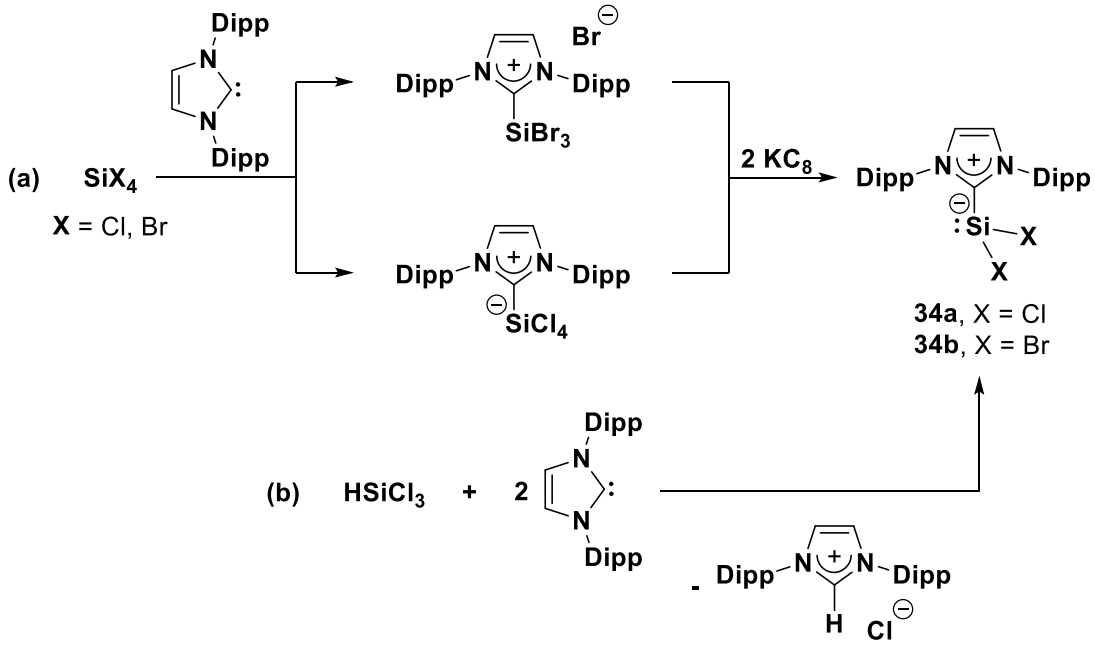
38

Mit steigender Anzahl an NHC-stabilisierten Hauptgruppenverbindungen kam eine Diskussion auf, wie die Bindung zwischen den Hauptgruppenelementen und den NHCs zu verstehen ist.[103-105] Es ging um die Frage, ob die Bindung dabei als dativ bzw. koordinativ oder als typisch kovalente Einfachbindung zu interpretieren ist. Demnach kann das Silylen **39** kann entweder als NHC-stabilisiertes Silylen **39(A)** oder als ein neutrales Äquivalent der Silylanionen **39(B)** formuliert werden (Schema 1.13).



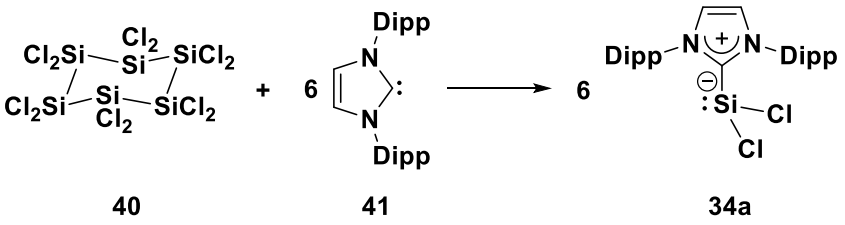
Schema 1.13 Resonanzstrukturen **39(A)** und **39(B)** des Silylens **39**.

Im Allgemeinen gibt es zwei etablierte Hauptrouten, um NHC-stabilisierte Silylene wie **34** darstellen zu können. Dazu zählen die Reduktion eines NHC-stabilisierten Siliciumhalogenids (a) oder die NHC-induzierte α-Eliminierung von HX aus einem Hydridosiliciumhalogenid (b) (Schema 1.14).[66, 91, 93, 94, 106-108]



Schema 1.14 Etablierte Synthesemöglichkeiten der NHC-stabilisierten Silylene **34**. (a) Reduktion eines NHC-stabilisierten Siliciumhalogenids, (b) NHC-induzierte α-Eliminierung von HX aus einem Hydridosiliciumhalogenid.

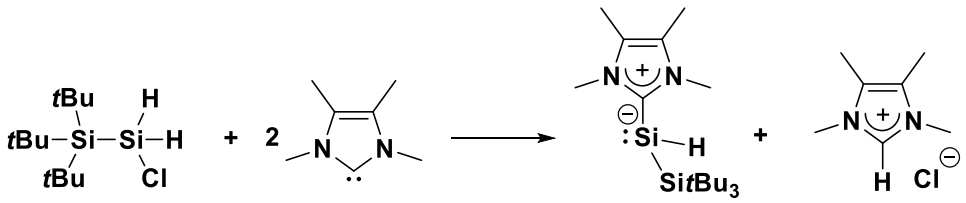
Eine weitere Methode zur Darstellung des NHC-stabilisierten Chlorosilylens **34a** ist die Umsetzung von Si_6Cl_{12} **40** mit dem N-heterocyclischen Carben **41** (Schema 1.15).[109] Die Amin-induzierte Disproportionierung von Hexachlorodisilan (Si_2Cl_6) ist seit Längerem literaturbekannt.[110, 111]



40 **41** **34a**

Schema 1.15 Synthese des NHC-stabilisierten Chlorosilylens **34a** durch Umsetzung von Si_6Cl_{12} **40** mit dem NHC **41**.[109]

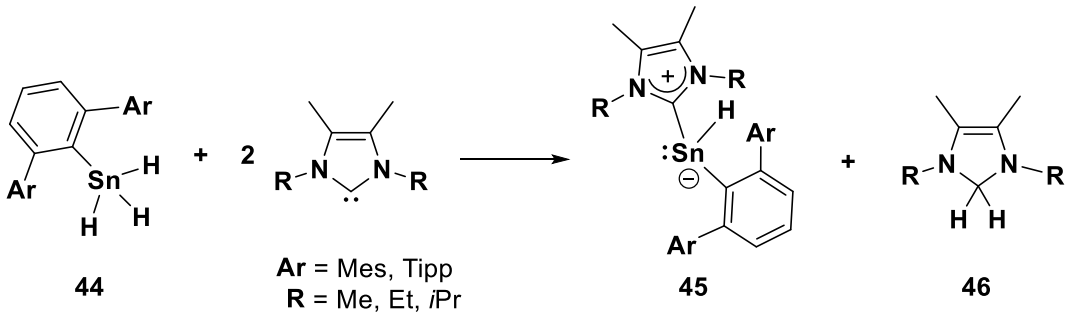
Im Rahmen einer NHC-induzierten α-Eliminierung (siehe (b) in Schema 1.14) lässt sich auch das NHC-stabilisierte Hydridosilylen **43** darstellen (Schema 1.16).[108]



42 **43**

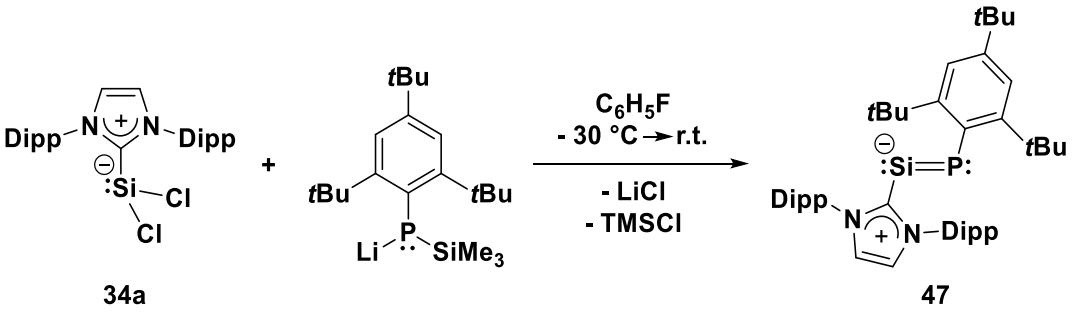
Schema 1.16 Synthese des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **43** durch eine NHC-induzierte α-Eliminierung.[108]

Das NHC-stabilisierte Hydridosilylen **43** ist neben dem Hydridosilylen **25** der Arbeitsgruppe Kato/Baceiredo[66] damit ein weiteres literaturbekanntes Beispiel für ein Hydridosilylen, welches ausschließlich Donor-stabilisiert ist. Die entsprechenden NHC-stabilisierten Hydridostannylene **45** lassen sich auf dem gleichen Weg darstellen und die Synthese wurde von der Arbeitsgruppe Wesemann[112-115] untersucht (Schema 1.17). Anstelle einer halogenierten Verbindung analog zum Chlorsilan **42** wird dabei allerdings von einem Zinntrihydrid **44** ausgegangen, so dass neben den NHC-stabilisierten Hydridostannylen **45** das hydrierte Carben **46** gebildet wird.



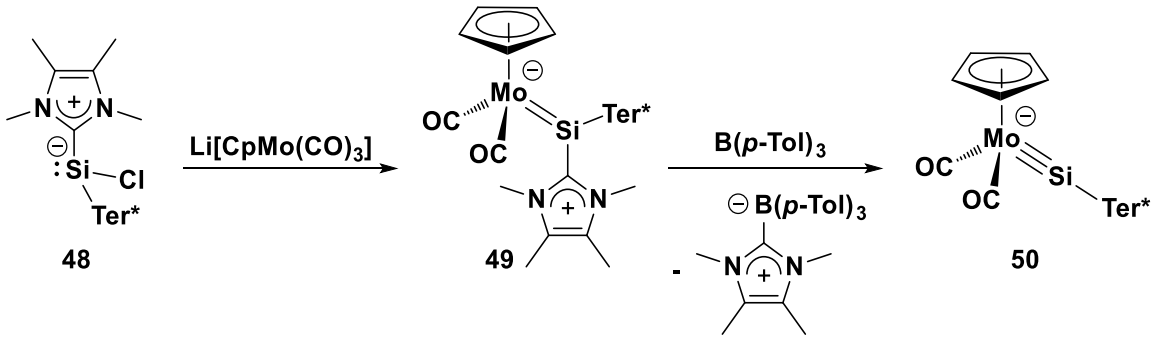
Schema 1.17 Synthese der NHC-stabilisierten Hydridostannylene **45** durch eine NHC-induzierte α-Eliminierung.[112-115]

Die Wichtigkeit solcher niedrig koordinierten und NHC-stabilisierten Siliciumverbindungen wie z.B. **34** als Bausteine für die Synthese interessanter Hauptgruppenverbindungen mit reaktiven Silicium–Element Mehrfachbindungen konnte von der Arbeitsgruppe Filippou[116-118] gezeigt werden. Im Rahmen einer Salzmetathese kann aus dem NHC-stabilisierten Chlorosilylen **34a** das NHC-stabilisierte Phosphasilenylid **47** dargestellt werden (Schema 1.18).[117]



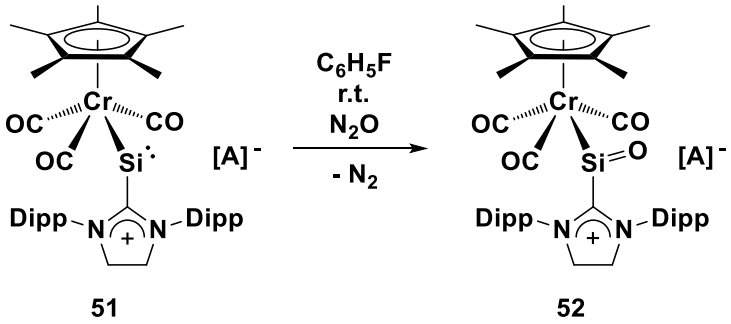
Schema 1.18 Synthese des NHC-stabilisierten Phosphasilenylids **47** ausgehend vom NHC-stabilisierten Chlorosilylen **34a**.[117]

Des Weiteren konnte im Arbeitskreis Filippou[116] aus dem NHC-stabilisierten Chlorosilylen **48** im Rahmen einer Salzmetathese der Molybdänkomplex **49** synthetisiert werden. Durch anschließende Umsetzung mit einem Boran wird das NHC entfernt und es entsteht der Molybdänkomplex **50** mit einer Si–Mo Dreifachbindung (Schema 1.19).



Schema 1.19 Synthese des Molybdänkomplexes **50** ausgehend vom NHC-stabilisierten Chlorosilylen **48** (Ter* 2,6-Bis(2,4,6-tri*iso*propylphenyl)phenyl).[116]

Ein weiteres Ergebnis aus der Arbeitsgruppe Filippou[118] ist die Synthese des Silylens **51** aus einem NHC-stabilisierten Bromosilylen analog zu **34b**. Dieses ermöglichte die Synthese des ersten acyclischen Silaketons **52** (Schema 1.20).



Schema 1.20 Synthese des Silaketons **52** aus dem Chromkomplex **51** ([A]$^-$ [B{C_6H_3-3,5-$(CF_3)_2$}$_4$]$^-$).[118]

Lange Zeit galt das Kira-Silylen[75] **26** als Verbindung mit der größten ^{29}Si NMR Tieffeldverschiebung (**26**: δ^{29}Si = +567.4). Die ^{29}Si NMR chemische Verschiebung des Silylens **51** ist mit δ^{29}Si = +828.6 deutlich weiter tieffeldverschoben im Vergleich zum Kira-Silylen **26** und betont hier besonders den elektronischen Charakter eines zweifach koordinierten Silylens mit einer energetisch niedrig liegenden HOMO/LUMO Lücke.[76]

2. Motivation und Zielsetzung

Das denkbar einfachste 7-Silanorbornadien ist die Verbindung **4** (Abbildung 2.1). Derartige bicyclische Verbindungen weisen besonders interessante Eigenschaften auf. Zu einer dieser Eigenschaften zählen die verlängerten Si–C Bindungen zwischen den Brückenkopfkohlenstoffatomen und dem Siliciumatom, die durch β-SiC Hyperkonjugation erklärt werden können.[17-19] Eine Eigenschaft, welche damit im Zusammenhang steht, ist die für tetrakoordinierte Siliciumverbindungen auffällige Entschirmung des Silicumkerns im ^{29}Si NMR, die durch ein energetisch niedrig liegendes LUMO bedingt ist. Dieses LUMO ist zu einem großen Anteil am Siliciumatom lokalisiert.[20, 21] In der Abbildung 2.1 ist das LUMO des 7-Silanorbornadiens **4** in verschiedenen Orientierungen abgebildet.

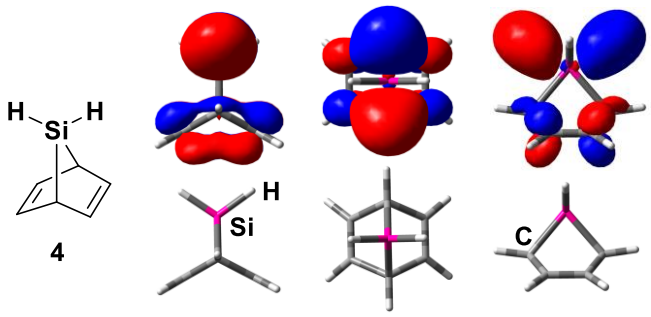
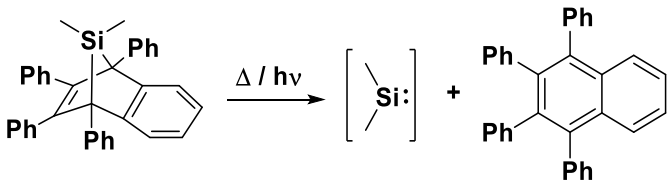


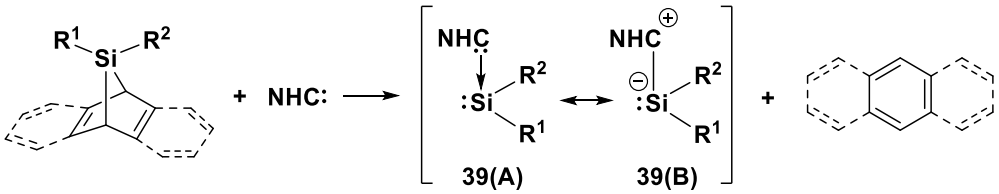
Abbildung 2.1 Berechnete Oberflächendiagramme des LUMOs vom 7-Silanorbornadien **4** in verschiedenen Orientierungen (M06-2X/6-311+G(d,p), *iso*-Wert 0.035).

Diese Eigenschaften der 7-Silanorbornadiene führen dazu, dass sie als Ausgangsverbindungen für niedrig koordinierte Siliciumverbindungen genutzt werden können. Durch Thermo- oder Photolyse können durch α-Eliminierung einer aromatischen Abgangsgruppe reaktive Silylene erzeugt werden (Schema 2.1).[16, 22-25]



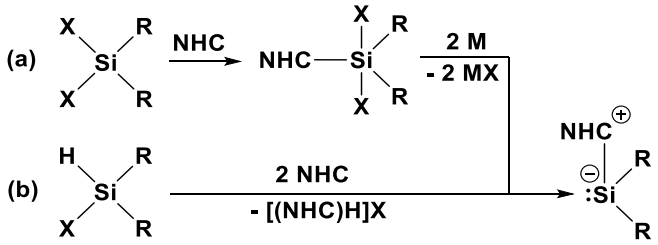
Schema 2.1 Photo-/Thermolyse eines 7-Silanorbornadiens zum Silylen und Naphthalinderivat.

Während in der Thermo- und Photolyse oftmals drastische Bedingungen in Form von hohen Temperaturen oder hochenergetischer UV-Strahlung benötigt werden, wäre eine mildere Aktivierung derartiger 7-Silanorbornadiene erstrebenswert. Eine genauere Betrachtung des LUMOs vom 7-Silanorbornadien **4** lässt eine Knotenfläche zwischen dem Siliciumatom und den Brückenkopfkohlenstoffatomen erkennen (Abbildung 2.1). Durch den Angriff eines Nukleophils wie beispielsweise eines N-heterocyclischen Carbens (NHC) am Siliciumatom könnte eine Erhöhung der Elektronendichte in diesem Orbital zu einer weiteren Schwächung der ohnehin schon relativ langen Silicium–Brückenkopfkohlenstoffbindungen führen. Eine direkte Fragmentierungsreaktion in Silylen und Aromat wäre ebenfalls denkbar (Schema 2.2).



Schema 2.2 Durch N-heterocyclische Carbene (NHC) induzierte Fragmentierungsreaktion der 7-Silanorbornadiene.

Die hierbei gezielte Verwendung eines starken Nukleophils zur möglichen Freisetzung eines Silylens aus einem 7-Silanorbornadien ist auch vorteilhaft, da in diesem Fall mit einer Stabilisierung des freigesetzten Silylens in Form eines Donor-Akzeptor Komplexes **39** zu rechnen ist. Genauer gesagt kann dabei das Silylen **39** als Donor-stabilisiertes Silylen **39(A)** oder als neutrales Äquivalent eines Silylanions **39(B)** beschrieben werden (Schema 2.2). Während sich bei der Darstellung von NHC-stabilisierten Silylenen bisher nur zwei Hauptsynthesen etabliert haben (Schema 2.3),[66, 91, 93, 94, 106-108] würde die NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion von 7-Silanorbornadienen eine weitere und vor allem milde Darstellungsmöglichkeit von NHC-stabilisierten Silylenen bieten.



Schema 2.3 Etablierte Synthesen zur Darstellung der NHC-stabilisierten Silylene. (a) Reduktion eines NHC-stabilisierten Siliciumhalogenids, (b) NHC-induzierte α-Eliminierung von HX aus einem Hydridosiliciumhalogenid.

Besonders interessant wäre dabei die gezielte Synthese von NHC-stabilisierten Hydridosilylenen, da diese Verbindungen neben den Eigenschaften von Carbenanaloga auch über eine Si–H Funktionalität verfügen. Die Mehrheit aller bisher bekannten Hydridosilylene wird neben einem Elektronendonor zusätzlich noch durch eine Lewis-Säure stabilisiert.[67-74] Die Synthese von Lewis-Säure freien Hydridosilylenen gestaltet sich als schwierig.[119] Bisher sind lediglich zwei Verbindungen bekannt, die ausschließlich durch einen Elektronendonor stabilisiert werden.[66, 108] Erst kürzlich konnte von der Arbeitsgruppe Kato/Baceiredo gezeigt werden, dass mit derartigen Verbindungen, die nur durch einen Elektronendonor stabilisiert werden, eine interessante Hydrosilylierungsreaktion möglich ist.[66]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nun die in Schema 2.2 beschriebene Fragmentierungsreaktion sowohl experimentell als auch theoretisch durch computergestützte Rechnungen untersucht. Im Vordergrund standen neben Analyse und Interpretation der Bindungsverhältnisse von Reaktionsprodukten auch die Untersuchungen zur universellen Einsetzbarkeit dieser Fragmentierungsreaktion. Dazu zählten im Konkreten Untersuchungen zur Reaktivität verschiedener Nukleophile und des Substitutionsmusters am Siliciumatom. Eine Untersuchung zur generellen Übertragbarkeit der Fragmentierungsreaktion auf weitere 7-Heteronorbornadiene mit Elementen der Gruppen 13-15 war ebenfalls von Interesse.

3. Ergebnisse und Diskussion

Um mit der Untersuchung der in der Motivation beschriebenen Fragmentierungsreaktion von 7-Silanorbornadienen durch Nukleophile zu beginnen, mussten zuerst entsprechende Ausgangsverbindungen hergestellt werden. Im Falle der 7-Silanorbornadiene fiel die erste Wahl auf die Dibenzo-7-silanorbornadiene **53** (Abbildung 3.1), da deren Synthesen bereits durch Claudia Severin im Rahmen ihrer vorangegangenen Doktorarbeit optimiert worden sind und sie in guten Ausbeuten synthetisiert werden können.[31-33] Der sterisch anspruchsvolle Terphenylrest am Siliciumatom sollte hierbei ebenfalls zu einer kinetischen Stabilisierung der zu erzeugenden Silylene beitragen. Als Nukleophile wurden zu Beginn die klassischen N-heterocyclischen Carbene **54** gewählt (Abbildung 3.1). Sie sind dafür bekannt, dass sie niedrig koordinierte Hauptgruppenverbindungen stabilisieren können und haben dadurch in den letzten Jahren großen Einfluss auf deren Synthese und Untersuchungen genommen.[3, 57, 83-85, 88, 90, 97, 100, 101, 120-125] Hierbei handelt es sich um starke σ-Elektronendonoren, die gerade im Falle von **54a** sterisch nicht zu anspruchsvoll sind und somit Potential für einen nukleophilen Angriff am Siliciumatom in **53** besitzen. Sie lassen sich ebenfalls in guten Ausbeuten synthetisieren.[126]

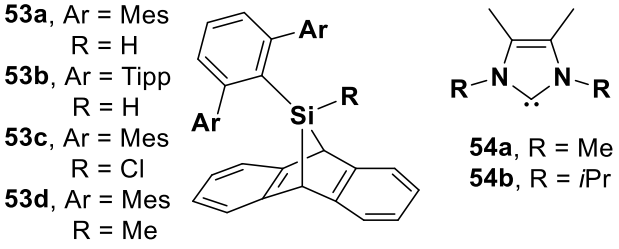
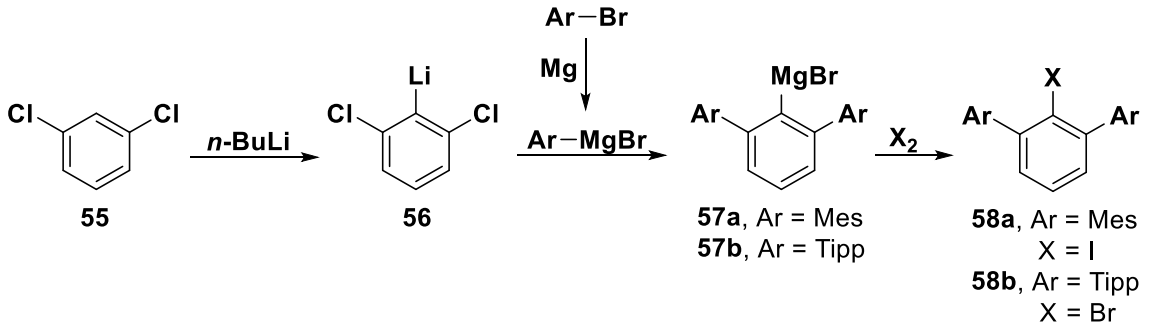


Abbildung 3.1 Ausgangsverbindungen für die ersten Untersuchungen der Fragmentierungsreaktion.

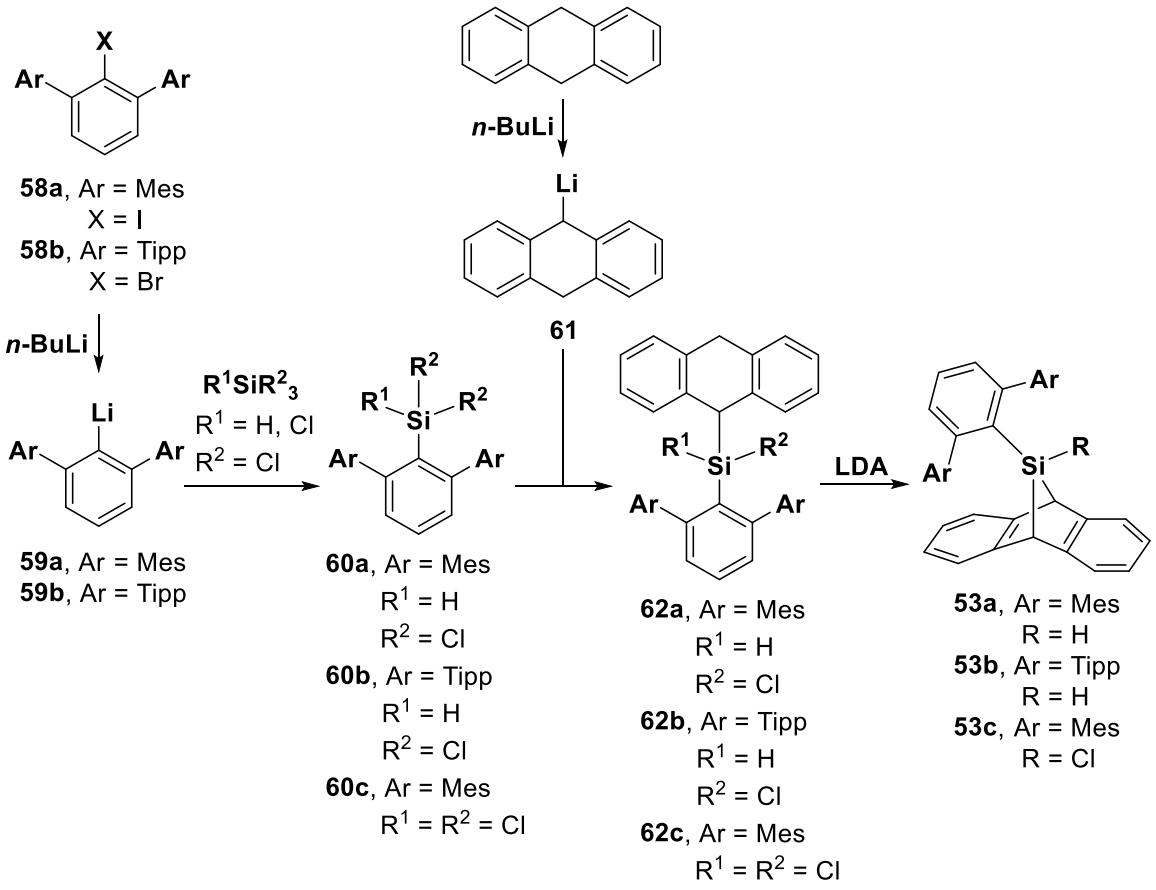
3.1 Synthese der Dibenzo-7-silanorbornadiene 53

Ausgangspunkte für die Synthese der 7-Silanorbornadiene **53** bilden die Terphenylhalogenide **58**. Ihre Synthese basiert auf einer allgemeinen Vorschrift von Hart (Schema 3.1).[32, 33, 127]



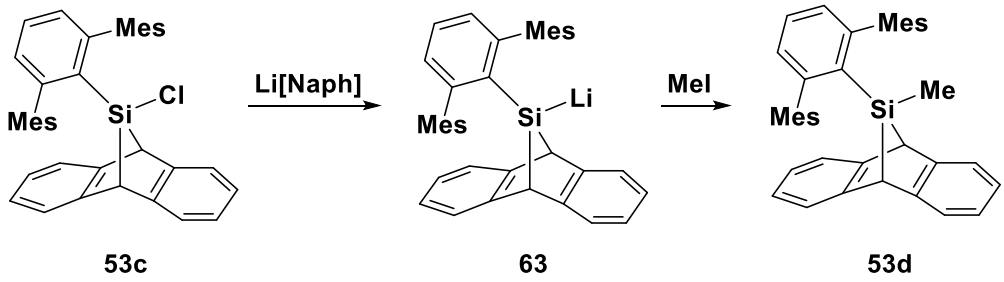
Schema 3.1 Synthese der Terphenylhalogenide **58**.

Das 1,3-Dichlorbenzol (**55**) wird mit *n*-Butyllithium zur lithiierten Spezies **56** umgesetzt. Diese wird mit mindestens zwei Äquivalenten des entsprechenden Arylgrignardreagenzes versetzt. Es entstehen die terphenylsubstituierten Grignardreagenzien **57**. Durch quantitative Umsetzung mit elementarem Brom/Iod können dann die entsprechenden Terphenylhalogenide **58** in guten Ausbeuten isoliert werden. Die eigentliche Synthese der Dibenzo-7-silanorbornadiene **53a-c** beruht auf einer von Tokitoh entwickelten Synthese, die von Claudia Severin im Rahmen ihrer vorangegangenen Doktorarbeit optimiert worden ist (Schema 3.2).[31-33]



Schema 3.2 Schematische Darstellung der Dibenzo-7-silanorbornadiene **53a-c**.

Ausgehend von der lithiierten Terphenylspezies **59** kann durch Umsetzung mit einem Chlorsilan das terphenylsubstituierte Chlorsilan **60** erhalten werden. Durch Umsetzung mit der lithiierten Spezies **61** im Rahmen einer weiteren Salzmetathese entsteht das Anthracenylchlorsilan **62**. Im letzten Schritt erfolgt eine Deprotonierung mit der sterisch anspruchsvollen Base Lithium-di*iso*propylamid (LDA). Eine anschließende intramolekulare Salzmetathese führt zu der Bildung der Dibenzo-7-silanorbornadiene **53**. Das methylsubstituierte Dibenzo-7-silanorbornadien **53d** wird analog einer Vorschrift von Kawachi[128] et al. aus dem chlorsubstituierten Dibenzo-7-silanorbornadien **53c** durch Reduktion mit Lithiumnaphthalid (Li[Naph]) zum Silanid **63** und anschließender Umsetzung mit Methyliodid synthetisiert (Schema 3.3).



53c 63 53d

Schema 3.3 Synthese des methylsubstituierten Dibenzo-7-silanorbornadiens **53d**.

3.1.1 Charakterisierung der Dibenzo-7-silanorbornadiene 53

Um auf die Besonderheit der 7-Silanorbornadiene **53** als Ausgangsverbindungen für die zu untersuchende Fragmentierungsreaktion einzugehen, werden im Folgenden die NMR spektroskopischen Daten am Beispiel des Dibenzo-7-silanorbornadiens **53b** gezeigt.

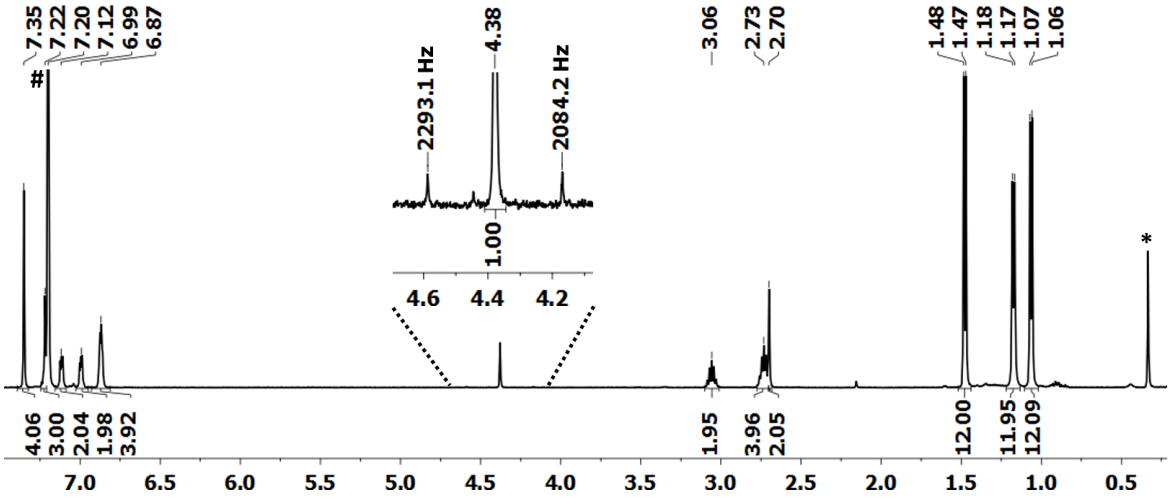


Abbildung 3.2 ^{1}H NMR (499.87 MHz, 305.1 K, C_6D_6) Spektrum des 7-Silanorbornadiens **53b** (# C_6D_5H, * Schlifffett).

Im ^{1}H NMR Spektrum von **53b** (Abbildung 3.2) können im Hochfeld drei Dublettsignale mit einem jeweiligen Integral von 12H bei δ^1H = 1.06, 1.17 und 1.48 für die CH_3-Protonen der *i*Pr-Gruppen beobachtet werden. Die entsprechenden Septettsignale der CH-Protonen der *i*Pr-Gruppen liegen bei δ^1H = 2.73 und 3.06. Ein für die 7-Silanorbornadiene **53** sehr charakteristisches Signal erzeugen die CH-Protonen an den Brückenkopfkohlenstoffatomen. Im Falle des 7-Silanorbornadiens **53b** kann dieses Singulettsignal bei δ^1H = 2.70 mit einem Integral von 2H beobachtet werden. Eine Bestätigung dafür, dass es sich bei **53b** um ein 7-Hydrido-7-silanorbornadien handelt, gibt das Signal bei δ^1H = 4.38 mit einem Integral von 1H. Hierbei handelt es sich um das Si–H Signal. Bei genauerer

Betrachtung dieses Signals lassen sich die zugehörigen ^{29}Si Satelliten erkennen, über welche sich eine $^{1}J_{Si-H}$ Kopplungskonstante von 208.9 Hz ermitteln lässt. Diese Größenordnung ist dabei typisch für H-Siliciumverbindungen mit tetrakoordinierten Siliciumatomen.[129] Im Tieffeldbereich lassen sich Multipletts für die aromatischen Protonen beobachten. Das Singulettsignal bei δ^{1}H = 7.35 mit einem Integral von 4H kann den *m*-CH-Protonen der Tipp-Substituenten zugeordnet werden.

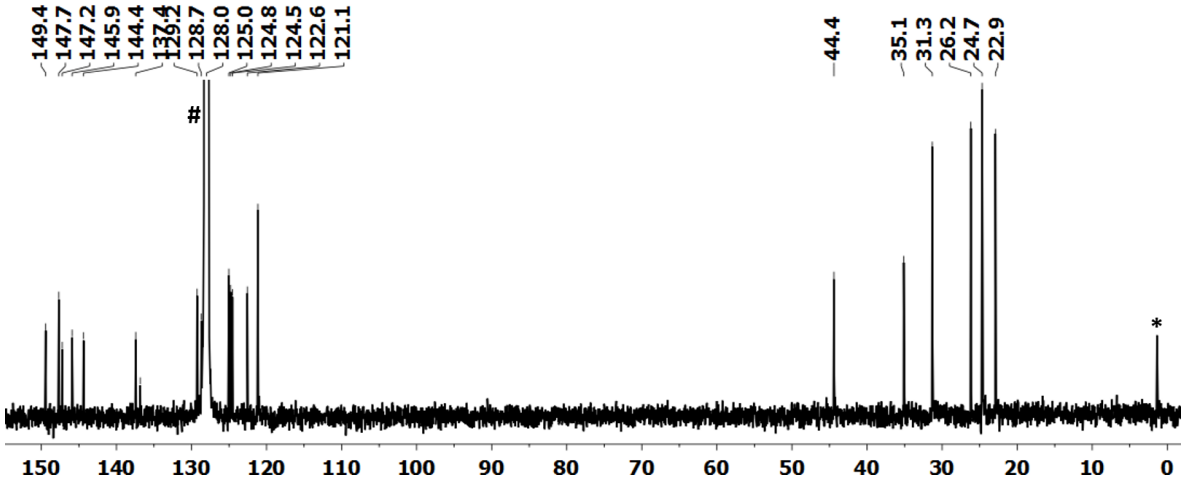


Abbildung 3.3 $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (125.71 MHz, 305.0 K, C_6D_6) Spektrum des 7-Silanorbornadiens **53b** (# C_6D_6, * Schlifffett).

Im $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR Spektrum von **53b** (Abbildung 3.3) lassen sich analog zum ^{1}H NMR im Hochfeld drei Signale für die CH_3-Kohlenstoffatome (δ^{13}C = 22.9, 24.7 und 26.2) und zwei Signale für die CH-Kohlenstoffatome (δ^{13}C = 31.3 und 35.1) der *i*Pr-Gruppen beobachten. Ein erneut für die 7-Silanorbornadiene **53** sehr charakteristisches Signal kann den CH-Brückenkopfkohlenstoffatomen zugeordnet werden. Im Falle von **53b** lässt sich im Vergleich zu den Signalen der CH/CH_3-Gruppen der *i*Pr-Gruppen etwas weiter tieffeldverschoben das entsprechende Signal bei δ^{13}C = 44.4 beobachten. Die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome liegen im Bereich von δ^{13}C = 121.1-149.4.

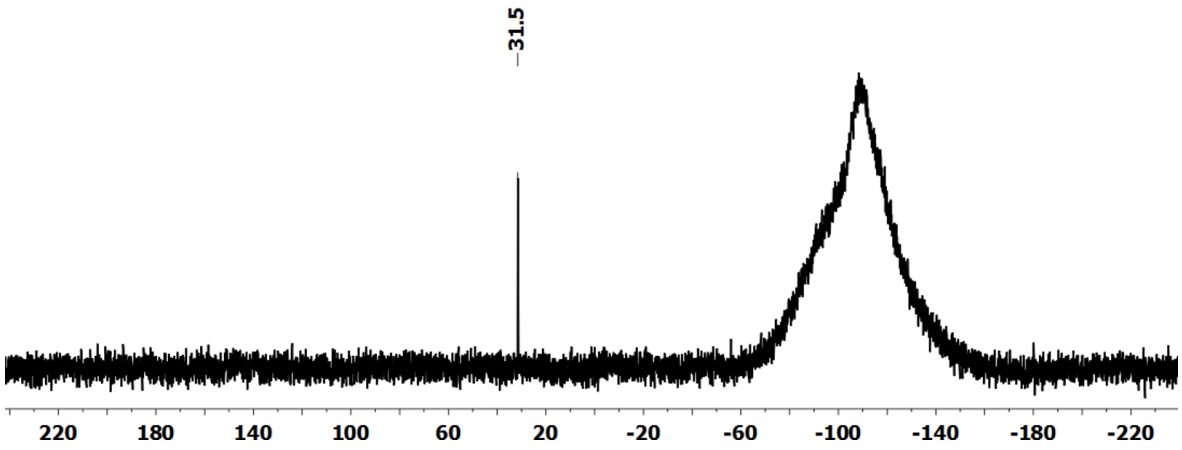
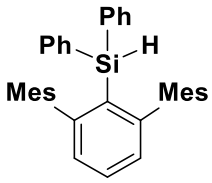
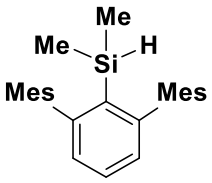


Abbildung 3.4 $^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6) Spektrum des 7-Silanorbornadiens **53b**.

Im $^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR Spektrum von **53b** (Abbildung 3.4) lässt sich ein Signal bei $\delta^{29}Si$ = 31.5 erkennen. Dieser Verschiebungsbereich ist für 7-Silanorbornadiene typisch,[20, 21] im allgemeinen Fall für tetrakoordinierte Siliciumatome jedoch außergewöhnlich tieffeldverschoben. Beispielsweise zeigt das triarylsubstituierte Silan **64** im ^{29}Si NMR Spektrum ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta^{29}Si$ = -22.4 und das ^{29}Si NMR Signal des dialkylarylsubstituierten Silans **65** lässt sich bei $\delta^{29}Si$ = -23.0 beobachten.[32, 130]



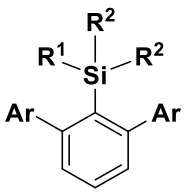
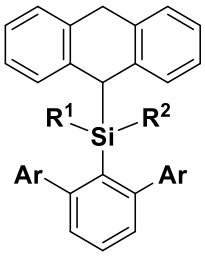
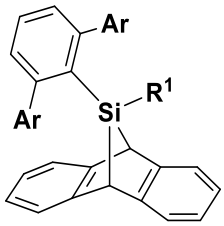
64



65

Eine Gegenüberstellung aller wichtigen NMR spektroskopischen Daten der in dieser Arbeit hergestellten Chlorsilane **60** und **62** sowie der Dibenzo-7-silanorbornadiene **53** ist in Tabelle 3.1 gegeben.

Tabelle 3.1 Charakteristische NMR Daten aller in dieser Arbeit hergestellten Chlorsilane **60** und **62** sowie der Dibenzo-7-silanorbornadiene **53**. Sofern nicht anders gekennzeichnet, wurde C_6D_6 als Lösungsmittel verwendet ([a] in $CDCl_3$).

										
	60a	**60b**	**60c**	**62a**	**62b**	**62c**	**53a**	**53b**	**53c**	**53d**
Ar	Mes	Tipp	Mes	Mes	Tipp	Mes	Mes	Tipp	Mes	Mes
R^1	H	H	Cl	H	H	Cl	H	H	Cl	Me
R^2	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	---	---	---	---
δ^1H_{Si-H}	5.37	5.44	---	4.52	4.90	---	4.69	4.38	---	---
$^1J_{Si-H}$ (Hz)	298.8	300.4	---	246.1	246.6	---	206.8	208.9	---	---
$\delta^{29}Si$	-8.4	-8.3	-7.0[a]	-11.9	-7.4	7.8	31.6	31.5	24.5	49.4

Der Grund für die beobachtbare Tieffeldverschiebung des Signals im ^{29}Si NMR Spektrum der 7-Silanorbornadiene liegt in ihrer energetischen und strukturellen Besonderheit. Quantenmechanische Rechnungen von 7-Silanorbornadienen zeigen einen niedrigen HOMO/LUMO Energieunterschied mit der Besonderheit, dass das LUMO verstärkt am Siliciumatom lokalisiert ist (Abbildung 2.1).[20, 21] Damit einhergehend wird Einfluss auf den paramagnetischen Anteil der magnetischen Abschirmung genommen. Dieser hat einen signifikanten Einfluss auf die NMR chemische Verschiebung und führt bei den 7-Silanorbornadienen zu der beobachteten Tieffeldverschiebung.

Die charakteristischen Strukturmerkmale der 7-Silanorbornadiene wie der spitze C–Si–C Brückenwinkel sowie die verlängerten Silicium–Brückenkopfkohlenstoffbindungen zeigen sich in den Daten aus der Röntgenstrukturanalyse. Beispielsweise konnten vom 7-Silanorbornadien **53d** Einkristalle erhalten und röntgendiffraktometrisch untersucht werden. Die Abbildung 3.5 zeigt die Molekülstruktur des methylsubstituierten 7-Silanorbornadiens **53d** im Kristall.

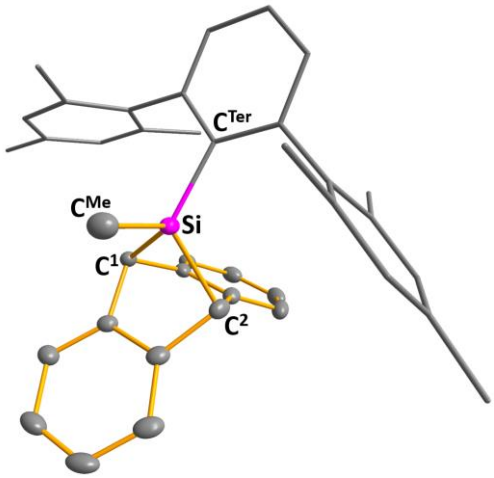
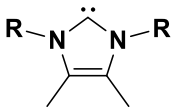


Abbildung 3.5 Molekülstruktur des methylsubstituierten 7-Silanorbornadiens **53d** im Kristall. Ellipsoiddarstellung mit einer Wahrscheinlichkeit von 50%. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome nicht dargestellt und der Terphenylrest in der Drahtdarstellung abgebildet. Wichtige Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: C^{Me}–Si 187.11(17), C^{Ter}–Si 189.61(13), C^1–Si 193.44(13), C^2–Si 193.58(14), C^1–Si–C^2 80.919(58), C^1–Si–C^{Me} 110.720(64), C^2–Si–C^{Me} 112.638(69), C^{Me}–Si–C^{Ter} 108.479(67).

In der Molekülstruktur des methylsubstituierten 7-Silanorbornadiens **53d** beträgt der C^1–Si–C^2 Brückenwinkel 80.9° und ist damit im Vergleich zu einem klassischen Tetraederwinkel von 109.5° deutlich kleiner. Vergleicht man im 7-Silanorbornadien **53d** alle intramolekularen Si–C Bindungen miteinander, so wird ersichtlich, dass die Silicium–Brückenkopfkohlenstoffbindungen verlängert sind. Während die Si–C^{Me} Bindung 187.1 pm und die Si–C^{Ter} Bindung 189.6 pm betragen, liegen die Si–C^1 und Si–C^2 Brückenbindungen bei 193.4 und 193.6 pm. Ein Vergleichswert für eine typische Si–C Einfachbindung liegt bei 191 pm.[131] Diese Verlängerung der Silicium–Brückenkopfkohlenstoffbindungen kann durch eine β-SiC Hyperkonjugation erklärt werden. Durch Wechselwirkung der Si–C σ-Bindungen mit den π*-Orbitalen der C=C Doppelbindungen kommt es so zu einer Abschwächung der Si–C Bindung.[17-19]

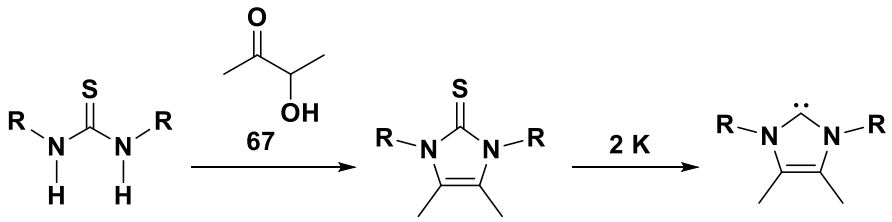
3.2 Synthese der N-heterocyclischen Carbene 54

Um die bereits beschriebene Fragmentierungsreaktion der 7-Silanorbornadiene zu untersuchen, wurden neben den Dibenzo-7-silanorbornadienen **53** auch entsprechende N-heterocyclische Carbene (NHCs) synthetisiert. Die Wahl fiel zunächst auf die NHCs **54**.



54a, R = Me
54b, R = *i*Pr

Die Synthese der NHCs **54** erfolgt dabei nach einer Vorschrift von Kuhn.[126] Ausgehend vom Thioharnstoff **66** erfolgt in einer Kondensationsreaktion mit 3-Hydroxy-2-butanon (**67**) die Darstellung des Thions **68**. Durch anschließende Reduktion mit elementarem Kalium können dann die entsprechenden NHCs **54** dargestellt werden (Schema 3.4).



66a, R = Me
66b, R = *i*Pr

68a, R = Me
68b, R = *i*Pr

54a, R = Me
54b, R = *i*Pr

Schema 3.4 Synthese der N-heterocyclischen Carbene **54**.[126]

3.2.1 Charakterisierung der N-heterocyclischen Carbene 54

Die N-heterocyclischen Carbene wie **54** sind bereits gut erforscht und spektroskopisch charakterisiert worden.[120, 121, 126] Da sie jedoch als starke Nukleophile für die zu untersuchende Fragmentierungsreaktion von Bedeutung sind, werden am Beispiel des 1,3,4,5-Tetramethyl-imidazol-2-ylidens (**54a**) ihre NMR spektroskopischen Eigenschaften aufgezeigt.

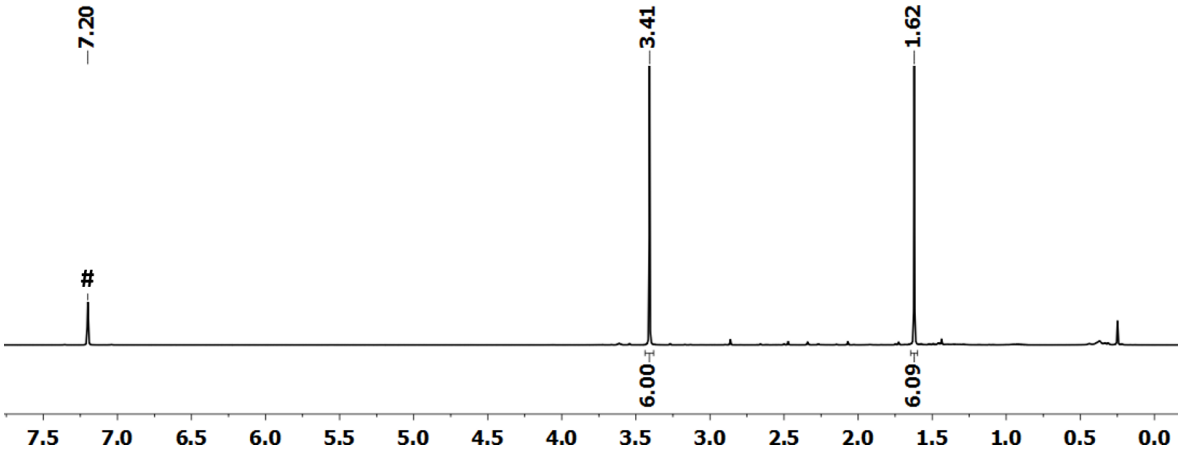


Abbildung 3.6 ^{1}H NMR (500.13 MHz, 296.8 K, C_6D_6) Spektrum des NHCs **54a** (# C_6D_5H).

Im ^{1}H NMR Spektrum vom NHC **54a** (Abbildung 3.6) lassen sich zwei Singulettsignale mit gleich großen Integralen (6H) erkennen. Das Signal mit einer chemischen Verschiebung von δ^{1}H = 1.62 kann den Methylgruppen an der Doppelbindung in C(3)- bzw. C(4)-Position zugeordnet werden und das Signal mit einer chemischen Verschiebung von δ^{1}H = 3.41 stammt von den Methylgruppen am Stickstoffatom.

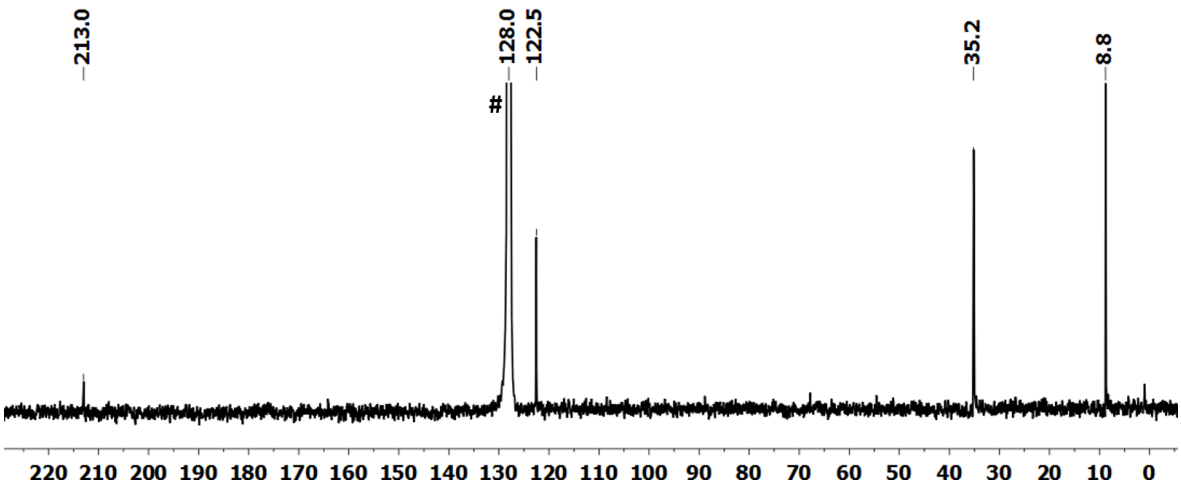


Abbildung 3.7 $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (125.77 MHz, 297.1 K, C_6D_6) Spektrum des NHCs **54a** (# C_6D_6).

Im $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR Spektrum vom NHC **54a** (Abbildung 3.7) lassen sich vier Signale beobachten. Die Signale im Hochfeld bei einer chemischen Verschiebung von δ^{13}C = 8.8 und 35.2 können den Methylgruppen zugeordnet werden. Ein im Vergleich zu diesen Signalen weiter tieffeld-verschobenes Signal bei δ^{13}C = 122.5 stammt von den C(4)- bzw. C(5)-Atomen in der C=C Doppel-bindung. Das aber wohl charakteristischste Signal im $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR Spektrum der N-heterocyclischen

Carbene wie **54** wird von den C(2)-Atomen erzeugt. Im Falle des NHCs **54a** kann dieses bei $\delta^{13}C$ = 213.0 beobachtet werden.

Als weitere charakteristische NMR Sonde in den N-heterocyclischen Carbenen wie **54** erweist sich die ^{15}N NMR chemische Verschiebung. Diese lässt sich besonders gut mittels eines $^{1}H^{15}N$ HMBC NMR Korrelationsexperimentes bestimmen.

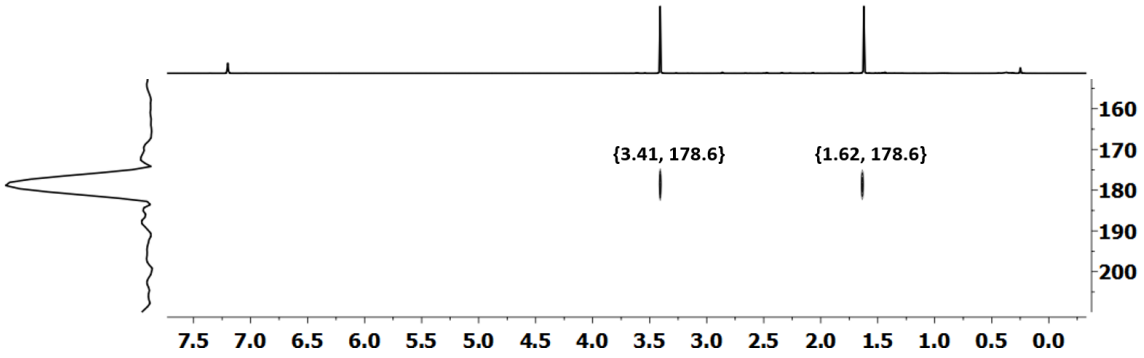


Abbildung 3.8 $^{1}H^{15}N$ HMBC NMR (499.87 MHz, 305.0 K, C_6D_6) Spektrum des NHCs **54a**.

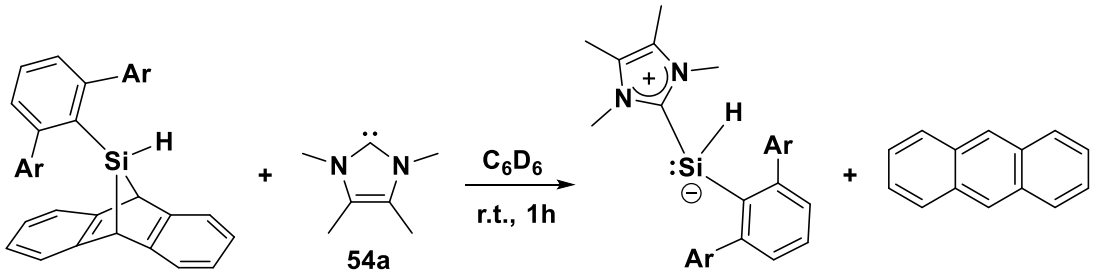
Im $^{1}H^{15}N$ HMBC NMR Korrelationsspektrum von **54a** (Abbildung 3.8) kann ein ^{15}N Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta^{15}N$ = 178.6 beobachtet werden. Dieses Signal zeigt entsprechende Korrelationen mit den ^{1}H NMR Signalen der beiden Methylgruppen im NHC **54a** bei $\delta^{1}H$ = 1.62 und 3.41.

3.3 Experimentelle Untersuchungen zur NHC-induzierten Fragmentierungsreaktion der 7-Heteronorbornadiene

Nach der Synthese der 7-Silanorbornadiene **53** und der N-heterocyclischen Carbene **54** erfolgte nun die Untersuchung der Fragmentierungsreaktion. Im experimentellen Teil wurde hierbei besonders der Einfluss der verwendeten Nukleophile sowie die Auswirkung des Substitutionsmusters am Siliciumatom in den Fokus genommen. Dabei stand neben der vollständigen Charakterisierung der Reaktionsprodukte auch eine genauere Untersuchung der Bindungsverhältnisse in den Reaktionsprodukten im Vordergrund.

3.3.1 Umsetzungen der 7-Hydrido-7-silanorbornadiene 53a und 53b mit dem NHC 54a

In den ersten Reaktionen wurde die Umsetzung der 7-Hydrido-7-silanorbornadiene **53a** und **53b** mit dem N-heterocyclischen Carben **54a** untersucht (Schema 3.5).



53a, Ar = Mes
53b, Ar = Tipp

69a, Ar = Mes
69b, Ar = Tipp

Schema 3.5 Umsetzung der 7-Hydrido-7-silanorbornadiene **53a** und **53b** mit dem NHC **54a** bei Raumtemperatur in C_6D_6.

Bei diesen Testreaktionen wurde jeweils eines der 7-Hydrido-7-silanorbornadiene **53a** und **53b** mit dem NHC **54a** in einem Schlenkrohr unter Schutzgas vorgelegt und unter Rühren der Feststoffe mit C_6D_6 versetzt. Bei der Zugabe des Lösungsmittels konnte in beiden Fällen eine sofortige Gelbfärbung beobachtet werden und die Reaktionsmischungen wurden jeweils eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die beiden Reaktionsmischungen ohne Aufarbeitung NMR spektroskopisch untersucht. Die Abbildung 3.9 zeigt als Beispiel das ^{1}H NMR Spektrum der Reaktionskontrolle von der Umsetzung des Ter-substituierten 7-Silanorbornadienes **53a** mit dem NHC **54a**.

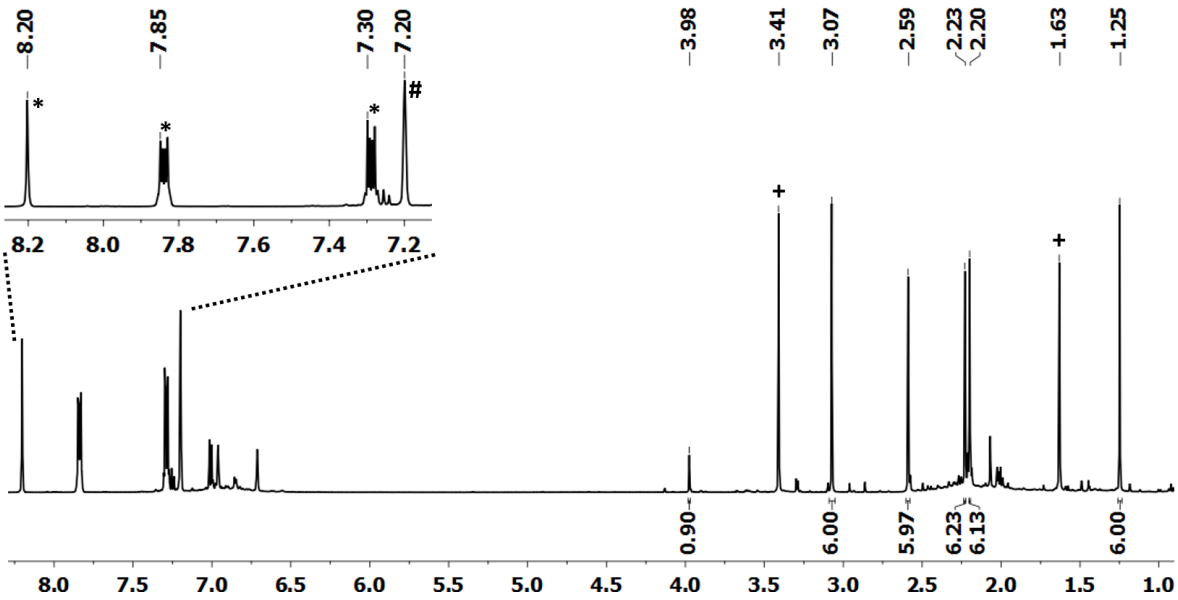


Abbildung 3.9 ^{1}H NMR (499.87 MHz, 305.1 K, C_6D_6) Spektrum der Reaktionskontrolle von der Umsetzung des 7-Silanorbornadiens **53a** mit dem NHC **54a** (# C_6D_5H, * Anthracen, + NHC **54a**).

Im ^{1}H NMR Spektrum der Reaktionskontrolle von der Umsetzung des 7-Silanorbornadiens **53a** mit dem NHC **54a** (Abbildung 3.9) können im aromatischen Bereich die Signale von Anthracen beobachtet werden. Zu diesen Signalen gehören das Singulettsignal bei δ^{1}H = 8.20 und die beiden Multiplettsignale bei δ^{1}H = 7.81-7.87 und 7.26-7.31. Des Weiteren können keine Eduktsignale des 7-Silanorbornadiens **53a** mehr beobachtet werden (Tabelle 3.1). Lediglich im Hochfeldbereich lassen sich noch die beiden Signale der Methylgruppen (δ^{1}H = 1.63 und 3.41) des freien NHCs **54a** beobachten, welches jedoch bei der Reaktion im Überschuss eingesetzt worden ist. Sowohl die Bildung von Anthracen als auch die vollständige Umsetzung des 7-Silanorbornadiens **53a** weisen bereits darauf hin, dass die Fragmentierungsreaktion des 7-Silanorbornadiens **53a** durch das NHC **54a** in der Tat stattgefunden hat. Das gleiche Verhalten konnte auch bei der Umsetzung des Ter*-substituierten 7-Silanorbornadiens **53b** mit dem NHC **54a** beobachtet werden. Neben dem ^{1}H NMR Spektrum wurde im Rahmen der Reaktionskontrollen auch noch ein ^{29}Si{^{1}H} INEPT NMR Spektrum gemessen. Die Abbildung 3.10 zeigt als Beispiel das ^{29}Si{^{1}H} INEPT NMR Spektrum der Reaktionskontrolle von der Umsetzung des Ter-substituierten 7-Silanorbornadiens **53a** mit dem NHC **54a**.

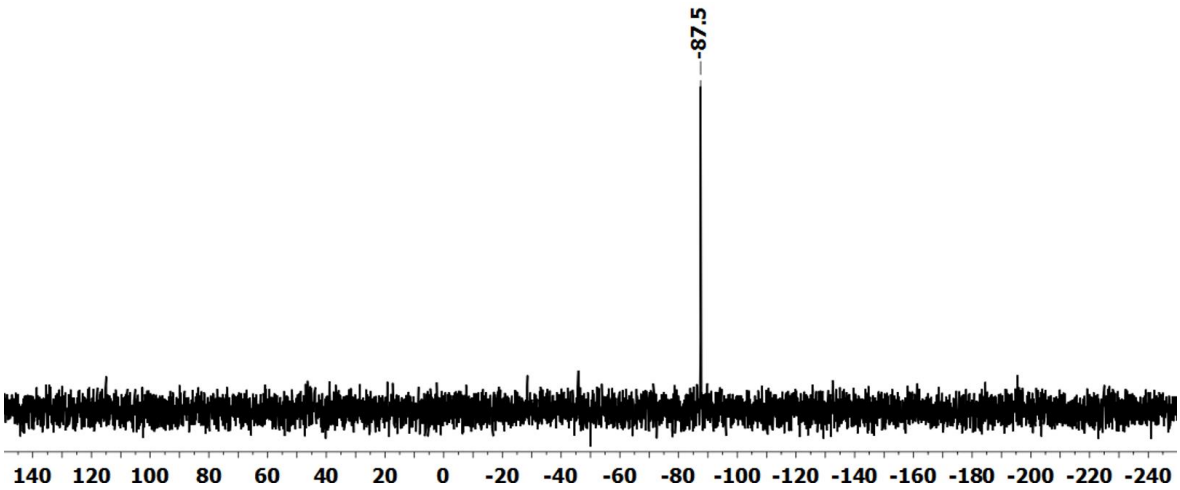


Abbildung 3.10 $^{29}Si\{^{1}H\}$ INEPT NMR (99.31 MHz, 305.0 K, D3 = D4 = 0.001 s, C_6D_6) Spektrum der Reaktionskontrolle von der Umsetzung des 7-Silanorbornadiens **53a** mit dem NHC **54a.**

Im $^{29}Si\{^{1}H\}$ INEPT NMR Spektrum (Abbildung 3.10) der Reaktionskontrolle von der Umsetzung des 7-Silanorbornadiens **53a** mit dem NHC **54a** kann ein neues ^{29}Si NMR Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta^{29}Si$ = -87.5 beobachtet werden. Bei der Umsetzung des Ter*-substituierten 7-Silanorbornadiens **53b** mit dem NHC **54a** zeigte sich an dieser Stelle ebenfalls nur ein neues Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta^{29}Si$ = -80.5.

Bei den Versuchen, die Reaktionsprodukte als Reinstoffe zu isolieren, erwiesen sich die gelben Reaktionsprodukte als hochgradig luft- und hydrolyseempfindlich. Ebenso sind die gebildeten Reaktionsprodukte **69** in Lösung bei Raumtemperatur thermolabil und neigen selbst unter Inertbedingungen zur Zersetzung. In diesem Zusammenhang konnte beobachtet werden, dass das Reaktionsprodukt **69a** aus der Umsetzung des Ter-substituierten 7-Silanorbornadiens **53a** mit dem NHC **54a** das empfindlichere Produkt ist. Der Versuch, die Reaktionsprodukte durch Kristallisation zu isolieren, führte lediglich zur Kristallisation von Anthracen. Dabei konnte dieses auch trotz mehrfacher fraktionierter Kristallisation nicht vollständig abgetrennt werden. Demnach schien eine Isolierung der Reaktionsprodukte durch Kristallisation nur möglich, wenn vorher das Anthracen vollständig entfernt worden ist. Ein vielversprechender Ansatz war dabei der Versuch, das Anthracen durch Sublimation im Hochvakuum zu entfernen. Hierbei erwiesen sich ein Hochvakuum von 2 x 10^{-6} mbar sowie eine Temperatur von 110 °C als geeignete Bedingungen. Nach zwei Stunden unter diesen Bedingungen konnte das Anthracen vollständig aus den Reaktionsgemischen entfernt werden und eine Zersetzung der Reaktionsprodukte wurde dabei auf ein Minimum reduziert. Im Anschluss daran konnten die jeweiligen Reaktionsprodukte durch Kristallisation aus *n*-Hexan bzw. *n*-Hexan/Toluol als gelbe Feststoffe isoliert werden (Ausbeuten: **69a** 28% und **69b** 31%).

3.3.1.1 Charakterisierung der NHC-stabilisierten Hydridosilylene 69

Nach erfolgreicher Aufarbeitung der Reaktionsprodukte von der Umsetzung der terphenylsubstituierten 7-Silanorbornadiene **53a** und **53b** mit dem NHC **54a** erfolgte nun eine genauere spektroskopische Untersuchung. Da beide Reaktionsprodukte sehr ähnliche spektroskopische Eigenschaften aufzeigten, wird die Charakterisierung nur am Beispiel des Reaktionsproduktes aus der Umsetzung des Ter-substituierten 7-Silanorbornadiens **53a** mit dem NHC **54a** diskutiert. Im Anschluss daran werden dann die spektroskopischen Daten aus beiden Umsetzungen der 7-Silanorbornadiene **53a** und **53b** mit dem NHC **54a** zusammengefasst und gegenüber gestellt.

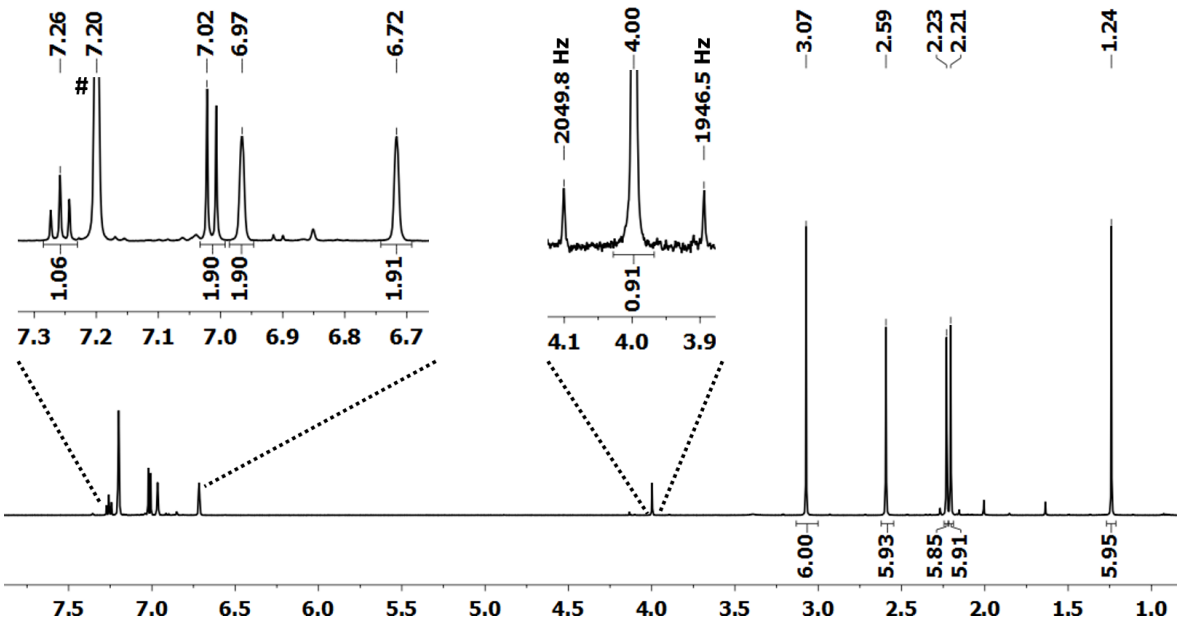


Abbildung 3.11 ^{1}H NMR (499.87 MHz, 305.1 K, C_6D_6) Spektrum des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69a** (# C_6D_5H).

Im Vergleich zum ^{1}H NMR Spektrum der Reaktionskontrolle (Abbildung 3.9) zeigt das ^{1}H NMR Spektrum nach der Aufarbeitung (Abbildung 3.11) nun keine Signale der Verunreinigungen wie Anthracen oder dem freien NHC **54a**. Im Hochfeldbereich lassen sich unverändert fünf Singulettsignale mit einem jeweiligen Integral von 6H beobachten. Hierbei handelt es sich um die Signale der CH_3-Gruppen des koordinierenden Carbens **54a** sowie der Mesitylgruppen. In diesem Spektrum können auch die ^{29}Si Satelliten des Singulettsignals bei δ^1H = 4.00 beobachtet werden. Hieraus ergibt sich eine gemessene $^{1}J_{Si-H}$ Kopplungskonstante von 103.3 Hz. Im aromatischen Bereich lassen sich zwei etwas verbreiterte Singulettsignale bei δ^1H = 6.72 und 6.97 mit einem Integral von jeweils 2H beobachtet. Neben diesen beiden Signalen zeigen sich noch ein Dublettsignal bei δ^1H = 7.02 mit einem Integral von 2H und ein Triplettsignal bei δ^1H = 7.26 mit einem Integral von 1H. Die aus dem

Triplett und Dublett jeweils ermittelte Kopplungskonstante beträgt 7.5 Hz. Bezogen auf das Gesamtintegral im aromatischen und aliphatischen Bereich steht das ^{1}H NMR Spektrum mit dem Strukturvorschlag des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69a** im Einklang. Demnach handelt es sich bei dem Triplett- und Dublettsignal um die Protonensignale der C_6H_3-Gruppe des Terphenylrestes. Für die *m*-CH-Protonen der Mesitylgruppen lassen sich jedoch zwei Signale beobachten (δ^{1}H = 6.72 und 6.97). Ebenso zeigen sich im aliphatischen Bereich statt der zwei zu erwartenden Signale für die Methylgruppen in *o*- und *p*-Position insgesamt drei Signale. Ein Vergleich mit der Literatur ergibt, dass für diese Art der Verbindungsklasse mit einem stereogenen Zentrum am Siliciumatom die Anzahl der hier beobachteten Signale typisch ist.[106] Sowohl die *o*- als auch die *m*-Positionen der Arylgruppen im Terphenylrest sind magnetisch nicht äquivalent und die dort positionierten ^{1}H und ^{13}C Kerne zeigen daher doppelte Signalsätze in den entsprechenden NMR Spektren. Dieses deutet daraufhin, dass in Lösung bei Raumtemperatur keine Racemisierung stattfindet.

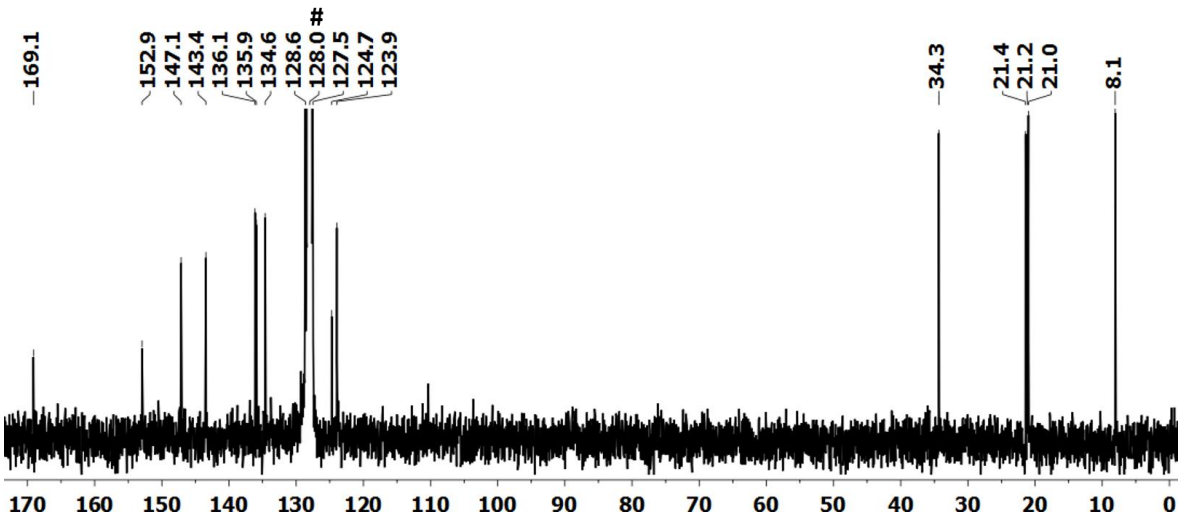


Abbildung 3.12 ^{13}C{^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305.0 K, C_6D_6) Spektrum des Hydridosilylens **69a** (# C_6D_5H).

Im ^{13}C{^{1}H} NMR Spektrum des Hydridosilylens **69a** (Abbildung 3.12) zeigen sich analog zum ^{1}H NMR Spektrum von **69a** (Abbildung 3.11) im Hochfeld fünf Signale. Da sowohl die *o*- als auch *m*-Positionen in den Mesitylgruppen des Terphenylrestes magnetisch nicht äquivalent sind, wurde dieses auch erwartet. Aus dem gleichen Grund sollten auch insgesamt 12 Kohlenstoffsignale im aromatischen Bereich zu beobachten sein. Im abgebildeten Spektrum können hingegen nur 11 Signale beobachtet werden, jedoch zeigt sich in einem ^{1}H^{13}C HMQC oder ^{13}C{^{1}H} DEPT135 NMR Experiment, dass ein Kohlenstoffsignal vom Lösungsmittelsignal überdeckt wird. Mit Hilfe eines ^{13}C{^{1}H} DEPT135 NMR Experiments können im aromatischen Bereich vier Signale CH-Gruppen

zugeordnet werden ($\delta^{13}C$ = 124.7, 127.5, 128.0 und 128.6). Bei den restlichen acht Signalen im aromatischen Bereich handelt es sich um Signale von quartären Kohlenstoffatomen. Dieses steht im Einklang mit dem Strukturvorschlag des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69a** als Reaktionsprodukt. Besonders auffällig ist das tieffeldverschobene Signal bei $\delta^{13}C$ = 169.1. Hierbei muss es sich um das quartäre Si–C^{NHC} Signal handeln. Die hier im Vergleich zum freien NHC **54a** ($\delta^{13}C^{NHC}$ = 213.0) auftretende Hochfeldverschiebung ist für koordinierende Carbene typisch.[93, 94, 106, 108] Demnach stimmt auch das $^{13}C\{^1H\}$ NMR Spektrum mit dem Strukturvorschlag des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69a** als Reaktionsprodukt überein.

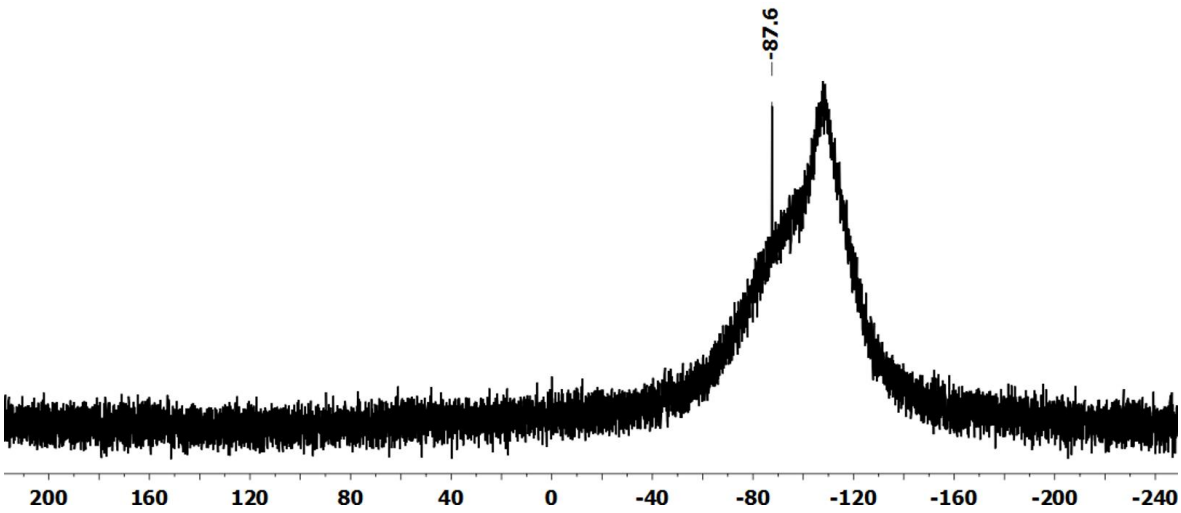


Abbildung 3.13 $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6) Spektrum des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69a**.

Im $^{29}Si\{^1H\}$ NMR Spektrum (Abbildung 3.13) zeigt sich genau ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta^{29}Si$ = -87.6. Diese Verschiebung ist im Vergleich zum 7-Silanorbornadien **53a** deutlich hochfeldverschoben (**53a**: $\delta^{29}Si$ = 31.6). In einem $^1H^{29}Si$ HMQC NMR Spektrum lässt sich eine Korrelation zwischen diesem ^{29}Si Signal und dem Si–H Signal bei ^1H = 4.00 beobachten. Ein ^1H gekoppeltes ^{29}Si INEPT NMR Spektrum bestätigt die $^1J_{Si–H}$ Kopplungskonstante von 103 Hz (Abbildung 3.14).

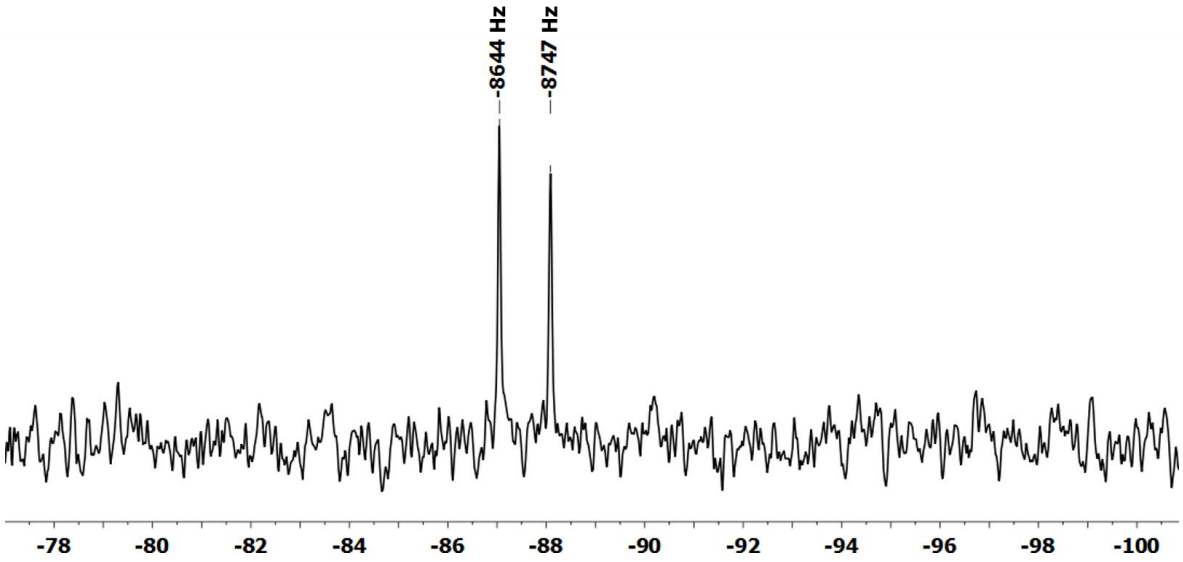


Abbildung 3.14 ^{29}Si INEPT NMR (99.31 MHz, 305.0 K, D3 = D4 = 0.001 s, C_6D_6) Spektrum des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69a**.

Als eine besonders informative NMR Messmethode im Zusammenhang mit NHC-stabilisierten Silylenen erwies sich das $^{1}H^{15}N$ HMBC NMR Experiment. Das erhaltene NMR Spektrum ist in Abbildung 3.15 dargestellt und zeigt ein ^{15}N NMR Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta^{15}N$ = 178.4, das mit dem Si–H Signal bei $\delta^{1}H$ = 4.00 sowie den beiden Signalen der Methylgruppen im koordinierenden NHC **54a** bei $\delta^{1}H$ = 1.24 und 3.07 korreliert. Mit diesem NMR Experiment ist die direkte Konnektivität zwischen dem NHC **54a** und dem Siliciumatom spektroskopisch bestätigt.

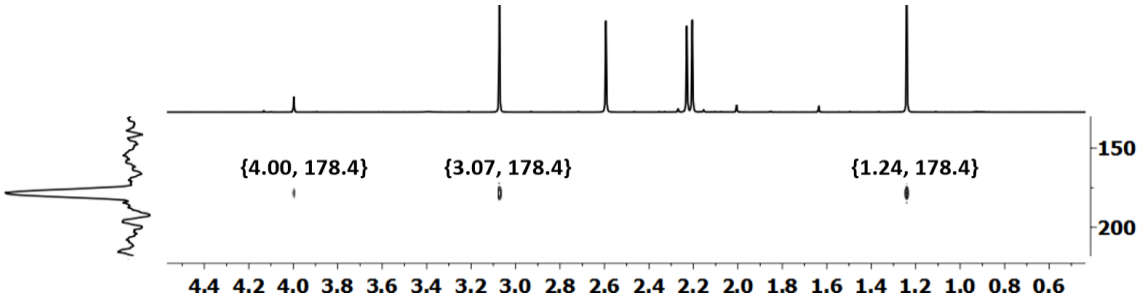


Abbildung 3.15 $^{1}H^{15}N$ HMBC NMR (499.87 MHz, 305.0 K, C_6D_6) Spektrum des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69a**.

Die Koordination des NHCs **54a** an das Siliciumatom zeigt keine signifikante Änderung der ^{15}N NMR Verschiebung (**54a**: $\delta^{15}N$ = 178.6). Im Falle der ^{1}H NMR Signale für die Methylgruppen des koordinierenden NHCs **54a** kann jedoch eine Hochfeldverschiebung beobachtet werden (**54a**: $\delta^{1}H$ = 1.62, 3.41). Zur vollständigen Charakterisierung der NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** wurde neben der hochauflösenden Massenspektrometrie noch ein IR Spektrum aufgenommen.

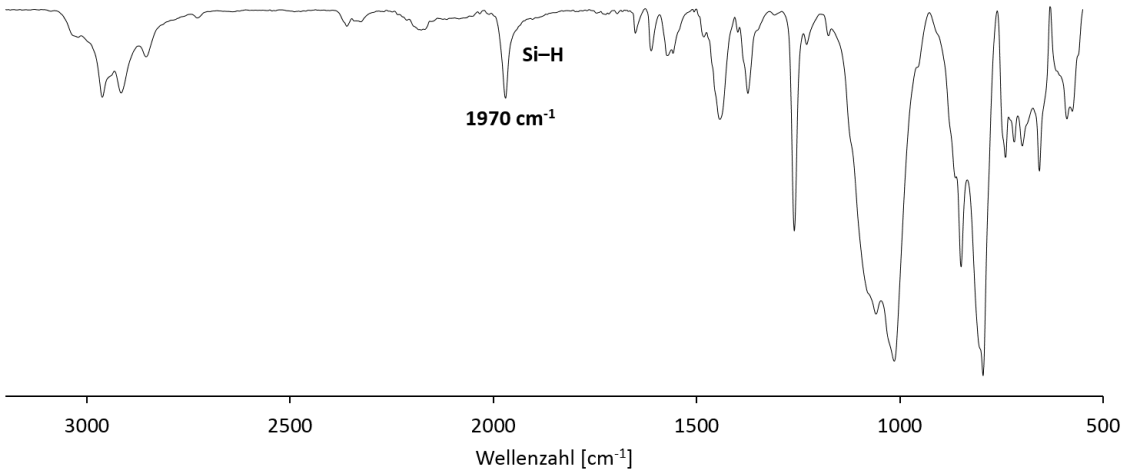
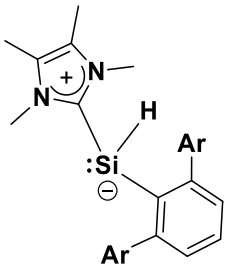
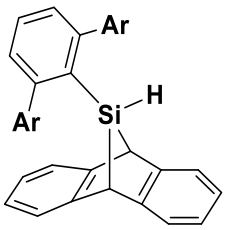
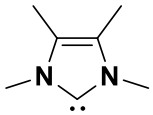


Abbildung 3.16 IR ATR Spektrum des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69a**.

Im IR Spektrum des Hydridosilylens **69a** (Abbildung 3.16) lässt sich eine Si–H Bande bei $\tilde{\nu}_{Si–H}$ = 1970 cm^{-1} beobachten. Die Si–H Banden in Si(IV)-Verbindungen liegen typischerweise im Bereich von $\tilde{\nu}_{Si–H}$ = 2200-2100 cm^{-1} (**53a**: $\tilde{\nu}_{Si–H}$ = 2132 cm^{-1}, **65**: $\tilde{\nu}_{Si–H}$ = 2146 cm^{-1}).[32, 130] Im Falle des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69a** ist damit eine deutliche Verschiebung zu geringerer Energie beobachtbar.

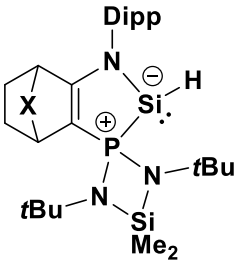
Alle spektroskopischen Untersuchungen kommen zu dem eindeutigen Ergebnis, dass eine Fragmentierungsreaktion der 7-Hydrido-7-silanorbornadiene **53a** und **53b** durch das NHC **54a** erfolgreich stattfindet. Neben der Bildung von Anthracen als Abspaltungsprodukt konnten die NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** als Reaktionsprodukte isoliert und vollständig charakterisiert werden. Die Tabelle 3.2 fasst die spektroskopischen Daten der NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** zusammen und stellt sie denen der eingesetzten Edukte wie der 7-Silanorbornadiene **53a**, **53b** und des NHCs **54a** gegenüber.

Tabelle 3.2 Zusammenfassung der spektroskopischen Daten der NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69**, 7-Silanorbornadiene **53a**, **53b** und des NHCs **54a**. Die NMR chemischen Verschiebungen wurden in C_6D_6 gemessen.

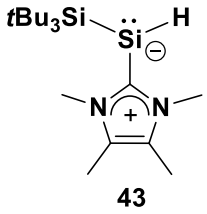
					
	69a	**69b**	**53a**	**53b**	**54a**
Ar	Mes	Tipp	Mes	Tipp	---
δ^1H_{Si-H}	4.00	3.88	4.69	4.38	---
$^1J_{Si-H}$ [Hz]	103.3	104.9	206.8	208.9	---
$\delta^{29}Si$	-87.6	-80.5	31.6	31.5	---
$\delta^{13}C^{NHC}$	169.1	168.5	---	---	213.0
$\delta^{15}N$	178.4	179.2	---	---	178.6
$\tilde{\nu}_{Si-H}$ [cm^{-1}]	1970	1970	2132[32]	2137[32]	---

Die ^1H NMR Verschiebungen des Si–H Signals der NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** sind gegenüber denen der 7-Silanorbornadiene **53a** und **53b** leicht hochfeldverschoben (**69a**: δ^1H = 4.00, **53a**: δ^1H = 4.69; **69b**: δ^1H = 3.88, **53b**: δ^1H = 4.38). Auffällig sind die kleinen $^1J_{Si-H}$ Kopplungskonstanten der NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69**, die nur halb so groß sind wie bei gewöhnlichen H–Si(IV) Verbindungen.[129] Dieses zeigt sich im direkten Vergleich mit den 7-Silanorbornadienen **53a** und **53b** (**69a**: $^1J_{Si-H}$ = 103.3 Hz, **53a**: $^1J_{Si-H}$ = 206.8 Hz; **69b**: $^1J_{Si-H}$ = 104.9 Hz, **53b**: $^1J_{Si-H}$ = 208.9 Hz). Bezogen auf die 7-Silanorbornadiene **53a** und **53b** lässt sich für die NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** eine deutliche Hochfeldverschiebung des entsprechenden ^{29}Si NMR Signals beobachten (**69a**: $\delta^{29}Si$ = -87.6, **53a**: $\delta^{29}Si$ = 31.6; **69b** $\delta^{29}Si$ = -80.5, **53b**: $\delta^{29}Si$ = 31.5). Die Koordination des NHCs **54a** an das Siliciumatom in den NHC-stabilisierten Hydridosilylenen **69** hat keine signifikante Auswirkung auf die ^{15}N NMR Verschiebung (**69a**: $\delta^{15}N$ = 178.4, **69b**: $\delta^{15}N$ = 179.2, **54a**: $\delta^{15}N$ = 178.6). Bezogen auf die ^{13}C NMR Verschiebung des C^{NHC}-Signals lässt sich jedoch im Vergleich zum freien NHC **54a** eine deutliche Hochfeldverschiebung beobachten (**69a**: $\delta^{13}C^{NHC}$ = 169.1, **69b**: $\delta^{13}C^{NHC}$ = 168.5, **54a**: $\delta^{13}C^{NHC}$ = 213.0), die für NHC-stabilisierte niedrig koordinierte Hauptgruppenverbindungen charakteristisch ist.[93, 94, 106, 108] Auch beim Vergleich der Si–H Bande im IR Spektrum lässt sich ein Unterschied beobachten. Hier ist die Si–H Bande in den NHC-

stabilisierten Hydridosilylenen **69** im Vergleich zu den 7-Silanorbornadienen **53a** und **53b** zu geringerer Energie verschoben (**69a** und **69b**: $\tilde{\nu}_{Si-H}$ = 1970 cm^{-1}, **53a**: $\tilde{\nu}_{Si-H}$ = 2132 cm^{-1}, **53b**: $\tilde{\nu}_{Si-H}$ = 2137 cm^{-1}).[32] Obwohl bereits viele NHC-stabilisierte Hauptgruppenverbindungen bekannt sind, ist die Anzahl derartiger Verbindungen mit einer Si–H Bindung vergleichsweise gering und die Synthese solcher Hydridosilylene gestaltet sich als schwierig.[119] Die Mehrheit dieser Hydridosilylene wird neben Elektronendonoren zusätzlich durch eine koordinierende Lewis-Säure am Siliciumatom stabilisiert.[67-74] Insgesamt lassen sich in der Literatur nur zwei ausschließlich Elektronendonor-stabilisierte Hydridosilylene **25** und **43** finden, die sich mit den NHC-stabilisierten Hydrido-silylenen **69** vergleichen lassen.[66, 108]

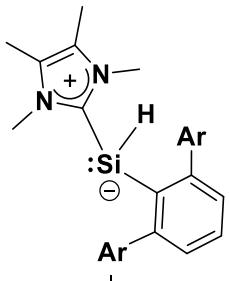
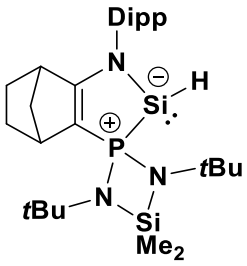
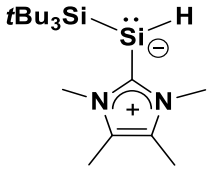


25a, X = CH_2
25b, X = CH_2CH_2



Handelt es sich bei den Verbindungen **25** um intramolekular stabilisierte Hydridosilylene, so ist die Verbindung **43** ebenfalls durch das externe N-heterocyclische Carben **54a** stabilisiert. Die spektro-skopischen Besonderheiten dieser literaturbekannten Hydridosilylene **25a** und **43** sind in der Tabelle 3.3 zusammengefasst und hierbei den terphenylsubstituierten, NHC-stabilisierten Hydrido-silylenen **69** gegenüber gestellt.

Tabelle 3.3 Gegenüberstellung der spektroskopischen Daten der hergestellten NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** und der literaturbekannten Hydridosilylene **25a** und **43**.

	 **69a** / **69b**	 **25a**[66]	 **43**[108]
Ar	Mes	Tipp	---	---
δ^1H_{Si-H}	4.00	3.88	5.99	3.17
$^1J_{Si-H}$ [Hz]	103.3	104.9	85.1	101.3
$\delta^{29}Si$	-87.6	-80.5	-44.8	-137.8
$\delta^{13}C^{NHC}$	169.1	168.5	---	176.9
$\tilde{\nu}_{Si-H}$ [cm^{-1}]	1970	1970	1954	1984

Im direkten Vergleich der spektroskopischen Daten der Elektronendonor-stabilisierten Hydridosilylene **69**, **25a** und **43** fällt auf, dass die $^1J_{Si-H}$ Kopplungskonstanten ähnlich groß sind ($^1J_{Si-H}$ = 85.1-104.9 Hz). Auch die entsprechenden $\tilde{\nu}_{Si-H}$ Banden im IR Spektrum sind vergleichbar ($\tilde{\nu}_{Si-H}$ = 1954-1984 cm^{-1}). Sichtbare Unterschiede können jedoch für die $^1H_{Si-H}$ und ^{29}Si NMR Verschiebungen beobachtet werden. Im Falle der NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** zeigt sich für die $^1H_{Si-H}$ und ^{29}Si NMR chemische Verschiebung im Vergleich zu **25a** eine Hochfeld- und im Vergleich zu **43** eine Tieffeldverschiebung.

Im Rahmen einer vollständigen Charakterisierung der NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** wurde der Versuch unternommen, Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie zu erhalten. Es konnten in beiden Fällen Einkristalle aus *n*-Hexan/Toluol (im Falle von **69a**) oder *n*-Hexan (im Falle von **69b**) bei -30 °C erhalten und röntgendiffraktometrisch untersucht werden. Die Abbildung 3.17 zeigt am Beispiel des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69a** die Molekülstruktur im Kristall. Das Wasserstoffatom am Siliciumatom konnte frei verfeinert werden.

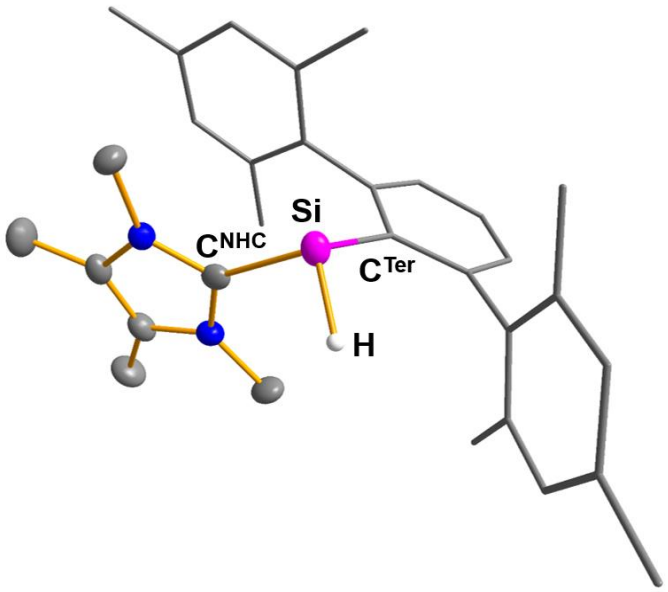
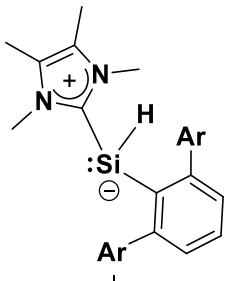


Abbildung 3.17 Molekülstruktur des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69a** im Kristall. Ellipsoiddarstellung mit einer Wahrscheinlichkeit von 50%. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome mit Ausnahme des Wasserstoffatoms der Si–H Bindung nicht dargestellt und der Terphenylrest in der Drahtdarstellung abgebildet. Wichtige Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Si–C^{NHC} 195.06(21), Si–C^{Ter} 194.73(21), Si–H 144(2), H–Si–C^{NHC} 92.734(816), C^{Ter}–Si–C^{NHC} 98.848(89), H–Si–C^{Ter} 98.205(768).

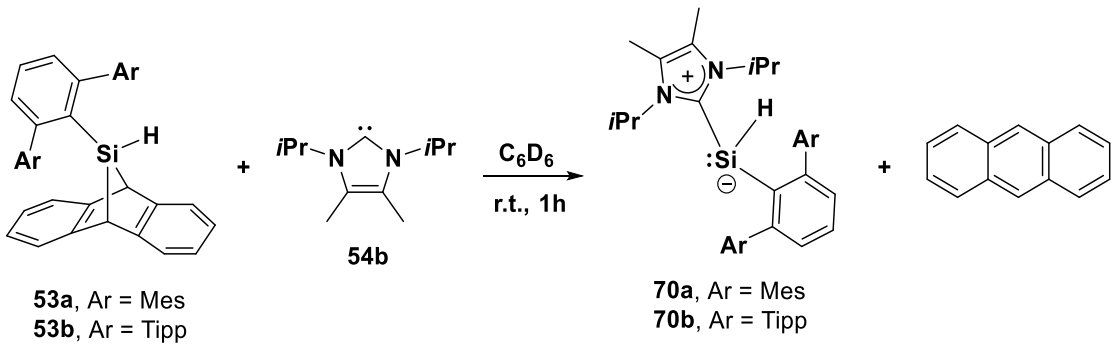
In der Molekülstruktur des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69a** (Abbildung 3.17) zeigt sich eine trigonalpyramidale Umgebung für das Siliciumatom. Die Summe der Bindungswinkel am Siliciumatom beträgt hier 290° (**69b**: 293°). Diese Art der Koordination ist dabei typisch für durch Lewis-Basen stabilisierte Si(II)-Verbindungen.[66, 91, 93, 94, 106, 108] Auffallend in den Molekülstrukturen der NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** sind die fast identisch langen Si–C Bindungen zwischen dem Siliciumatom und dem NHC bzw. Terphenylsubstituenten (**69a**: Si–C^{Ter} = 194.7 pm, Si–C^{NHC} = 195.1 pm; **69b**: Si–C^{Ter} = 192.9 pm, Si–C^{NHC} = 195.6 pm). Dies ist bereits ein Indiz für eine starke Wechselwirkung zwischen dem Carbenkohlenstoff- und dem Siliciumatom. Die Tabelle 3.4 fasst alle strukturrelevanten Bindungslängen und –winkel der beiden NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** zusammen.

Tabelle 3.4 Zusammenfassung aller strukturrelevanten Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] der NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** aus den Röntgenstrukturanalysen.

	 **69a**	**69b**
Ar	Mes	Tipp
Si–C^{NHC}	195.06(21)	195.55(13)
Si–C^{Ter}	194.73(21)	192.92(18)
Si–H	144(2)	140(1)
H–Si–C^{NHC}	92.734(816)	89.944(946)
C^{Ter}–Si–C^{NHC}	98.848(89)	104.485(70)
H–Si–C^{Ter}	98.205(768)	98.302(1019)

3.3.2 Reaktivitäten weiterer Nukleophile gegenüber 7-Hydrido-7-silanorbornadienen

Die Umsetzungen der 7-Hydrido-7-silanorbornadiene **53a** und **53b** mit dem NHC **54a** zeigten erfolgreiche Fragmentierungsreaktionen. Die Frage war nun, ob die 7-Silanorbornadiene **53a** und **53b** auch mit sterisch anspruchsvolleren NHCs wie z.B. mit **54b** reagieren (Schema 3.6).

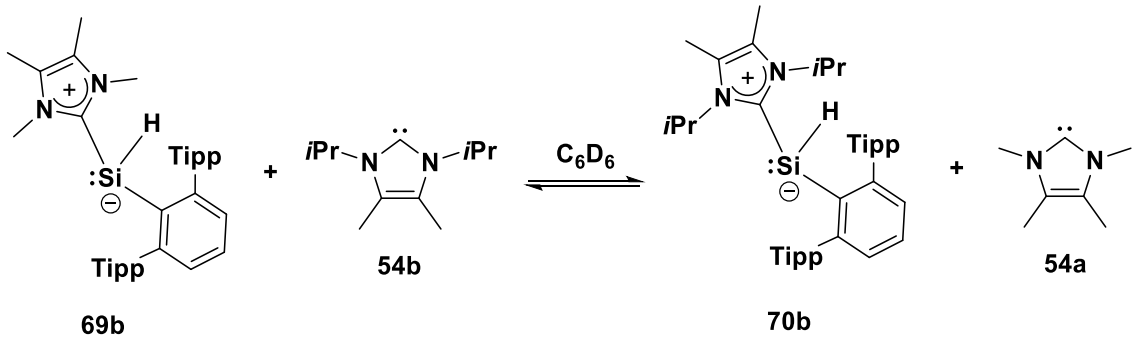


53a, Ar = Mes
53b, Ar = Tipp

70a, Ar = Mes
70b, Ar = Tipp

Schema 3.6 Reaktionen der 7-Silanorbornadiene **53a** und **53b** mit dem sterisch anspruchsvolleren NHC **54b**.

In den jeweiligen ^{1}H NMR Spektren der Reaktionskontrollen konnten jedoch sowohl bei der Umsetzung des 7-Silanorbornadiens **53a** als auch **53b** mit dem NHC **54b** keine Signale von Anthracen beobachtet werden. Auch bei erhöhten Temperaturen (T = 60 °C) ließen sich in den Spektren lediglich die Signale der Edukte beobachten. Demnach muss das *i*Pr-substituierte NHC **54b** sterisch bereits zu anspruchsvoll sein, so dass eine Fragmentierungsreaktion ausbleibt. Basierend auf dieser Beobachtung, wurde untersucht ob möglicherweise das NHC **54a** direkt im NHC-stabilisierten Hydridosilylen **69b** durch das NHC **54b** ausgetauscht werden kann und ob eventuell sogar ein Gleichgewicht vorliegt. Da in diesem Zusammenhang bereits im Vorfeld auch mit einem Hochtemperatur NMR Experiment zu rechnen war, wurde das Ter*-substituierte Hydridosilylen **69b** als Ausgangsverbindung für diese Untersuchung gewählt, da dieses in Lösung stabiler ist als das Ter-substituierte Hydridosilylen **69a** (Schema 3.7).



Schema 3.7 Untersuchung einer möglichen Austauschreaktion zwischen den beiden NHCs **54a** und **54b**.

Die Abbildung 3.18 zeigt einen Ausschnitt aus dem ^{1}H NMR Spektrum dieser Reaktionsmischung bei 32 °C. Neben den Signalen des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** lassen sich hier die Signale des sterisch anspruchsvolleren NHCs **54b** als freies Carben beobachten. Es lassen sich auch noch Spuren des freien NHCs **54a** erkennen, welches wieder bei der Reaktion im geringen Überschuss eingesetzt worden ist, um eine vollständige Umsetzung des 7-Silanorbornadiens **53b** zu gewährleisten. Die NMR Probe wurde bei verschiedenen Temperaturen bis hin zu 60 °C untersucht. Bei keiner der gemessenen Temperaturen konnte ein anderes Ergebnis erhalten werden und es lag ausschließlich das NHC-stabilisierte Hydridosilylen **69b** vor.

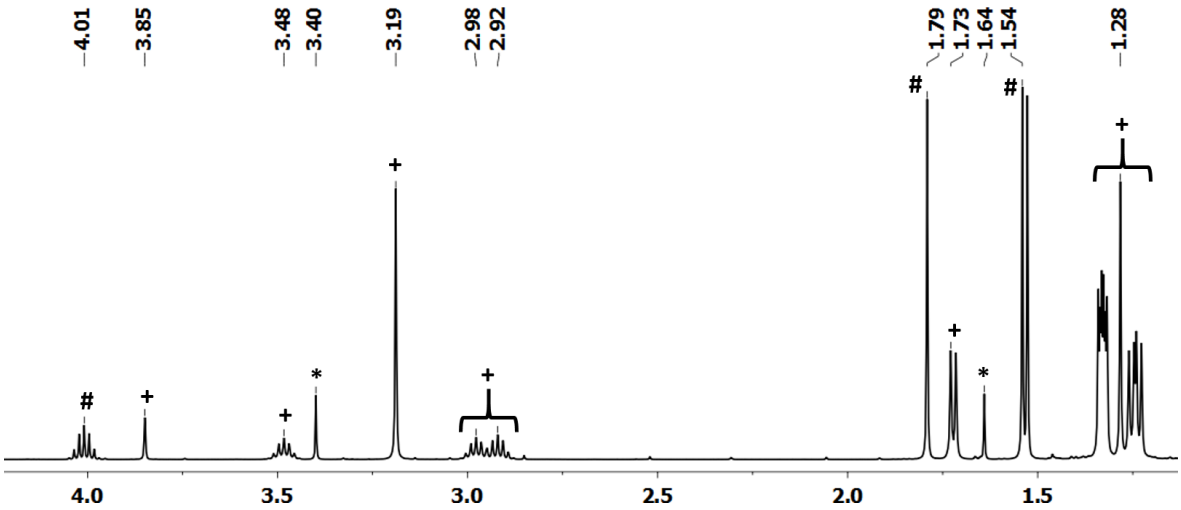
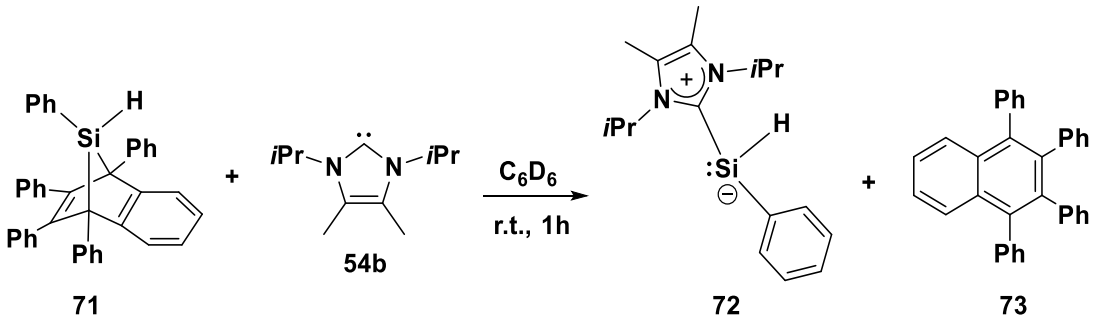


Abbildung 3.18 Ausschnitt aus dem ^{1}H NMR (499.87, 305.1 K, C_6D_6) Spektrum der Reaktionsmischung von der Umsetzung des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** mit dem NHC **54b** zur Untersuchung eines möglichen Austausches des NHC **54a** (* NHC **54a**, # NHC **54b**, + NHC-stabilisiertes Hydridosilylen **69b**).

Neben der experimentellen Untersuchung einer möglichen Gleichgewichtsreaktion wurden dazu auch theoretische Untersuchungen durchgeführt. Es konnte für die Umwandlung des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** in das NHC-stabilisierte Hydridosilylen **70b** (Schema 3.7) eine freie Enthalpie von ΔG^{298} = 37.5 kJ mol^{-1} berechnet werden (M06-2X/6-311+G(d,p)). Daraus ergibt sich eine Gleichgewichtskonstante von K = 2.67 · 10^{-7}. Dieser Wert deutet bereits darauf hin, dass das Gleichgewicht stark auf der Seite der Edukte (NHC-stabilisiertes Hydridosilylen **69b** und freies NHC **54b**) liegt und selbst eine Erhöhung der Temperatur keine im NMR Spektrum sichtbare Verlagerung auf die Produktseite begünstigen sollte.

Die Umsetzungen der 7-Silanorbornadiene **53a** und **53b** mit dem NHC **54b** (Schema 3.6) zeigten keine Reaktionen. Dieses wurde bisher durch die sterisch anspruchsvollen *i*Pr-Gruppen des NHCs **54b** erklärt, die demnach einen nukleophilen Angriff am Siliciumatom in den terphenylsubstituierten 7-Silanorbornadienen **53a** und **53b** erschweren. Damit einhergehend stellte sich die Frage, ob das sterisch anspruchsvollere NHC **54b** eine Fragmentierungsreaktion auslöst, wenn als Reaktionspartner ein 7-Silanorbornadien gewählt wird, das am Siliciumatom einen sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten als einen Terphenylrest besitzt. In diesem Zusammenhang kam das 7-Hydrido-7-silanorbornadien **71**[16, 26, 28, 132] in den Fokus, welches anstatt eines Terphenylsubstituenten phenylsubstituiert ist und im Arbeitskreis bereits vorhanden war (Schema 3.8).



Schema 3.8 Versuchte Umsetzung des phenylsubstituierten 7-Hydrido-7-silanorbornadiens **71** mit dem NHC **54b**.

Bei der Reaktion des phenylsubstituierten 7-Hydrido-7-silanorbornadiens **71** mit dem NHC **54b** wurden die beiden Edukte als Feststoffe in einem Schlenkrohr unter Schutzgas vorgelegt und mit C_6D_6 versetzt. Es wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Reaktionsgemisch ohne Aufarbeitung direkt NMR spektroskopisch untersucht. Das Reaktionsgemisch wies dabei am Ende der Reaktion einen in Benzol unlöslichen Feststoff auf.

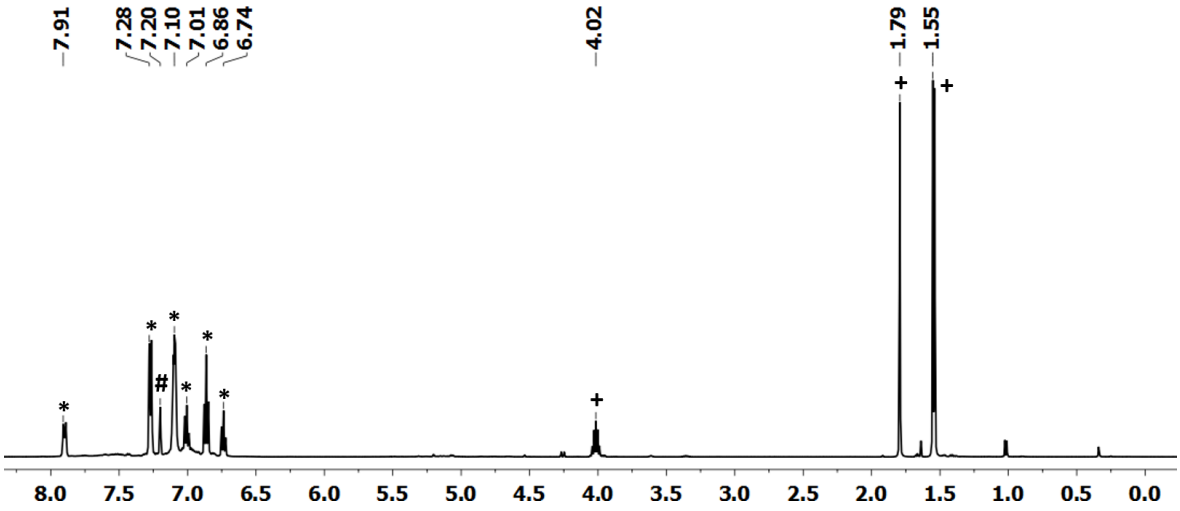


Abbildung 3.19 ^{1}H NMR (499.87 MHz, 305.0 K, C_6D_6) Spektrum des Reaktionsgemisches von der Umsetzung des 7-Silanorbornadiens **71** mit dem NHC **54b** (# C_6D_5H, * Naphthalinderivat **73**, + NHC **54b**).

Im ^{1}H NMR Spektrum der Umsetzung des phenylsubstituierten 7-Silanorbornadiens **71** mit dem NHC **54b** (Abbildung 3.19) lassen sich im Hochfeldbereich drei Signale bei δ^1H = 1.55, 1.79 und 4.02 beobachten, die jedoch dem freien NHC **54b** zugeordnet werden können. Eine Koordination des NHCs **54b** an das Siliciumatom würde mit einer sichtbaren Hochfeldverschiebung einhergehen (vergleiche Abbildung 3.8 mit Abbildung 3.15) und kann somit ausgeschlossen werden. Das Si–H

Signal des 7-Silanorbornadiens **71** bei δ^1H = 5.45 kann nicht mehr beobachtet werden, so dass dieses bei der Reaktion vollständig umgesetzt worden ist. Im aromatischen Bereich finden sich die charakteristischen Multiplettsignale für das tetraphenylsubstituierte Naphthalinderivat **73**, die eine stattgefundene Fragmentierungsreaktion belegen. Neben diesen Signalen für das freie NHC **54b** oder dem Naphthalinderivat **73** lassen sich jedoch keine weiteren Signale beobachten. Lediglich im Untergrund können wenige Signale mit zum Teil sehr geringer Intensität beobachtet werden, die im Vergleich zu den beobachtbaren Signalen aber vernachlässigbar sind.

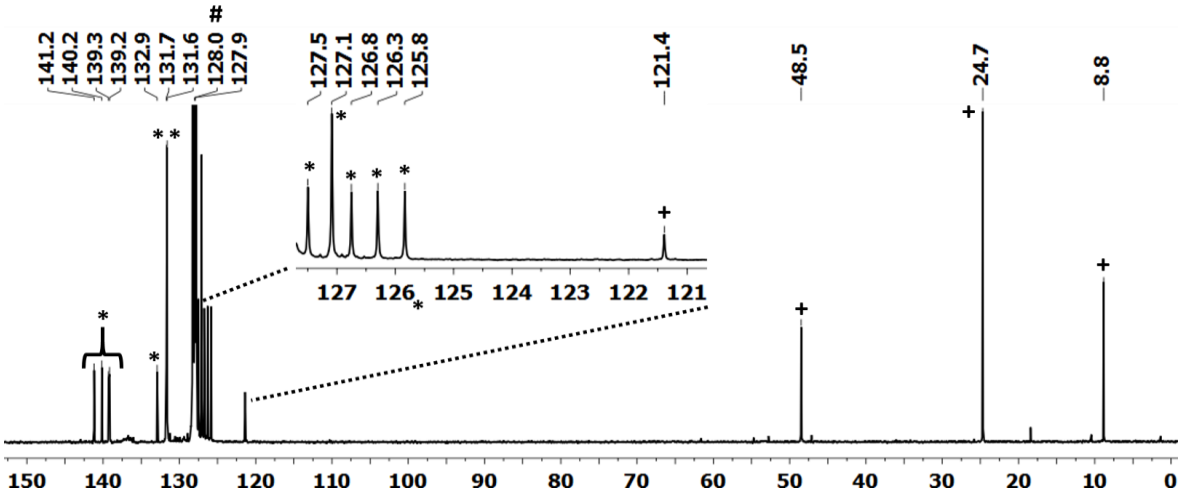


Abbildung 3.20 $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.71 MHz, 305.0 K, C_6D_6) Spektrum des Reaktionsgemisches von der Umsetzung des 7-Silanorbornadiens **71** mit dem NHC **54b** (# C_6D_6, * Naphthalinderivat **73**, + NHC **54b**).

Im $^{13}C\{^1H\}$ NMR Spektrum des Reaktionsgemisches von der Umsetzung des phenylsubstituierten 7-Silanorbornadiens **71** mit dem NHC **54b** (Abbildung 3.20) lassen sich ebenfalls nur Signale des Naphthalinderivates **73** und des freien NHCs **54b** beobachten. Im zugehörigen $^{29}Si\{^1H\}$ NMR Spektrum der Reaktionsmischung zeigt sich ein schwaches Signal bei δ^{29}Si = -60.3 (Abbildung 3.21).

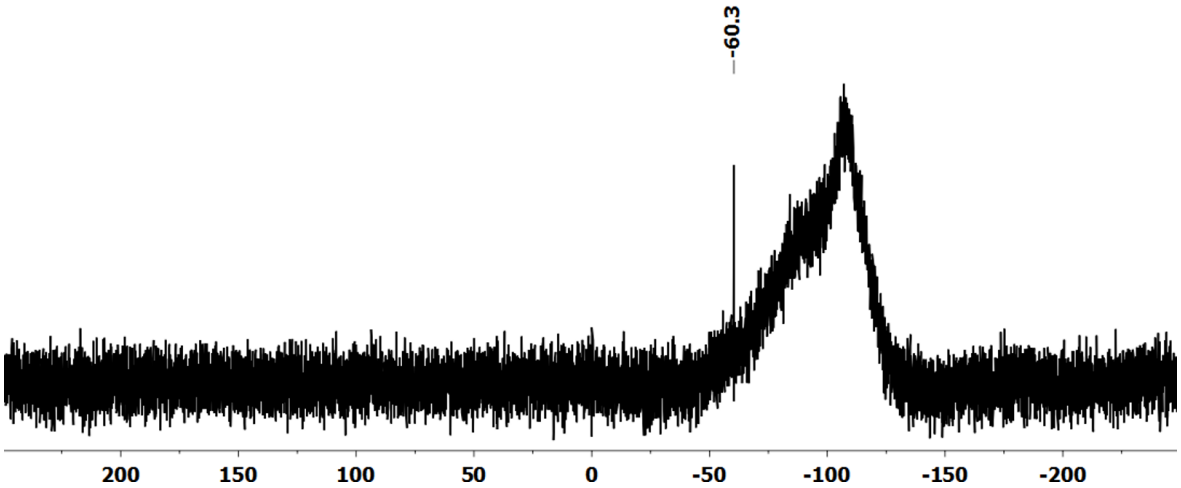
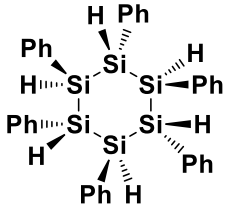


Abbildung 3.21 $^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6) Spektrum des Reaktionsgemisches von der Umsetzung des 7-Silanorbornadiens **71** mit dem NHC **54b**.

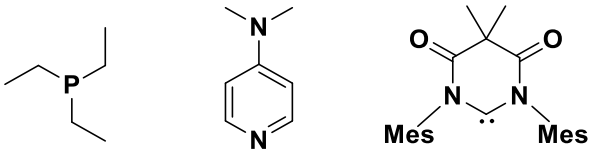
Obwohl aus dem ^{1}H und $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR Spektrum die Bildung des Naphthalinderivates **73** hervorgeht und damit eine stattgefundene Fragmentierungsreaktion belegt ist, konnten jedoch zusätzlich zum freien NHC **54b** in diesen Spektren keine weiteren Verbindungen identifiziert werden. Da nach der Reaktion ein unlöslicher Feststoff übrig geblieben ist, können die NMR spektroskopischen Beobachtungen dadurch erklärt werden, dass sich während der Reaktion das NHC-stabilisierte Silylen **72** gebildet hat, dieses jedoch auf Grund der Tatsache, dass es nur phenylsubstituiert und damit sterisch nicht genügend geschützt ist, in Form einer Polymerisation weiterreagiert hat. Als Produkte wären hier cyclische Polysilane mit der allgemeinen Summenformel $(PhSiH)_n$ denkbar. Beispielsweise führt eine katalytische Dehydrokupplung vom Phenylsilan $PhSiH_3$ zu cyclischen Polysilanen $(PhSiH)_n$ mit n = 4-9.[133] Im ^{29}Si NMR können für derartige cyclische Polysilane schwache Signale im Bereich von $\delta^{29}Si$ = -54 – -65 beobachtet werden. Das in Abbildung 3.21 beobachtete ^{29}Si NMR Signal liegt somit genau in diesem Verschiebungsbereich. Für das cyclische Polysilan **74** $(PhSiH)_6$ konnte zum Vergleich eine ^{29}Si NMR chemische Verschiebung von $\delta^{29}Si$ = -63 berechnet werden (GIAO M06-L/6-311G(2d,p)//M06-2X/6-311+G(d,p)).



74

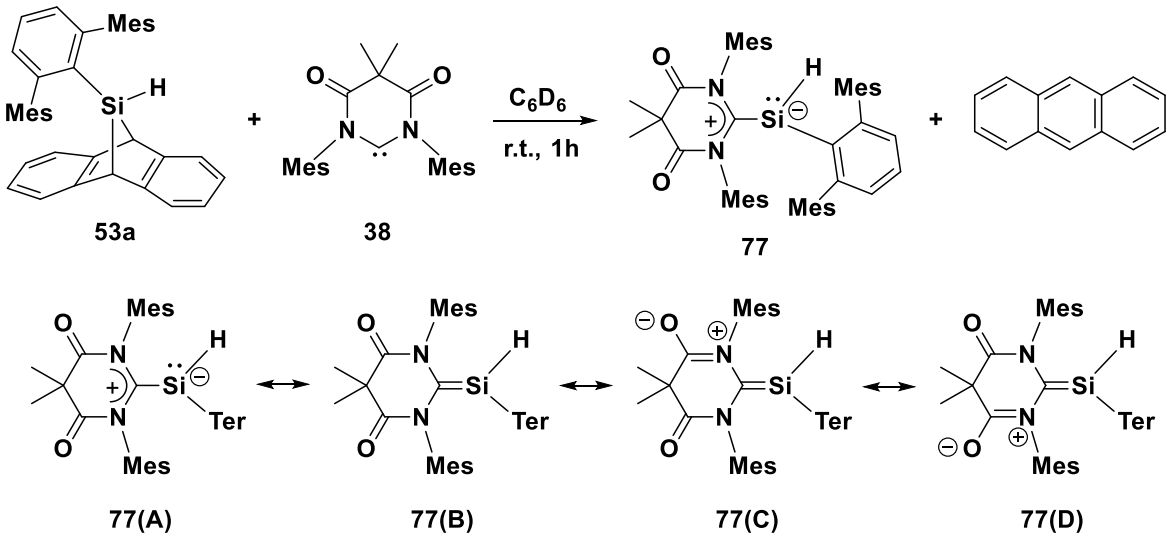
Da das freie NHC **54b** NMR spektroskopisch weiterhin nachgewiesen werden konnte, ist somit das NHC **54b** der Auslöser für die Polymerisation. Um dieses zu überprüfen, wurde das NHC **54b** im stöchiometrischen Unterschuss mit dem 7-Silanorbornadien **71** in einer weiteren Reaktion umgesetzt. Hierbei zeigte sich ebenfalls die vollständige Umsetzung des phenylsubstituierten 7-Silanorbornadiens **71**. Wird anstelle des NHCs **54b** das sterisch weniger anspruchsvolle NHC **54a** verwendet, so sind die spektroskopischen Befunde die gleichen. Hier lassen sich im ^{1}H und $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR Spektrum ebenfalls nur die Signale des freien NHCs **54a** und des Naphthalinderivates **73** nachweisen. Auch die Verschiebung im $^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR ist die gleiche wie bei der Umsetzung mit dem NHC **54b** (Abbildung 3.21). Ob es sich bei der Verbindung mit dem NMR Signal bei $\delta^{29}Si$ = -60.3 nun in der Tat um die Verbindung **74** handelt oder woraus der in der Reaktion anfallende Rückstand genau besteht, wurde nicht weiter untersucht.

Neben den N-heterocyclischen Carbenen **54a** und **54b** wurden auch weitere Nukleophile im Rahmen einer möglichen Fragmentierungsreaktion untersucht. Es wurden z.B. das Triethylphosphan (**75**), das 4-(Dimethylamino)pyridin (**76**) (DMAP) oder das Diamidocarben **38** (DAC) getestet.



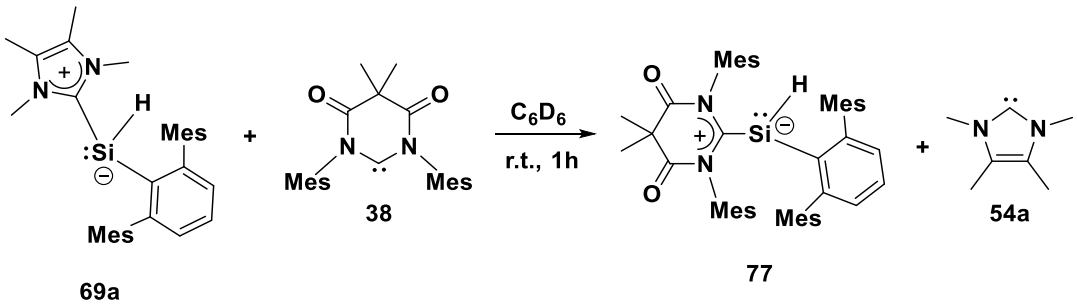
75 **76** **38**

Im Rahmen dieser Untersuchungen konnten jedoch weder mit dem Triethylphosphan (**75**) noch mit dem DMAP **76** deutliche Fragmentierungsreaktionen der 7-Silanorbornadiene beobachtet werden. Die von der Arbeitsgruppe Bielawski[98] entwickelten Diamidocarbene wie **38** weisen im Vergleich zu den bisher verwendeten Nukleophilen eine deutlich größere Elektrophilie am Carbenkohlenstoffatom auf. Der Grund dafür sind die Carbonylgruppen in α-Position zu den Stickstoffatomen. Eine Überlegung war, dass mit einem höheren π-Rückbindungscharakter am Carbenkohlenstoffatom eine größere Stabilisierung der hergestellten Hydridosilylene einhergeht (Schema 3.9).



Schema 3.9 Versuchte Umsetzung des 7-Silanorbornadiens **53a** mit dem DAC **38**. Der höhere π-Rückbindungscharakter des Diamidocarbens **38** wird durch die Resonanzstrukturen **77(B)**, **77(C)** und **77(D)** verdeutlicht.

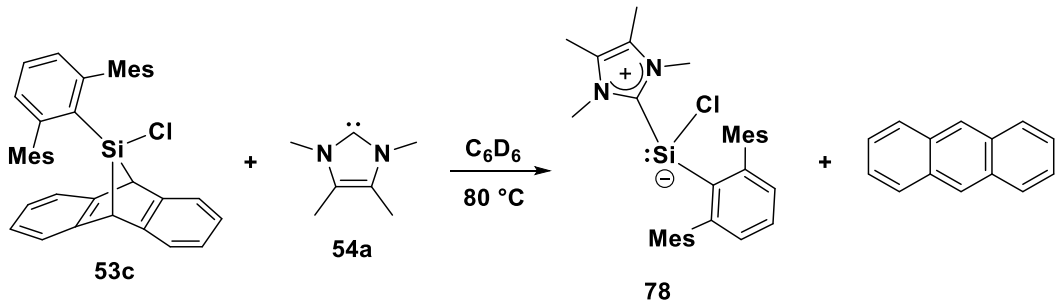
Da es sich bei dem hergestellten DAC **38** bereits um ein sterisch deutlich anspruchsvolles Carben handelt, besteht die Möglichkeit, dass keine direkte Fragmentierungsreaktion des 7-Silanorbornadiens **53a** bei der Umsetzung mit dem DAC **38** stattfindet. Dieses konnte auch trotz Erwärmung der Reaktionsmischung auf 70 °C beobachtet werden. Die eigentliche Überlegung war jedoch, dass das 7-Silanorbornadien **53a** erst mit dem NHC **54a** zum NHC-stabilisierten Hydridosilylen **69a** umgesetzt wird und es anschließend durch Zugabe des DAC **38** zu einem Carbenaustausch kommt (Schema 3.10). Eine entsprechend durchgeführte Reaktion führte jedoch zu einem komplizierten Reaktionsgemisch und es fanden keine weiteren Untersuchungen statt.



Schema 3.10 Versuchte Reaktion des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69a** mit dem DAC **38**.

3.3.3 Einfluss der Si–X Funktionalität bei der NHC-induzierten Fragmentierungsreaktion der Dibenzo-7-silanorbornadiene

Neben der Untersuchung der Reaktivitäten verschiedener Nukleophile war auch die Auswirkung der Si–X Funktionalität bezogen auf die Fragmentierungsreaktion der 7-Silanorbornadiene von Interesse. Dazu wurde versucht, das 7-Chloro-7-silanorbornadien **53c** mit dem NHC **54a** umzusetzen (Schema 3.11).



Schema 3.11 Umsetzung des 7-Chloro-7-silanorbornadiens **53c** mit dem NHC **54a**.

Während die Umsetzungen der 7-Silanorbornadiene **53a** und **53b** mit dem NHC **54a** bereits schnell bei Raumtemperatur ablaufen, zeigte sich bei der Umsetzung des 7-Chloro-7-silanorbornadien **53c**, dass höhere Temperaturen für das Eintreten einer Fragmentierungsreaktion notwendig sind. Die Abbildung 3.22 zeigt das ^{1}H NMR Spektrum der Reaktionsmischung bei Raumtemperatur nach Zugabe des NHCs **54a** zum 7-Chloro-7-silanorbornadien **53c** bei 80 °C.

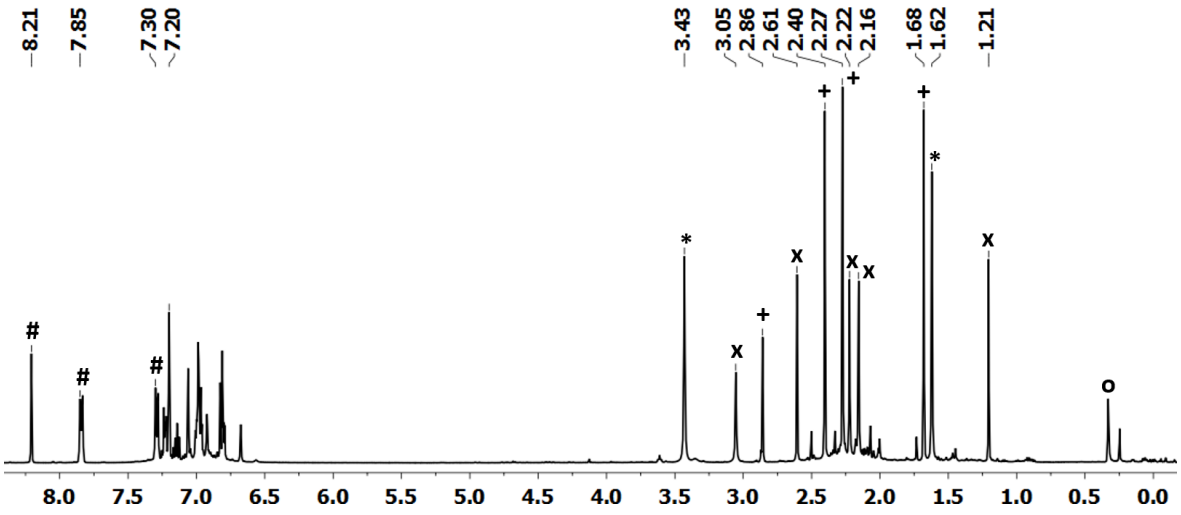


Abbildung 3.22 ^{1}H NMR (499.87 MHz, 305.0 K, C_6D_6) Spektrum der Umsetzung des 7-Chloro-7-silanorbornadiens **53c** mit dem NHC **54a** (# Anthracen, * NHC **54a**, + 7-Chloro-7-silanorbornadien **53c**, x NHC-stabilisiertes Chlorosilylen **78**, o Schlifffett).

In dieser ^{1}H NMR Reaktionskontrolle (Abbildung 3.22) können im aromatischen Bereich wieder die charakteristischen Signale des Anthracens ($\delta^{1}H$ = 7.27-7.31, 7.82-7.86 und 8.21) beobachtet werden, die das Einsetzen einer Fragmentierungsreaktion belegen. Im Hochfeldbereich können jedoch noch die Signale des eingesetzten 7-Chloro-7-silanorbornadiens **53c** sowie des freien NHCs **54a** beobachtet werden, die eine unvollständige Reaktion anzeigen. Neben diesen Signalen der Edukte lassen sich aber auch fünf neue Signale bei $\delta^{1}H$ = 1.21, 2.16, 2.22, 2.61 und 3.05 beobachten, bei denen es sich um das bereits literaturbekannte NHC-stabilisierte Chlorosilylen **78** handelt.[106]

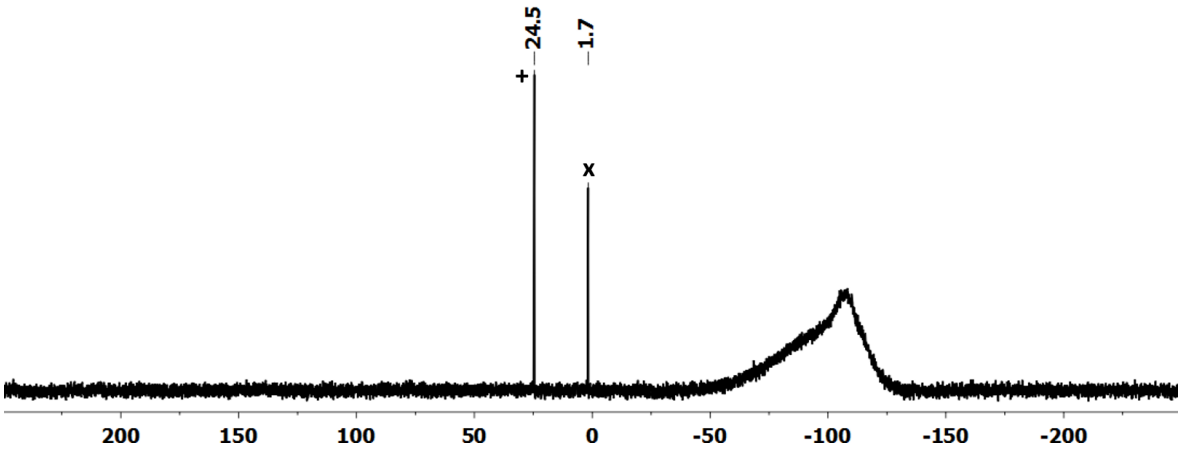
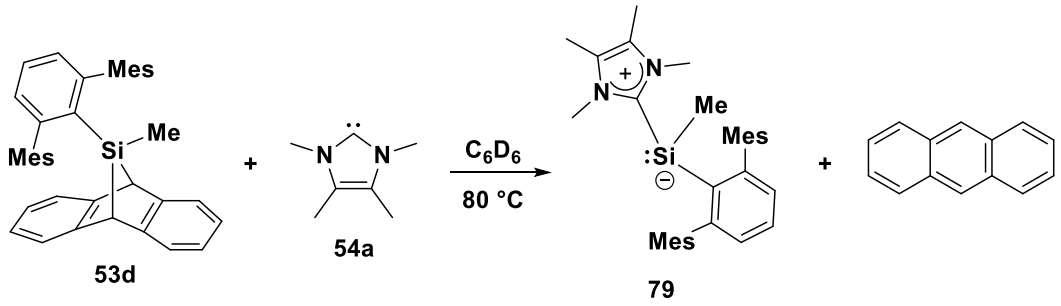


Abbildung 3.23 $^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6) Spektrum der Umsetzung des 7-Chloro-7-silanorbornadiens **53c** mit dem NHC **54a** (+ 7-Chloro-7-silanorbornadien **53c**, x NHC-stabilisiertes Chlorosilylen **78**).

Im $^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR Spektrum der Reaktionskontrolle (Abbildung 3.23) handelt es sich bei dem Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta^{29}Si$ = 24.5 um das Signal des 7-Chloro-7-silanorbornadiens **53c** (Tabelle 3.1). Das Signal bei $\delta^{29}Si$ = 1.7 kann durch Literaturvergleich dem NHC-stabilisierten Chlorosilylen **78** zugeordnet werden.[106] Um eine vollständige Umsetzung des 7-Chloro-7-silanorbornadiens **53c** zu erreichen, wurde versucht, das Reaktionsgemisch weiter zu erhitzen. Hierbei zeigte sich jedoch, dass neben einer weiteren Umsetzung zum Zielprodukt **78** als Konkurrenzreaktion die Zersetzung des NHC-stabilisierten Chlorosilylens **78** eintritt. Die hier beobachtete Thermolabilität des NHC-stabilisierten Chlorosilylens **78** in Lösung ist in der Arbeit von Filippou[106] et al. bereits beschrieben. Es war daher nicht möglich eine vollständige Umsetzung des 7-Chloro-7-silanorbornadiens **53c** zu erreichen und das NHC-stabilisierte Chlorosilylen **78** als Reinstoff aus der Reaktion zu isolieren.

Neben dem 7-Chloro-7-silanorbornadien **53c** wurde auch die Auswirkung einer Methylsubstitution am Siliciumatom auf die Fragmentierungsreaktion näher untersucht. In einer weiteren Reaktion wurde daher versucht, das methylsubstituierte 7-Silanorbornadien **53d** mit dem NHC **54a** umzusetzen (Schema 3.12).

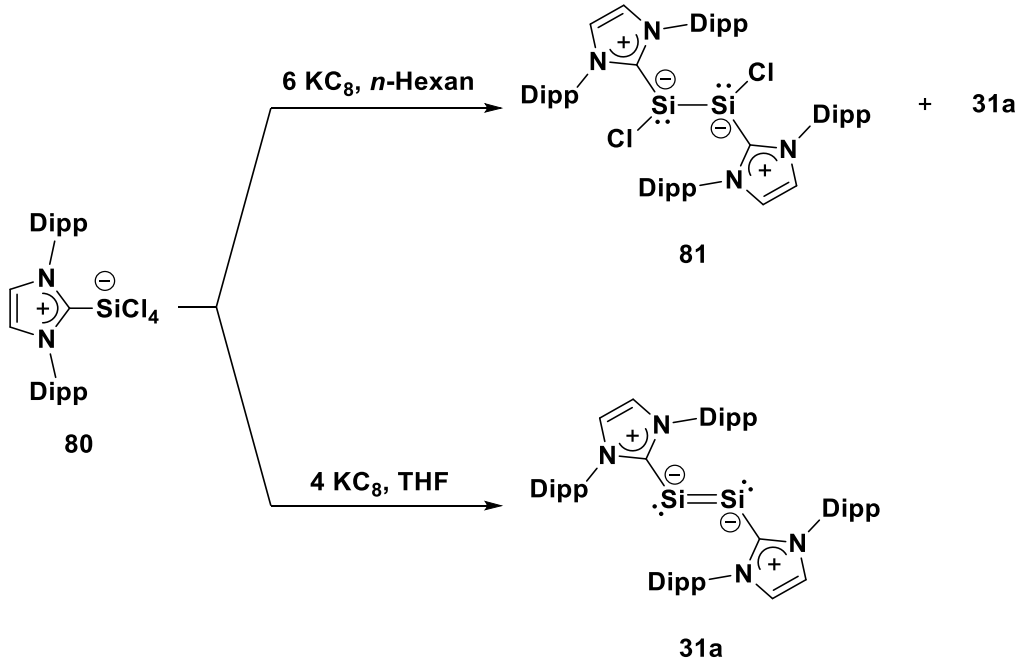


Schema 3.12 Versuchte Umsetzung des methylsubstituierten 7-Silanorbornadiens **53d** mit dem NHC **54a**.

Die Umsetzung des 7-Chloro-7-silanorbornadiens **53c** mit dem NHC **54a** zeigte bereits eine deutlich geringere Reaktivität im Vergleich zur Umsetzung des 7-Hydrido-7-silanorbornadiens **53a** mit dem NHC **54a**. Hier musste das Reaktionsgemisch zum Eintreten einer Fragmentierungsreaktion bereits erhitzt werden. Im Falle der Reaktion des methylsubstituierten 7-Silanorbornadiens **53d** mit dem NHC **54a** war jedoch keine Umsetzung zum entsprechenden NHC-stabilisierten Silylen **79** zu beobachtet. Auch ein Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 80 °C zeigte keine Tendenzen einer eintretenden Fragmentierungsreaktion.

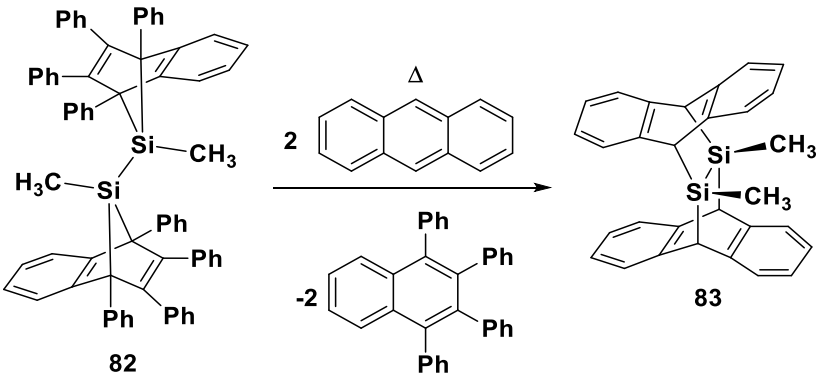
3.3.4 NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion als Grundlage für weitere niedrig koordinierte Siliciumverbindungen

Die Umsetzungen der 7-Silanorbornadiene **53a** und **53b** mit dem NHC **54a** zeigten eine schnelle Bildung der NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** und bieten damit einen neuen Weg zur Synthese von niedrig koordinierten Siliciumverbindungen. Auf diesem Erfolg basierend stellte sich die Frage, ob mit dieser Fragmentierungsreaktion auch niedrig koordinierte Verbindungen mit einer bereits vorgegebenen Si–Si Bindung darstellen lassen. Ein in der Literatur sehr bekanntes Beispiel ist die Verbindung **31a** aus der Arbeitsgruppe Robinson,[87] welche durch die Reduktion der Verbindung **80** dargestellt werden kann (Schema 3.13).



Schema 3.13 Synthese von niedrig koordinierten Siliciumverbindungen mit einer Si–Si Einfach- oder Si=Si Doppelbindung.[87]

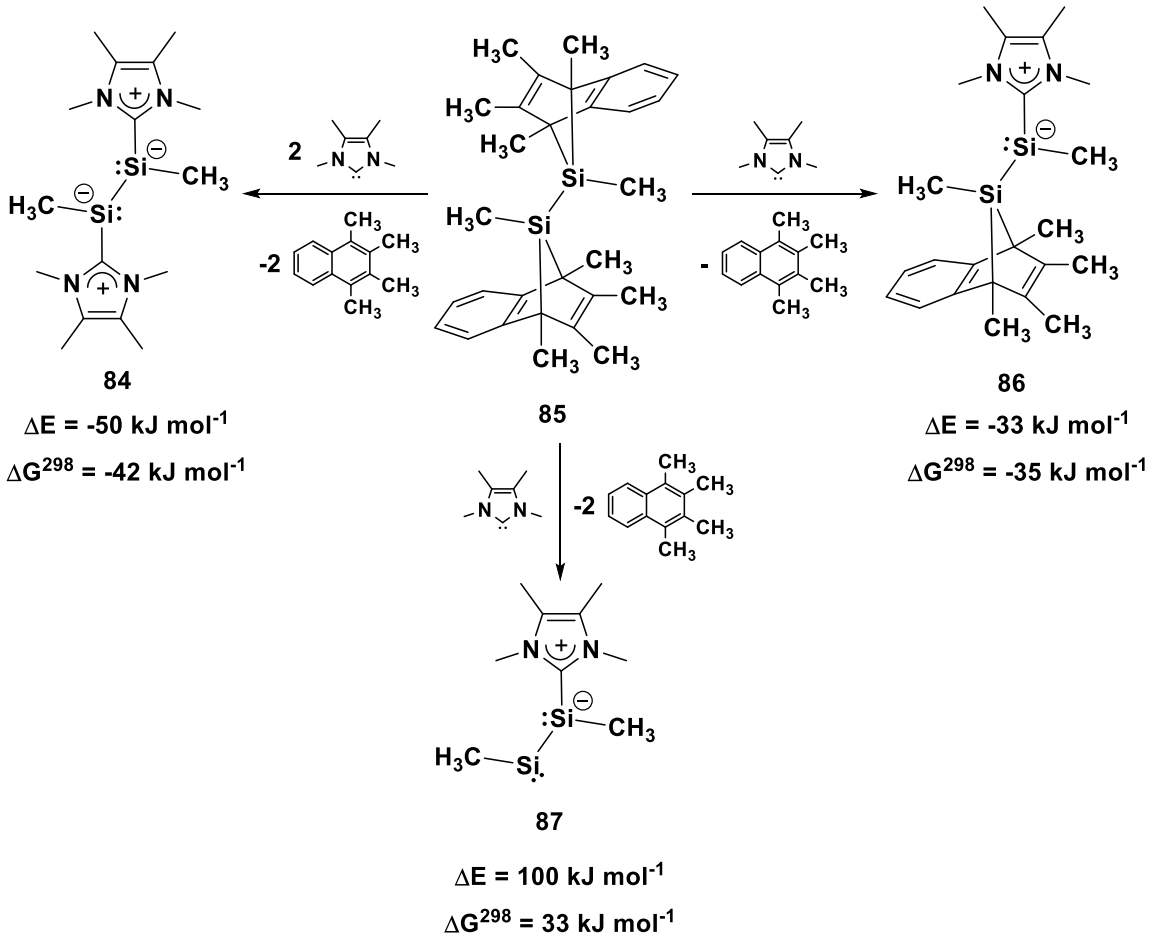
Sowohl die Verbindung **31a** als auch **81** zeigen, dass eine Stabilisierung derartiger Moleküle durch NHCs wie **41** möglich ist. Um einen Zugang zu solchen Verbindungen im Rahmen einer möglichen Fragmentierungsreaktion zu untersuchen, weckte eine Arbeit von der Arbeitsgruppe West[134] Interesse (Schema 3.14).



Schema 3.14 Thermolyse des Bis(7-silanorbornadien)s **82** in Anwesenheit von Anthracen.[134]

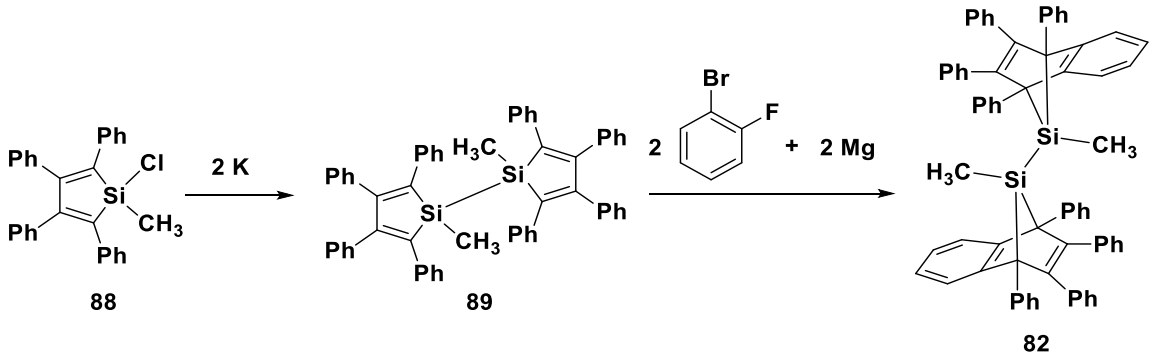
Durch eine Thermolyse des Bis(7-silanorbornadien)s **82** in Anwesenheit von Anthracen konnte die Verbindung **83** synthetisiert werden, was durch die Bildung des Dimethyldisilins (Me_2Si_2) als reaktives Intermediat und die Folgereaktion mit Anthracen erklärt werden kann. Demnach stellt das Bis(7-silanorbornadien) **82** eine Vorläuferverbindung für das Dimethyldisilin dar und es kam die

Frage auf, ob diese Verbindung **82** auch eine Reaktivität gegenüber N-heterocyclischen Carbenen im Rahmen der bisher präsentierten Fragmentierungsreaktion zeigt. Um die Reaktivität und Produktbildung besser abschätzen zu können, wurden im Vorfeld computergestützte Rechnungen durchgeführt und verschiedene Reaktionsprodukte berücksichtigt. Der Rechenaufwand wurde minimiert, indem die Phenylsubstituenten im Bis(7-silanorbornadien) **82** durch Methylgruppen ausgetauscht wurden (Schema 3.15).



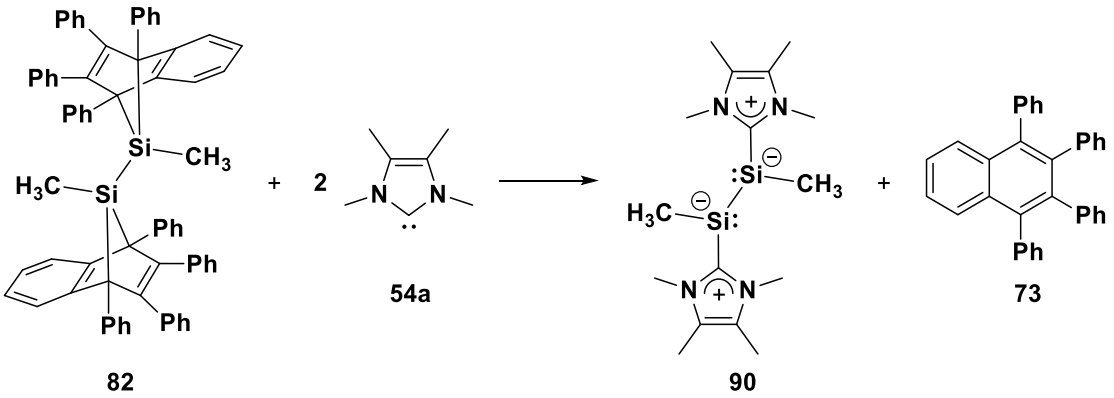
Schema 3.15 Berechnete Reaktionsenergien möglicher Produkte einer Fragmentierungsreaktion der Modellverbindung **85** (M06-2X/6-311+G(d,p)).

Aus dem Schema 3.15 geht hervor, dass im Rahmen einer theoretischen Fragmentierungsreaktion unter den berücksichtigten Produkten die zweifache Fragmentierung zum NHC-stabilisierten Dimethyldisilylen **84** thermodynamisch begünstigt ist. Basierend auf dieser theoretischen Voraussage wurde die Synthese des Bis(7-silanorbornadien)s **82** vorgenommen, welches sich ausgehend vom methylsubstituierten Chlorsilol **88** herstellen lässt (Schema 3.16).[135-138]



Schema 3.16 Synthese des Bis(7-silanorbornadien)s **82**.[135-138]

Nach erfolgreicher Synthese des Bis(7-silanorbornadien)s **82** wurde die Fragmentierungsreaktion untersucht. Als Carben wurde das NHC **54a** gewählt (Schema 3.17).

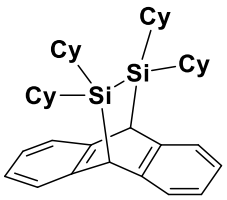


Schema 3.17 Versuchte Fragmentierungsreaktion des Bis(7-silanorbornadien)s **82** mit dem NHC **54a**.

Die Reaktion führte jedoch nicht zur Bildung des Produktes **90** und blieb auch beim Erhitzen unter Rückfluss in Toluol aus. Neben dem Vorliegen der Eduktsignale von **82** in den NMR Spektren der Reaktionskontrollen konnte keine signifikante Bildung des phenylsubstituierten Naphthalin-derivates **73** als Abspaltungsprodukt bei der Fragmentierungsreaktion beobachtet werden. Die Reaktionen der 7-Silanorbornadiene **53a** und **53b** mit dem NHC **54a** zeigten hingegen eine schnelle Fragmentierungsreaktion (Kapitel 3.3.1). Wurde hier jedoch das sterisch anspruchsvollere NHC **54b** verwendet, so blieb eine Fragmentierungsreaktion aus. Eine Erklärung für diese Beobachtung ist, dass die *i*Pr-Gruppen im NHC **54b** bereits sterisch zu anspruchsvoll für einen nukleophilen Angriff am Siliciumatom in den 7-Silanorbornadienen **53** sind. Ebenso erwies sich das methylsubstituierte 7-Silanorbornadien **53d** im Rahmen einer Fragmentierungsreaktion als inert. Im Falle der

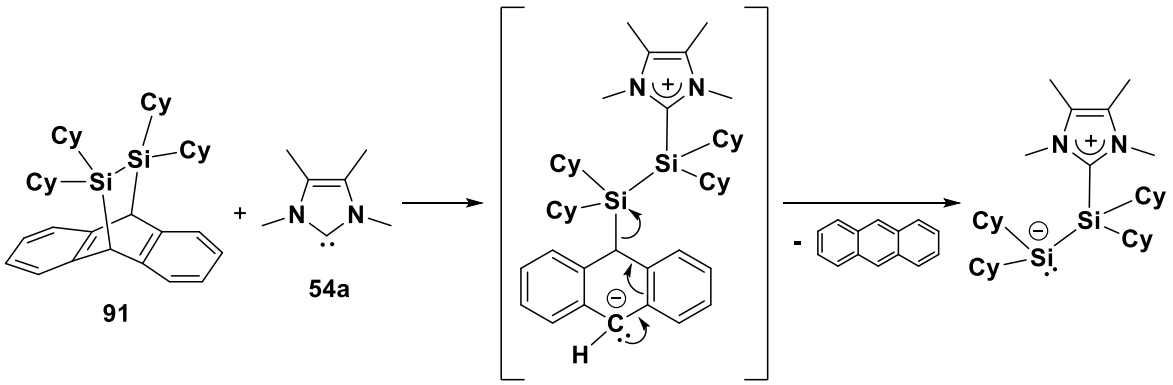
versuchten Fragmentierungsreaktion des Bis(7-silanorbornadien)s **82** können nun die Siliciumatome durch die phenylsubstituierten Norbornadiensysteme sterisch ebenfalls so abgeschirmt sein, dass selbst mit dem sterisch weniger anspruchsvollen NHC **54a** ein nukleophiler Angriff an den Siliciumatomen schwierig ist.

Eine weitere Ausgangsverbindung, die im Rahmen einer Übertragung der Fragmentierungsreaktion auf Vorläuferverbindungen mit einer bereits vorhandenen Si–Si Bindung Interesse erweckte, war die Verbindung **91**.[139] Diese lag ebenfalls im Arbeitskreis vor.



91

Ausgehend von der Verbindung **91** ist mit dem NHC **54a** folgende Reaktion denkbar (Schema 3.18).

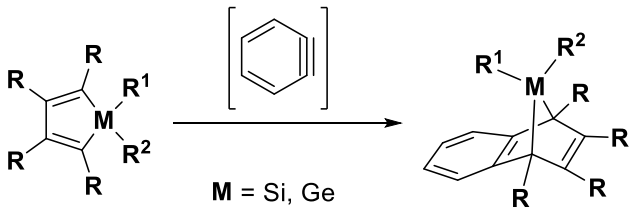


Schema 3.18 Mögliche Fragmentierungsreaktion der Verbindung **91** mit dem NHC **54a**.

Es konnte jedoch keine Reaktion beobachtet werden. Auch ein Erhitzen auf 75 °C führte zu keiner Änderung.

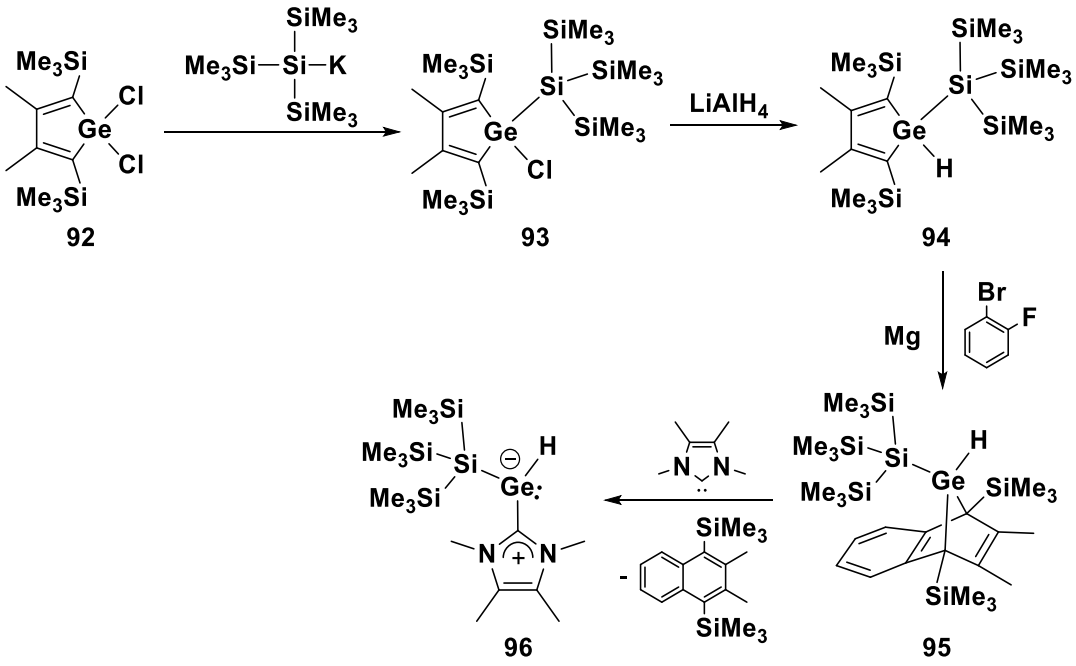
3.3.5 Versuche zur Synthese von 7-Heteronorbornadienen mit schwereren Elementen der Gruppe 14

Die 7-Hydrido-7-silanorbornadiene **53a** und **53b** zeigten gegenüber dem NHC **54a** eine schnelle Fragmentierungsreaktion. Es stellte sich die Frage, ob die schwereren Homologen der 7-Silanorbornadiene ähnliche Reaktivitäten aufweisen. Versucht wurde daher die Synthese eines 7-Germanorbornadiens.[140] Neben dem durch Tokitoh[31] oder Cummins[37, 38] gezeigten Aufbau solcher 7-Heteronorbornadiene ist eine weitere Synthesemöglichkeit im Rahmen einer Cycloadditionsreaktion von Heterolen gegeben (Schema 3.19).[16, 23, 27, 28, 141, 142]



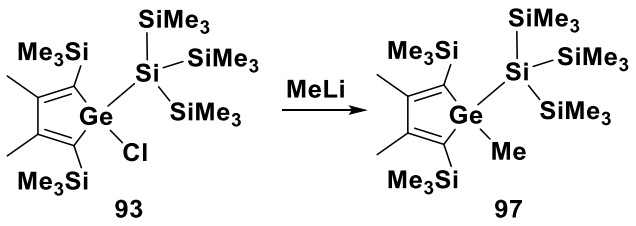
Schema 3.19 Synthese der 7-Heteronorbornadienene durch eine [4+2] Cycloaddition von Heterolen.[16, 23, 27, 28, 141]

Die Reaktionen des phenylsubstituierten 7-Silanorbornadiens **71** mit dem NHC **54b** (Kapitel 3.3.2) zeigten bereits, dass eine Phenylsubstitution sterisch nicht ausreicht, um das entsprechende NHC-stabilisierte Silylen **72** genügend abschirmen zu können. Es wurde daher nach einem sterisch anspruchsvolleren Rest gesucht. Eine Tipp-Substitution in Chlorsilolen und –germolen erwies sich als schwierig.[140, 143] In diesem Zusammenhang fiel die Wahl auf die Supersilylgruppe ($Si(SiMe_3)_3$). Von dieser war bereits bekannt, dass sie sich gut in Chlorgermolen im Rahmen einer Salzmetathese einführen lässt.[144] Auch sind entsprechend ähnlich substituierte Hydridosilylene wie die Verbindung **43** bekannt und isolierbar.[108] Demnach sollte die Supersilylgruppe geeignet sein, um auch Hydridogermylene sterisch stabilisieren zu können. Von den untersuchten Si–X funktionalisierten 7-Silanorbornadienen **53** zeigten sich im Rahmen einer Fragmentierungsreaktion mit dem NHC **54a** die 7-Hydrido-7-silanorbornadiene **53a** und **53b** am reaktivsten (Kapitel 3.3.1 und 3.3.3). Daher wurde sich hier zusätzlich neben der Supersilylsubstitution für die Synthese eines 7-Hydrido-7-germanorbornadiens **95** entschieden (Schema 3.20).[132, 136, 140, 144-150]



Schema 3.20 Geplanter Syntheseweg zur Darstellung des 7-Hydrido-7-germanorbornadiens **95** und mögliche Fragmentierung zum NHC-stabilisierten Hydridogermylen **96** als Folgereaktion.

Die Chlorgermole **92** und **93** sowie das Hydridogermol **94** konnten erfolgreich synthetisiert werden. Die Umsetzung mit dem in situ erzeugten Arin zeigte aber, dass hierbei die Ge–H Funktionalität verloren geht. Eine Erklärung dafür ist, dass dieses über eine Radikalreaktion geschieht, da das Arin selbst auch Diradikalcharakter besitzt.[151, 152] Es liegen spektroskopische Hinweise vor, die für eine Substitution des Wasserstoffatoms am Germaniumatom durch eine Phenylgruppe sprechen. Eine genauere Untersuchung des Reaktionsproduktes wurde jedoch nicht unternommen. Da sich die Überführung des Hydridogermols **94** in das 7-Hydrido-7-germanorbornadien **95** als schwierig erwies, wurde alternativ versucht das methylsubstituierte 7-Germanorbornadien **97** herzustellen (Schema 3.21). Obwohl Methyllithium dafür bekannt ist $SiMe_3$-Gruppen abspalten zu können,[146] konnte die Reaktion des Chlorgermols **93** mit Methyllithium zum methylsubstituierten Germol **97** ohne Probleme durchgeführt werden.



Schema 3.21 Synthese des methylsubstituierten Germols **97**.

Die Synthese des methylsubstituierten Germols **97** konnte erfolgreich durchgeführt werden und das Germol **97** ließ sich als Reinstoff mit einer Ausbeute von 84% isolieren. Es war unter anderem möglich, von dieser Verbindung **97** für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten (Abbildung 3.24).

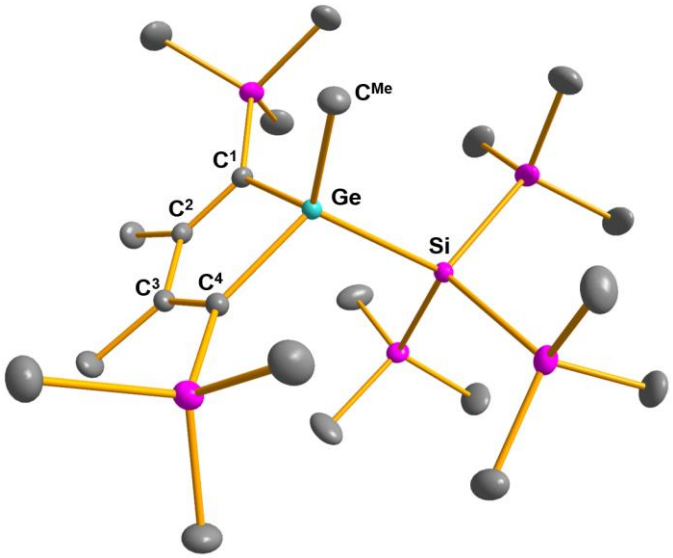
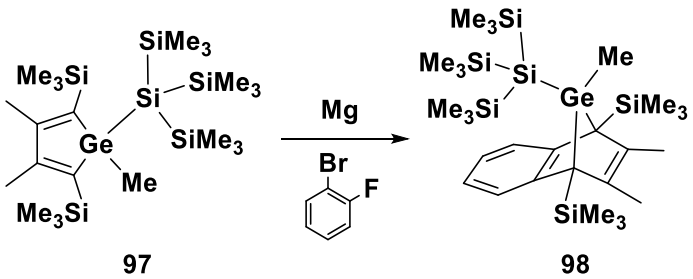


Abbildung 3.24 Molekülstruktur des methylsubstituierten Germols **97** im Kristall. Ellipsoiddarstellung mit einer Wahrscheinlichkeit von 50%. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Wichtige Bindungslängen [pm] und –winkel [°]: Ge–Si 243.11(4), Ge–C^{Me} 196.34(8), Ge–C^1 196.60(7), Ge–C^4 196.81(7), C^1–C^2 136.02(9), C^2–C^3 150.03(11), C^3–C^4 136.13(9), C^{Me}–Ge–Si 112.684(26).[140]

Als schwierig erwies sich hingegen die Synthese des Cycloadditionsproduktes **98** (Schema 3.22).

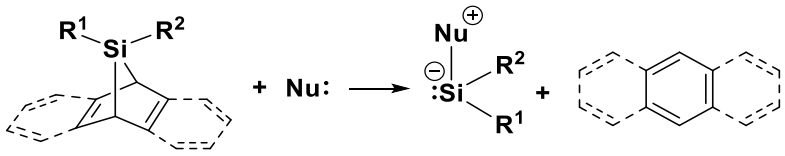


Schema 3.22 Versuchte Synthese des methylsubstituierten 7-Germanorbornadiens **98**.

Das 7-Germanorbornadien **98** konnte nicht als Reinstoff isoliert und auch im Reaktionsgemisch nicht vollständig charakterisiert werden. Dennoch liegen spektroskopische Befunde vor, dass das 7-Germanorbornadien **98** gebildet wurde. Da das 7-Germanorbornadien **98** nicht als Reinstoff isoliert werden konnte, erfolgten keine weiteren Untersuchungen.

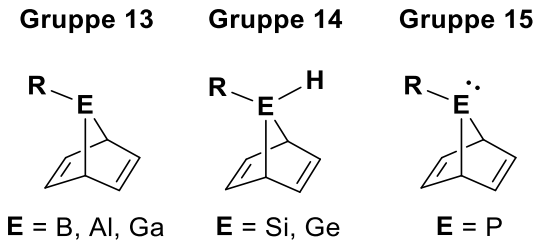
3.4 Theoretische Untersuchungen zur Carben-induzierten Fragmentierungsreaktion der 7-Heteronorbornadiene

Da die Umsetzungen der 7-Silanorbornadiene **53a** und **53b** mit dem NHC **54a** erfolgreiche Fragmentierungsreaktionen zeigten und die NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** als Reinstoffe isoliert und vollständig charakterisiert werden konnten, wurden DFT Rechnungen durchgeführt, um ein tiefgreifendes Verständnis für den Ablauf der Fragmentierungsreaktion und der Bindungssituation in den NHC-stabilisierten Hydridosilylenen **69** zu erlangen. Im Rahmen dieser DFT Untersuchungen konnte ein genauerer Einfluss des Substitutionsmusters am Siliciumatom auf die Fragmentierungsreaktion untersucht werden. Neben dem Einfluss weiterer Nukleophile wurde auch der Einfluss der aromatischen Abgangsgruppe näher betrachtet (Schema 3.23).



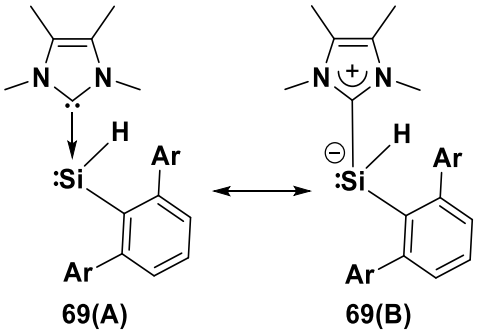
Schema 3.23 Grundschema der Carben-induzierten Fragmentierungsreaktion zur theoretischen Untersuchung des Einflusses des Nukleophils, des Substitutionsmusters am Siliciumatom und der aromatischen Abgangsgruppe (Nu Nukleophil).

Ebenso konnte mit Hilfe von computergestützten Rechnungen eine umfangreiche Untersuchung zur generellen Übertragbarkeit der Fragmentierungsreaktion auf weitere 7-Heteronorbornadiene mit Elementen der Gruppen 13-15 erfolgen.



3.4.1 Untersuchungen zur Bindungssituation und zu den spektroskopischen Eigenschaften der NHC-stabilisierten Hydridosilylene 69

Im Rahmen der Untersuchung zur Bindungssituation stand besonders die Frage im Mittelpunkt, mit welcher Resonanzstruktur sich die NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** besser beschreiben lassen. Während die Resonanzstruktur **69(A)** sie als NHC-stabilisierte Hydridosilylene klassifiziert und es sich somit bei der Si–C^{NHC} Bindung um eine koordinative Bindung handelt, so werden sie durch die Resonanzstruktur **69(B)** als neutrale Äquivalente der Silylanionen mit einer kovalenten Si–C^{NHC} Bindung beschrieben (Schema 3.24).



Schema 3.24 Resonanzstrukturen **69(A)** und **69(B)** der Hydridosilylene **69**.

Für die durchgeführten DFT Rechnungen wurde das Dichtefunktional M06-2X mit dem Basissatz 6-311+G(d,p) gewählt. Dieses Dichtefunktional eignet sich besonders gut zur Berechnung der Thermochemie in Hauptgruppenverbindungen und berücksichtigt Dispersionswechselwirkungen, die gerade in sterisch komplexen Verbindungen eine zentrale Rolle spielen können.[153] Ein Vergleich der berechneten und experimentell aus der Röntgenstrukturanalyse ermittelten Strukturparameter für die NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** zeigte dabei eine zufriedenstellende strukturelle Ähnlichkeit. So betragen die Abweichungen der berechneten Bindungslängen zwischen den Kohlenstoff-, Stickstoff- und Siliciumatomen nicht mehr als ca. 2%. Die Abbildung 3.25 zeigt die optimierten Molekülstrukturen der NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69**.

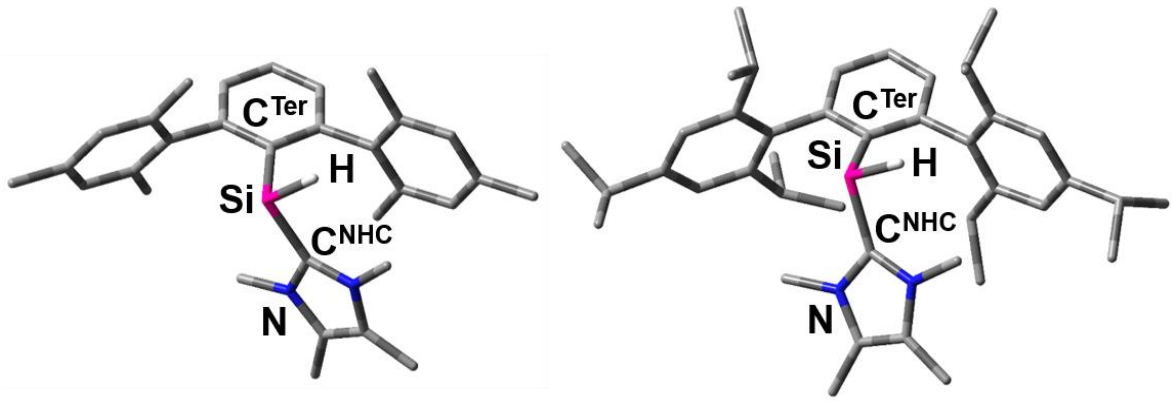
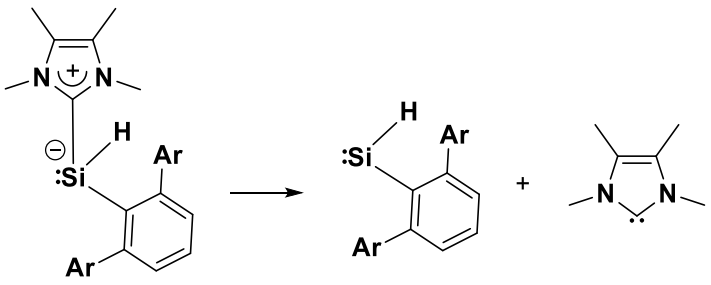


Abbildung 3.25 Berechnete Strukturen (M06-2X/6-311+G(d,p)) der NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** (**69a** links, **69b** rechts). Die Wasserstoffatome sind mit Ausnahme des Wasserstoffatoms der Si–H Bindung zur Übersichtlichkeit nicht abgebildet worden. Wichtige Bindungslängen [pm] und –winkel [°] in **69a** (links) Si–C^{Ter} 197, Si–C^{NHC} 195, C^{Ter}–Si–C^{NHC} 98 und in **69b** (rechts) Si–C^{Ter} 197, Si–C^{NHC} 196, C^{Ter} – Si–C^{NHC} 103.

Die mit diesen optimierten Strukturen berechneten NMR chemischen Parameter stimmen mit den experimentell ermittelten Daten gut überein (Experimentell: **69a**: δ^{29}Si = -87.6; **69b**: δ^{29}Si = -80.5; Berechnet (GIAO M06-L/6-311G(2d,p)//M06-2X/6-311+G(d,p)): **69a**: δ^{29}Si = -86; **69b**: δ^{29}Si = -83), so dass eine detailliertere theoretische Untersuchung auf dieser Grundlage gerechtfertigt ist. Als Einstieg zur Interpretation der Si–C^{NHC} Bindung wurden die heterolytischen Bindungsdissoziationsenergien in **69a** und **69b** berechnet (Schema 3.25).



69a, Ar = Mes
69b, Ar = Tipp

99a, Ar = Mes
99b, Ar = Tipp

54a

Schema 3.25 Heterolytische Dissoziation der Si–C^{NHC} Bindung in den NHC-stabilisierten Hydridosilylenen **69**.

Für das NHC-stabilisierte Hydridosilylen **69a** konnte eine Si–C^{NHC} Bindungsdissoziationsenergie von D_E = 216 kJ mol^{-1} und für **69b** entsprechend D_E = 206 kJ mol^{-1} berechnet werden. Da als Vergleich eine Berechnung der heterolytischen Bindungsdissoziationsenergie für das Methylsilan $H_3Si–CH_3$ in SiH_3-Kation und CH_3-Anion auf Grund der Ladungstrennung schwierig ist, wurde alternativ die heterolytische Bindungsdissoziationsenergie eines Amin-stabilisierten Alylens in H-Al: und :NH_3 mit 67 kJ mol^{-1} berechnet. Die berechneten heterolytischen Bindungsdissoziationsenergien der Si–C^{NHC} Bindung von 206 und 216 kJ mol^{-1} in den NHC-stabilisierten Hydridosilylenen **69** deuten damit bereits auf eine erhebliche Wechselwirkung zwischen dem Silicium- und dem Carbenkohlenstoffatom hin. Neben einer Berechnung der Dissoziationsenergien wurden an den Modellverbindungen **100**-**103** NBO Analysen durchgeführt und ein Vergleich der Wiberg Bond Indices (WBI) der Si–C Bindungen angestellt (Abbildung 3.26).[154, 155]

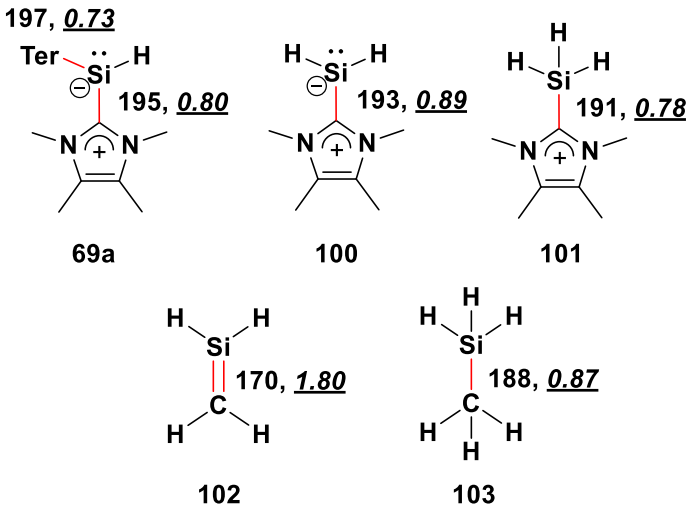


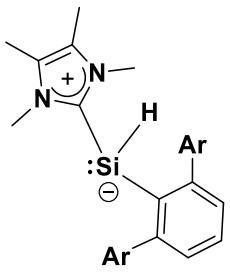
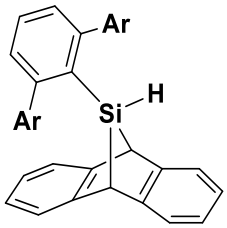
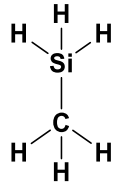
Abbildung 3.26 Vergleich der berechneten Si–C Bindungslängen [pm] und ihrer Wiberg Bond Indices (kursiv und unterstrichen) aus einer NBO Analyse von **69a** und den Modellverbindungen **100**-**103** (M06-2X/cc-pVTZ//M06-2X/6-311+G(d,p)).

Bereits an Hand der Daten aus den Röntgenstrukturanalysen der NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** konnte gezeigt werden, dass die Si–C^{NHC} und Si–C^{Ter} Bindungen nahezu gleich lang sind. Damit ist ein Hinweis auf eine kovalente Bindung zwischen dem Carbenkohlenstoff- und Siliciumatom gegeben (Tabelle 3.4). Die Ergebnisse aus der NBO Analyse kommen nun zu der gleichen Sichtweise. Sowohl die berechneten Si–C Bindungslängen als auch die zugehörigen WBIs sind in **69a** nahezu identisch. Der WBI der Si–C^{NHC} Bindung in **69a** liegt bei 0.80 und ist damit sogar minimal größer als der WBI der Si–C^{Ter} Bindung (0.73). Er ist ähnlich groß wie der WBI der Si–C Bindung im Kation **101** und befindet sich in der gleichen Größenordnung wie der WBI für die Si–C Bindung im

Methylsilan **103** (Abbildung 3.26). Die Ergebnisse der theoretischen Untersuchungen zur Bindungssituation in den NHC-stabilisierten Hydridosilylenen **69** unterstützen damit die experimentellen Befunde (siehe Daten zu den Si–C Bindungslängen aus den Röntgenstrukturanalysen (Tabelle 3.4)). Demnach sind die NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** richtigerweise als neutrale Äquivalente der Silylanionen zu beschreiben (Resonanzstruktur **69(B)** in Schema 3.24).

Eine weitere Besonderheit der NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** ist ihre verhältnismäßig kleine $^{1}J_{Si–H}$ Kopplungskonstante, die im Rahmen der theoretischen Untersuchungen ebenfalls näher betrachtet worden ist. Sowohl aus den ^{1}H als auch aus den ^{1}H gekoppelten ^{29}Si INEPT NMR Spektren gehen für die NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** eine $^{1}J_{Si–H}$ Kopplungskonstante von 103 Hz für **69a** und eine von 105 Hz für **69b** hervor. Diese sind damit im Vergleich zu den eingesetzten 7-Silanorbornadienen **53** (**53a**: $^{1}J_{Si–H}$ = 207 Hz, **53b**: $^{1}J_{Si–H}$ = 209 Hz) oder im Vergleich zum Methylsilan $H_3Si–CH_3$ **103** ($^{1}J_{Si–H}$ = 194 Hz)[129] nahezu halbiert. Eine nähere theoretische Untersuchung dieses Phänomens kommt dabei zu dem Ergebnis, dass die verkleinerte $^{1}J_{Si–H}$ Kopplungskonstante in den NHC-stabilisierten Hydridosilylenen **69** als Konsequenz eines stark verringerten Fermikontaktterms hervorgeht (Tabelle 3.5).

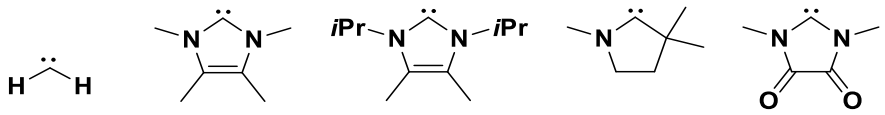
Tabelle 3.5 Gegenüberstellung gemessener und berechneter (kursiv und unterstrichen) $^{1}J_{Si–H}$ Kopplungskonstanten, Fermikontaktanteile an *J* sowie ^{29}Si NMR Verschiebungen. Die Berechnungen von δ^{29}Si erfolgten mit GIAO M06-L/6-311G(2d,p)//M06-2X/6-311+G(d,p) und die Berechnungen von $^{1}J_{Si–H}$ sowie der Fermikontaktanteile an *J* erfolgten mit GIAO B3LYP/6-311G(2d,p)(mixed)//M06-2X/6-311+G(d,p)).

					
	69a	**69b**	**53a**	**53b**	**103**
Ar	Mes	Tipp	Mes	Tipp	---
δ^{29}Si	-88 *-86*	-81 *-83*	32 *25*	32 *26*	--- ---
$^{1}J_{Si–H}$ [Hz]	103 *91*	105 *101*	207 *216*	209 *217*	194[129] *200*
Fermikontakt-anteil an *J* [Hz]	*92*	*102*	*216*	*218*	*201*

Der Fermikontaktanteil an *J* liegt in **69a** bei 92 Hz und in **69b** bei 102 Hz. Die berechneten Anteile in **53a**, **53b** und **103** mit 201-218 Hz sind damit nahezu doppelt so groß. Der niedrige Anteil des Fermikontaktterms an *J* in den NHC-stabilisierten Hydridosilylenen **69** deutet damit auf einen niedrigen Beitrag des 3s(Si)-Orbitals zu der Si–H Bindung hin. Die Ergebnisse der durchgeführten NBO Analysen bestätigen dieses. In dem NHC-stabilisierten Hydridosilylen **69a** beträgt der Beitrag des 3s(Si)-Orbitals zu der Si–H Bindung 16% (**69b**: 17%) während er in **103** bei 24% liegt. Damit einhergehend besitzt das freie Elektronenpaar im NHC-stabilisierten Hydridosilylen **69a** auch einen hohen 3s-Charakter von 54% (**69b**: 56%).

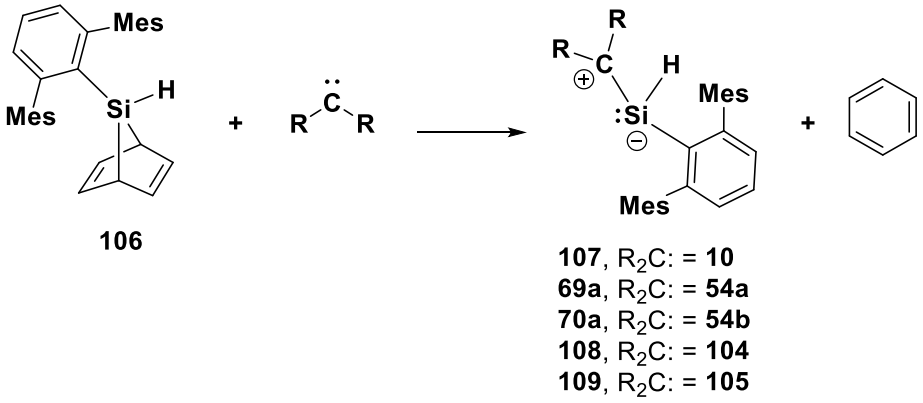
3.4.2 Einfluss verschiedener Nukleophile auf die Carben-induzierte Fragmentierungsreaktion der 7-Silanorbornadiene

Zur theoretischen Untersuchung des Einflusses der Nukleophile auf die Fragmentierungsreaktion von 7-Silanorbornadienen wurden neben dem einfachsten Carben H_2C: **10** und den in den experimentellen Untersuchungen eingesetzten NHCs **54a** und **54b** auch Nukleophile berücksichtigt, die hohe π-Akzeptoreigenschaften aufweisen.



10 **54a** **54b** **104** **105**

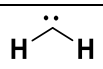
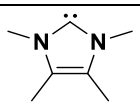
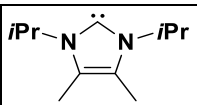
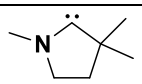
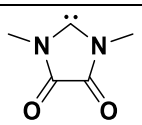
Die Modellverbindung **104** repräsentiert ein Cycloalkylaminocarben (CAAC).[100] Bei der Modellverbindung **105** handelt es sich um den einfachsten Vertreter eines Diamidocarbens (DAC).[97] Die höheren π-Akzeptoreigenschaften von **104** und **105** im Vergleich zu den NHCs **54** beruhen dabei auf dem Austausch eines zum Carbenkohlenstoffatom benachbarten Stickstoffatoms durch ein Kohlenstoffatom (CAAC) oder durch das Einfügen von Carbonylgruppen in α-Position zu den Stickstoffatomen (DAC). Als Grundlage für die theoretische Untersuchung wurde die Reaktion der Modellverbindung **106** mit einem der besagten Nukleophile gewählt (Schema 3.26).



Schema 3.26 Modellreaktion zur theoretischen Untersuchungen des Einflusses der Nukleophile auf die Carben-induzierte Fragmentierungsreaktion der 7-Silanorbornadiene.

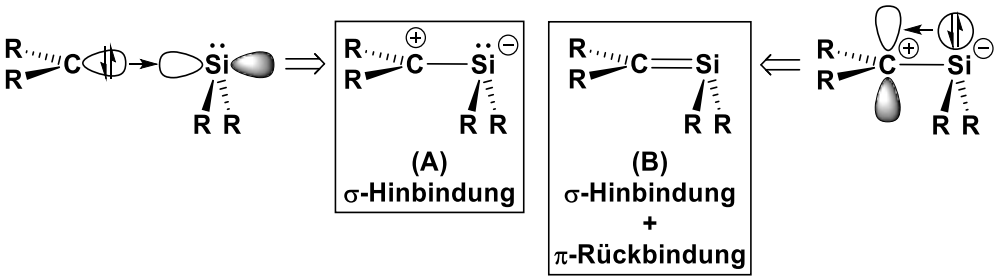
Neben einer näheren Analyse der Bindungssituation in den Zielprodukten **69a**, **70a** und **107**-**109** wurde ein Vergleich der Reaktionsenergien in Betracht gezogen. Die Tabelle 3.6 fasst die wichtigsten Daten aus diesen Rechnungen zusammen.

Tabelle 3.6 Berechnete Reaktionsenergien der in Schema 3.26 beschriebenen Modellreaktion und der Vergleich wichtiger Strukturparameter der berechneten Zielprodukte **69a**, **70a** und **107**-**109** (M06-2X/6-311+G(d,p)).

Nukleophil	 **10**	 **54a**	 **54b**	 **104**	 **105**
Zielprodukt	**107**	**69a**	**70a**	**108**	**109**
ΔE(SCF) [kJ mol^{-1}]	-420	-128	-115	-140	-159
Si–C(Carben) [pm]	171	195	197	183	180
Σ_{Si} [°]	359	289	295	328	329

Für alle berücksichtigten Nukleophile lassen sich deutlich exotherme Reaktionsenergien berechnen (-115 – -420 kJ mol^{-1}). Hierbei sticht besonders die größte Reaktionsenergie bei der Umsetzung des 7-Silanorbornadiens **106** mit dem H_2C: **10** (-420 kJ mol^{-1}) hervor. Das Reaktionsprodukt **107** zeigt eine fast planare Umgebung am Siliciumatom mit einer Si–C(Carben) Bindungslänge in der Größenordnung einer Doppelbindung (Abbildung 3.27, **107**: Si–C(Carben): 171 pm; Standard Si=C: 174 pm).[131] Vergleicht man nur die beiden Fragmentierungsreaktionen der NHCs **54a** und

54b miteinander, so zeigt sich, dass die Reaktion des sterisch anspruchsvolleren NHCs **54b** eine um 13 kJ mol^{-1} kleinere Reaktionsenergie als die des NHCs **54a** aufweist. Der hier zu beobachtende Trend der unterschiedlichen thermodynamischen Triebkräfte zwischen dem NHC **54a** und **54b** lässt sich auch in den experimentell ermittelten Reaktivitäten beobachten. Während die Umsetzungen der 7-Silanorbornadiene **53a** und **53b** mit dem NHC **54a** schnelle Fragmentierungsreaktionen zu den NHC-stabilisierten Hydridosilylenen **69** zeigten (Kapitel 3.3.1), konnte bei einer Reaktion mit dem sterisch anspruchsvolleren NHC **54b** (Kapitel 3.3.2) keine Umsetzung beobachtet werden. Vergleicht man die Reaktionsenergien aller N-heterocyclischen Carbene untereinander, so fällt der Trend einer zunehmenden Reaktionsenergie ausgehend von den NHCs **54** (**54a**: -128 kJ mol^{-1}; **54b**: -115 kJ mol^{-1}) zu dem CAAC **104** (-140 kJ mol^{-1}) und DAC **105** (-159 kJ mol^{-1}) auf. Mit diesem Trend einhergehend steht auch die steigende π-Akzeptoreigenschaft der NHCs. Bei dem DAC **105** handelt es sich auf Grund der zu den Stickstoffatomen in α-Position befindlichen Carbonylgruppen um das Carben mit der größten π-Akzeptoreigenschaft (siehe Resonanzstrukturen für das DAC **38** in Schema 3.9). Die NHCs **54** weisen durch die beiden benachbarten Stickstoffatome am Carbenkohlenstoffatom die geringsten π-Akzeptoreigenschaften auf. Diese π-Akzeptoreigenschaften der Carbene finden sich auch in den Si–C(Carben) Bindungslängen der Fragmentierungsprodukte **69a**, **70a** und **107**-**109** wieder (Schema 3.27).



Schema 3.27 Die Struktur **(A)** verdeutlicht die σ-Hinbindung des Carbens zum Silylen und **(B)** die π-Rückbindung vom Silylen zum Carben.

Im Falle des DAC **105** zeigt sich die kürzeste Si–C(Carben) Bindungslänge mit 180 pm (Abbildung 3.27). Im Vergleich zu einer Standard Si–C Einfachbindungslänge von 191 pm[131] ist sie damit stark verkürzt. Demnach können Diamidocarbene die Silylene auf Grund ihrer höheren π-Akzeptoreigenschaften besser stabilisieren und zeigen somit die höhere Triebkraft bei der NHC-induzierten Fragmentierungsreaktion.

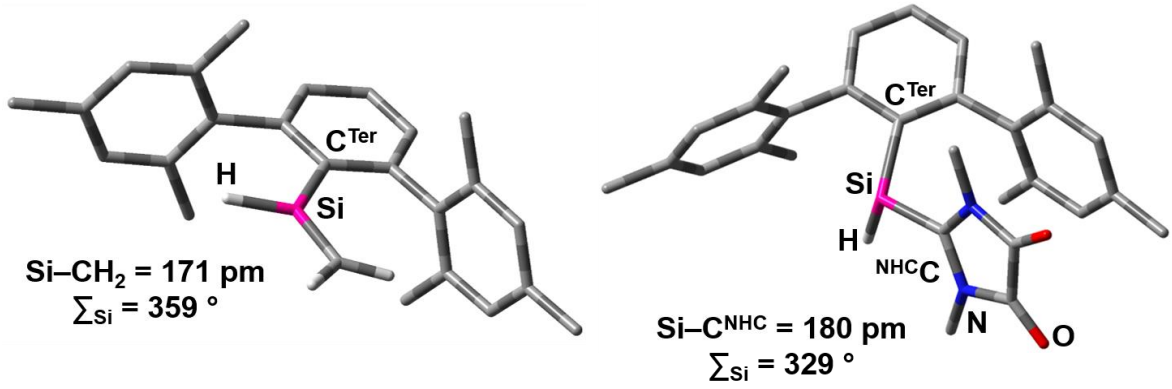
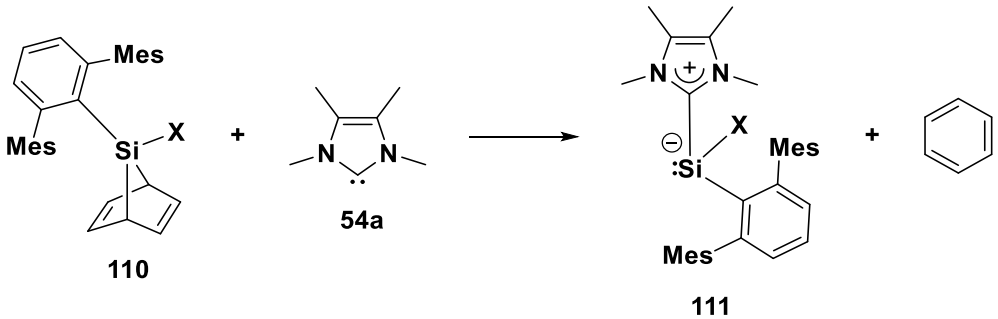


Abbildung 3.27 Die berechneten Strukturen (M06-2X/6-311+G(d,p)) des H_2C: **10** stabilisierten Hydridosilylens **107** (links) und des DAC **105** stabilisierten Hydridosilylens **109** (rechts). Die Wasserstoffatome sind mit Ausnahme der Wasserstoffatome in der H_2C-Gruppe und in der Si–H Bindung zur Übersichtlichkeit nicht abgebildet worden.

3.4.3 Einfluss der Si–X Funktionalität auf die NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion der 7-Silanorbornadiene

Bereits im experimentellen Teil (Kapitel 3.3.1) konnte gezeigt werden, dass die 7-Hydrido-7-silanorbornadiene **53a** und **53b** bei Raumtemperatur mit dem NHC **54a** schnell reagieren. Bei einer Chlorsubstitution in den 7-Silanorbornadienen ist die Reaktivität im Rahmen der Fragmentierungsreaktion hingegen deutlich gemindert und bei einer Methylsubstitution blieb sie vollständig aus (Kapitel 3.3.3). Im Rahmen der theoretischen Untersuchungen wurde nun ein genauerer Einfluss dieser Si–X Substitution untersucht. Grundlage für diese theoretische Untersuchung war die Berechnung der Reaktionsenergien der in Schema 3.28 zu Grunde liegenden Modellreaktion.



Schema 3.28 Modellreaktion zur theoretischen Untersuchungen des Einflusses einer Si–X Substitution auf die NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion der 7-Silanorbornadiene.

Bei der Wahl einer möglichen Si–X Substitution wurden Silyl-, Alkyl- und Arylgruppen sowie Halogene in den Fokus genommen. Die Abbildung 3.28 stellt die berechneten Reaktionsenergien graphisch dar.

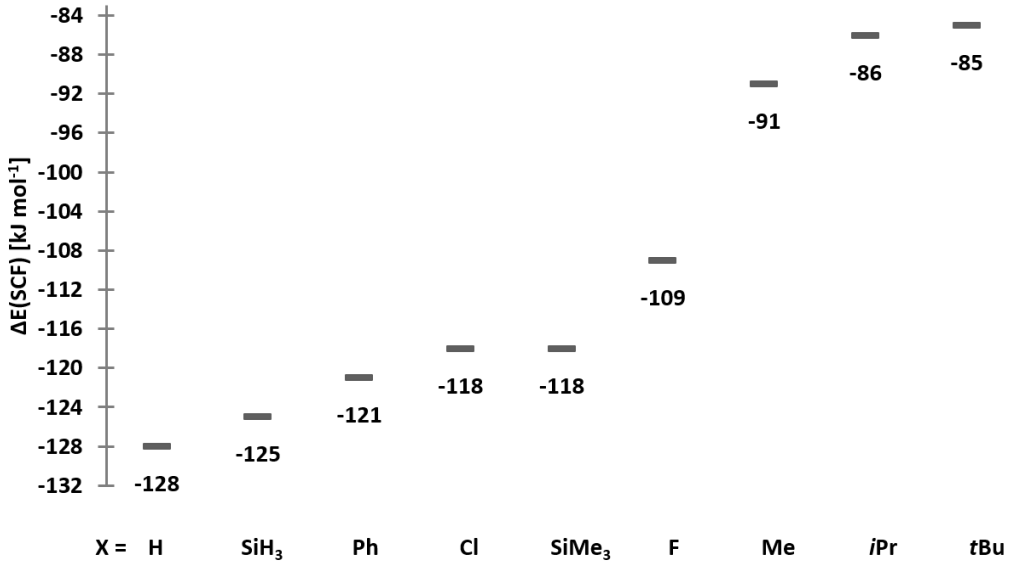


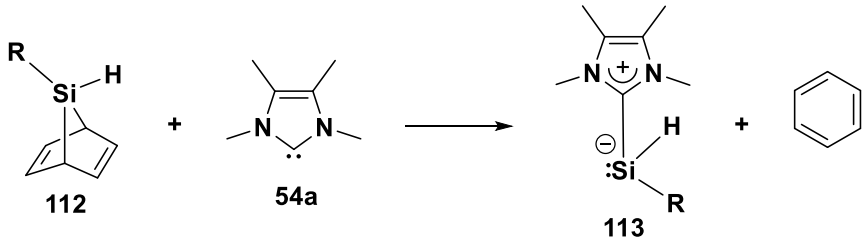
Abbildung 3.28 Berechnete Reaktionsenergien der in Schema 3.28 beschriebenen Modellreaktion (M06-2X/6-311+G(d,p)).

Aus der Abbildung 3.28 geht hervor, dass von allen berechneten Si–X Substitutionen im 7-Silanorbornadien **110** die H-Substitution zur größten Triebkraft bei der NHC-induzierten Fragmentierungsreaktion führt (-128 kJ mol^{-1}). Jeglicher Austausch des Si–H Atoms geht mit einer verminderten Reaktionsenergie einher. Als besonders ungeeignete Substituenten zeigen sich hierbei Alkylgruppen wie z.B. Me, *i*Pr und *t*Bu. In Anbetracht der in Kapitel 3.3.3 durchgeführten Experimente und beobachteten Reaktivitäten ist besonders hervorzuheben, dass sich bei den hier berechneten thermodynamischen Triebkräften ein gleicher Trend beobachten lässt. Die 7-Hydrido-7-silanorbornadiene **53a** und **53b** zeigen eine hohe Reaktivität gegenüber dem NHC **54a** (Kapitel 3.3.1) und eine Si–H Substitution in **110** führt hier bei den berücksichtigten Substitutionsmustern am Siliciumatom auch zur größten thermodynamischen Triebkraft. Im Falle einer Chloridsubstitution in **110** wurde eine um 10 kJ mol^{-1} geringere Reaktionsenergie berechnet. Hier zeigte sich im Experiment, dass eine Chloridsubstitution im Vergleich zum 7-Hydrido-7-silanorbornadien **53a** zu einer geringeren Reaktivität führt und sogar ein Erhitzen der Reaktionsmischung vonnöten war, um eine sichtbare Fragmentierungsreaktion beobachten zu können (Kapitel 3.3.3). Das methylsubstituierte 7-Silanorbornadien **53d** erwies sich im Experiment gegenüber dem NHC **54a** als inert. Es konnte selbst bei einer deutlichen Erwärmung des Reaktionsgemisches keine Reaktion beobachtet werden und die

berechnete Reaktionsenergie bei einer Methylsubstitution in **110** ist gegenüber der einer Si–H Substitution um 37 kJ mol^{-1} vermindert.

3.4.4 Einfluss der stabilisierenden Reste am Siliciumatom auf die NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion der 7-Silanorbornadiene

Ein weiterer Parameter, der sich auf die Fragmentierungsreaktion auswirken kann, ist die Substitution des stabilisierenden Restes R im 7-Hydrido-7-silanorbornadien **112**. Aus den theoretischen (Kapitel 3.4.3) und experimentellen Befunden (Kapitel 3.3.1 und 3.3.3) ging bereits hervor, dass die Si–H funktionalisierten 7-Hydrido-7-silanorbornadiene im Rahmen einer NHC-induzierten Fragmentierungsreaktion die größte thermodynamische Triebkraft aufzeigten bzw. auch am reaktivsten sind. In diesem Abschnitt wurde nun genauer untersucht, inwiefern ein Einfluss einer Substitution der Ter-Gruppe unter dem Erhalt der Si–H Funktionalität gegeben ist (Schema 3.29).



Schema 3.29 Modellreaktion zur theoretischen Untersuchung des Einflusses einer Si–R Substitution auf die NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion von 7-Hydrido-7-silanorbornadienen.

Bei der Wahl einer möglichen Si–R Substitution wurden erneut Silyl-, Alkyl- und Arylgruppen sowie Halogene in den Fokus genommen. Die berechneten Reaktionsenergien sind wieder in Form eines Energiediagrammes angegeben (Abbildung 3.29).

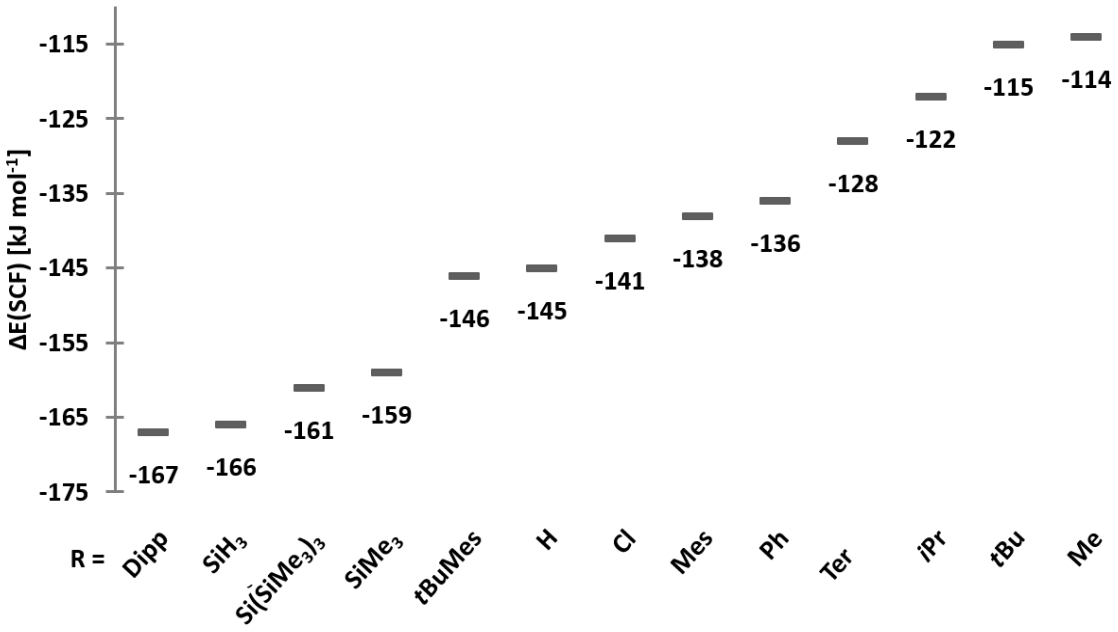
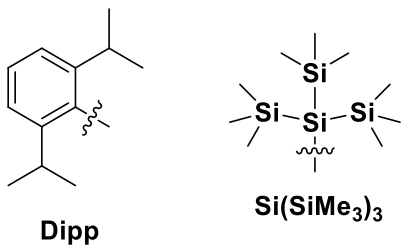
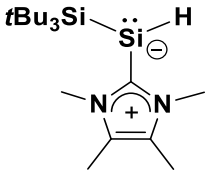


Abbildung 3.29 Berechnete Reaktionsenergien der in Schema 3.29 beschriebenen Modellreaktion (M06-2X/6-311+G(d,p)).

Aus dem Energiediagramm in Abbildung 3.29 geht hervor, dass eine Silylsubstitution in **112** im Vergleich zu einer Ter-Substitution zu einer deutlich größeren Reaktionsenergie führt. Von allen berechneten Substitutionen ist die Dipp-Substitution am besten geeignet. Allgemein formuliert zeigt sich hier der Trend, dass Reste, die elektronenreicher als der Terphenylrest sind, zu einer höheren Stabilisierung beitragen. Im experimentellen Teil (Kapitel 3.3.2) konnte bereits gezeigt werden, dass ein Phenylsubstituent am Siliciumatom im NHC-stabilisierten Hydridosilylen **72** für eine kinetische Stabilisierung des Silylens nicht ausreicht und eine Polymerisierung die Folge ist. Demnach spielt neben elektronischen Aspekten auch die kinetische Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle Reste eine zentrale Rolle bei der Wahl des Si–R Substituenten in **113**. Wird dieses berücksichtigt, so kommt der Dipp- und $Si(SiMe_3)_3$-Gruppe ein größeres Interesse für zukünftige Synthesen zu.

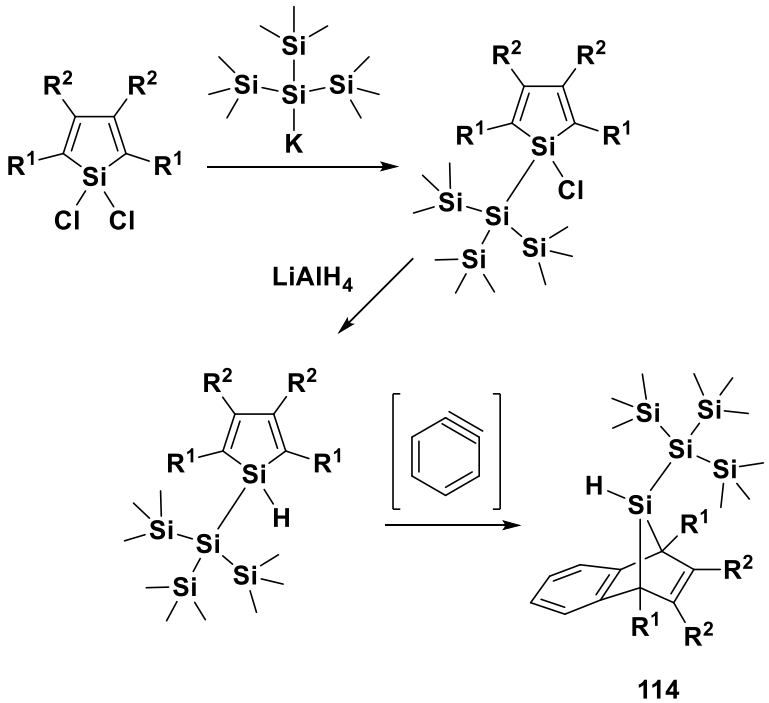


In der Literatur ist bereits ein silylsubstituiertes und NHC-stabilisiertes Hydridosilylen **43** bekannt und bestätigt damit die Ergebnisse der theoretischen Untersuchung, dass mit sterisch anspruchsvollen Silylgruppen eine Stabilisierung von Silylenen möglich ist.[108]



43

Während sich allgemein die Synthese von sterisch anspruchsvollen, arylsubstituierten Silolen als schwierig erweist,[143] so ist bekannt, dass sich $Si(SiMe_3)_3$-Gruppen in Silolen gut einführen lassen.[144] Diese silylsubstituierten Silole bieten damit ideale Ausgangsverbindungen, um sie durch eine Diels-Alder Reaktion in entsprechende 7-Hydrido-7-silanorbornadiene zu überführen.[16, 23, 28] Erste Versuche hinsichtlich der Synthese solcher silylsubstituierter 7-Hydrido-7-silanorbornadiene wie **114** wurden bereits unternommen (Schema 3.30).

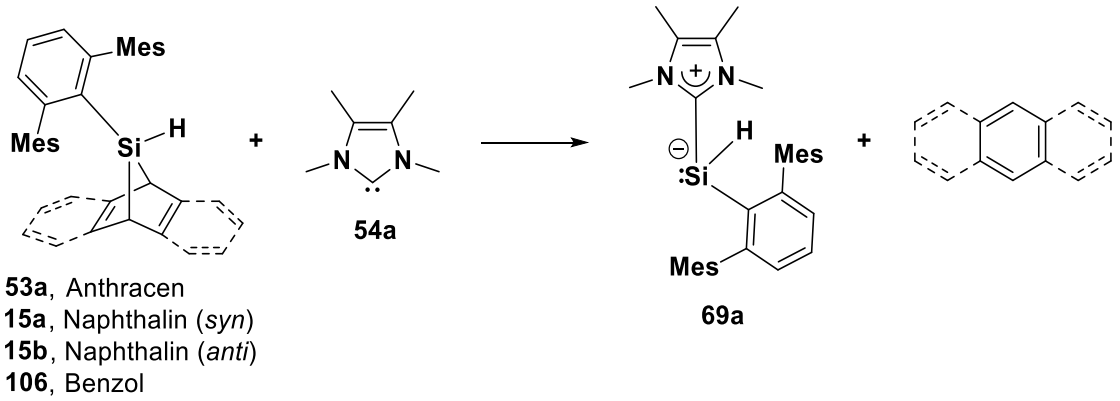


114

Schema 3.30 Geplante Synthese der silylsubstituierten 7-Silanorbornadiene **114**.

3.4.5 Einfluss der aromatischen Abgangsgruppe auf die NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion der 7-Silanorbornadiene

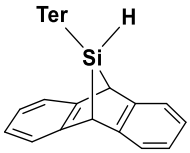
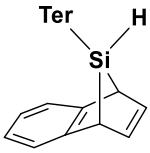
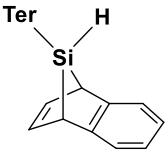
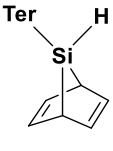
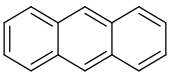
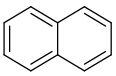
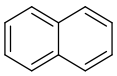
Bei der theoretischen Untersuchung des Einflusses der aromatischen Abgangsgruppe wurden Anthracen, Naphthalin und Benzol in den Fokus genommen. Es wurden die Reaktionsenergien an Hand der in Schema 3.31 beschriebenen Modellreaktion berechnet und verglichen.



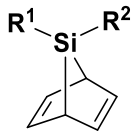
Schema 3.31 Modellreaktion zur theoretischen Untersuchungen des Einflusses der aromatischen Abgangsgruppe auf die Fragmentierungsreaktion der 7-Silanorbornadiene.

Die Fragmentierungsreaktion der Verbindung **53a** durch das NHC **54a** in das NHC-stabilisierte Hydridosilylen **69a** und Anthracen ist mit 3 kJ mol^{-1} fast thermoneutral. Es lässt sich eine deutliche Zunahme der Reaktionsenergie bei der Abspaltung von Anthracen über Naphthalin bis hin zu Benzol beobachten (Tabelle 3.7).

Tabelle 3.7 Berechnete Reaktionsenergien der in Schema 3.31 beschriebenen Modellreaktion (M06-2X/6-311+G(d,p)).

Molekül	 **53a**	 **115a (*syn*)**	 **115b (*anti*)**	 **106**
Abgangsgruppe				
E(SCF) [kJ mol^{-1}]	3	-68	-75	-128

Im Rahmen der Fragmentierungsreaktion zeigt die Abspaltung von Benzol als aromatische Abgangsgruppe die größte Triebkraft (-128 kJ mol^{-1}). Damit kommt gerade den Verbindungen wie **116** ein großes Interesse zu und erste Versuche zur Synthese von Verbindungen dieser Substanzklasse **116** wurden bereits unternommen.[156, 157]



116

Ein vor allem für die Synthese nicht zu vernachlässigender Vorteil ist hier die Tatsache, dass sich Benzol als aromatische Abgangsgruppe gut aus dem Reaktionsgemisch entfernen lässt. Im Gegensatz dazu lässt sich Anthracen nur durch Sublimieren im Hochvakuum bei 2 x 10^{-6} mbar und einer Temperatur von 110 °C aus dem Reaktionsgemisch entfernen, so dass teilweise eine Zersetzung der Reaktionsprodukte die Folge ist.

3.4.6 Untersuchungen zum Mechanismus der NHC-induzierten Fragmentierungsreaktion der 7-Silanorbornadiene

Als Modellreaktion zur theoretischen Untersuchung des Mechanismus der NHC-induzierten Fragmentierungsreaktion wurde die Umsetzung des 7-Silanorbornadiens **4** mit dem NHC **54a** gewählt (Abbildung 3.30).

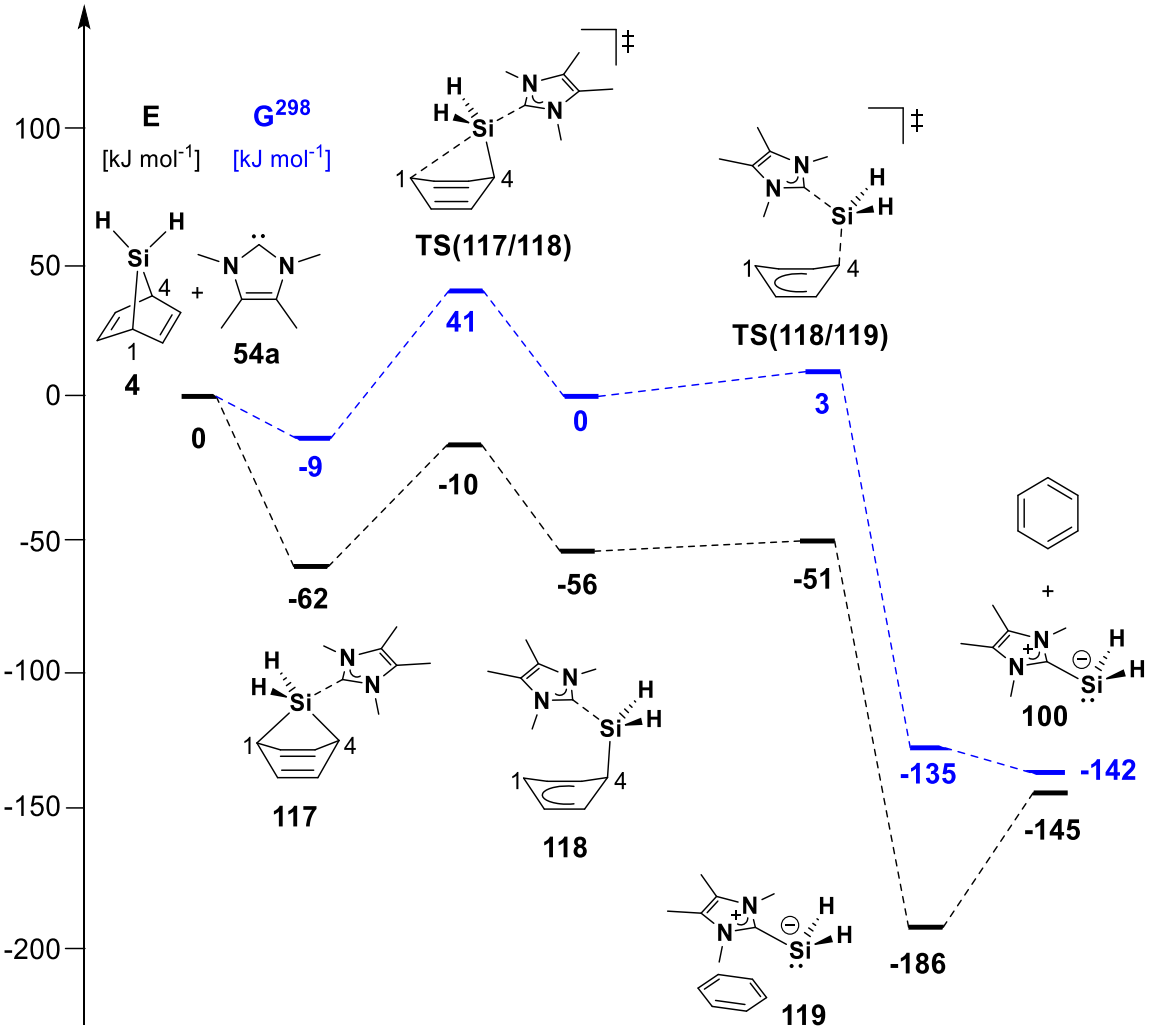


Abbildung 3.30 Berechnetes Energiediagramm der Reaktion des 7-Silanorbornadiens **4** mit dem NHC **54a**. Die berechneten Hartree-Fock Energien E sind in schwarz und die freien Enthalpien G^{298} in blau angegeben (M06-2X/6-311+G(d,p)).

Der erste Schritt im Mechanismus ist der nukleophile Angriff des NHCs **54a** am Siliciumatom im 7-Silanorbornadien **4** (siehe LUMO des 7-Silanorbornadiens **4** in Abbildung 2.1). Die Bildung des daraus resultierenden Produktkomplexes **117** ist exotherm (ΔE = -62 kJ mol^{-1}, ΔG^{298} = -9 kJ mol^{-1}) und bildet damit das erste thermodynamische Minimum im Reaktionsverlauf. Dieser Komplex **117** spielt eine zentrale Rolle im Mechanismus und leitet die eigentliche Fragmentierungssequenz ein. Vergleicht man die Si–C Bindungslängen in diesem Komplex **117** mit denen im 7-Silanorbornadien **4**, so fällt eine Verlängerung dieser Bindungen auf. Im Komplex **117** ist die Si–C^1 Bindung 209 pm und die Si–C^4 Bindung 199 pm lang. Im 7-Silanorbornadien **4** sind die Si–C Bindungen mit jeweils 192 pm hingegen deutlich kürzer (Abbildung 3.31).

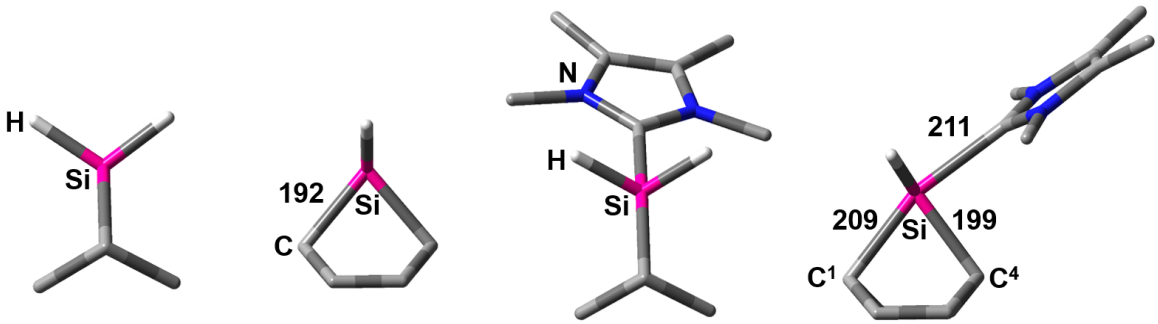


Abbildung 3.31 Vergleich der berechneten Strukturen (M06-2X/6-311+G(d,p)) und Si–C Bindungslängen [pm] des 7-Silanorbornadiens **4** (links) mit dem NHC-Komplex **117** (rechts) im Mechanismus der Fragmentierungsreaktion in Abbildung 3.30.

Um an dieser Stelle sicher zu gehen, dass im Mechanismus der erste Schritt wirklich assoziativ verläuft, wurde alternativ die Energie für den dissoziativen Schritt berechnet. Die Reaktion des 7-Silanorbornadiens **4** in das Silylen :SiH_2 und Benzol ist mit ΔE = 93 kJ mol^{-1} (ΔG^{298} = 32 kJ mol^{-1}) endotherm und kann daher ausgeschlossen werden. Der nächste Schritt im Mechanismus der NHC-induzierten Fragmentierungsreaktion ist die Bildung des Produktkomplexes **119** zwischen dem NHC-stabilisierten Silylen **100** und Benzol. Dieser Schritt geht mit einer Aktivierungsenergie von $\Delta E^{‡}$ = 52 kJ mol^{-1} ($\Delta G^{298‡}$ = 50 kJ mol^{-1}) einher. Zwar konnte im Reaktionsverlauf des Mechanismus noch ein weiteres Intermediat **118** und der Übergangszustand **TS(118/119)** gefunden werden, jedoch kann diesem auf Grund der geringen Energiebarriere zwischen **118** und **TS(118/119)** von $\Delta E^{‡}$ = 5 kJ mol^{-1} ($\Delta G^{298‡}$ = 3 kJ mol^{-1}) keine chemische Relevanz zugesprochen werden. Der Produktkomplex **119** ist um 41 kJ mol^{-1} energetisch günstiger als die Bildung der Endprodukte Benzol und Silylen **100**. Die finale Dissoziation in Silylen **100** und Benzol ist mit ΔG^{298} = -7 kJ mol^{-1} allerdings entropiegetrieben, so dass die vollständige Reaktionsenergie der NHC-induzierten Fragmentierungsreaktion des 7-Silanorbornadiens **4** mit dem NHC **54a** ΔG^{298} = -142 kJ mol^{-1} (ΔE = -145 kJ mol^{-1}) beträgt.

3.4.7 Einfluss der Substitution des Siliciumatoms durch Elemente der Gruppen 13-15 auf die NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion der 7-Heteronorbornadiene

Die experimentellen Ergebnisse zeigten, dass die Fragmentierungsreaktionen der 7-Silanorbornadiene **53a**-**53c** durch starke Nukleophile wie das N-heterocyclische Carben **54a** erfolgreich verliefen. Im Rahmen der theoretischen Untersuchungen kam die Frage auf, in wie weit sich das Prinzip einer derartigen NHC-induzierten Fragmentierungsreaktion auf weitere 7-Heteronorbornadiene mit Elementen der Gruppen 13-15 übertragen lässt. Einige dieser 7-Heteronorbornadiene sind bereits literaturbekannt.[37, 38, 141, 142, 149, 158-161] Gleiches gilt für die entsprechenden Borylene, Gallylene, Phosphinidene oder deren Metallkomplexe.[162-166] Eine Übersicht möglicher Fragmentierungsreaktionen solcher 7-Heteronorbornadiene ist in der Abbildung 3.32 gegeben und liefert die Grundlage der theoretischen Untersuchungen.

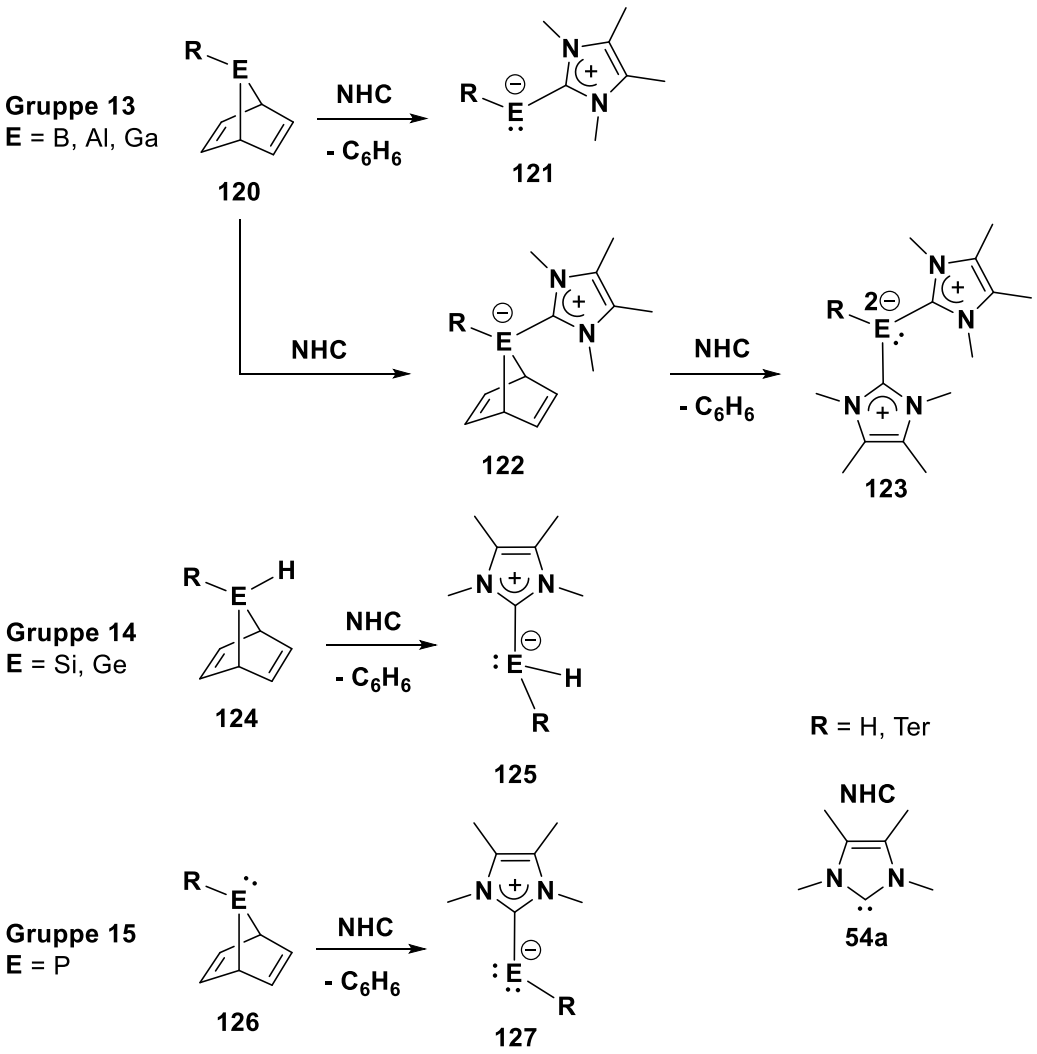
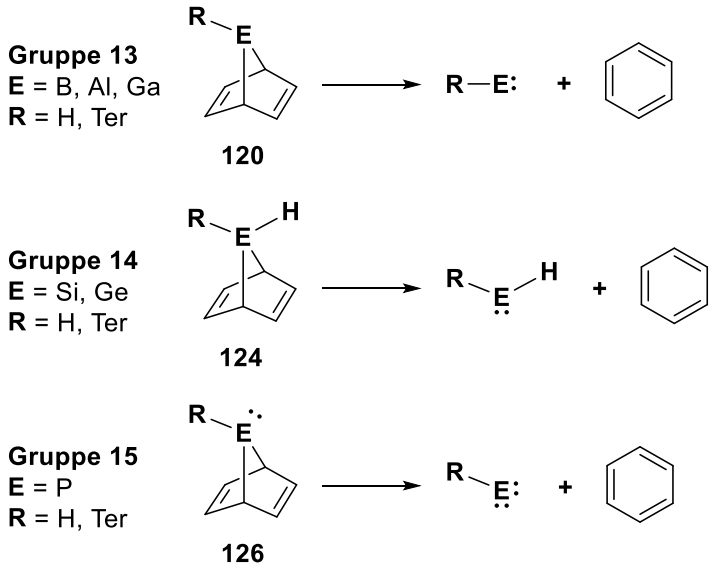


Abbildung 3.32 Grundschemata der theoretischen Fragmentierungsreaktionen von 7-Heteronorbornadienen mit Elementen der Gruppen 13-15.

Bei den Untersuchungen wurden die einfachsten H- sowie Ter-substituierten 7-Heteronorborna-diene berücksichtigt. Um zu Beginn einen Trend für die Stabilität derartiger 7-Heteronorbornadiene zu haben, wurden die Reaktionsenergien der Cycloreversion berechnet (Schema 3.32).



Schema 3.32 Reaktionsschemata zur Berechnung der Reaktionsenergien der Cycloreversion von 7-Heteronorbornadienen mit Elementen der Gruppen 13-15.

Die berechneten Energien für die in Schema 3.32 dargestellten Reaktionen sind in der Tabelle 3.8 aufgelistet.

Tabelle 3.8 Berechnete Hartree-Fock Energien E und freien Enthalpien G^{298} [kJ mol^{-1}] der Cycloreversion von 7-Heteronorbornadienen analog der in Schema 3.32 beschriebenen Reaktionen. Die jeweiligen Strukturen wurden im Singulettzustand optimiert (M06-2X/6-311+G(d,p)).

	Gruppe 14				**Gruppe 13**						**Gruppe 15**	
E	**Si**		**Ge**		**B**		**Al**		**Ga**		**P**	
R	H	Ter	H	Ter	H	Ter	H	Ter	H	Ter	H	Ter
ΔE	**93**	**88**	**8**	**7**	**309**	**279**	**41**	**41**	**-28**	**-29**	**157**	**47**
ΔG^{298}	(32)	(17)	(-52)	(-64)	(249)	(208)	(-8)	(-29)	(-77)	(-93)	(102)	(-13)

Aus der Tabelle 3.8 geht hervor, dass unter den berücksichtigten Elementen die 7-Heteronorbornadiene innerhalb der einzelnen Gruppen mit zunehmender Periode instabiler werden. Somit sind beispielsweise die 7-Silanorbornadiene gegenüber den 7-Germanorbornadienen stabiler (**124**: E = Si, R = H: ΔE = 93 kJ mol^{-1}; **124**: E = Ge, R = H: ΔE = 8 kJ mol^{-1}). Beim Vergleich der Gruppen 13-15 untereinander zeigt sich, dass die 7-Phospha- als auch 7-Boranorbornadiene gegenüber den 7-Silanorbornadienen stabiler sind (**120**: E = B, R = H: ΔE = 309 kJ mol^{-1}; **126**: E = P, R = H: ΔE = 157 kJ mol^{-1}; **124**: E = Si, R = H: ΔE = 93 kJ mol^{-1}). Gerade die 7-Boranorbornadiene stechen mit einer stark endothermen Reaktionsenergie von ΔE = 309 kJ mol^{-1} hervor. Hier zeigt die genauere Betrachtung der berechneten Strukturen eine starke Verkleinerung des Winkels zwischen der C–C–C–C und C–B–C Ebene (Abbildung 3.33). Dieser Ebenenwinkel wird dabei entlang der Reihe B, Al, Ga größer. Eine stabilisierende Wechselwirkung des Gruppe 13 Elementes mit dem π-System der C=C Bindung und die daraus resultierende Homoaromatizität ist bereits literaturbekannt.[28, 149, 160, 167, 168]

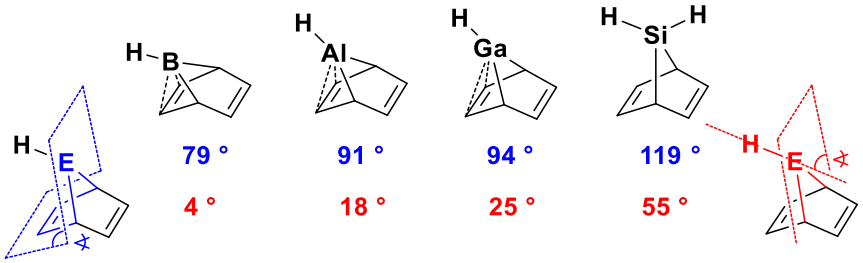


Abbildung 3.33 Winkelgrößen zwischen den eingezeichneten Ebenen bzw. dem H–Element Vektor in den berechneten 7-Heteronorbornadienen mit Elementen der Gruppen 13-15 (M06-2X/6-311+G(d,p)).

Aus der Tabelle 3.8 geht hervor, dass eine Substitution des Wasserstoffatoms durch einen Terphenylrest in den 7-Heteronorbornadienen **120**, **124** und **126** keine große Energieänderung auf die in Schema 3.32 beschriebenen Reaktionen bewirkt. Nur im Falle der 7-Phosphanorbornadiene **126** kann eine deutliche Abweichung von diesem Trend beobachtet werden. Die Strukturoptimierungen zeigen hier, dass das Cycloreversionsprodukt von **126** (E = P, R = Ter) eine intramolekulare Stabilisierung durch π-Wechselwirkung erfährt (**128(B)** in Abbildung 3.34). Eine ähnliche Beobachtung wurde bei Silylkationen gemacht.[32, 130] Experimentelle Versuche, das Phosphiniden **128(A)** herzustellen (ausgehend vom TerPCl$_2$ durch Reduktion), führten zur Bildung von Dimeren des TerP oder zur Bildung des Insertionsproduktes **128(C)** (Abbildung 3.34).[169]

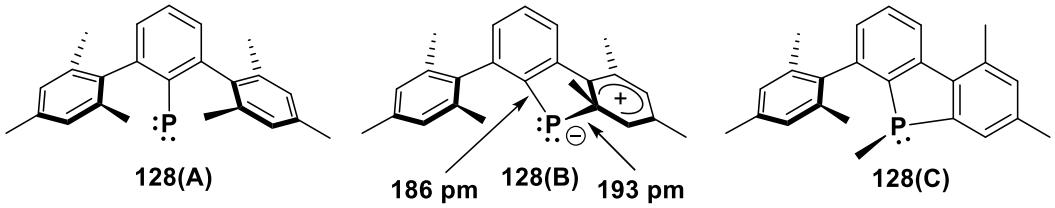
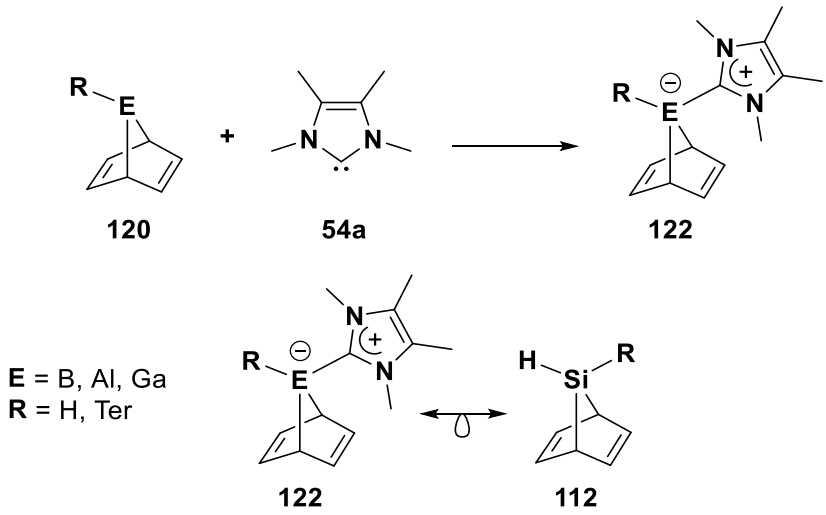


Abbildung 3.34 Das erwartete Phosphiniden **128(A)** sowie die berechnete intramolekulare π-Stabilisierung in **128(B)** (M06-2X/6-311+G(d,p)) als auch ein literaturbekanntes Produkt **128(C)**[169] aus dem Versuch zur Darstellung von **128(A)**.

Auf Grund des Interkombinationsverbotes ist bei der Berechnung der Reaktionsenergien der in Schema 3.32 beschriebenen Reaktionen jeweils nur der Singulettzustand berücksichtigt worden. (Tabelle 3.8). Beim Ter-substituierten Phosphiniden **128** als Fragmentierungsprodukt zeigte sich jedoch, dass eine adiabatische Optimierung im Triplettzustand zu einem energetisch günstigeren Zustand führt. Hierbei ist der Triplettzustand mit 36 kJ mol^{-1} gegenüber dem Singulettzustand energetisch bevorzugt und zeigt keine Wechselwirkung mit einem Mesitylrest (**128(A)** in Abbildung 3.34). Auch im Falle des H-substituierten Phosphinidens ist der Triplettzustand gegenüber dem Singulettzustand energetisch begünstigt ($\Delta E_{S/T}$ = -131 kJ mol^{-1}). Dass der Triplettzustand gegenüber dem Singulettzustand in Phosphinidenen energetisch bevorzugt wird, konnte durch ESR Untersuchungen bei Photolyseexperimenten von Phosphiranen experimentell gezeigt werden und wurde bereits durch zahlreiche quantenmechanische Untersuchungen bestätigt.[162, 170-174]

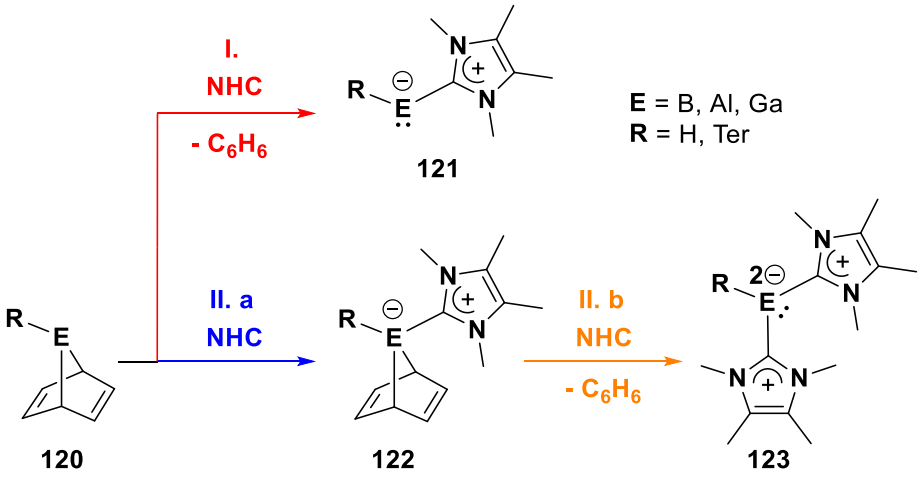
3.4.7.1 NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion der 7-Heteronorbornadiene mit Elementen der Gruppe 13

Im Rahmen der Untersuchungen zur NHC-induzierten Fragmentierungsreaktion von 7-Heteronorbornadienen mit Elementen der Gruppe 13 wurden die Elemente Bor, Aluminium und Gallium in den Fokus genommen. Da es sich im Falle von solchen 7-Heteronorbornadienen um Lewis-Säuren handelt, gibt es für die NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion mehrere Reaktionsmöglichkeiten. Ein Reaktionspfad ist dabei, dass es vor einer NHC-induzierten Fragmentierung erst zu einer Addition des Nukleophils kommt (**122**), so dass eine Isolobalität zu dem entsprechenden 7-Silanorbornadien **112** gegeben ist (Schema 3.33).[175]



Schema 3.33 Nukleophile Addition des NHCs **54a** im 7-Heteronorbornadien **120** (oben) sowie die Isolobalität von 7-Heteronorbornadienen **122** mit Elementen der Gruppe 13 zu 7-Silanorbornadienen **112** (unten).

Eine andere denkbare Möglichkeit ist die direkte NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion zu **121**. Insgesamt ergeben sich damit zwei theoretisch mögliche Reaktionspfade (Schema 3.34).



Schema 3.34 Denkbare Reaktionspfade I. und II. der NHC-induzierten Fragmentierungsreaktionen von 7-Heteronorbornadienen mit Elementen der Gruppe 13.

Um zu untersuchen, ob eine NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion thermodynamisch möglich ist und falls ja, welcher Reaktionspfad der energetisch günstigere ist, wurden die Reaktionsenergien der Pfade I. und II. berechnet (Tabelle 3.9).

Tabelle 3.9 Berechnete Hartree-Fock Energien E und freien Enthalpien G^{298} [kJ mol^{-1}] für die Reaktionspfade I. und II. bei der NHC-induzierten Fragmentierungsreaktion von 7-Heteronorbornadienen mit Elementen der Gruppe 13 in Schema 3.34 (M06-2X/6-311+G(d,p)).

	E =	**B**		**Al**		**Ga**	
	R =	H	Ter	H	Ter	H	Ter
Reaktionspfad I.	**ΔE**	**57**	**18**	**-79**	**-83**	**-125**	**-135**
	ΔG^{298}	(51)	(12)	(-78)	(-77)	(-128)	(-126)
Reaktionspfad II. a	**ΔE**	**-114**	**-82**	**-154**	**-171**	**-132**	**-152**
	ΔG^{298}	(-47)	(2)	(-93)	(-101)	(-74)	(-85)
Reaktionspfad II. b	**ΔE**	**-177**	**-204**	**-51**	**-13**	**-88**	**-62**
	ΔG^{298}	(-176)	(-197)	(-49)	(5)	(-81)	(-42)
Reaktionspfad II. a + II. b	**ΔE**	**-292**	**-286**	**-205**	**-184**	**-220**	**-215**
	ΔG^{298}	(-223)	(-195)	(-142)	(-96)	(-156)	(-127)

Aus der Tabelle 3.9 geht hervor, dass die nukleophile Addition zum NHC-Addukt **122** (Reaktionspfad II. a, Schema 3.34) gegenüber der direkten Fragmentierung zu **121** (Reaktionspfad I., Schema 3.34) energetisch bevorzugt ist. Ebenso zeigt sich auch, dass eine NHC-induzierte Fragmentierung vom NHC-Addukt **122** zum Produkt **123** (Reaktionspfad II. b, Schema 3.34) thermodynamisch begünstigt wird. Somit stellt die zweifach NHC-koordinierte Verbindung **123** das thermodynamische Minimum bezogen auf die theoretische NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion dar. Damit einhergehend müsste ein nukleophiler Angriff des NHCs **54a** am bereits formal negativ geladenen Gruppe 13 Atom im NHC-Addukt **122** erfolgen. In diesem Zusammenhang wurde den Strukturen der NHC-Addukte **122** am Gruppe 13 Atom ein weiteres NHC **54a** angenähert und eine Strukturoptimierung (M06-2X/6-311+G(d,p)) durchgeführt. Es konnte analog zum NHC-Komplex **117** des 7-Silanorbornadiens **4** im Falle von Aluminium ein ähnlicher Komplex **129** als thermodynamisches Minimum (ΔE = -60 kJ mol^{-1}) gefunden werden (siehe Abbildung 3.35 und vergleiche mit Abbildung 3.31). Aus einer NBO Analyse (M06-2X/cc-pVTZ//M06-2X/6-311+G(d,p)) konnte für das Aluminiumatom im NHC-Addukt **122** (R = H, E = Al) eine stark positive NBO Ladung von +1.35 a.u. berechnet werden. Diese Ladung ist damit sogar im Vergleich zum 7-Alanorbornadien **120** (R = H, E = Al: +1.31 a.u.) und zur zweifach NHC-koordinierten Verbindung **123** (R = H, E = Al: +1.30 a.u.) minimal größer. Aus Gründen der Ladungsverteilung ist somit ein nukleophiler Angriff des NHCs **54a** zumindest im Falle des Aluminiums im NHC-Addukt **122** (R = H, E = Al) theoretisch möglich.

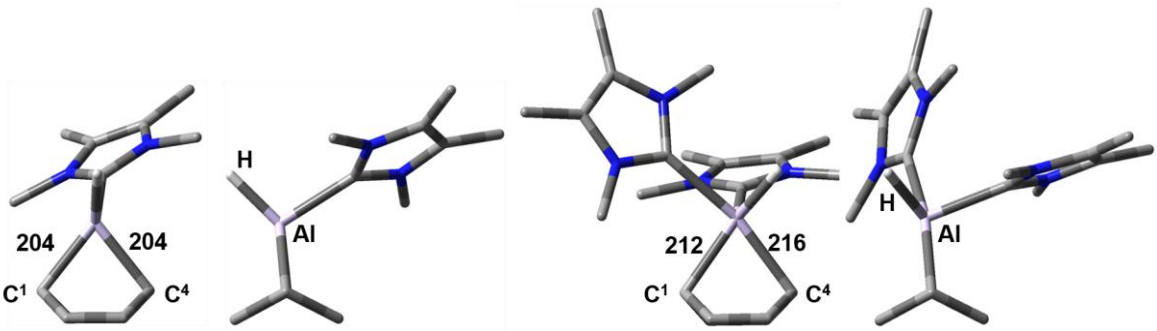
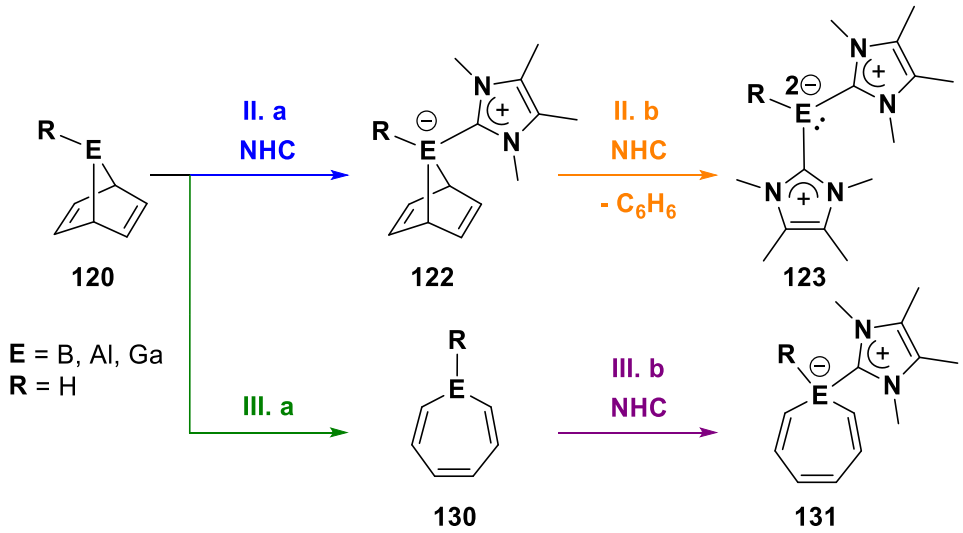


Abbildung 3.35 Vergleich der berechneten Strukturen (M06-2X/6-311+G(d,p)) und Al–C Bindungslängen [pm] des NHC-Aluminiumaddukts **122** (R = H, E = Al, links) und des NHC-Aluminiumkomplexes **129** (rechts). Die Bildung des NHC-Aluminiumkomplexes **129** ist dabei mit ΔE = -60 kJ mol^{-1} thermodynamisch begünstigt.

Der NHC-Aluminiumkomplex **129** in Abbildung 3.35 zeigt eine minimal verzerrt quadratisch pyramidale Koordination am Aluminiumatom. Im direkten Vergleich der Aluminium–Brückenkopfkohlenstoffbindungslängen zeigt sich dabei analog zum NHC-Komplex **117** des 7-Silanorbornadiens **4** eine Verlängerung dieser Bindungen im NHC-Aluminiumkomplex **129** (siehe Abbildung 3.35 und vergleiche mit Abbildung 3.31).

Da im Falle von 7-Boranorbornadienen sowie den entsprechenden NHC-stabilisierten Komplexen eine thermisch induzierte Ringerweiterung bekannt und damit neben der NHC-induzierten Fragmentierungsreaktion eine Konkurrenzreaktion möglich ist,[161, 175, 176] wurde dieses im Rahmen der computerchemischen Untersuchungen ebenfalls berücksichtigt (Schema 3.35).



Schema 3.35 Mögliche Ringerweiterung (Reaktionspfad III.) als Konkurrenzreaktion zur NHC-induzierten Fragmentierungsreaktion (Reaktionspfad II.).

Eine Gegenüberstellung der berechneten Reaktionsenergien für die Ringerweiterung (Reaktionspfad III.) und NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion (Reaktionspfad II.) ist in der Tabelle 3.10 gezeigt.

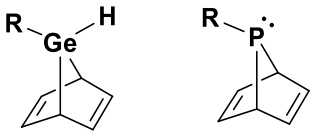
Tabelle 3.10 Berechnete Hartree-Fock Energien E und freien Enthalpien G^{298} [kJ mol^{-1}] für die Reaktionspfade II. und III. in Schema 3.35 (M06-2X/6-311+G(d,p)).

		E =	B	Al	Ga
Reaktionspfad	**II. a**	**ΔE**	**-144**	**-154**	**-132**
		ΔG^{298}	(-47)	(-93)	(-74)
Reaktionspfad	**II. a + II. b**	**ΔE**	**-292**	**-205**	**-220**
		ΔG^{298}	(-223)	(-142)	(-156)
Reaktionspfad	**III. a**	**ΔE**	**-28**	**30**	**24**
		ΔG^{298}	(-32)	(23)	(15)
Reaktionspfad	**III. b**	**ΔE**	**-139**	**-178**	**-148**
		ΔG^{298}	(-74)	(-112)	(-83)
Reaktionspfad	**III. a + III. b**	**ΔE**	**-167**	**-147**	**-125**
		ΔG^{298}	(-106)	(-89)	(-68)

Die Ringinsertion (Reaktionspfad III. a, Schema 3.35 und Tabelle 3.10) der 7-Heteronorbornadiene **120** ist vergleichsweise nur mit geringfügigen Energieänderungen verbunden. Eine anschließende NHC-Stabilisierung (Reaktionspfad III. b, Schema 3.35 und Tabelle 3.10) zeigt hingegen einen großen Energiegewinn. Im Vergleich der beiden Reaktionswege II. a und III. (III. a + III. b) in Schema 3.35 und Tabelle 3.10 zeigen sich deutlich exotherme Energieänderungen, so dass die Bildung des NHC-stabilisierten 7-Heteroringinsertionsproduktes **131** durchaus als mögliche Konkurrenzreaktion berücksichtigt werden muss. Ein wichtiger Punkt ist hier jedoch die Beobachtung, dass ausgehend vom NHC-stabilisierten 7-Heteronorbornadien **122** eine NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion zu einem insgesamt noch größeren Energiegewinn führt als die Ringinsertion und anschließende NHC-Stabilisierung (Vergleiche Reaktionsweg II. (II. a + II. b) und III. (III. a + III. b) in Schema 3.35 und Tabelle 3.10). Demnach stellt die zweifach NHC-stabilisierte Verbindung **123** das thermodynamische Minimum im Rahmen einer NHC-induzierten Fragmentierungsreaktion dar und die Bildung des NHC-stabilisierten 7-Heterorings **131** als Konkurrenzreaktion ist eine Frage der Kinetik.

3.4.7.2 NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion der 7-Heteronorbornadiene mit Elementen der Gruppen 14 und 15

Im Rahmen der Untersuchungen zur Fragmentierungsreaktion weiterer 7-Heteronorbornadiene mit Elementen der Gruppen 14-15 wurde sich vornehmlich auf die 7-Germa- sowie 7-Phosphanorbornadiene konzentriert. Zur Untersuchung wurden als Modellverbindungen jeweils die einfachsten sowie die Ter-substituierten 7-Heteronorbornadiene gewählt.



Bereits im Falle des berechneten LUMOs für das 7-Silanorbornadien **4** (Abbildung 2.1) zeigte sich, dass das LUMO verstärkt am Siliciumatom lokalisiert ist und eine Knotenfläche zwischen dem Siliciumatom und den Brückenkopfkohlenstoffatomen beobachten werden kann. Daher wurde auch jeweils das LUMO des einfachsten 7-Germa- und 7-Phosphanorbornadiens genauer analysiert (Abbildung 3.36).

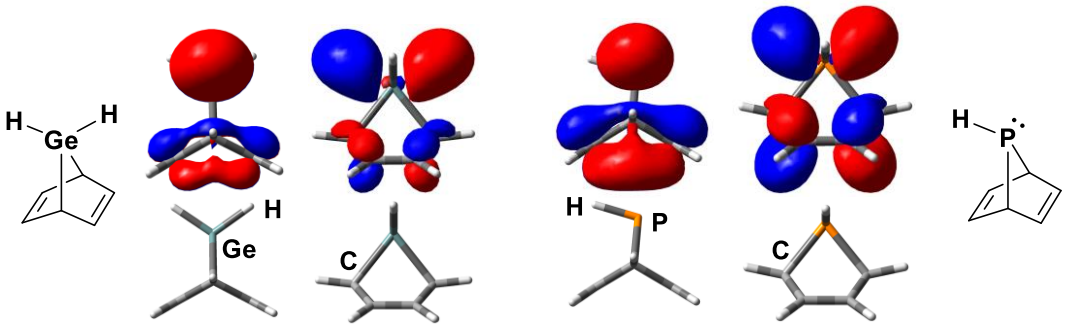
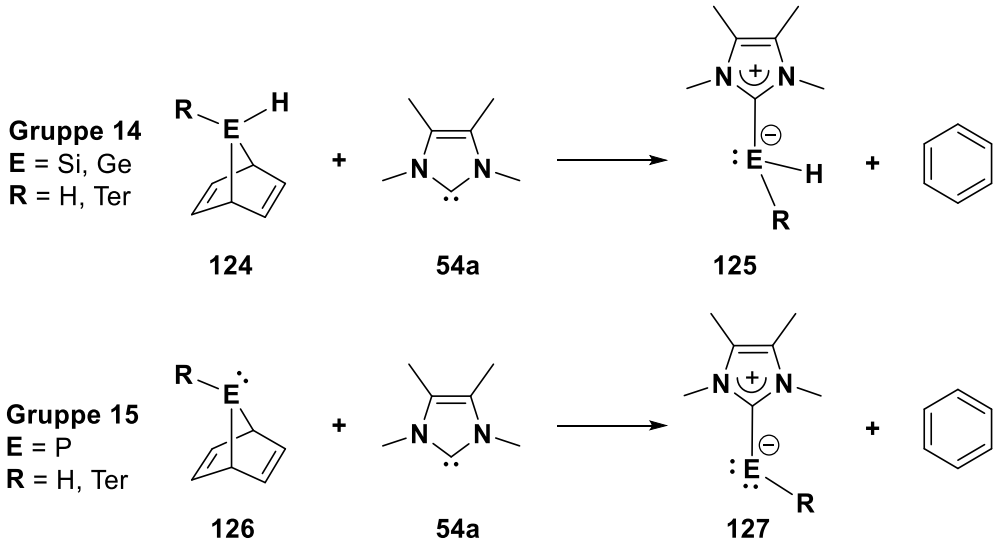


Abbildung 3.36 Berechnete Oberflächendiagramme des LUMOs des einfachsten 7-Germanorbornadiens (links) und des einfachsten 7-Phosphanorbornadiens (rechts) in verschiedenen Orientierungen (M06-2X/6-311+G(d,p), *iso*-Wert 0.035).

Wie zu erwarten, ist im Falle des 7-Germanorbornadiens das LUMO ähnlich zum 7-Silanorbornadien **4** und zeigt sich verstärkt am Germaniumatom lokalisiert. Auch das LUMO des 7-Phosphanorbornadiens hat eine hohe Ähnlichkeit zum LUMO des 7-Sila- und 7-Germanorbornadiens, ist jedoch geringfügig stärker über das Molekül delokalisiert. Auch hier zeigt sich eine Knotenfläche

zwischen dem Phosphoratom und den Brückenkopfkohlenstoffatomen und bietet am Phosphoratom die Möglichkeit für einen nukleophilen Angriff eines N-heterocyclischen Carbens.

Als Maß für die Triebkraft einer Fragmentierungsreaktion ist die Thermochemie von Interesse und es wurden die entsprechenden Reaktionsenergien berechnet (Schema 3.36).



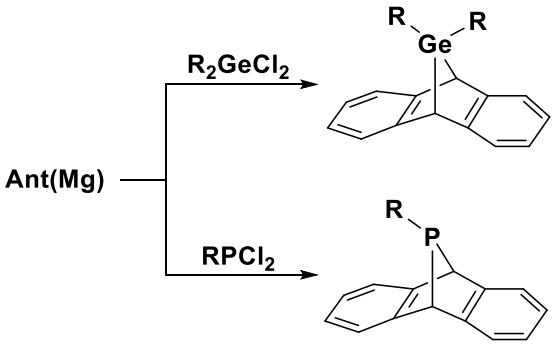
Schema 3.36 Modellreaktionen der NHC-induzierten Fragmentierungsreaktion von 7-Heteronorbornadienen mit Elementen der Gruppen 14-15.

Die Ergebnisse für die berechneten Reaktionsenergien sind in der Tabelle 3.11 zusammengefasst.

Tabelle 3.11 Berechnete (M06-2X/6-311+G(d,p)) Hartree-Fock Energien E und freien Enthalpien G^{298} für die NHC-induzierten Fragmentierungsreaktionen der 7-Heteronorbornadiene mit Elementen der Gruppen 14-15 basierend auf den Modellreaktionen in Schema 3.36.

E	R	ΔE [kJ mol^{-1}]	ΔG^{298} [kJ mol^{-1}]
Si	H	-145	-142
Si	Ter	-128	-121
Ge	H	-188	-188
Ge	Ter	-172	-157
P	H	-250	-249
P	Ter	-235	-223

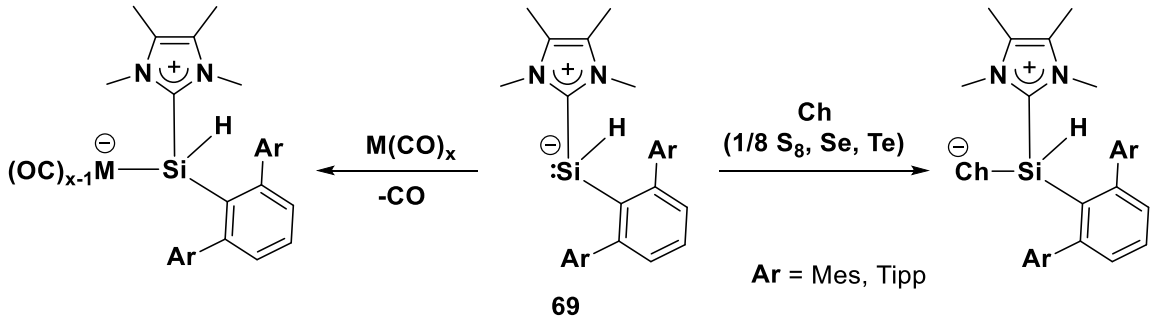
Die NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion der 7-Hydrido-7-silanorbornadiene **53a**, **53b** und **71** konnte experimentell gezeigt werden. Aus der Tabelle 3.11 geht damit hervor, dass auch im Falle der 7-Germa- und 7-Phosphanorbornadiene mit einer Reaktion gegenüber NHCs zu rechnen ist. Besonders auffällig ist dabei die Tatsache, dass beim Austausch des Siliciumatoms durch ein Germanium- oder Phosphoratom sogar mit einer deutlich höheren Triebkraft im Rahmen einer etwaigen Fragmentierungsreaktion zu rechnen ist. Im Falle des 7-Silanorbornadiens **124** (R = H, E = Si) konnte eine Reaktionsenergie von ΔE = -145 kJ mol^{-1} berechnet werden. Für das 7-Germanorbornadien **124** (R = H, E = Ge) konnte eine entsprechende Reaktionsenergie von ΔE = -188 kJ mol^{-1} und für das 7-Phosphanorbornadien **126** (E = P, R = H) eine von ΔE = -250 kJ mol^{-1} berechnet werden. Demnach lässt sich die NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion auch auf die berücksichtigten Elemente der Gruppen 14 und 15 theoretisch übertragen. Erste Versuche zur Synthese von 7-Hydrido-7-germanorbornadienen mit sterisch anspruchsvollen Resten zur kinetischen Stabilisierung der bei der NHC-induzierten Fragmentierungsreaktion gebildeten Germylene wurden bereits durchgeführt.[140, 177] Neben der Möglichkeit 7-Germanorbornadiene durch Diels-Alder Reaktionen aus Germolen darstellen zu können,[16, 141, 142] wecken in diesem Zusammenhang auch Arbeiten aus der Gruppe von Cummins[37, 38] Interesse, in denen gezeigt wurde, dass 7-Germa- und 7-Phosphanorbornadiene auch durch Reaktionen von Germanium- bzw. Phosphorhalogeniden mit Magnesiumanthracen (Ant(Mg)) synthetisiert werden können (Schema 3.37).



Schema 3.37 Synthese von 7-Germa- und 7-Phosphanorbornadienen durch Umsetzung von Germanium- und Phosphorhalogeniden mit Magnesiumanthracen (Ant(Mg)).[37, 38]

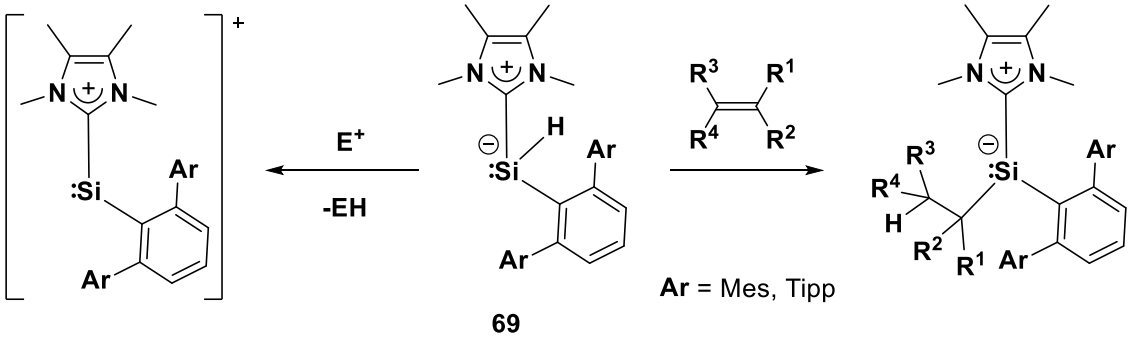
3.5 Folgereaktionen des NHC-stabilisierten Hydridosilylens 69b

Nach der erfolgreichen Isolierung und Charakterisierung der NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** wurden durch Folgereaktionen die Reaktivitäten untersucht. Die NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** erwiesen sich im Rahmen der experimentellen Arbeiten als hochgradig luft- und hydrolyseempfindlich und es bestand einerseits das Interesse nach einer genaueren Aufklärung der Hydrolyseprodukte. Andererseits kamen die Ergebnisse aus der Bindungsanalyse in den NHC-stabilisierten Hydridosilylenen **69** zu der Erkenntnis, dass sie formal gesehen besser als neutrale Äquivalente der Silylanionen beschrieben werden. Demnach handelt es sich bei ihnen um starke σ-Elektronendonoren, die ihren Einsatz bei der Stabilisierung von niedrigvalenten Übergangsmetallkomplexen finden. Durch die Isolobalität eines Silylanions zu Phosphanen wurde auch eine hohe Reaktivität gegenüber elementaren Chalkogenen erwartet (Schema 3.38).



Schema 3.38 Überlegungen zur Reaktivität der NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69**.

Die bisher beschriebenen Reaktivitäten basieren ausschließlich auf der Grundlage des freien Elektronenpaars am Siliciumatom. Es wurden aber auch Versuche durchgeführt, um gezielt die Reaktivität der Si–H Gruppe zu untersuchen. Neben Versuchen zu einem Hydridtransfer, zählten dabei auch Untersuchungen im Rahmen einer möglichen Hydrosilylierungsreaktion (Schema 3.39). Auf Grund eines Stereozentrums am Siliciumatom wäre hier sogar ein stereoselektiver Reaktionsverlauf denkbar. Neben Umsetzungen mit Olefinen wurden auch Reaktionen mit Alkinen durchgeführt.

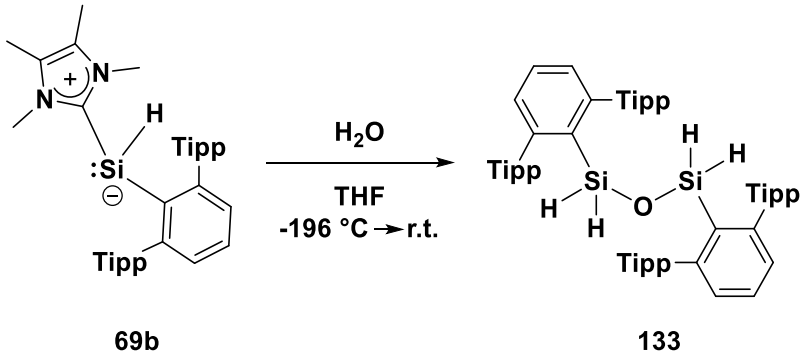


Schema 3.39 Überlegungen zur Reaktivität bezogen auf die Si–H Funktionalität.

Bei den experimentellen Durchführungen wurde jeweils das Ter*-substituierte Hydridosilylen **69b** verwendet, welches sich gegenüber dem Ter-substituierten Hydridosilylen **69a** als weniger empfindlich erwies.

3.5.1 Hydrolysereaktion des NHC-stabilisierten Hydridosilylens 69b

Bereits die ersten Umsetzungen der 7-Silanorbornadiene **53a** und **53b** mit dem NHC **54a** zeigten, dass die NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** sehr reaktiv sind. Es handelt sich bei ihnen um in Lösung thermolabile Verbindungen, die sich bereits bei Raumtemperatur trotz Inertbedingungen langsam zersetzen. Ebenso zeigten die NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** eine hohe Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit. Zur einfacheren Identifizierung der Hydrolyseprodukte wurde daher gezielt die Hydrolysereaktion am Beispiel des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** untersucht und das Reaktionsprodukt analysiert. Sowohl NMR, IR als auch massenspektroskopische Untersuchungen zeigten dabei die Bildung des Hydridosiloxans **133** (Schema 3.40).



Schema 3.40 Hydrolysereaktion des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** zum Hydridosiloxan **133**.

Bei der durchgeführten Reaktion wurde ausgehend vom 7-Silanorbornadien **53b** durch Zugabe des NHCs **54a** das NHC-stabilisierte Hydridosilylen **69b** hergestellt und die erhaltene Reaktionsmischung mit dem Anthracen als Abspaltungsprodukt ohne Aufarbeitung eingesetzt. Diese Reaktionsmischung wurde mit flüssigem Stickstoff auf -196 °C eingefroren, mit einer Wasser/THF Mischung überschichtet und unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht. Erst anschließend erfolgte die Abtrennung des Anthracens durch Sublimation. Nach einer säulenchromatographischen Aufarbeitung über Kieselgel konnte das Hydridosiloxan **133** als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 47% isoliert werden.

3.5.1.1 Charakterisierung des Hydrolyseproduktes 133

Das ^{1}H NMR Spektrum des Hydridosiloxans **133** (Abbildung 3.37) zeigt im Hochfeld drei Dublettsignale bei δ^{1}H = 1.10, 1.25 und 1.40 mit einem jeweiligen Integral von 24H und einer $^{3}J_{H-H}$ Kopplungskonstante von 6.7 Hz für die CH_3-Gruppen der Tipp-Gruppen. Die Septettsignale der CH-Gruppen der Tipp-Gruppen lassen sich bei δ^{1}H = 2.77 (8H) und 2.96 (4H) beobachten. Aus ihnen lässt sich ebenfalls eine $^{3}J_{H-H}$ Kopplungskonstante von 6.7 Hz ermitteln. Das Si–H Signal hat eine chemische Verschiebung von δ^{1}H = 4.17 und es lassen sich die zugehörigen ^{29}Si Satelliten beobachten, aus denen eine $^{1}J_{Si-H}$ Kopplungskonstante von 227.1 Hz bestimmt werden kann. Im aromatischen Bereich können die beiden Multiplettsignale der CH-Protonen der C_6H_3-Gruppe im Terphenylrest (δ^{1}H = 7.04-7.07 (4H), 7.12-7.17 (2H)) und das Singulettsignal (δ^{1}H = 7.18 (8H)) für die *m*-CH-Protonen der Tipp-Gruppen beobachtet werden.

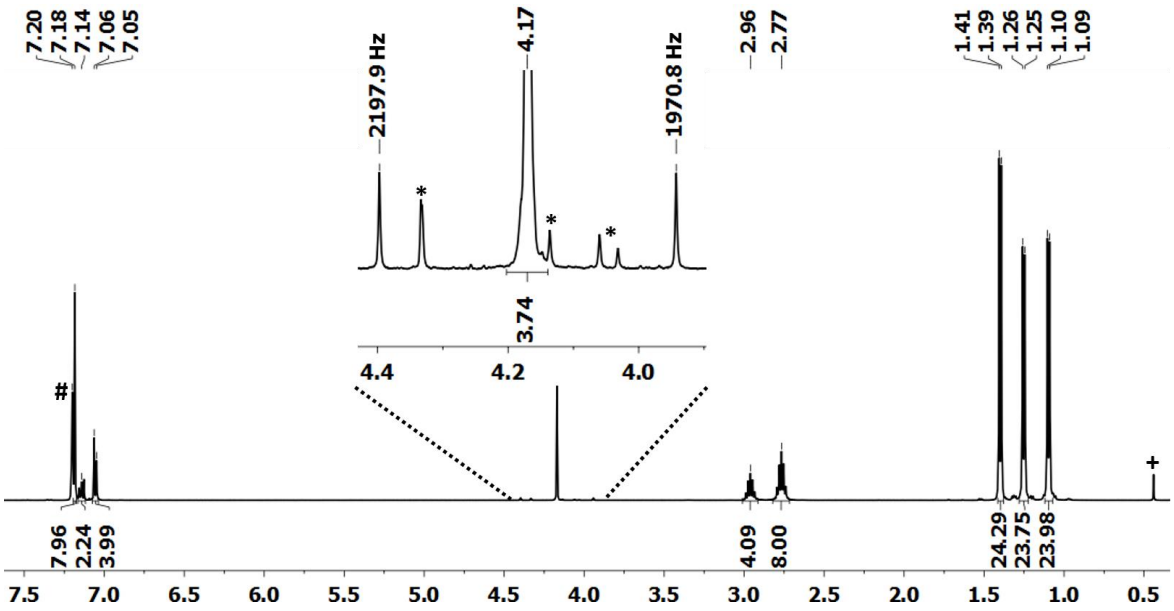


Abbildung 3.37 ^{1}H NMR (499.87 MHz, 305.0 K, C_6D_6) Spektrum des Hydridosiloxans **133** (# C_6D_5H, * unbekannte Nebenprodukte, + H_2O).

Im $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR Spektrum des Hydridosiloxans **133** (Abbildung 3.38) lassen sich im Hochfeldbereich analog zum ^{1}H NMR Spektrum fünf Signale für die *i*Pr-Gruppen der Tipp-Gruppen und im aromatischen Bereich wie zu erwarten insgesamt acht Signale beobachten. Mit Hilfe eines $^{13}C\{^{1}H\}$ DEPT135 NMR Experimentes lassen sich die Signale bei $\delta^{13}C$ = 120.9, 129.0 und 129.9 CH-Gruppen zuordnen. Bei den restlichen fünf Signalen handelt es sich um die Signale der quartären Kohlenstoffatome.

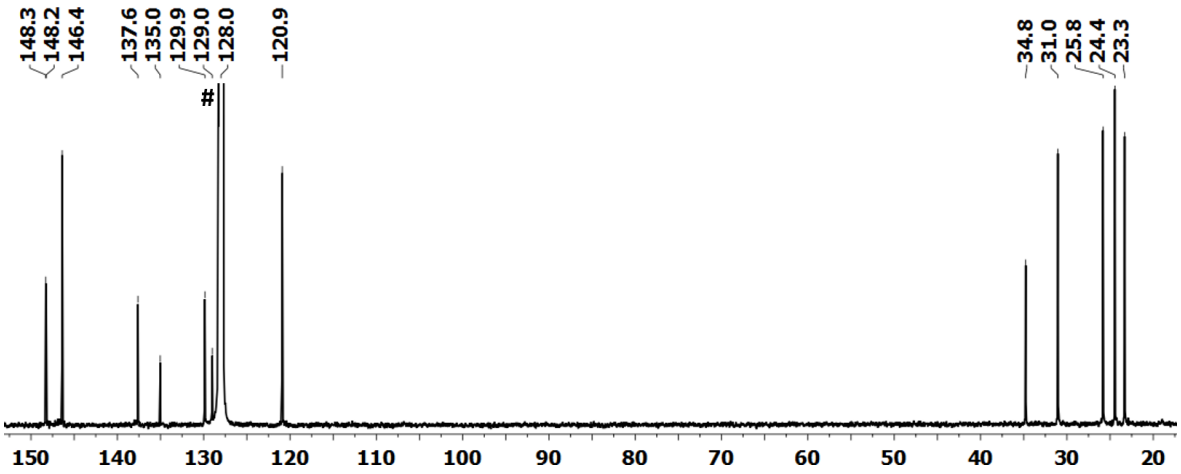


Abbildung 3.38 $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (125.71 MHz, 305.0 K, C_6D_6) Spektrum des Hydridosiloxans **133** (# C_6D_6).

Im $^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR Spektrum (Abbildung 3.39) kann genau ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta^{29}Si$ = -31.5 beobachtet werden. Zum Vergleich hat ein ähnliches Hydridosiloxan, das anstatt von Ter-Gruppen ethylsubstituiert ist, eine chemische Verschiebungen von $\delta^{29}Si$ = -15.2.[178] Im ^{1}H gekoppelten ^{29}Si INEPT NMR Spektrum kann eine Aufspaltung des Signals bei $\delta^{29}Si$ = -31.5 in ein Triplett mit einer $^{1}J_{Si-H}$ Kopplungskonstante von 227 Hz beobachtet werden, was das Vorliegen einer SiH_2 Gruppe bestätigt.

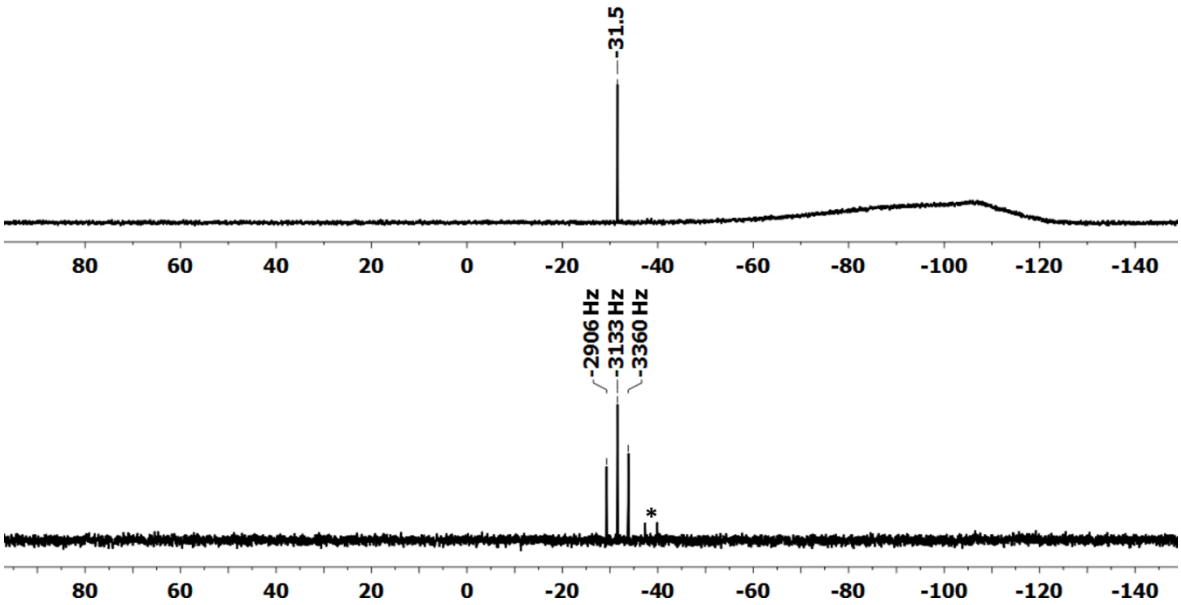


Abbildung 3.39 $^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6, oben) und ^{29}Si INEPT NMR (99.31 MHz, 305.0 K, D3 = D4 = 0.001 s, C_6D_6, unten) Spektrum des Hydridosiloxans **133** (* unbekanntes Nebenprodukt).

Neben der Charakterisierung durch NMR und Massenspektrometrie wurde auch ein IR Spektrum vom Hydridosiloxan **133** aufgenommen. Im IR Spektrum des terphenylsubstituierten Hydridosiloxans **133** (Abbildung 3.40) lassen sich für die Si–H Schwingungen drei charakteristische Banden bei $\tilde{\nu}_{Si-H}$ = 2147, 2195 und 2220 cm^{-1} beobachten, die im typischen Bereich für H-Si(IV) Verbindungen liegen.

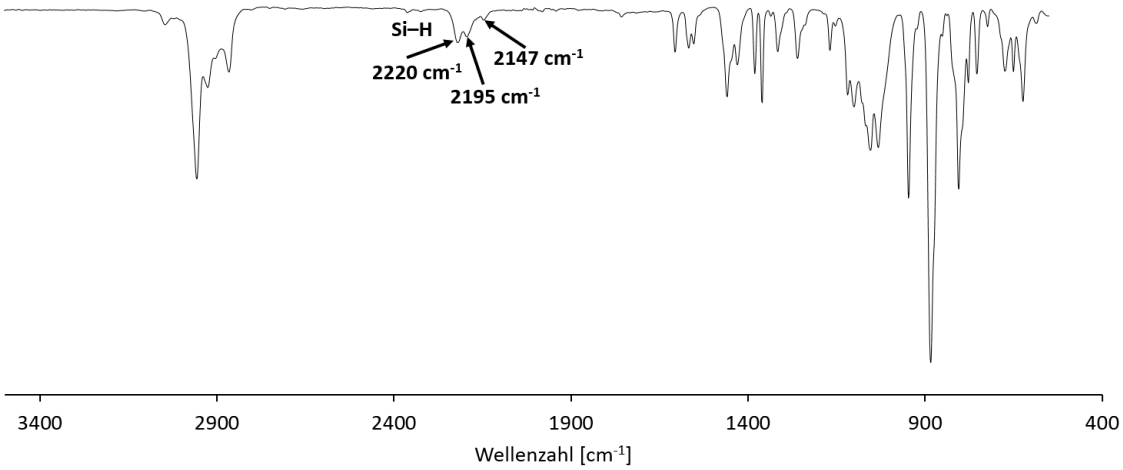
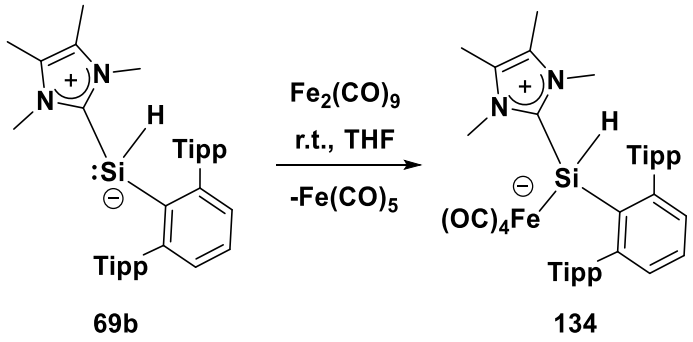


Abbildung 3.40 IR ATR Spektrum des terphenylsubstituierten Hydridosiloxans **133**.

3.5.2 Umsetzung des NHC-stabilisierten Hydridosilylens 69b mit einem Eisencarbonyl

Die Analyse der Bindungssituation in den NHC-stabilisierten Hydridosilylenen **69** kam zu dem Schluss, dass sie formal gesehen als neutrale Äquivalente der Silylanionen zu beschreiben sind. Dieses impliziert, dass es sich bei ihnen um starke σ-Elektronendonoren handelt, welche damit im Stande sein sollten niedrigvalente Übergangsmetallkomplexe stabilisieren zu können. In diesem Zusammenhang wurde das NHC-stabilisierte Hydridosilylen **69b** mit Dieisennonacarbonyl ($Fe_2(CO)_9$) in THF bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 3.41).



Schema 3.41 Reaktion des NHC-stabilisierte Hydridosilylens **69b** mit $Fe_2(CO)_9$.

Bei der Reaktion kam es zu einer sofortigen Dunkelrotfärbung. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt. Nach Aufarbeitung konnte die Verbindung **134** bei -30 °C durch Kristallisation in einer Ausbeute von 31% als schwach violetter Feststoff isoliert werden.

3.5.2.1 Charakterisierung des Eisenkomplexes 134

Im ^{1}H NMR Spektrum in Abbildung 3.41 können im Hochfeldbereich analog zum ^{1}H NMR Spektrum des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** sechs Dublettsignale und ein Singulettsignal jeweils mit einem Integral von 6H beobachtet werden. Bei den Dublettsignalen handelt es sich um die Signale der CH_3-Gruppen in den *i*Pr-Gruppen und das Singulettsignal bei δ^1H = 1.27 kann den C=C-CH_3-Gruppen im koordinierenden Carben zugeordnet werden. Für gewöhnlich zeigte sich das N-CH_3-Signal der Methylgruppen im koordinierenden Carben weiter hochfeldverschoben (vergleiche Abbildung 3.8 mit Abbildung 3.15). Auf den ersten Blick kann jedoch im Bereich von δ^1H = 2-4 kein weiteres Singulettsignal beobachtet werden. Erst bei genauerer Betrachtung des Bereiches 2.8-3.4 lässt sich zwischen den drei Septettsignalen der CH-Gruppen der *i*Pr-Gruppen ein stark verbreitertes Singulettsignal bei δ^1H = 2.95 beobachten. Das Septettsignal bei δ^1H = 3.35 hat ein Integral von 2H und das Gesamtintegral der beiden Septettsignale bei δ^1H = 3.01 und 2.90 sowie des stark verbreiterten Singulettsignals bei δ^1H = 2.95 liegt bei 10H. Da die Septettsignale jeweils ein Integral von 2H besitzen müssen, kann das stark verbreiterte Singulettsignal bei δ^1H = 2.95 mit 6H Integriert werden und demnach handelt es sich hier um das gesuchte Singulettsignal der N-CH_3-Gruppen im koordinierenden Carben. Die starke Signalverbreiterung lässt dabei auf eine gehinderte Rotation um die Si–C^{NHC} Bindung schließen.

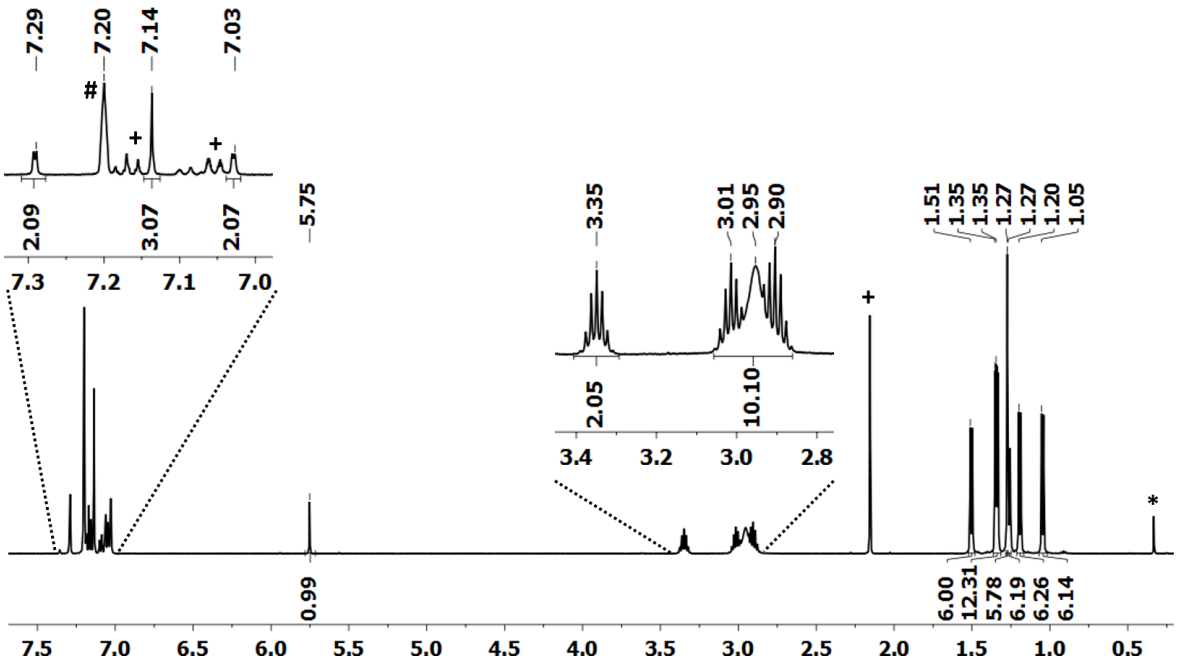


Abbildung 3.41 ^{1}H NMR (499.87 MHz, 305.1 K, C_6D_6) Spektrum des Eisenkomplexes **185** (# C_6D_5H, + Toluol, * Schlifffett).

Ein weiteres Signal kann bei einer chemischen Verschiebung von δ^1H = 5.75 beobachtet werden. Hierbei handelt es sich um das Si–H Signal. Aus den zugehörigen ^{29}Si Satelliten lässt sich eine $^1J_{Si–H}$ Kopplungskonstante von 189.3 Hz ermitteln. Im Vergleich zum NHC-stabilisierten Hydridosilylen **69b** ist damit das Si–H Signal deutlich tieffeldverschoben und die $^1J_{Si–H}$ Kopplungskonstante wieder im klassischen Bereich für tetrakoordinierte Silane (**69b**: $\delta^1H_{Si–H}$ = 3.88, $^1J_{Si–H}$ = 104.9 Hz, Tabelle 3.2).[129] Im aromatischen Bereich können für die *m*-CH-Protonen der Tipp-Gruppen im Terphenylrest zwei Dublettsignale mit einer $^4J_{H–H}$ Kopplungskonstante von 1.5 Hz und einem Integral von jeweils 2H beobachtet werden, so wie es auch im Falle der NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** der Fall gewesen ist (vergleiche mit Abbildung 3.11, hier sind die Dublettsignale jedoch nicht gut genug aufgelöst und lassen sich nur als verbreiterte Singulettsignale beobachten). Durch das Heranziehen von Korrelationsspektren zeigt sich, dass die Protonensignale des zentralen Phenylrings im Terphenylsubstituenten (C_6H_3) zufällig im ^1H NMR zusammenfallen (δ^1H = 7.14). Im aromatischen Bereich können noch zusätzliche Signale des Lösungsmittels Toluol detektiert werden.

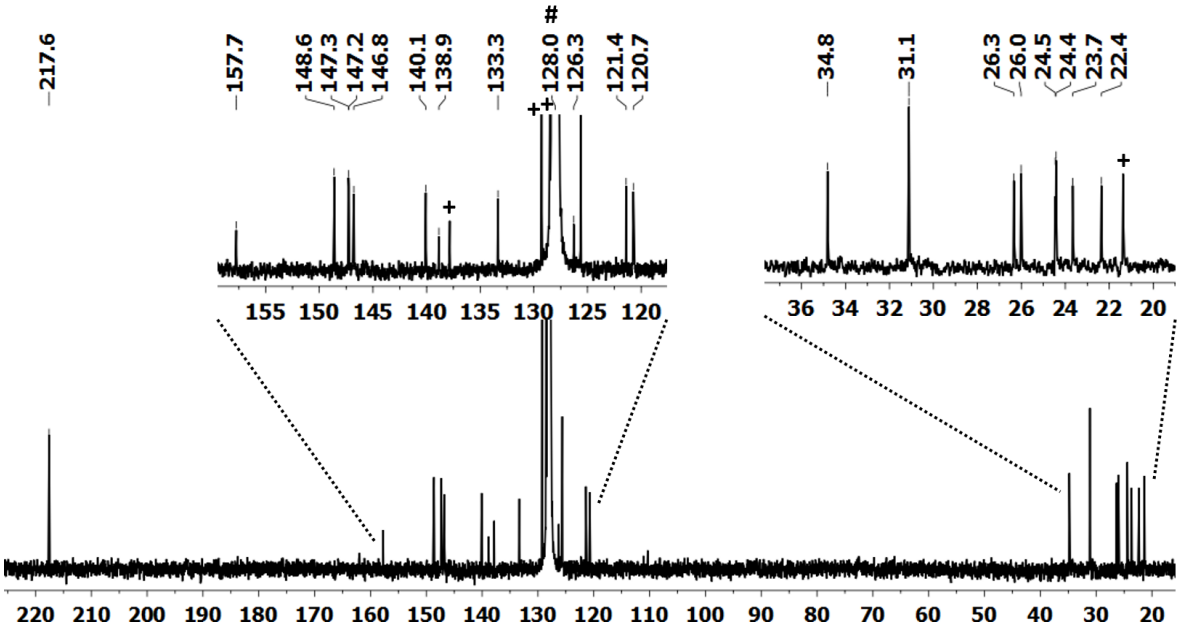


Abbildung 3.42 $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.71 MHz, 305.0 K, C_6D_6) Spektrum des Eisenkomplexes **134** (# C_6D_6, + Toluol).

Im $^{13}C\{^1H\}$ NMR Spektrum des Eisenkomplexes **134** (Abbildung 3.42) können im Hochfeld die Signale der *i*Pr-Gruppen des Terphenylrestes beobachtet werden. Unter Berücksichtigung der Spektren der 2D NMR Experimente zeigte sich hierbei, dass zwei CH-Gruppensignale der *i*Pr-Gruppen (δ^1H = 3.01 und 3.35) zufällig im $^{13}C\{^1H\}$ NMR zusammenfallen ($\delta^{13}C$ = 31.1) und dass das

Methylgruppensignal der C=C-CH_3-Gruppe im koordinierenden Carben lediglich im sensitiveren $^1H^{13}C$ HMQC NMR Experiment detektiert werden kann ($\delta^{13}C$ = 8.1). Das Signal der N-CH_3-Methylgruppen im koordinierenden Carben kann nicht beobachtet werden. Hier zeigte bereits schon im ^1H NMR Spektrum das zugehörige Signal bei δ^1H = 2.95 eine starke Linienverbreiterung. Im aromatischen Bereich sind besonders zwei Signale von Interesse ($\delta^{13}C$ = 157.7 und 217.6). Bei dem Signal bei $\delta^{13}C$ = 157.7 handelt es sich dabei um das Signal des zentralen C(2)-Atom des Carbens, welches an das Siliciumatom koordiniert. Das weiter tieffeldverschobene Signal bei $\delta^{13}C$ = 217.6 kann dem Signal der CO-Liganden zugeordnet werden und bestätigt damit das Vorhandensein eines Eisencarbonylfragmentes im Molekül. Ein Beleg für eine Konnektivität zwischen dem Silicium- und dem Eisenatom ist durch ein $^1H^{13}C$ HMBC NMR Spektrum gegeben (Abbildung 3.43).

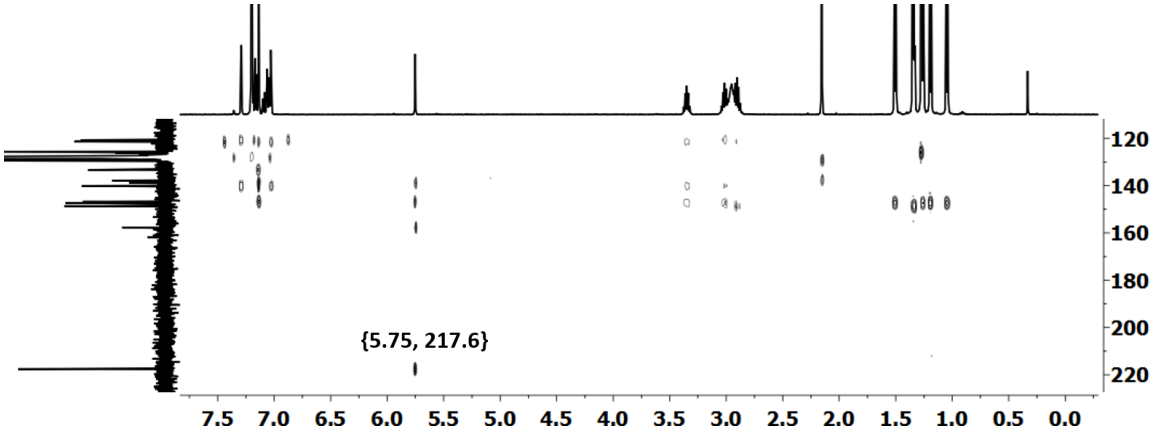


Abbildung 3.43 $^1H^{13}C$ HMBC NMR (499.87 MHz, 305.0 K, C_6D_6) Spektrum des Eisenkomplexes **134**.

Im $^1H^{13}C$ HMBC NMR Spektrum (Abbildung 3.43) kann eine Korrelation zwischen dem Signal bei δ^1H = 5.75 und $\delta^{13}C$ = 217.6 beobachtet werden. In diesem Fall kann zwischen axial und äquatorial positionierten CO-Liganden nicht unterschieden werden. Ein Grund dafür ist die Berry-Pseudorotation, die alle CO-Liganden auf der NMR Zeitskala identisch macht. In der Abbildung 3.44 ist das $^{29}Si\{^1H\}$ NMR Spektrum sowie ein dazugehöriges ^1H gekoppeltes ^{29}Si INEPT NMR Spektrum gezeigt. Es lässt sich nur ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta^{29}Si$ = -11.1 beobachten. Im Vergleich zum NHC-stabilisierten Hydridosilylen **69b** ist damit eine deutliche Tieffeldverschiebung gegeben (**69b**: $\delta^{29}Si$ = -80.5). Das ^1H gekoppelte ^{29}Si INEPT NMR Spektrum bestätigt die $^1J_{Si-H}$ Kopplungskonstante von 189 Hz.

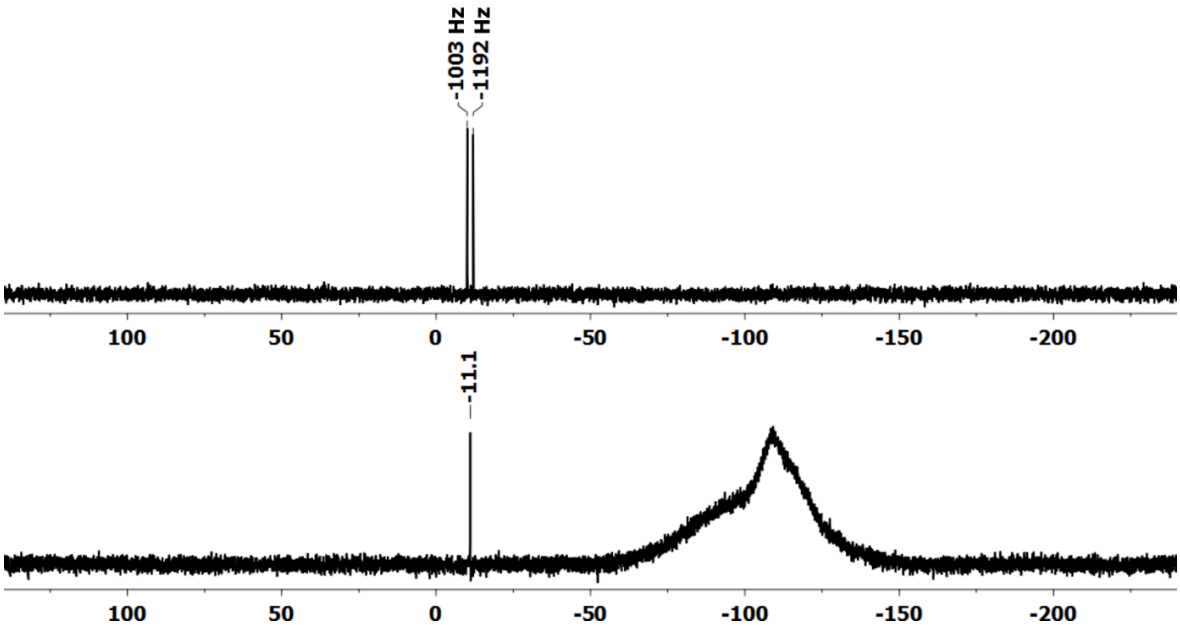


Abbildung 3.44 ^{29}Si INEPT NMR (99.31 MHz, 305.0 K, D3 = D4 = 0.001 s, C_6D_6, oben) und ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6, unten) Spektrum des Eisenkomplexes **134**.

Da sich das ^{1}H^{15}N HMBC NMR Experiment als sehr aufschlussreich für die Strukturaufklärungen der NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** erwiesen hatte, wurde auch hier wieder ein entsprechendes NMR Spektrum aufgenommen (Abbildung 3.45).

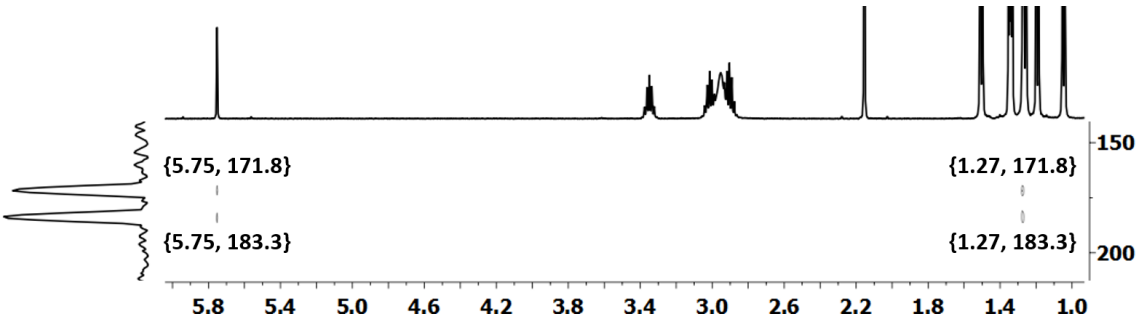


Abbildung 3.45 ^{1}H^{15}N HMBC NMR (499.87 MHz, 305.0 K, C_6D_6) Spektrumsausschnitt des Eisenkomplexes **134**.

Im ^{1}H^{15}N HMBC NMR Spektrum des Eisenkomplexes **134** (Abbildung 3.45) fallen sofort zwei unterschiedliche ^{15}N Signale mit einer chemischen Verschiebung von δ^{15}N = 171.8 und 183.3 auf. Demnach sind die beiden Stickstoffatome im koordinierenden Carben magnetisch nicht äquivalent, was durch eine eingeschränkte Rotation um die Si–C^{NHC} Achse erklärt werden kann. Dieses ist somit auch ein Grund für die starke Linienverbreiterung des N-CH_3-Methylgruppensignals im ^{1}H NMR bei δ^1H = 2.95. Die beiden ^{15}N NMR Signale zeigen Korrelationen zu denselben Signalen im ^{1}H NMR

Spektrum. Es lässt sich einmal eine Korrelation mit dem C=C-CH_3-Methylgruppensignal des koordinierenden Carbens bei δ^1H = 1.27 und eine Korrelation mit dem Si–H Signal bei δ^1H = 5.75 beobachten. In Kombination mit dem $^1H^{13}C$ HMBC NMR Spektrum (Abbildung 3.43) ist damit NMR spektroskopisch belegt, dass sowohl das Eisencarbonylfragment als auch das NHC **54a** am Siliciumatom koordinieren. Im IR Spektrum lassen sich neben charakteristischen Si–H Banden auch die Banden der Carbonylliganden beobachten.

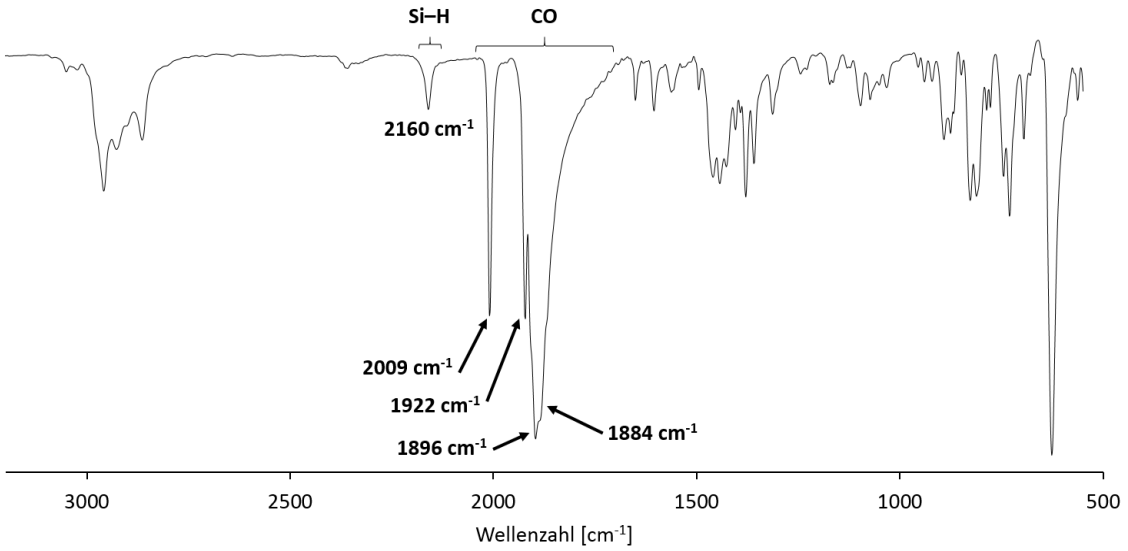
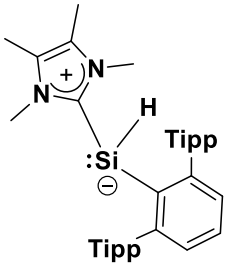
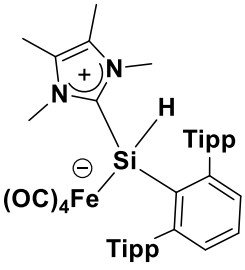


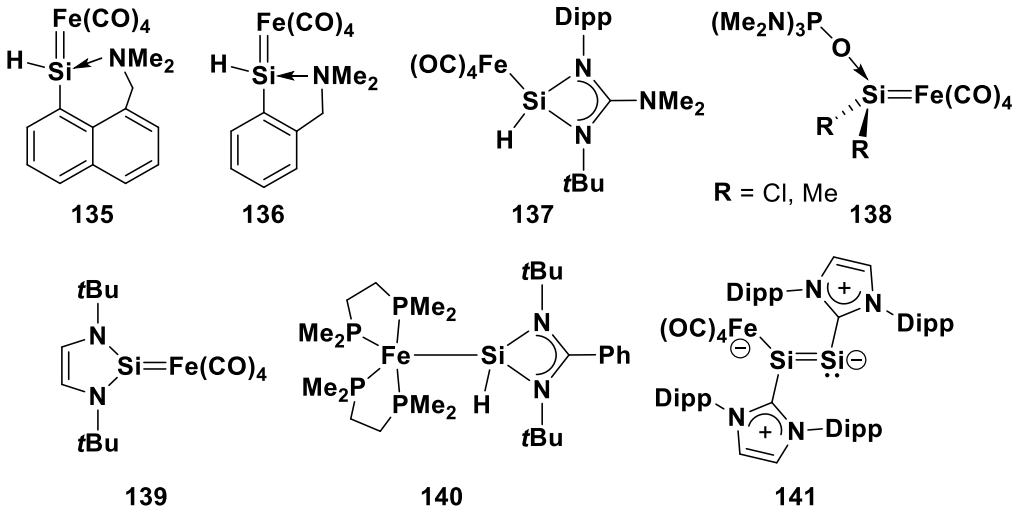
Abbildung 3.46 IR ATR Spektrum des Eisenkomplexes **134**.

Im IR Spektrum des Eisenkomplexes **134** (Abbildung 3.46) zeigt sich eine Si–H Bande bei $\tilde{\nu}_{Si–H}$ = 2160 cm^{-1}. Sie liegt damit im zu erwartenden Bereich für H–Si(IV) Verbindungen (**53a**: $\tilde{\nu}_{Si–H}$ = 2132 cm^{-1}; **65**: $\tilde{\nu}_{Si–H}$ = 2146 cm^{-1}),[32, 130] ist im Vergleich zum NHC-stabilisierten Hydridosilylen **69b** jedoch deutlich zu höherer Energie verschoben (**69b**: $\tilde{\nu}_{Si–H}$ = 1970 cm^{-1}). Neben der Si–H Bande können insgesamt vier CO Banden im Bereich von $\tilde{\nu}_{CO}$ = 1884-2009 cm^{-1} beobachtet werden. Die Anzahl der beobachteten CO Banden stimmt mit der aus einem berechneten IR Spektrum überein (M06-2X/6-311+G(d,p) für H, C, N, O, Si und M06-2X/def2-TZVP für Fe). Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass für derartige Verbindungsklassen eine Beobachtung von vier CO Banden nicht untypisch ist.[179] Die Tabelle 3.12 fasst die spektroskopischen Daten des Eisenkomplexes **134** zusammen und stellt sie denen des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** gegenüber.

Tabelle 3.12 Vergleich der spektroskopischen Daten des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** und des Eisenkomplexes **134**.

	 **69b**	 **134**
δ^1H_{Si-H}	3.88	5.75
$^1J_{Si-H}$ [Hz]	104.9	189.3
$\delta^{29}Si$	-80.5	-11.1
$\delta^{13}C^{NHC}$	168.5	157.7
$\delta^{15}N$	179.2	171.8, 183.8
$\tilde{\nu}_{Si-H}$ [cm^{-1}]	1970	2160

Im direkten Vergleich der spektroskopischen Daten des Eisenkomplexes **134** mit denen des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** fällt auf, dass beim Eisenkomplex **134** im ^{1}H NMR Spektrum eine deutliche Tieffeldverschiebung für das $^1H_{Si-H}$ Signal beobachtbar ist (**134**: δ^1H_{Si-H} = 5.75, **69b**: δ^1H_{Si-H} = 3.88). Es lässt sich auch eine fast doppelt so große $^1J_{Si-H}$ Kopplungskonstante in **134** beobachten, die jedoch allgemein für H–Si(IV) Verbindung typisch ist (**134**: $^1J_{Si-H}$ = 189.3 Hz, **69b**: $^1J_{Si-H}$ = 104.9 Hz).[129] Eine weitere Tieffeldverschiebung lässt sich für das ^{29}Si NMR Signal beobachten. Im NHC-stabilisierten Hydridosilylen **69b** beträgt die chemische Verschiebung δ^{29}Si = -80.5 und im Falle des Eisenkomplexes **134** liegt sie bei δ^{29}Si = -11.1. Auffällig ist auch eine Veränderung der Verschiebung für das Signal des C(2)-Atoms im koordinierenden NHC ($\delta^{13}C^{NHC}$). Für das NHC-stabilisierte Hydridosilylen **69b** beträgt sie $\delta^{13}C^{NHC}$ = 168.5 und im Falle des Eisenkomplexes **134** ist sie fast um $\Delta\delta^{13}C_{NHC}$ = 11 zu höherem Feld verschoben. Im IR Spektrum lässt sich für die Si–H Bande des Eisenkomplexes **134** eine Verschiebung zu höherer Energie beobachten. Mit $\tilde{\nu}_{Si-H}$ = 2160 cm^{-1} liegt sie nun im typischen Bereich für H–Si(IV) Verbindungen.



Im Rahmen einer Literaturrecherche zeigte sich, dass gerade die Verbindungen **135**-**137** sich für einen Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen des Eisenkomplexes **134** anbieten, da hier ebenfalls eine Si–H Funktionalität gegeben und ein $Fe(CO)_4$-Fragment am Siliciumatom gebunden ist.[180, 181] Die ^{29}Si NMR chemische Verschiebung des Eisenkomplexes **134** liegt bei δ^{29}Si = -11.1. Im Falle der Komplexe **135**-**137** können die ^{29}Si NMR Verschiebungen im Bereich von δ^{29}Si = 84-105 und für die Verbindungen **138** bei δ^{29}Si = 60 und 92 beobachtet werden.[182] In der Verbindung **139**, das Produkt aus dem N-heterocyclischen Silylen **16** und dem carbenanalogen :$Fe(CO)_4$-Fragment, liegt die ^{29}Si NMR chemische Verschiebung bei δ^{29}Si = 112.[183] Damit ist die ^{29}Si NMR Verschiebung im Falle des Eisenkomplexes **134** im Vergleich zu den Verbindungen **135**-**139** deutlich hochfeld-verschoben, was auf eine andere Bindungssituation deuten lässt. Auch im ^{1}H NMR lässt sich eine Hochfeldverschiebung für das Si–H Signal beobachten. So liegt die chemische Verschiebung dieses Signals in Verbindung **137** bei δ^1H_{Si-H} = 7.04 während sie im Falle des Eisenkomplexes **134** bei δ^1H_{Si-H} = 5.75 beobachtet werden kann. Um ein konkreteres Verständnis der Bindungssituation im Eisenkomplex **134** zu bekommen und auch gerade weil die NMR chemischen Befunde sich deutlich von ähnlichen, in der Literatur bekannten Verbindungen unterscheiden, wurde der Versuch unternommen, Einkristalle des Eisenkomplexes **134** für die Röntgendiffraktometrie zu erhalten. Es konnten blass violette Einkristalle aus einer gesättigten Toluollösung bei -30 °C erhalten und röntgendiffraktometrisch analysiert werden. Die Abbildung 3.47 zeigt die Molekülstruktur des Eisenkomplexes **134** im Kristall.

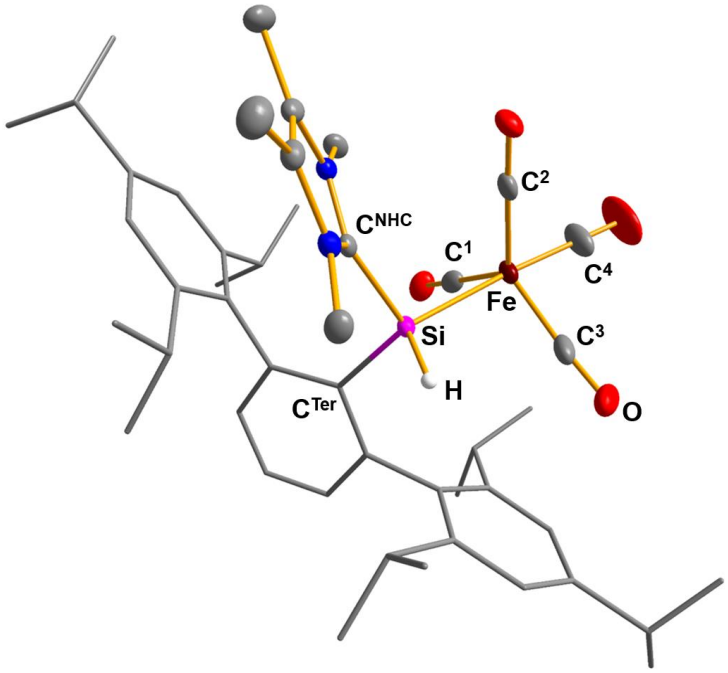
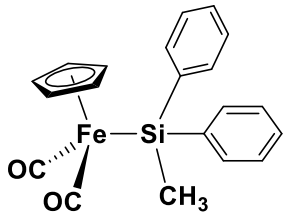


Abbildung 3.47 Molekülstruktur des Eisenkomplexes **134** im Kristall. Ellipsoiddarstellung mit einer Wahrscheinlichkeit von 50%. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome mit Ausnahme des Wasserstoffatoms der Si–H Bindung nicht dargestellt und der Terphenylrest in der Drahtdarstellung abgebildet. Wichtige Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Si–C^{NHC} 194.48(18), Si–C^{Ter} 192.67(18), Si–H 138(2), Fe–Si 232.68(6), Fe–C^1 177.3(2), C^1–O 115.8(3), Fe–C^2 177.1(2), C^2–O 115.6(2), Fe–C^3 178.4(3), C^3–O 115.3(3), Fe–C^4 177.1(2), C^4–O 115.1(3), C^{Ter}–Si–H 102.6(9), H–Si–Fe 111.1(9), Fe–Si–C^{Ter} 121.06(6), C^{Ter}–Si–C^{NHC} 111.52(8), C^{NHC}–Si–Fe 111.08(6).

In der Molekülstruktur des Eisenkomplexes **134** zeigt sich, dass das Siliciumatom tetraedisch koordiniert ist. Die Summe der Bindungswinkel $\sum_{Si}$ an dem Si-Atom und dem H-, C^{Ter}- und Fe-Atom liegt bei 335° und weicht damit nur knapp von einer perfekt tetraedischen Koordination ab (3 x 109.5° = 328.5°). In den Molekülstrukturen der NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** zeigte sich bereits, dass die Si–C^{Ter} und Si–C^{NHC} Bindungen nahezu gleich lang sind (Tabelle 3.4). Auch im Falle des Eisenkomplexes **134** sind diese beiden Bindungslängen sehr ähnlich (**134**: Si–C^{Ter} 192.67(18) pm, Si–C^{NHC} 194.48(18) pm). Die Si–Fe Bindung hat eine Länge von 232.68(6) pm und ist damit im Vergleich zu den Verbindungen **137** und **138** deutlich verlängert (**137:** Si–Fe 223.4(1) pm; **138**: Si–Fe 222.1(1) und 229.4(1) ppm).[181, 182] Auch im Vergleich mit der Verbindung **139**, dem Reaktionsprodukt zwischen dem N-heterocyclischen Silylen **16** und dem carbenanalogen :$Fe(CO)_4$-Fragment, zeigt sich eine deutlich verlängerte Si–Fe Bindung im Eisenkomplex **134** (**134**: Si–Fe = 232.68(6) pm; **139**: Si–Fe 219.6 pm).[183] Die Si–Fe Bindung im Eisenkomplex **134** ist jedoch nahezu identisch mit der in Verbindung **141** (Si–Fe 232.65(10) pm) und liegt im Bereich einer klassischen Si–Fe Einfachbindung (Standard Si–Fe 232 pm).[131, 179] Ein hoher Grad an Übereinstimmung der

Si–Fe Bindungslänge ist auch mit silylsubstituierten Eisenkomplexen wie **142** gegeben (Si–Fe 233.53(5) pm).[184] Der Eisenkomplex **142** wird synthetisch durch die Umsetzung des $[Cp(CO)_2Fe]K$-Salzes mit dem Chlorsilan $ClSiPh_2Me$ im Rahmen einer Salzmetathese hergestellt.



142

Die experimentellen Befunde zeigen, dass es sich bei den NHC-stabilisierten Hydridosilylenen **69** in der Tat um neutrale Äquivalente der Silylanionen handelt und mit ihnen eine Stabilisierung niedrigvalenter Übergangsmetallkomplexe möglich ist. Zu diesem Schluss kamen auch die bindungstheoretischen Untersuchungen in Kapitel 3.4.1. Eine Auffälligkeit ist, dass überall da, wo das Siliciumatom in äquatorialer Position an das Eisenatom koordiniert, besonders kurze Si–Fe Bindungsabstände erreicht werden (**139**: Si–Fe 219.6 pm, **140** Si–Fe 218.4(2) pm).[69, 183] Im Eisenkomplex **134** ist das Siliciumatom hingegen in axialer Position an das Eisenatom koordiniert, so wie es in den Verbindungen **137**, **138** und **141** der Fall ist.[179, 181, 182] Diese Beobachtung bot den Anlass einer näheren bindungstheoretischen Untersuchung.

3.5.2.2 Theoretische Untersuchungen der Bindungssituation im Eisenkomplex 134

Um ein besseres Verständnis der Si–Fe Bindung im Eisenkomplex **134** zu bekommen, wurden theoretische Untersuchungen durchgeführt. Ein Vergleich der berechneten (M06-2X/6-311+G(d,p) für H, C, N, O, Si und M06-2X/def2-TZVP für Fe) und im Rahmen der Röntgendiffraktometrie experimentell ermittelten Strukturparameter für den Eisenkomplex **134** zeigte dabei eine zufriedenstellende strukturelle Ähnlichkeit. Die Abweichungen der berechneten Bindungslängen zwischen den C, N, Si und Fe-Atomen betragen nicht mehr als ca. 3%. Damit ist die Struktur theoretisch gut beschrieben und die Grundlage für eine tiefere Analyse gegeben. Die Abbildung 3.48 zeigt die optimierte Molekülstruktur des Eisenkomplexes **134**.

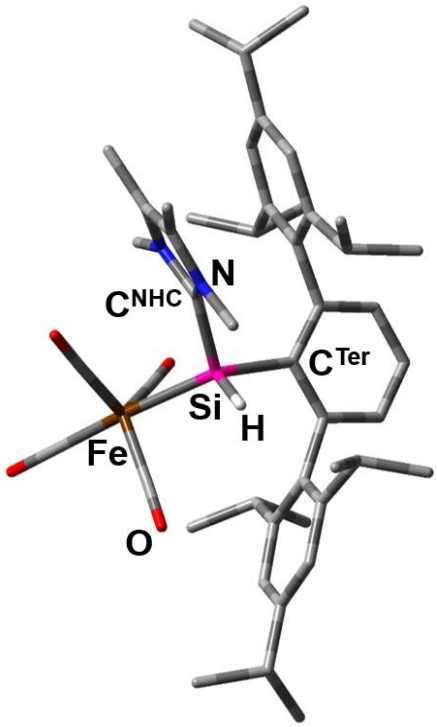


Abbildung 3.48 Berechnete Molekülstruktur des Eisenkomplexes **134** (M06-2X/6-311+G(d,p) für H, C, N, O, Si und M06-2X/def2-TZVP für Fe). Die Wasserstoffatome sind mit Ausnahme des Wasserstoffatoms der Si–H Bindung zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet worden. Wichtige Bindungslängen [pm] Si–C^{NHC} 196, Si–C^{Ter} 194, Si–Fe 234.

Im Rahmen einer genaueren Bindungsanalyse wurden NBO Analysen für verschiedene Modellverbindungen durchgeführt (Abbildung 3.49). Bei der Strukturoptimierung konnte für die Verbindung **143** (Produkt aus dem carbenanalogen :Fe(CO)$_4$-Fragment und dem :SiH_2 Silylen) beobachtet werden, dass das Siliciumatom bevorzugt eine äquatoriale Position zum Eisenatom einnimmt. Ausgehend von einer vorgegebenen axialen Position der :SiH_2 Einheit, wurde diese nur unter gezielter Vorgabe einer C_s-Symmetrie eingenommen. Die Verbindung **143** (Siliciumatom in äquatorialer Position zum Eisenatom) konnte dabei mit ΔE = 39 kJ mol^{-1} als das energetisch günstigere Stereoisomer berechnet werden. Bei der Strukturoptimierung des Produktes **144** aus dem SiH_3-Anion und dem :Fe(CO)$_4$-Fragment zeigte sich genau Gegenteiliges. Die Strukturoptimierung führte hier zur Anordnung des Siliciumatoms in axialer Position zum Eisenatom.

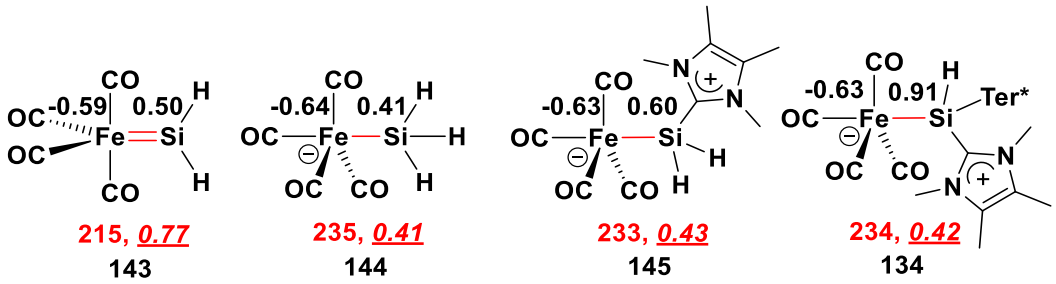


Abbildung 3.49 Vergleich der berechneten Si–Fe Bindungslängen [pm], ihrer Wiberg Bond Indices (WBI, kursiv und unterstrichen) und NBO Ladungen [a.u.] für das Fe- und Si-Atom aus einer NBO Analyse von **134** und den Modellverbindungen **143**-**145** (M06-2X/cc-pVTZ//M06-2X/6-311+G(d,p) für H, C, N, O, Si und M06-2X/def2-TZVP für Fe).

Im direkten Vergleich der Modellverbindung **143** (Produkt aus :Fe(CO)$_4$-Fragment und :SiH$_2$ Silylen) mit **144** (Produkt aus :Fe(CO)$_4$-Fragment und SiH$_3$-Anion) zeigt sich, dass die berechnete Si–Fe Bindungslänge in **143** um 20 pm gegenüber in **144** verkürzt ist. Hierbei liegt die Si–Fe Bindung in **143** in der Größenordnung einer Doppelbindung (Standard Si=Fe 216 pm)[131] und im Falle von **144** entspricht sie eher einer Einfachbindung (Standard Si–Fe 232 pm).[131] Damit einhergehend ist in **144** auch der berechnete WBI von 0.41 gegenüber 0.77 in **143** deutlicher kleiner, jedoch nahezu identisch wie in **134** und **145** (**134**: WBI 0.42; **145**: WBI 0.43). Im Rahmen der NBO Analysen konnte für das NHC-stabilisierte Hydridosilylen **69b** eine natürliche Ladung am Siliciumatom von +0.46 a.u. berechnet werden. In Verbindung **134** ist sie mit +0.91 a.u. deutlich angestiegen. Hier spiegelt sich die erwartete σ-Elektronendonierung des NHC-stabilisierten Silylens **69b** wieder. Auch die bindungstheoretische Untersuchung kommt somit zu dem Schluss, dass sich die NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** wie neutrale Äquivalente der Silylanionen verhalten und damit geeignete σ-Elektronendonoren sind, um niedrigvalente Metallkomplexe stabilisieren zu können.

Sowohl die Strukturoptimierungen der Modellverbindungen **143** und **144** als auch ein Vergleich der literaturbekannten Verbindungen **139** und **140** zeigten bereits, dass eine besonders kurze Si–Fe Bindung erreicht werden kann, wenn das Siliciumatom in äquatorialer Position an das Eisenatom koordiniert. In diesem Zusammenhang wurden die Grenzorbitale des :SiH$_2$ Silylens und :Fe(CO)$_4$-Fragmentes in vorgegebener C_{2v} und C_{3v} Symmetrie genauer analysiert (Abbildung 3.50).

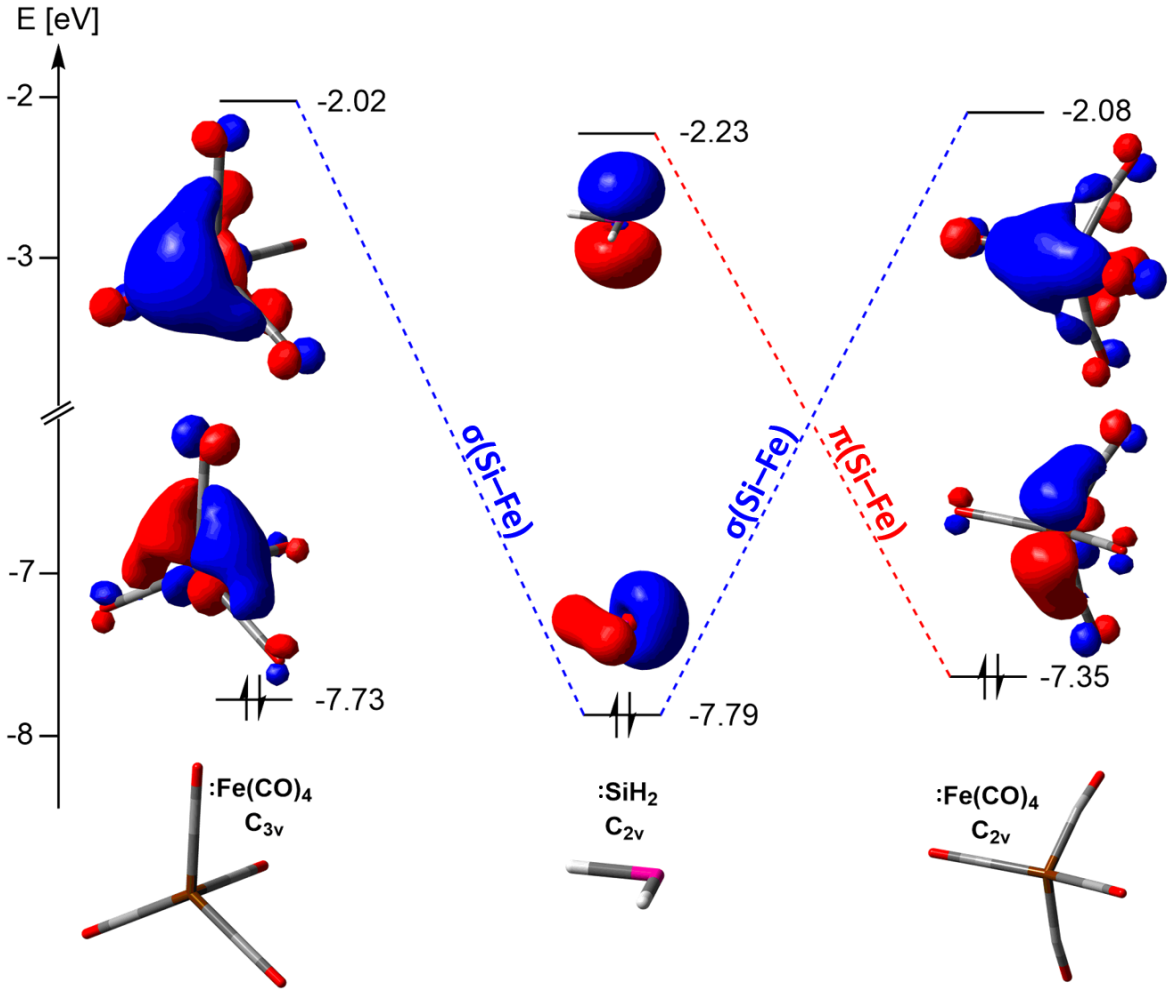
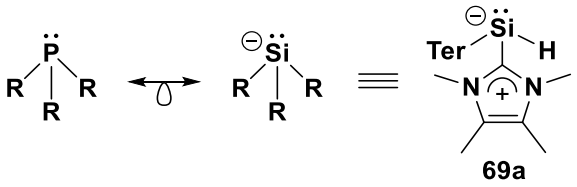


Abbildung 3.50 HOMO/LUMO Korrelationsdiagramm der :Fe(CO)$_4$-Fragmente in C_{3v} und C_{2v} Symmetrie und des :SiH$_2$ Silylens. Die Oberflächendiagramme sind mit einem *iso*-Wert von 0.05 abgebildet (M06-2X/6-311+G(d,p) für H, C, O, Si und M06-2X/def2-TZVP für Fe).

Die Abbildung 3.50 zeigt die berechneten HOMO/LUMO Oberflächendiagramme des H$_2$Si: Silylens und des :Fe(CO)$_4$-Fragmentes in C_{3v} und C_{2v} Symmetrie. Hierbei zeigt sich, dass das HOMO des :SiH$_2$ Silylens sowohl mit dem LUMO des :Fe(CO)$_4$-Fragmentes in C_{3v} als auch mit dem in C_{2v} Symmetrie im Rahmen einer σ-Einfachbindung auf Grund der gegebenen Orbitalsymmetrie wechselwirken kann.[185, 186] Werden aber die Symmetrien der HOMOs der :Fe(CO)$_4$-Fragmente mit der des LUMOs des H$_2$Si: Silylens verglichen, so fällt auf, dass lediglich im Falle einer C_{2v} Symmetrie des :FeCO$_4$-Fragmentes eine Orbitalüberlappung begünstigt und damit eine π-Rückbindung ermöglicht wird. Demnach ist die Voraussetzung für eine klassische Doppelbindung zwischen einem Silylen und dem :Fe(CO)$_4$-Fragment nur bei einer äquatorialen Koordination des Siliciumatoms an das Eisenatom gegeben. Dieses erklärt somit die vorher beschriebene Auffälligkeit, dass für gewöhnlich besonders kurze Si–Fe Bindungen in den Verbindungen erreicht werden, wo das Siliciumatom an das Eisenatom in äquatorialer Position koordiniert (**139** und **140**).[69, 183]

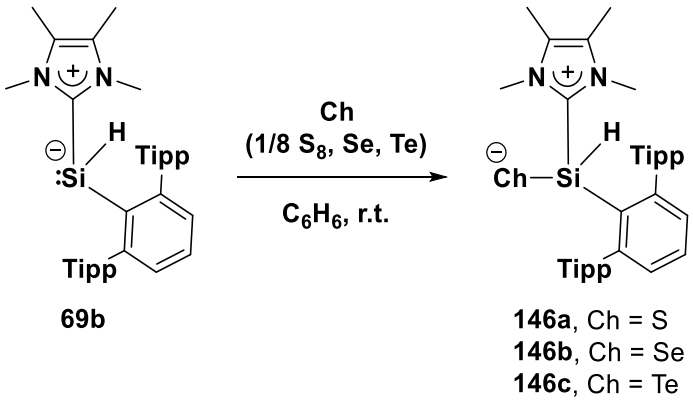
3.5.3 Umsetzungen des NHC-stabilisierten Hydridosilylens 69b mit elementaren Chalkogenen

Sowohl die bindungstheoretischen Untersuchungen als auch die experimentellen Befunde zu den NHC-stabilisierten Hydridosilylenen **69** kamen bisher zu dem Schluss, dass sie formal gesehen als neutrale Äquivalente der Silylanionen beschrieben werden können und entsprechend auch reagieren. Als neutrale Äquivalente der Silylanionen sind sie isolobal zu Phosphanen (Schema 3.42).



Schema 3.42 Isolobalität zwischen Phosphanen und neutralen Äquivalenten der Silylanionen.

Basierend auf dieser Ähnlichkeit zu den Phosphanen sollte eine hohe Reaktivität gegenüber elementaren Chalkogenen gegeben sein. Es wurde versucht, durch Umsetzung des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** mit den elementaren Chalkogenen (Ch = S, Se, Te) die entsprechenden NHC-stabilisierten Silachalkogenide **146** herzustellen (Schema 3.43).[187]



Schema 3.43 Synthese der NHC-stabilisierten Silachalkogenide **146** durch Umsetzung des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** mit den elementaren Chalkogenen (Ch = S, Se, Te).

Das NHC-stabilisierte Hydridosilylen **69b** wurde durch die bereits beschriebene Umsetzung des 7-Silanorbornadiens **53b** mit dem NHC **54a** hergestellt und anschließend das Anthracen durch Sublimation entfernt. Durch Zugabe von elementarem Schwefel zu einer Lösung des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** in Benzol bei Raumtemperatur konnte eine Aufhellung der

intensiven Gelbfärbung beobachtet werden. Im Falle der Reaktionen mit Selen und Tellur wurde die Reaktionsmischung des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** und Anthracen aus der Fragmentierungsreaktion eingesetzt. Das Anthracen wurde erst im Anschluss der Reaktion durch Sublimation entfernt. Alle Reaktionsprodukte **146** konnten durch Kristallisation aus *n*-Hexan/Toluol (**146a**) oder aus Toluol (**146b,c**) bei -30 °C als farblose bis schwachgelbe Feststoffe in moderaten Ausbeuten isoliert werden (**146a**: 61%, **146b**: 63%, **146c**: 67%).

3.5.3.1 Charakterisierung der NHC-stabilisierten Silachalkogenide 146 (Ch = S, Se, Te)

Da die NHC-stabilisierten Silachalkogenide **146** sich in ihren spektroskopischen Eigenschaften sehr ähnlich sind, wird eine Charakterisierung am Beispiel des NHC-stabilisierten Silathioaldehyds **146a** vorgenommen.

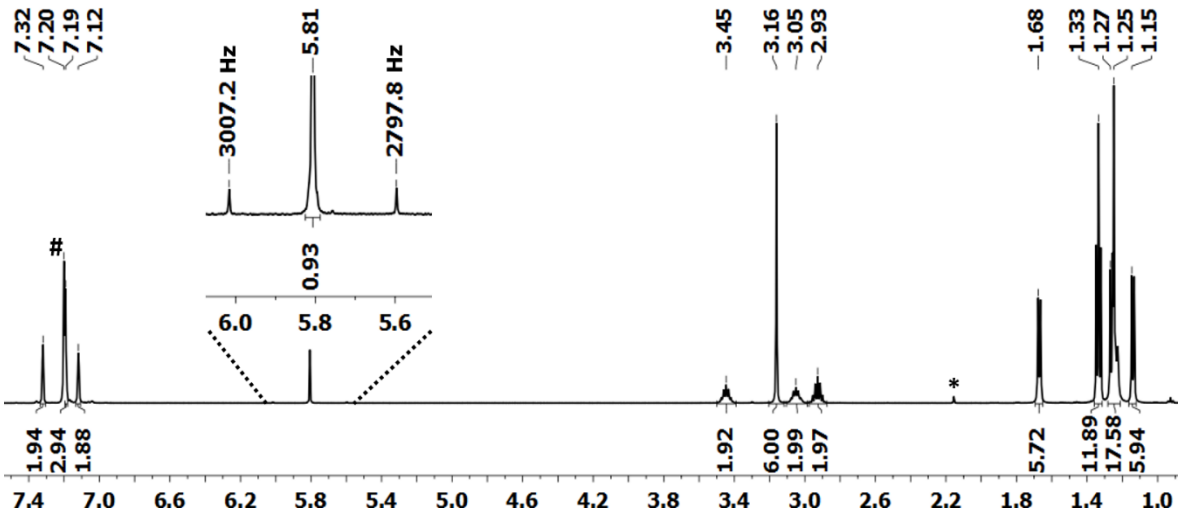


Abbildung 3.51 ^{1}H NMR (499.87 MHz, 305.1 K, C_6D_6) Spektrum des NHC-stabilisierten Silathioaldehyds **146a** (# C_6D_5H, * Toluol).

Im ^{1}H NMR Spektrum des NHC-stabilisierten Silathioaldehyds **146a** (Abbildung 3.51) zeigen sich im Hochfeldbereich (δ^{1}H = 1.0-1.8) die Dublettsignale der *i*Pr-Gruppen des Terphenylsubstituenten sowie das C=C-CH_3-Methylgruppensingulettsignal des koordinierenden NHCs bei δ^{1}H = 1.25. Weiter tieffeldverschoben können bei δ^{1}H = 2.93, 3.05 und 3.45 die Septettsignale der *i*Pr-Gruppen des Terphenylrestes beobachtet werden. Das N-CH_3-Methylgruppensingulettsignal des koordinierenden Carbens hat eine chemische Verschiebung von δ^{1}H = 3.16 und das Si–H Signal lässt sich bei δ^{1}H = 5.81 beobachten. Bei Vergrößerung des Si–H Signals zeigen sich die zugehörigen ^{29}Si Satelliten aus denen eine $^{1}J_{Si–H}$ Kopplungskonstante von 209.4 Hz ermittelt werden kann. Im Vergleich zum NHC-stabilisierten Hydridosilylen **69b** ist eine deutliche Tieffeldverschiebung für das $^{1}H_{Si–H}$ Signal

gegeben, ähnlich wie es beim Eisenkomplex **134** der Fall gewesen ist (**134**: δ^1H_{Si-H} = 5.75; **69b**: δ^1H_{Si-H} = 3.88).

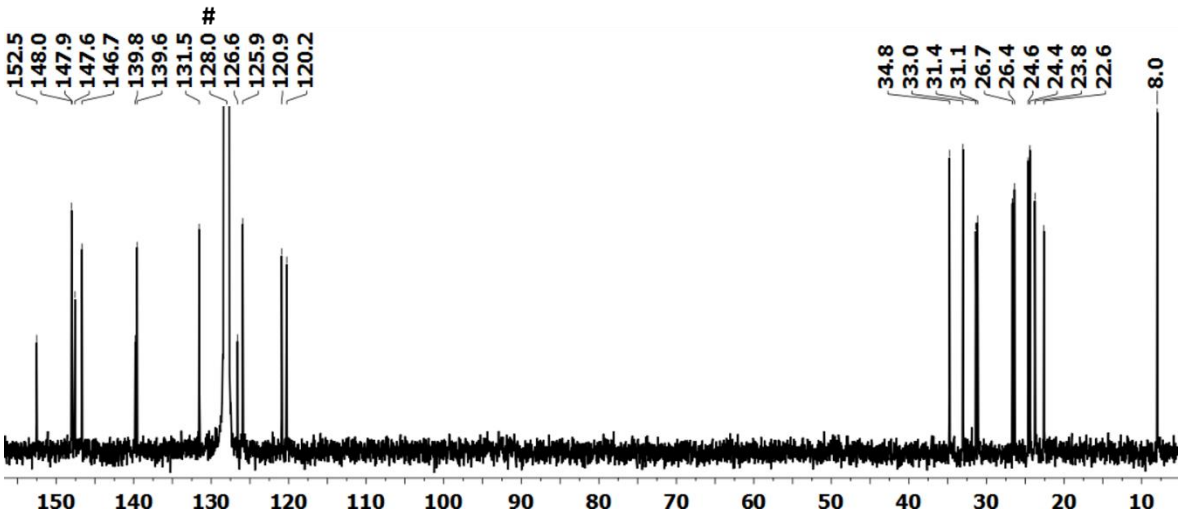


Abbildung 3.52 $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.71 MHz, 305.0 K, C_6D_6) Spektrum des NHC-stabilisierten Silathioaldehyds **146a** (# C_6D_6).

Im $^{13}C\{^1H\}$ NMR Spektrum des NHC-stabilisierten Silathioaldehyds **146a** (Abbildung 3.52) zeigen sich im Hochfeldbereich ($\delta^{13}C$ = 8.0-34.8) insgesamt 11 Signale für die *i*Pr-Gruppen im Terphenylrest und für die Methylgruppen im koordinierenden NHC. Im aromatischen Bereich ($\delta^{13}C$ = 120.2-152.5) lassen sich wie zu erwarten 12 Signale beobachten. Das Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta^{13}C$ = 152.5 kann dem an das Siliciumatom koordinierende C(2)-Atom des Carbens zugeordnet werden. Damit ist dieses Signal im Vergleich zum NHC-stabilisierten Hydridosilylen **69b** deutlich hochfeldverschoben (**69b**: $\delta^{13}C^{NHC}$ = 168.5). Ebenso lässt sich eine Hochfeldverschiebung im Vergleich zum Eisenkomplex **134** beobachten (**134**: $\delta^{13}C^{NHC}$ = 157.7). Die Abbildung 3.53 zeigt sowohl das $^{29}Si\{^1H\}$ NMR als auch das ^1H gekoppelte ^{29}Si INEPT NMR Spektrum. Hier lässt sich ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta^{29}Si$ = -37.3 beobachten. Dieses Signal spaltet in ein Dublett auf und bestätigt die bereits aus dem ^1H NMR Spektrum zu entnehmende $^1J_{Si-H}$ Kopplungskonstante von 209 Hz. Im Vergleich zum NHC-stabilisierten Hydridosilylen **69b** ergibt sich damit eine deutliche Tieffeldverschiebung im ^{29}Si NMR Spektrum und die $^1J_{Si-H}$ Kopplungskonstante liegt wieder im typischen Bereich für H–Si(IV) Verbindungen (**69b**: $\delta^{29}Si$ = -80.5).[129] Gegenüber dem Eisenkomplex **134** ist eine Hochfeldverschiebung beobachtbar (**134**: $\delta^{29}Si$ = -11.1).

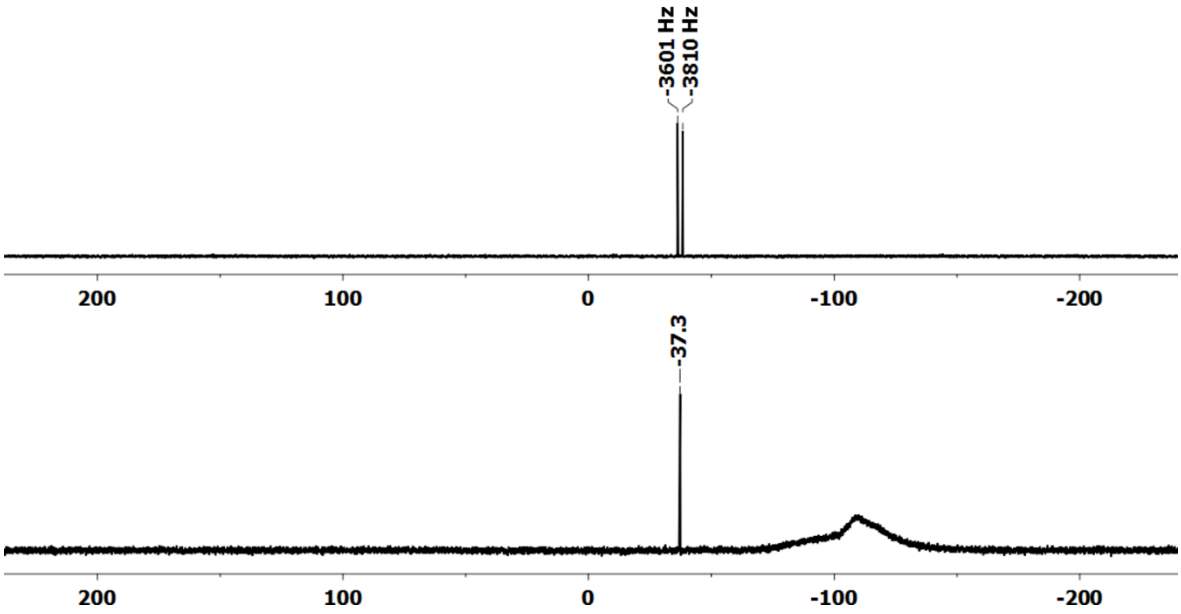


Abbildung 3.53 ^{29}Si INEPT NMR (99.31 MHz, 305.0 K, D3 = D4 = 0.001 s, C_6D_6, oben) und ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6, unten) Spektrum des NHC-stabilisierten Silathioaldehyds **146a**.

Das ^{1}H^{15}N HMBC NMR Spektrum bestätigt eine direkte Konnektivität zwischen dem C^{NHC}-Atom und dem Siliciumatom. In Abbildung 3.54 lassen sich die Korrelationen zwischen dem ^{15}N Signal bei δ^{15}N = 179.5 und einem Si–H Signal bei δ^1H = 5.81 sowie den beiden Methylgruppensignalen des koordinierenden Carbens bei δ^1H = 1.25 und 3.16 beobachten.

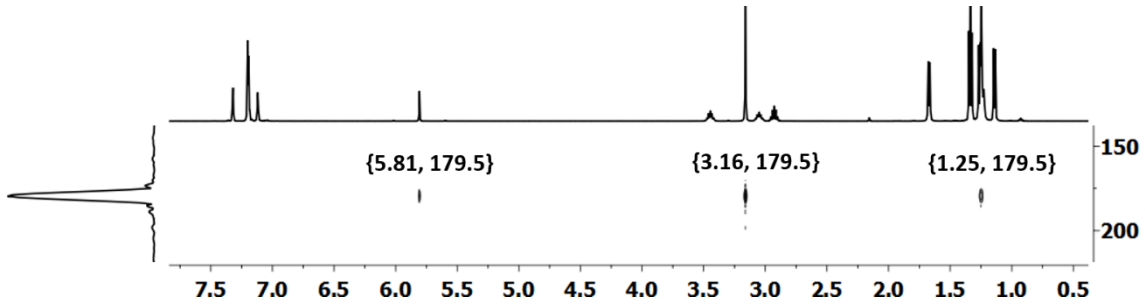


Abbildung 3.54 Ausschnitt aus dem ^{1}H^{15}N HMBC NMR (499.87 MHz, 305.0 K, C_6D_6) Spektrums des NHC-stabilisierten Silathioaldehyds **146a**.

Neben der hochauflösenden Massenspektrometrie wurde zur vollständigen Charakterisierung ein IR Spektrum aufgenommen.

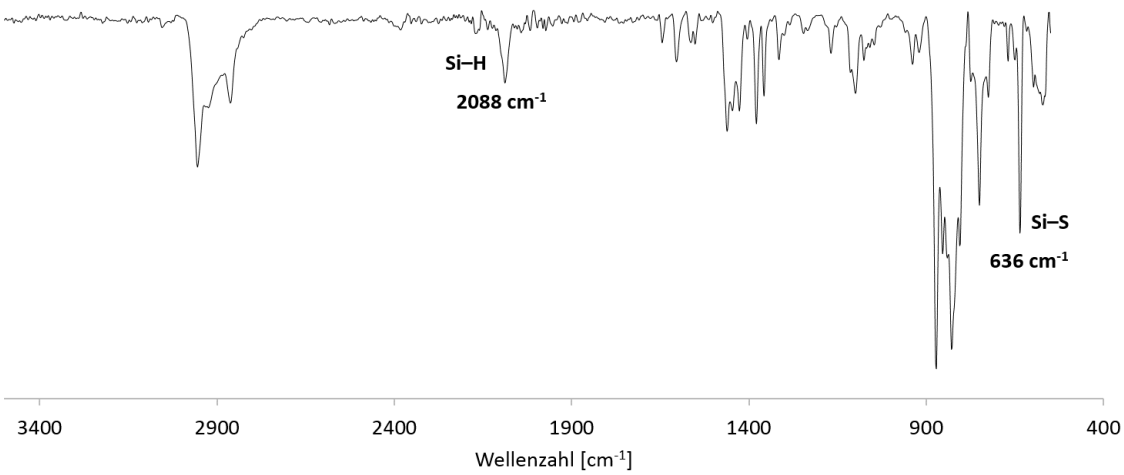


Abbildung 3.55 IR ATR Spektrum des NHC-stabilisierten Silathioaldehyds **146a**.

Das IR Spektrum des NHC-stabilisierten Silathioaldehyds **146a** (Abbildung 3.55) zeigt eine Si–H Bande bei $\tilde{\nu}_{Si-H}$ = 2088 cm^{-1}. Diese ist damit im Vergleich zum NHC-stabilisierten Hydridosilylen **69b** zu höherer Energie verschoben (**69b**: $\tilde{\nu}_{Si-H}$ = 1970 cm^{-1}), liegt jedoch energetisch unter der des Eisenkomplexes **134** ($\tilde{\nu}_{Si-H}$ = 2160 cm^{-1}). Durch das Heranziehen eines berechneten IR Spektrums (M06-2X/6-311+G(d,p)) lässt sich die Si–S Schwingung der Bande bei $\tilde{\nu}_{Si-S}$ = 636 cm^{-1} zuordnen. Als weitere Analysenmethode wurde ein UV-Vis Spektrum aufgenommen. Dieses zeigt für das NHC-stabilisierte Silathioaldehyd **146a** ein Absorptionsmaximum bei λ_{max} = 308 nm.

Die NMR spektroskopischen Befunde für die Selen- und Tellurverbindung **146b** und **146c** ähneln sich stark denen des NHC-stabilisierten Silathioaldehyds **146a**, jedoch weisen sie durch den ^{77}Se und ^{125}Te Kern jeweils einen weiteren NMR aktiven Kern auf, der spektroskopisch untersucht werden kann. Die Abbildung 3.56 zeigt die ^{1}H NMR Ausschnitte des Si–H Signals für die Selen- und Tellurverbindung **146b** und **146c**.

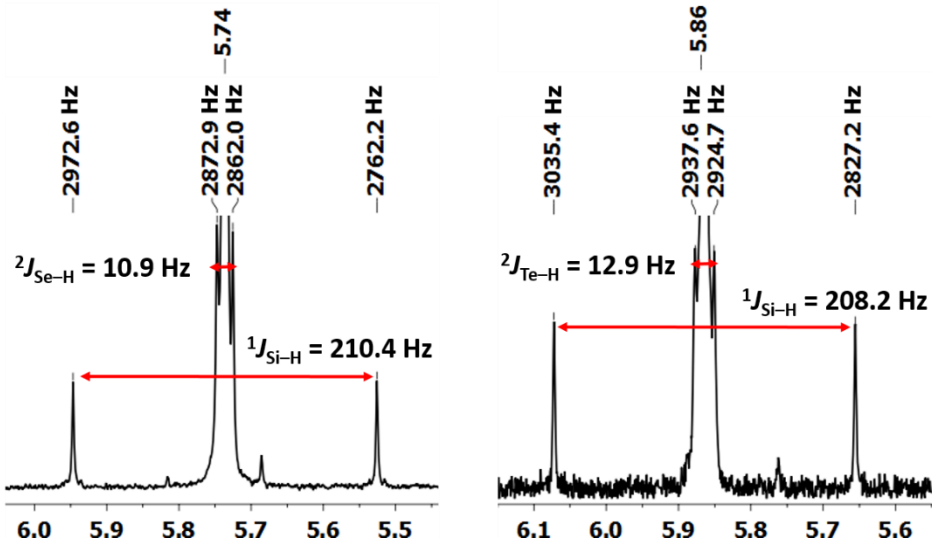


Abbildung 3.56 Ausschnitte aus den ^{1}H NMR (499.87 MHz, 305.0 K, C_6D_6) Spektren des NHC-stabilisierten Silaselenids **146b** (links) und des NHC-stabilisierten Silatellurids **146c** (rechts).

Neben den ^{29}Si Satelliten zeigen sich hier die entsprechenden ^{77}Se Satelliten im Falle der Verbindung **146b** und zugehörigen ^{125}Te Satelliten für die Verbindung **146c**, aus denen jeweils eine $^2J_{Se-H}$ = 10.9 Hz und $^2J_{Te-H}$ = 12.9 Hz Kopplungskonstante ermittelt werden kann. Entsprechende Satelliten lassen sich auch in den ^{29}Si{^{1}H} NMR Spektren beobachten (Abbildung 3.57). Die $^1J_{Si-Se}$ Kopplungskonstante beträgt 247 Hz und die $^1J_{Si-Te}$ liegt bei 671 Hz.

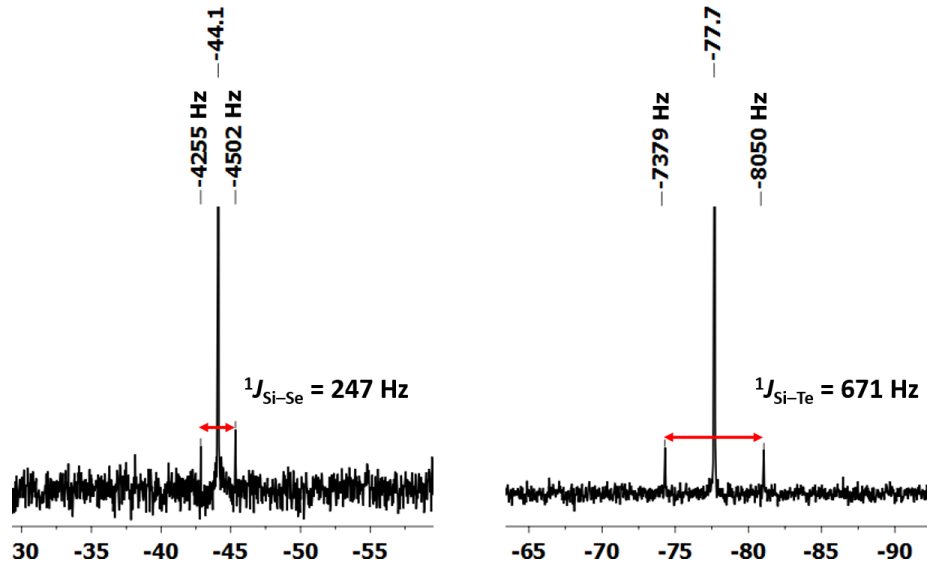


Abbildung 3.57 Ausschnitte aus den ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6) Spektren des NHC-stabilisierten Silaselenids **146b** (links) und des NHC-stabilisierten Silatellurids **146c** (rechts).

Die ^{77}Se und ^{125}Te NMR chemischen Verschiebungen wurden indirekt mittels eines ^{1}H detektierten HMBC NMR Experimentes gemessen (**146b**: δ^{77}Se = -35.0, **146c**: δ^{125}Te = -236.1). Im Falle des ^{1}H^{77}Se HMBC NMR Spektrums ließ sich auch eine Korrelation zwischen dem ^{77}Se Kern und dem ^{1}H Methylgruppensignal des koordinierenden Carbens bei δ^{1}H = 3.13 beobachten. Beide HMBC NMR Spektren zeigen die $^{2}J_{Ch-H}$ Kopplung und im Falle von Verbindung **146b** kann zusätzlich noch die $^{1}J_{Si-H}$ Kopplung beobachtet werden (Abbildung 3.58).

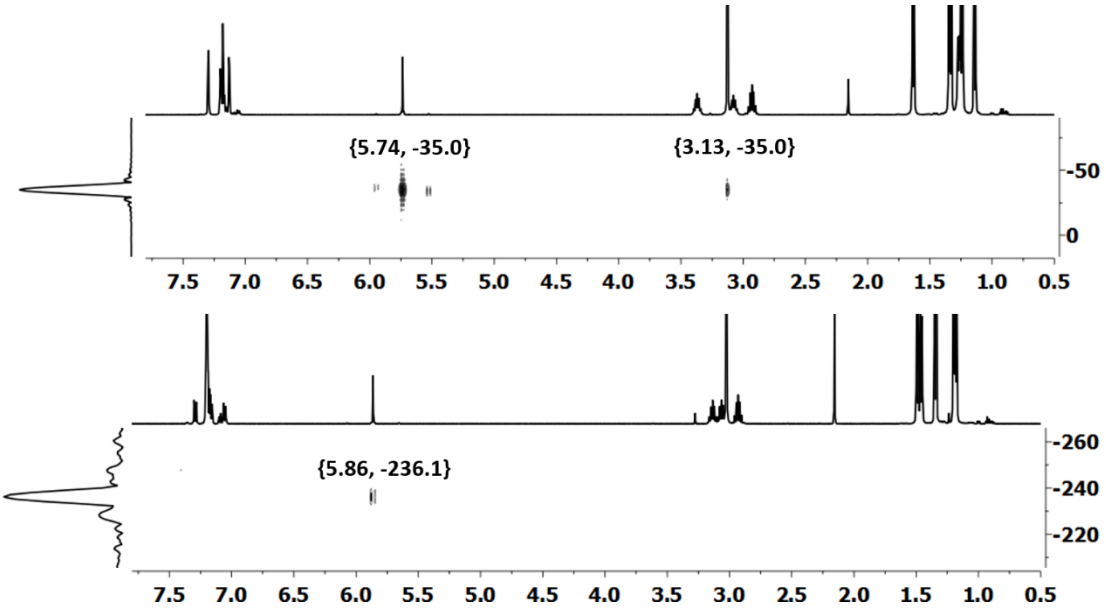
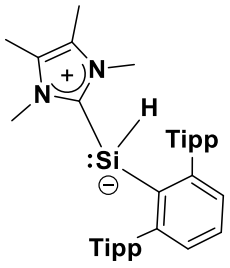
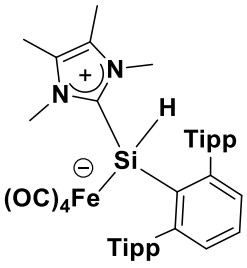
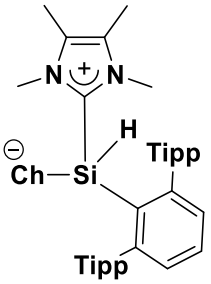


Abbildung 3.58 Ausschnitte aus den ^{1}H^{77}Se HMBC NMR (499.87 MHz, 305.0 K, C_6D_6, oben) und ^{1}H^{125}Te HMBC NMR (499.87 MHz, 305.0 K, C_6D_6, unten) Spektren des NHC-stabilisierten Silaselenids **146b** und des Silatellurids **146c**.

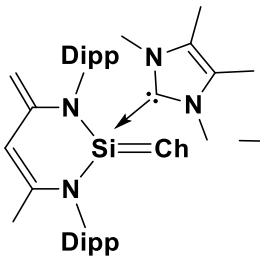
Die Tabelle 3.13 fasst alle relevanten spektroskopischen Befunde für die NHC-stabilisierten Verbindungen **69b**, **134** und **146** zusammen.

Tabelle 3.13 Gegenüberstellung der spektroskopischen Eigenschaften der NHC-stabilisierten Verbindungen **69b**, **134** und **146**.

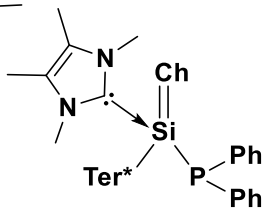
	 **69b**	 **134**	 **146a**	**146b**	**146c**
Ch	**---**	**---**	**S**	**Se**	**Te**
δ^1H_{Si-H}	3.88	5.75	5.81	5.74	5.86
$^1J_{Si-H}$ [Hz]	104.9	189.3	209.4	210.4	208.2
$^2J_{Ch-H}$ [Hz]	---	---	---	10.9	12.9
$\delta^{29}Si$	-80.5	-11.1	-37.3	-44.1	-77.7
$^1J_{Si-Ch}$ [Hz]			---	247	671
$\delta^{13}C^{NHC}$	168.5	157.7	152.5	150.7	150.4
$\delta^{15}N$	179.2	171.8, 183.8	179.5	179.2	174.4
$\delta^{77}Se/^{125}Te$	---	---	---	-35.0	-236.1
$\tilde{\nu}_{Si-H}$ [cm^{-1}]	1970	2160	2088	2102	2122
$\tilde{\nu}_{Si-S}$ [cm^{-1}]	---	---	636	---	---
λ_{max} [nm]	---	---	308	334	---

In der Tabelle 3.13 zeigt sich deutlich, dass alle bisher beschriebenen Reaktionsprodukte ausgehend vom NHC-stabilisierten Hydridosilylen **69b** eine Tieffeldverschiebung für das Si–H Signal im ^{1}H NMR Spektrum aufweisen. Die Verschiebung im NHC-stabilisierten Hydridosilylen **69b** beträgt δ^1H_{Si-H} = 3.88. Im Falle des Eisenkomplexes **134** liegt sie bei δ^1H_{Si-H} = 5.75 und in den NHC-stabilisierten Silachalkogeniden **146** können die Si–H Signale bei δ^1H_{Si-H} = 5.74-5.86 beobachtet werden. Auch eine deutliche Zunahme der $^1J_{Si-H}$ Kopplungskonstante ist beobachtbar. Während sie im NHC-stabilisierten Hydridosilylen **69b** bei 104.9 Hz liegt, ist sie im Falle der NHC-stabilisierten Silachalkogenide **146** mit 208.2-210.4 Hz ca. doppelt so groß und im erwartungsgemäßen Bereich für H–Si(IV) Verbindungen.[129] Sie ist in den NHC-stabilisierten Silachalkogeniden **146** sogar ebenfalls größer als im Eisenkomplex **134** ($^1J_{Si-H}$ = 189.3 Hz). Bezogen auf die ^{29}Si NMR chemische Verschiebung lässt sich sogar ein Trend verzeichnen. Das NHC-stabilisierte Hydridosilylen **69b** zeigt

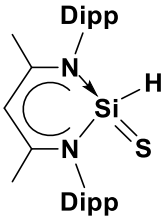
mit δ^{29}Si = -80.5 die größte Hochfeldverschiebung und ausgehend vom NHC-stabilisierten Silatellurid **146c** bis zum NHC-stabilisierten Silasulfid **146a** ist eine stetige Tieffeldverschiebung beobachtbar (**146c**: δ^{29}Si = -77.7, **146b**: δ^{29}Si = -44.1, **146a**: δ^{29}Si = -37.3). Dieses ist eine bemerkenswerte Beobachtung unter dem Aspekt, dass gegenüber dem NHC-stabilisierten Hydridosilylen **69b** dieses mit einer Erhöhung der Koordinationszahl am Siliciumatom einhergeht. Eine ähnliche Tieffeldverschiebung ist aber charakteristisch für den Übergang von Trialkylphosphanen zu Trialkylphosphanchalkogeniden.[188] Der Eisenkomplex **134** mit δ^{29}Si = -11.1 weist jedoch die größte Tieffeldverschiebung auf ($\Delta\delta^{29}$Si = 69.4). Ein weiterer Trend lässt sich auch bei der ^{13}C NMR Verschiebung des C^{NHC}-Signals beobachten. Diese Verschiebung im NHC-stabilisierten Hydridosilylen **69b** bei $\delta^{13}C^{NHC}$ = 168.5 ist typisch für niedrig koordinierte und NHC-stabilisierte Hauptgruppenverbindungen.[93, 94, 106, 108] Ausgehend vom NHC-stabilisierten Silasulfid **146a** zum NHC-stabilisierten Silatellurid **146c** erfolgt eine Hochfeldverschiebung (**146a**: $\delta^{13}C^{NHC}$ = 152.5, **146b**: $\delta^{13}C^{NHC}$ = 150.7, **146c**: $\delta^{13}C^{NHC}$ = 150.4). Eine Tieffeldverschiebung des $^{13}C^{NHC}$ NMR Signals zeigt sich hingegen im Eisenkomplex **134** und in dem NHC-stabilisierten Hydridosilylen **69b** (**134**: $\delta^{13}C^{NHC}$ = 157.7; **69b**: $\delta^{13}C^{NHC}$ = 168.5). Beim Vergleich der ^{15}N NMR Verschiebungen lassen sich hingegen keine großen Veränderungen beobachten. Bezogen auf die IR spektroskopischen Daten für die Si–H Bande ist jedoch ein weiterer Trend beobachtbar. Ausgehend vom NHC-stabilisierten Hydridosilylen **69b** mit $\tilde{\nu}_{Si-H}$ = 1970 cm^{-1} ist eine stetige Energiezunahme im NHC-stabilisierten Silasulfid **146a** bis hin zum NHC-stabilisierten Silatellurid **146c** zu beobachten (**146a**: $\tilde{\nu}_{Si-H}$ = 2088 cm^{-1}, **146b**: $\tilde{\nu}_{Si-H}$ = 2102 cm^{-1}, **146c**: $\tilde{\nu}_{Si-H}$ =2122 cm^{-1}). Die energiereichste Si–H Schwingung liegt jedoch im Eisenkomplex **134** vor (**134**: $\tilde{\nu}_{Si-H}$ = 2160 cm^{-1}). Ein Vergleich der λ_{max} Werte für das NHC-stabilisierte Silaselenid **146b** mit dem des NHC-stabilisierten Silasulfids **146c** zeigt eine typische bathochrome Verschiebung (**146a**: λ_{max} = 308 nm; **146b**: λ_{max} = 334 nm).[189] Ein UV-Vis Spektrum des NHC-stabilisierten Silatellurids **146c** wurde auf Grund von Verunreinigungen mit Anthracen nicht gemessen. Die Literaturrecherche zeigt, dass Donor-stabilisierte Silachalkogenide bereits gut untersucht sind, die Anzahl solcher Si–H funktionalisierten Verbindungen jedoch deutlich limitiert ist.[58, 190-196]



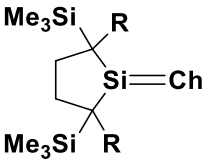
147a, R = Me, Ch = S
147b, R = Me, Ch = Se
147c, R = *i*Pr, Ch = Te



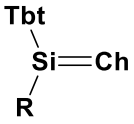
148a, Ch = S
148b, Ch = Se



149



150a, Ch = O, R = $SiMe_2$*i*Pr
150b, Ch = S, R = $SiMe_3$
150c, Ch = Se, R = $SiMe_3$
150d, Ch = Te, R = $SiMe_3$



151a, Ch = S, R = Tipp
151b, Ch = Se, R = Dipp
151c, Ch = Te, R = Dipp

Gerade die Verbindung **149** als einziges,[58, 190] bisher literaturbeschriebenes, Donor-stabilisiertes Silathioaldehyd und die NHC-stabilisierten Silachalkogenide **147** und **148** eignen sich besonders gut für einen Vergleich der spektroskopischen Daten.[191, 192] Die ^{29}Si NMR Verschiebungen liegen im Falle von **147** bei δ^{29}Si = -33.3 – -49.6 und befinden sich damit annähernd im gleichen Verschiebungsbereich wie für die NHC-stabilisierten Hydridosilachalkogenide **146** (δ^{29}Si = -37.3 – -77.7).[191] Die Verbindungen **148**, ebenfalls NHC-stabilisierte Silachalkogenide, zeigen hier Verschiebung von δ^{29}Si = -13.2 und -18.5.[192] Ein Vergleich der beiden Silathioaldehyde **146a** und **149** zeigt, dass die ^{1}H NMR Verschiebungen für das Si–H Signal annähernd gleich sind (**149**: δ^1H_{Si-H} = 6.09; **146a**: δ^1H_{Si-H} = 5.81).[58] Auch die entsprechenden Daten für die ^{29}Si NMR Verschiebungen sind ähnlich. Im Falle von **146a** ist jedoch eine geringe Hochfeldverschiebung zu beobachten (**149**: δ^{29}Si = -16.8; **146a**: δ^{29}Si = -37.3). Ähnlichkeit zwischen **149**, **148a** und **146a** zeigen sich vor allem auch beim Vergleich der Si–S Bande im IR Spektrum (**149**: $\tilde{\nu}_{Si-S}$= 669 cm^{-1}; **148a**: $\tilde{\nu}_{Si-S}$ = 665 cm^{-1}; **146a**: $\tilde{\nu}_{Si-S}$ = 636 cm^{-1}). Obwohl viele spektroskopische Ähnlichkeiten zwischen den Verbindungen **147**-**149** mit **146** bestehen, so lassen sich signifikante Unterschiede im Falle der ^{77}Se und ^{125}Te NMR Verschiebungen beobachten. Hier zeigen die NHC-stabilisierten Silachalkogenide **146b** und **146c** jeweils deutliche Tieffeldverschiebungen (**147b**: δ^{77}Se = -374.4; **147c**: δ^{125}Te = -982.5; **148b**: δ^{77}Se = -406.7; **146b**: δ^{77}Se = -35.0; **146c**: δ^{125}Te = -236.1). Ein deutlicher Unterschied lässt sich auch im Vergleich mit den ^{29}Si NMR Verschiebungen der Verbindungen **150** beobachten, welcher jedoch erwartungsgemäß ist. Die schwereren Silaketone **150** und **151** weisen deutliche

Tieffeldverschiebungen auf (**150**: δ^{29}Si = 217 – 230; **151**: δ^{29}Si = 167 – 174, **146**: δ^{29}Si = -37 – -78).[189, 197, 198]

Nach der spektroskopischen Charakterisierung der NHC-stabilisierten Silachalkogenide **146** wurde der Versuch unternommen, Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie zu erhalten, um weitere Informationen zu der Bindungssituation zu bekommen. Es konnten alle NHC-stabilisierten Silachalkogenide **146** erfolgreich kristallisiert und röntgendiffraktometrisch analysiert werden. Die Abbildung 3.59 zeigt am Beispiel des NHC-stabilisierten Silathioaldehyds **146a** die Molekülstruktur im Kristall.

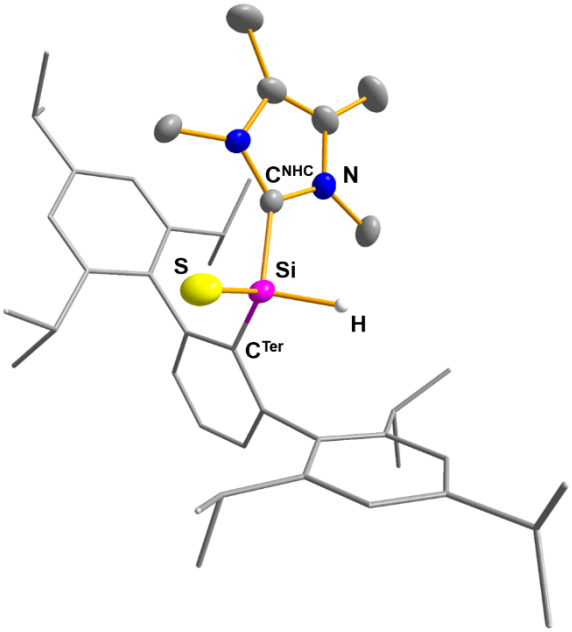
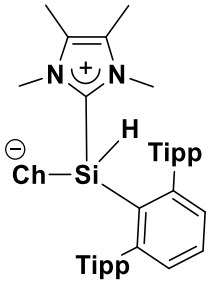


Abbildung 3.59 Molekülstruktur des NHC-stabilisierten Silathioaldehyds **146a** im Kristall. Ellipsoiddarstellung mit einer Wahrscheinlichkeit von 50%. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome mit Ausnahme des Wasserstoffatoms der Si–H Bindung nicht dargestellt und der Terphenylrest in der Drahtdarstellung abgebildet. Wichtige Bindungslängen [pm] und –winkel [°] Si–C^{Ter} 190.7(2), Si–C^{NHC} 193.4(2), Si–S 201.80(8), Si–H 151(3), H–Si–S 111.6(11), S–Si–C^{Ter} 119.09(7), C^{Ter}–Si–H 106.9(11).

Aus der Molekülstruktur in Abbildung 3.59 geht hervor, dass das Siliciumatom vierfach koordiniert ist. Die Summe der Bindungswinkel $\sum_{Si}$ am Siliciumatom und den S-, H- und C^{Ter}-Atomen liegt bei 338°. Sie weicht damit deutlich von einer planaren Geometrie ab, wie es im Falle des Silathioketons **150b** gegeben ist (**150b**: $\sum_{Si}$ = 360°).[189] Es ist jedoch eine deutliche Ähnlichkeit für $\sum_{Si}$ in **147a** gegeben (**147a**: $\sum_{Si}$ = 334°).[191] Die Si–C^{NHC} und Si–C^{Ter} Bindungslängen sind erneut fast identisch wie es bereits im Falle des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** gewesen ist (**146a**: Si–C^{Ter} 190.7(2) pm, Si–C^{NHC} 193.4(2) pm; **69b**: Si–C^{Ter} 192.92(18) pm, Si–C^{NHC} 195.55(13) pm). Die Länge

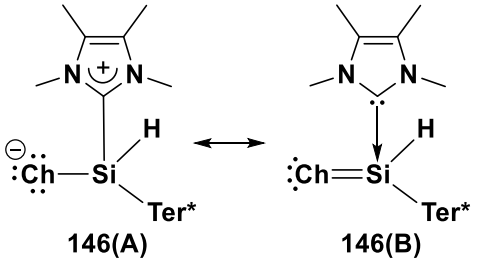
der Si–S Bindung in **146a** beträgt 201.8 pm und ist damit nur 6 pm länger als die Si=S Doppelbindung im Silathioketon **150b** (195.8 pm). Im Vergleich mit der Summe der theoretischen Einfach- und Doppelbindungsradien kommt diese Bindungslänge einer Si=S Doppelbindung sehr nahe (Si–S 219 pm; Si=S 201 pm).[131] Sehr ähnliche Si–S Bindungslängen zeigen sich auch in dem NHC-stabilisierten Silathioketon **147a** und dem Donor-stabilisierten Silathioaldehyd **149** (**147a**: Si–S 200.6 pm; **149**: Si–S 198.5 pm).[192] Bezogen auf die Molekülstrukturen für das NHC-stabilisierte Hydridosilaselenid **146b** und –tellurid **146c** können ähnliche Beobachtungen gemacht werden. Daher werden ihre strukturrelevanten Daten in der Tabelle 3.14 zusammengefasst und gegenübergestellt.

Tabelle 3.14 Zusammenfassung aller strukturrelevanten Daten wie Bindungslängen [pm] und –winkel [°] aus den Röntgenstrukturanalysen der NHC-stabilisierten Hydridosilachalkogenide **146**.



	146a	**146b**	**146c**
Ch	**S**	**Se**	**Te**
Si–C^{Ter}	190.7(2)	189.98(10)	190.51(15)
Si–C^{NHC}	193.4(2)	194.60(11)	193.64(17)
Si–Ch	201.80(8)	216.01(3)	239.70(5)
Si–H	151(3)	140.8(15)	133(3)
H–Si–Ch	111.6(11)	114.3(6)	111.2(13)
Ch–Si–C^{Ter}	119.09(7)	119.24(3)	119.82(5)
C^{Ter}–Si–H	106.9(11)	103.9(6)	105.8(14)
$\sum_{Si}$	338	337	337

Die Interpretation dieser stark verkürzten Si–Ch Bindung ist dabei ein in der Literatur viel diskutiertes Thema.[103-105, 196] Obwohl das Siliciumatom vierfach koordiniert ist, bleibt die Frage zu klären, ob eine Si–Ch π-Bindung vorliegt und hier der Grund in der stark verkürzten Si–Ch Bindung zu suchen ist. Damit einhergehend können die NHC-stabilisierten Silachalkogenide in zwei verschiedenen Resonanzstrukturen **146(A)** und **146(B)** geschrieben werden (Schema 3.44).



Schema 3.44 Resonanzstruktur der Silachalkogenide **146(A)** und der NHC-stabilisierten, schwereren Homologen der Silaaldehyde **146(B)**.

Dieses wurde zum Anlass genommen, die Bindungssituation in solch Donor-stabilisierten Silachalkogeniden theoretisch näher zu untersuchen.

3.5.3.2 Theoretische Untersuchungen zur Bindungssituation in den NHC-stabilisierten Silachalkogeniden 146 (Ch = S, Se, Te)

Um ein besseres Verständnis der Si–Ch Bindung in den NHC-stabilisierten Hydridosilachalkogeniden **146** zu bekommen, wurden theoretische Untersuchungen durchgeführt. Ein Vergleich der berechneten (M06-2X/6-311+G(d,p) für H, C, N, O, Si, S, Se und M06-2X/def2-TZVP für Te mit Pseudopotential) und im Rahmen der Röntgendiffraktometrie experimentell ermittelten Strukturparameter für die NHC-stabilisierten Hydridosilachalkogenide **146** zeigte dabei eine zufriedenstellende Übereinstimmung. Die Abbildung 3.60 zeigt am Beispiel des NHC-stabilisierten Silathioaldehyds **146a** die optimierte Molekülstruktur. Da sich die Strukturen für die Selen- und Tellurverbindung **146b** und **146c** gegenüber **146a** nicht wesentlich unterscheiden, sind die berechneten Strukturdaten in der Tabelle 3.15 aufgelistet.

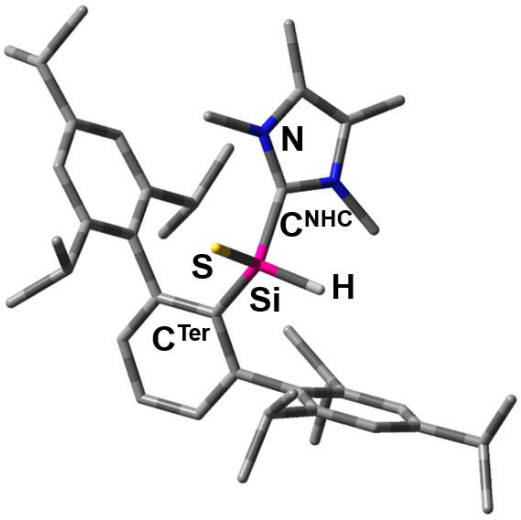
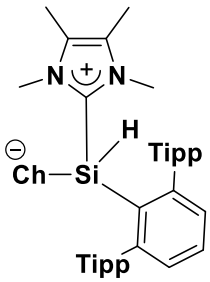


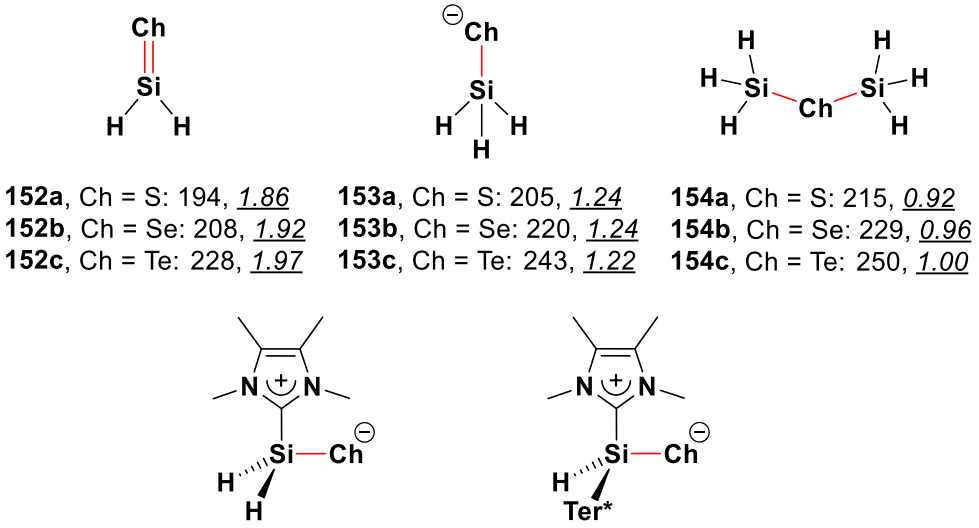
Abbildung 3.60 Berechnete Molekülstruktur des NHC-stabilisierten Silathioaldehyds **146a** (M06-2X/6-311+G(d,p)). Die Wasserstoffatome sind mit Ausnahme des Wasserstoffatoms der Si–H Bindung zur Übersichtlichkeit nicht abgebildet worden. Wichtige Bindungslängen [pm] und –winkel [°] Si–C^{Ter} 192, Si–C^{NHC} 197, Si–S 202, C^{Ter}–Si–S 117, S–Si–H 116, H–Si–C^{Ter} 106.

Tabelle 3.15 Berechnete Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der NHC-stabilisierten Hydrido-silachalkogenide **146** (M06-2X/6-311+G(d,p) für H, C, N, O, Si, S, Se und M06-2X/def2-TZVP für Te mit Pseudopotential).



	146a	**146b**	**146c**
Ch	**S**	**Se**	**Te**
Si–C^{Ter}	192	192	192
Si–C^{NHC}	197	197	197
Si–Ch	202	217	239
Si–H	148	148	148
H–Si–Ch	116	115	113
Ch–Si–C^{Ter}	117	117	119
C^{Ter}–Si–H	106	106	105
$\sum_{Si}$	338	338	337

Im Vergleich mit der Tabelle 3.14 zeigt sich, dass die berechneten Bindungslängen zwischen den C, N, Si, S, Se und Te-Atomen nicht mehr als ca. 2% von den Daten aus der Röntgenstrukturanalyse abweichen. Damit sind die Strukturen theoretisch gut beschrieben und bieten die Grundlage für eine genauere Analyse. Im Rahmen dieser tieferen Analyse wurden die heterolytischen Dissoziationsenergien für die Si–C^{NHC} Bindung in den NHC-stabilisierten Hydridosilachalkogeniden **146** berechnet und zusätzlich NBO Analysen für die Modellverbindungen **152-155** durchgeführt (Abbildung 3.61).



152a, Ch = S: 194, *1.86*
152b, Ch = Se: 208, *1.92*
152c, Ch = Te: 228, *1.97*

153a, Ch = S: 205, *1.24*
153b, Ch = Se: 220, *1.24*
153c, Ch = Te: 243, *1.22*

154a, Ch = S: 215, *0.92*
154b, Ch = Se: 229, *0.96*
154c, Ch = Te: 250, *1.00*

155a, Ch = S: 202, *1.33*
155b, Ch = Se: 216, *1.34*
155c, Ch = Te: 239, *1.29*

146a, Ch = S: 202, *1.34*; D_E = 218
146b, Ch = Se: 217, *1.36*; D_E = 219
146c, Ch = Te: 239, *1.34*; D_E = 217

Abbildung 3.61 Vergleich der berechneten Si–Ch Bindungslängen [pm], der Si–C^{NHC} heterolytischen Bindungsdissoziationsenergien D_E [kJ mol^{-1}] und der Wiberg Bond Indices (WBI, kursiv und unterstrichen) aus den NBO Analysen von **146** und den Modellverbindungen **152**-**155** (M06-2X/cc-pVTZ//M06-2X/6-311+G(d,p) für H, C, N, O, Si, S, Se und M06-2X/def2-TZVP für Te mit Pseudopotential).

Die berechneten heterolytischen Bindungsdissoziationsenergien für die Si–C^{NHC} Bindung in den NHC-stabilisierten Hydridosilachalkogeniden **146** sind vergleichbar mit denen der NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** (**69a**: D_E = 216 kJ mol^{-1}; **69b**: D_E = 206 kJ mol^{-1}) und bestätigen damit eine starke Si–C^{NHC} Bindung. Die Verbindungen **146** weisen alle eine stark verkürzte Si–Ch Einfachbindung auf, die nur minimal länger im Vergleich zu einer Si=Ch Doppelbindung ist (Summe der theoretischen, kovalenten Doppelbindungsradien: Si=S 201 pm, Si=Se 214 pm, Si=Te 235 pm).[131] Bezogen auf die Si–S Bindungen zeigt sich jedoch, dass im Falle des NHC-stabilisierten Silathioaldehyds **146a** der WBI von 1.34 deutlich kleiner im Vergleich zum Silathioketon **152a** ist (**152a**: WBI

1.86). Er ist vergleichbar mit dem Silasulfid **153a** (WBI 1.24), aber auch deutlich größer im Vergleich mit dem Silathioether **154a** (WBI 0.92). Damit einhergehend ist auch in **146a** die Si–S Bindung um 13 pm kürzer als in **154a**. In diesem Zusammenhang wurden auch die berechneten NBO Ladungen am Silicium- und Schwefelatom in **146a** in die Untersuchungen mit einbezogen (**146a**: Si +1.18 a.u., S -0.87 a.u.), die eine starke Polarisierung der Si–S Bindung zeigen. Im Falle der Si–Se und Si–Te Bindungen können diesbezüglich ähnliche Beobachtungen gemacht werden. Im Rahmen einer weiteren Bindungsanalyse wurden NRT (Natural Resonance Theory) Rechnungen durchgeführt und sich die genaue Besetzung der NBOs angeschaut. Um hierfür den Rechenaufwand zu minimieren, wurde für **146a** nach einer geeigneten Modellverbindung gesucht. Es zeigte sich, dass mit der Verbindung **155a** eine gute Modellverbindung gegeben ist und sowohl die Si–S Bindungslänge als auch der zugehörige WBI im Vergleich zu **146a** nahezu identisch ist. Um die Isolobalität von **155a** zu den Phosphansulfiden zu zeigen, wurden auch NRT Rechnungen für das Phosphansulfid **156** durchgeführt.

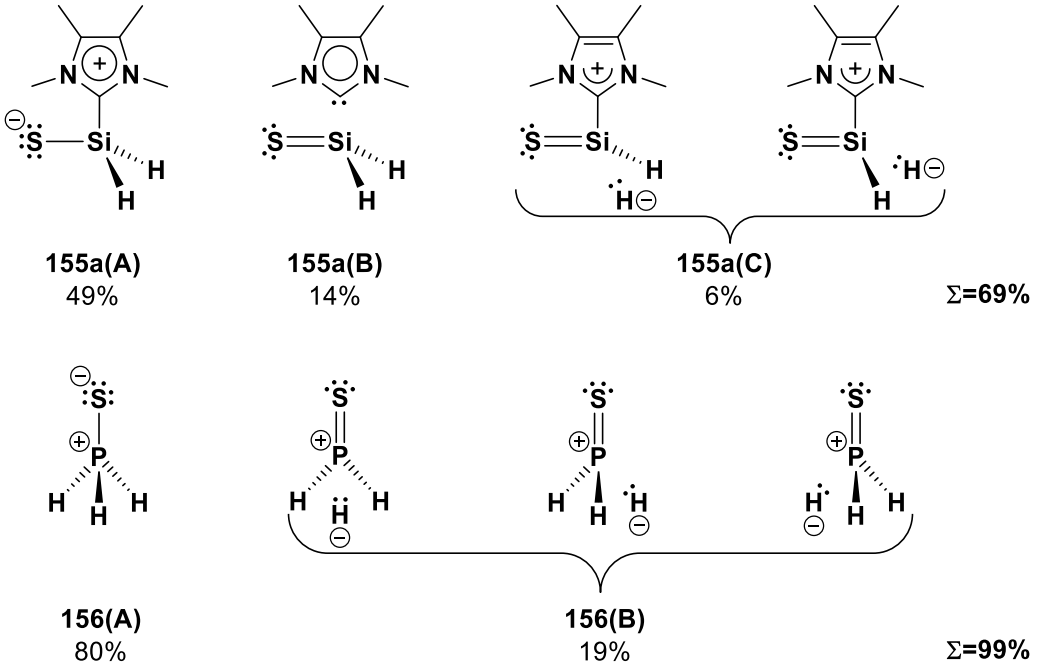


Abbildung 3.62 Gewichtete Resonanzstrukturen basierend auf den Ergebnissen der NRT Analysen (M06-2X/cc-pVTZ//M06-2X/6-311+G(d,p)) für die Modellverbindung **155a** (oben) sowie dem Phosphansulfid **156** (unten).

Aus den NRT Rechnungen in Abbildung 3.62 geht hervor, dass die Modellverbindung **155a** am besten durch die Resonanzstruktur des Silasulfids **155a(A)** mit einer Gewichtung von 49% beschrieben wird. Eine Erklärung für die verkürzte Si–S Einfachbindung zeigen die Resonanzstrukturen **155a(B)** und **155a(C)**. Beide Resonanzstrukturen weisen mit einer Gesamtgewichtung

von 20% eine Si=S Doppelbindung auf und tragen damit zu einer höheren Bindungsordnung der Si–S Bindung bei. Die Resonanzstruktur **155a(B)** zeigt ein ungebundenes Carben und im Falle der Resonanzstrukturen **155a(C)** liegt ein Wasserstoffatom ungebunden als Hydridion vor. Die restlichen prozentualen Beiträge fallen auf Resonanzstrukturen mit einer jeweiligen Gewichtung von weniger als ca. 1% und wurden nicht berücksichtigt. Sowohl die Resonanzstruktur **155a(B)** als auch **155a(C)**, in denen jeweils eine Einfachbindung gebrochen worden ist, repräsentieren damit typisch Beispiele von negativer Hyperkonjugation. Mit dieser können auch die kurzen P–Ch Bindungslängen in Phosphanchalkogeniden erklärt werden.[199, 200] Im Rahmen der NRT Rechnungen für das Phosphansulfid **156** ergibt sich, dass dieses mit 80% am besten durch die Resonanzstruktur **156(A)** beschrieben wird. Die Resonanzstrukturen **156(B)** zeigen mit 19% die negative Hyperkonjugation, die zur Schwächung der P–H Bindungen beiträgt, aber dadurch auch die Bindungsordnung der P–S Bindung anhebt. Die negative Hyperkonjugation in den Verbindungen **155a** und **156** verdeutlicht sich besonders gut bei der Betrachtung der an dieser Wechselwirkung beteiligten NBOs und ihrer entsprechenden Elektronenbesetzungen (Abbildung 3.63).

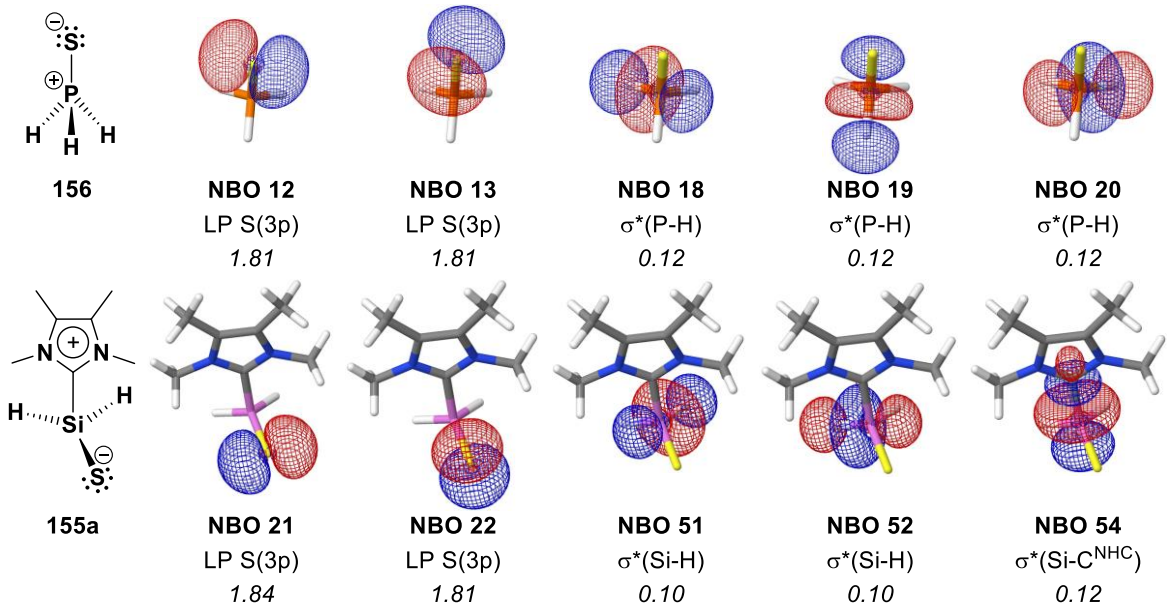


Abbildung 3.63 Berechnete (M06-2X/cc-pVTZ//M06-2X/6-311+G(d,p)) natürliche Bindungsorbitale (NBO) und ihre Elektronenbesetzungen (kursiv) für das Phosphansulfid **156** (oben) und der Modellverbindung **155a** (unten), die an der negativen Hyperkonjugation beteiligt sind (LP freies Elektronenpaar).

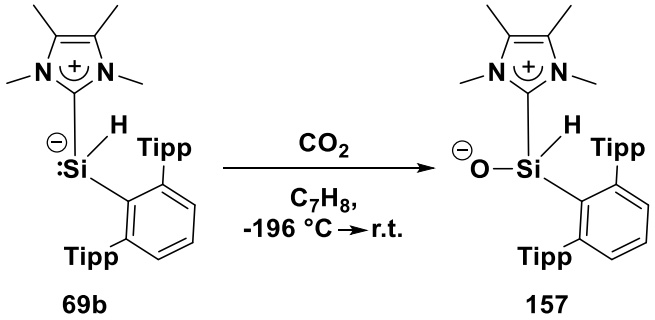
In der Abbildung 3.63 sind die NBOs von dem Phosphansulfid **156** und dem NHC-stabilisierten Silasulfid **155a** gezeigt, die zur negativen Hyperkonjugation beitragen. Bei genauerer Betrachtung der Orbitalbesetzungen für die beiden 3p-Orbitale der freien Elektronenpaare im Phosphansulfid **156** (NBO 12 und NBO 13) zeigt sich, dass sie mit jeweils 1.81 gegenüber dem Idealwert von 2.00 bereits geringer besetzt sind. Damit einhergehend kann für die drei $\sigma^*_{P–H}$ Orbitale (NBO 18-20) jeweils eine Besetzung von 0.12 beobachtet werden. Ähnlich sieht es im Falle des NHC-stabilisierten Silasulfids **155a** aus. Auch hier sind die zwei 3p-Orbitale der freien Elektronenpaare (NBO 21 und NBO 22) mit 1.84 und 1.81 geringer besetzt, während dafür zwei $\sigma^*_{Si–H}$ Orbitale (NBO 51 und NBO 52) mit jeweils 0.10 Elektronen besetzt sind. Eine etwas höhere Orbitalbesetzung von 0.12 lässt sich für die $\sigma^*_{Si–C^{NHC}}$ Bindung beobachten (NBO 54). Ein Maß für die Stärke der einzelnen Wechselwirkungen ist hierbei die Störungsenergie 2. Ordnung (ΔE_{ij}), welche die Interaktion des NBOs *i* mit dem NBO *j* im Rahmen einer Delokalisierung zur Stabilisierung des Moleküls berücksichtigt.[201] Diese ist zusammen mit den Orbitalbesetzungen der zugehörigen NBOs in Tabelle 3.16 aufgelistet. Auffällig ist hier, dass im Falle des NHC-stabilisierten Silachalkogenids **155a** die größte Stabilisierung durch Wechselwirkung eines freien Elektronenpaars im 3p-Orbital am Schwefelatom mit der $\sigma^*_{Si–C^{NHC}}$ Bindung gegeben ist und sich dieses auch auf die NHC-stabilisierten Hydridosilachalkogenide **146** übertragen lässt. Dieses steht somit auch im Einklang mit einer höheren Gewichtung der Resonanzstruktur **155a(B)** gegenüber **155a(C)** in Abbildung 3.62. Somit zeigt sich in der Tat, dass die NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** isolobal zu den Phosphanen sind und damit entsprechend auch die NHC-stabilisierten Hydridosilachalkogenide **146** es zu den Phosphachalkogeniden sind. Die kurzen Si–Ch Bindungslängen sind demnach das Resultat negativer Hyperkonjugation.

Tabelle 3.16 Orbitalbesetzungen und Störungsenergien zweiter Ordnung (ΔE_{ij} in kJ mol^{-1}) aus der NBO Analyse (M06-2X/cc-pVTZ//M06-2X/6-311+G(d,p) für H, C, N, O, P, Si, S, Se und M06-2X/def2-TZVP für Te mit Pseudopotential) wichtiger Verbindungen.

	156	**153a**	**155a**	**146a**	**146b**	**146c**	**69b**
Besetzung von n_{Ch}	1.81 1.81	1.88 1.88	1.84 1.81	1.83 1.81	1.83 1.81	1.84 1.82	---
Besetzung von $\sigma^*_{X–H}$	0.12 0.12 0.12	0.09 0.09 0.09	0.10 0.10	0.09	0.09	0.08	0.01
Besetzung von $\sigma^*_{Si–C^{NHC}}$	---	---	0.12	0.14	0.14	0.13	0.03
ΔE_{ij} $\{n_{Ch} \rightarrow \sigma^*_{X–H}\}$	82 79 47 40	63 60 36 30	59 71	73	63	48	---
ΔE_{ij} $\{n_{Ch} \rightarrow \sigma^*_{Si–C^{NHC}}\}$	---	---	89	91	78	57	---

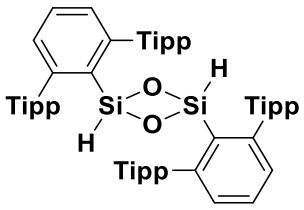
3.5.4 Versuche zur Synthese des NHC-stabilisierten Silaaldehyds 157

Nachdem die NHC-stabilisierten Hydridosilachalkogenide **146** (Ch = S, Se und Te) erfolgreich synthetisiert und isoliert werden konnten, wurde der Versuch unternommen, das entsprechende NHC-stabilisierte Silaaldehyd **157** zu synthetisieren. Als Sauerstoffquelle wurde Kohlenstoffdioxid eingesetzt, welches von der Arbeitsgruppe Driess[192] erfolgreich zur Oxidation von stabilisierten Silylenen eingesetzt werden konnte (Schema 3.45).



Schema 3.45 Versuchte Umsetzung des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** mit CO_2 zum NHC-stabilisierten Silaaldehyd **157**.

Hierfür wurde das NHC-stabilisierte Hydridosilylen **69b** in Toluol gelöst und die Lösung mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Das Reaktionsgefäß wurde evakuiert und mit Kohlenstoffdioxid belüftet. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur konnte eine Entfärbung des gelben Reaktionsgemisches und die Bildung eines farblosen Niederschlages beobachtet werden. Eine genauere Analytik zeigt hierbei nicht die Bildung des NHC-stabiliserten Silaaldehyds **157**. Stattdessen deuten die spektroskopischen Befunde auf die Bildung des Cyclodisiloxans **158** hin.



158

3.5.4.1 Charakterisierung des Reaktionsproduktes aus der Umsetzung des NHC-stabilisierten Hydridosilylens 69b mit CO_2

Die in Benzol löslichen Bestandteile von der Reaktionsmischung der Umsetzung des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** mit Kohlenstoffdioxid wurden NMR spektroskopisch untersucht.

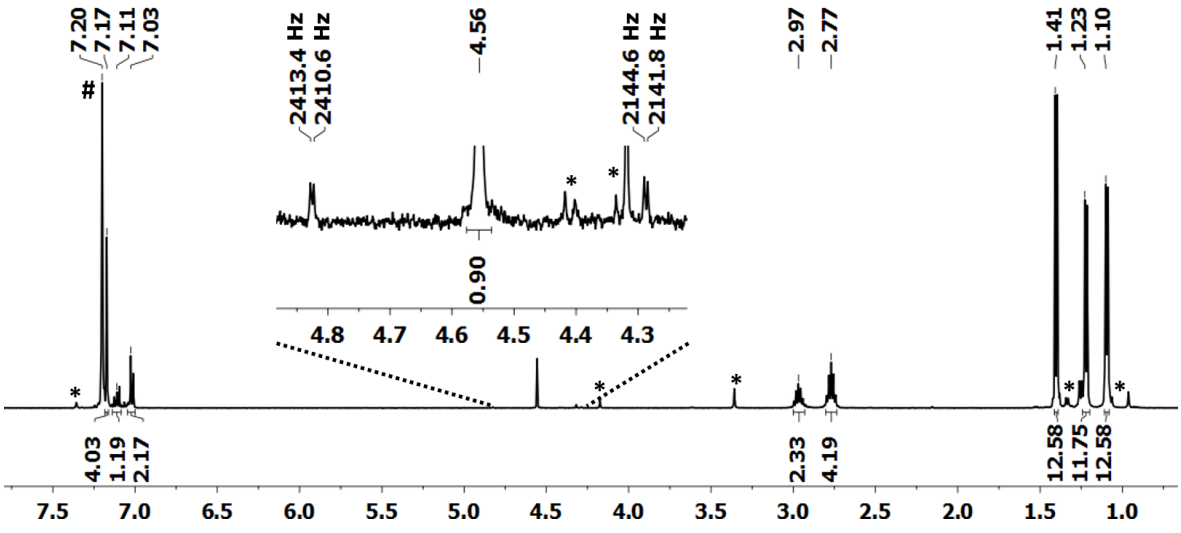


Abbildung 3.64 ^{1}H NMR (499.87 MHz, 305.1 K, C_6D_6) Spektrum der Reaktionskontrolle von der Umsetzung des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** mit CO_2 (# C_6D_5H, * unbekannte Verunreinigungen).

Im ^{1}H NMR Spektrum (Abbildung 3.64) können im Hochfeld bei δ^{1}H = 1.09, 1.22 und 1.40 drei Dublettsignale mit einem Integral von jeweils 12H für die *i*Pr-Gruppen des Terphenylrestes beobachtet werden. Die zu den *i*Pr-Gruppen zugehörigen Septettsignale zeigen sich weiter tieffeld-verschoben bei δ^{1}H = 2.77 und 2.97 mit einem Gesamtintegral von 6H. Das Si–H Signal kann bei δ^{1}H = 4.56 mit einem Integral von 1H beobachtet werden. Eine Vergrößerung der ^{29}Si Satelliten zeigt, dass diese in ein Dublett von Dublett aufspalten. Die große $^{1}J_{Si–H}$ Kopplungskonstante beträgt 268.8 Hz und die kleinere Kopplungskonstante von 2.8 Hz kann als $^{3}J_{Si–H}$ Kopplung interpretiert werden. Im aromatischen Bereich (δ^{1}H = 7.00-7.19) lassen sich zwei Multipletts mit einem Gesamt-integral von 3H für die C_6H_3-Gruppe des Terphenylrestes sowie ein Singulettsignal mit 4H für die *m*-CH-Protonen der Tipp-Gruppen beobachten. Was jedoch fehlt sind zwei Singulettsignale für das NHC **54a**. Es liegt weder ein freies noch ein koordinierendes NHC **54a** vor. Die Bildung des NHC-stabilisierten Silaaldehyds **157** kann demnach ausgeschlossen werden. Damit muss es sich bei dem während der Reaktion ausgefallenen Feststoff um ein Derivat des NHCs **54a** handeln.[202]

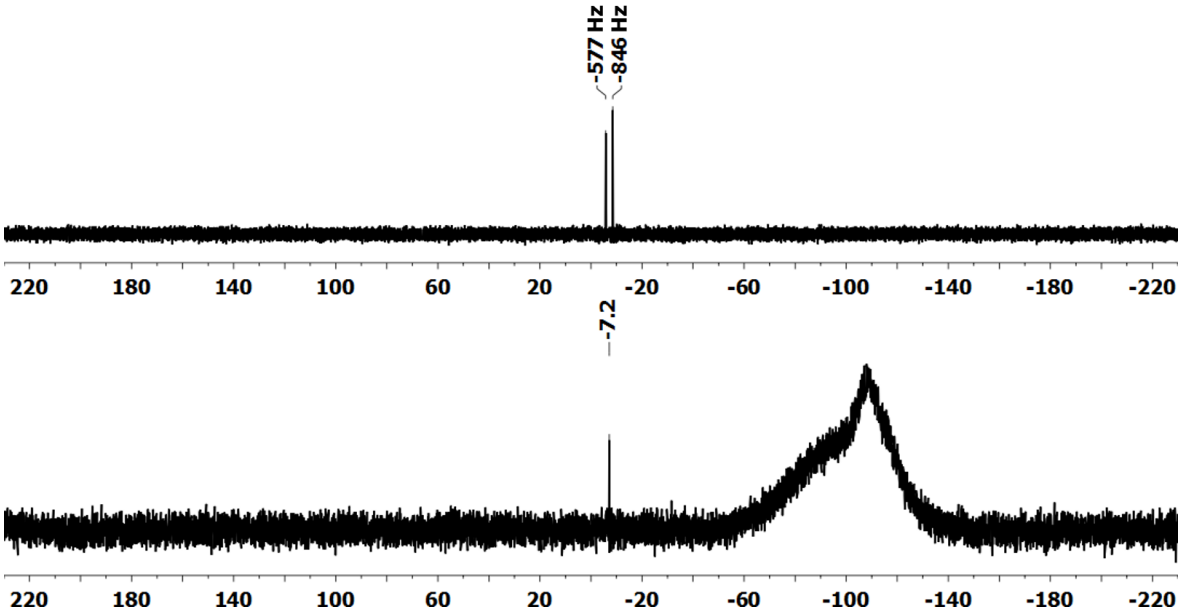


Abbildung 3.65 ^{29}Si INEPT NMR (99.31 MHz, 305.0 K, D3 = D4 = 0.001 s, C_6D_6, oben) und ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6, unten) Spektren der Reaktionskontrolle von der Umsetzung des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** mit CO_2.

Im ^{29}Si{^{1}H} NMR Spektrum der Reaktionskontrolle von der Umsetzung des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** mit Kohlenstoffdioxid (Abbildung 3.65) zeigt sich ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ^{29}Si = -7.2. Im ^{1}H gekoppelten ^{29}Si INEPT NMR Spektrum zeigt sich für dieses Signal eine Dublettaufspaltung mit einer $^{1}J_{Si–H}$ Kopplungskonstante von 269 Hz und

bestätigt damit die bereits aus den ^{29}Si Satelliten im ^{1}H NMR Spektrum ermittelte $^{1}J_{Si-H}$ Kopplungskonstante. Obwohl eine Dublett von Dublettaufspaltung der ^{29}Si Satelliten im ^{1}H NMR Spektrum beobachtet werden konnte (Abbildung 3.64), lässt sich im ^{1}H gekoppelten ^{29}Si INEPT NMR Spektrum keine weitere Aufspaltung des Dubletts erkennen.

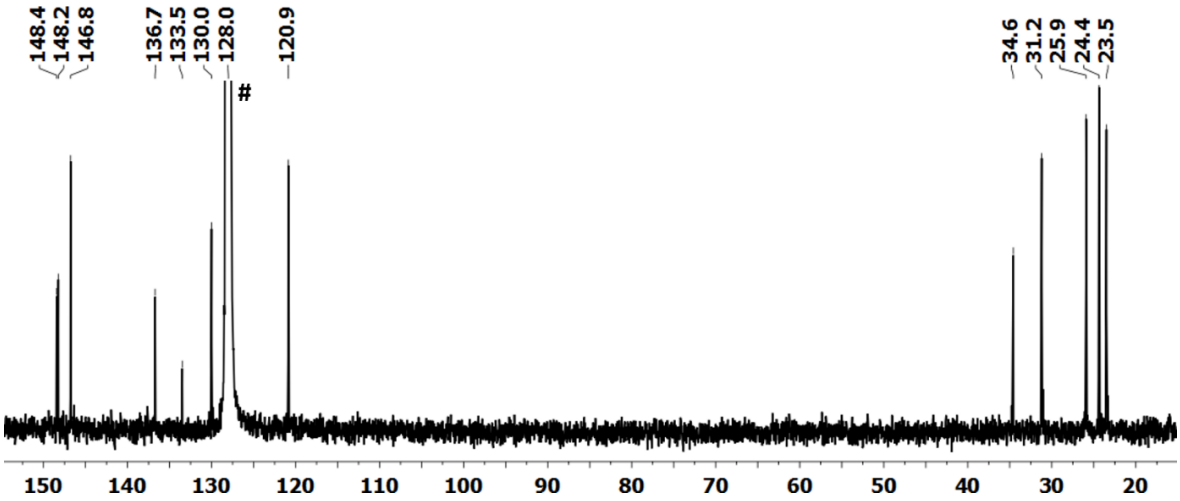
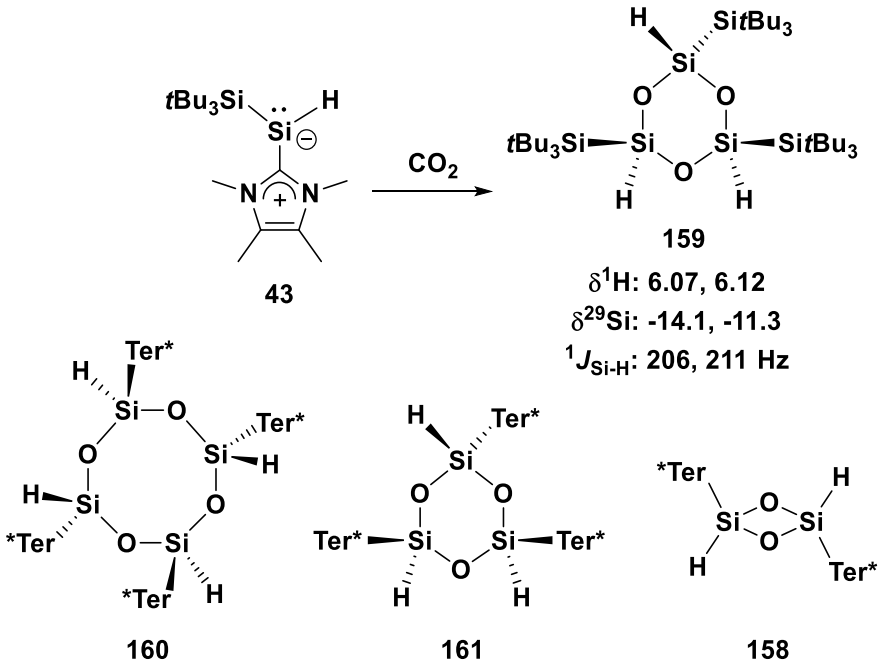


Abbildung 3.66 ^{13}C{^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305.0 K, C_6D_6) Spektrum der Reaktionskontrolle von der Umsetzung des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** mit CO_2.

Im ^{13}C{^{1}H} NMR Spektrum der Reaktionskontrolle (Abbildung 3.66) zeigen sich lediglich Signale, die auf einen Tipp-Terphenylrest hindeuten. Es können im Hochfeld fünf Signale für die *i*Pr-Gruppen und im aromatischen Bereich sieben Signale beobachtet werden. Durch 2D NMR Experimente zeigt sich, dass die beiden CH-Signale der C_6H_3-Gruppe zufällig zusammenfallen (δ^{13}C = 120.9). Aus einem ^{13}C{^{1}H} DEPT135 NMR Experiment geht hervor, dass es sich bei den Signalen bei δ^{13}C = 120.9 und 130.0 um CH-Gruppen handeln muss, während die restlichen aromatischen Signale von quartären Kohlenstoffatomen stammen. Eine Literaturrecherche zeigte, dass neben dem Einsatz von Kohlenstoffdioxid als Sauerstoffquelle zur Erzeugung von Donor-stabilisierten Silaketonen auch eine Reaktion von NHC-stabilisierten Hydridosilylenen mit Kohlenstoffdioxid zu Cyclohydridosiloxanen bekannt ist.[203] Beispielsweise führt die Umsetzung des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **43** mit Kohlenstoffdioxid zu der Bildung des Cyclotrisiloxans **159** (Schema 3.46).



Schema 3.46 Das Cyclotrisiloxan **159** als bekanntes Reaktionsprodukt bei der Umsetzung des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **43** mit CO_2 sowie denkbare Reaktionsprodukte **160**, **161** und **158** bei der Umsetzung des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** mit CO_2.[203]

Mit diesem Wissen ist im Falle der Umsetzung des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** mit Kohlenstoffdioxid die Bildung des Cyclodisiloxans **158** denkbar. Bei der Bildung des Cyclotrisiloxans **161** sind zwei Signale im ^{29}Si sowie zwei Signale für die Si–H Atome im ^{1}H NMR Spektrum zu erwarten (*cis*-*trans*-Isomerie). In den entsprechenden NMR Spektren in Abbildung 3.64 und Abbildung 3.65 kann jedoch jeweils nur ein Signal beobachtet werden. Es ist denkbar, dass die Bildung des Cyclotrisiloxans **161** durch drei sterisch sehr anspruchsvolle Terphenylreste nicht möglich ist, da in diesem Fall mindestens zwei Terphenylreste in *cis*-Position zueinander stehen müssen. Ein bei den Cyclooligosiloxanen häufig weiter anzutreffendes Strukturmotiv ist das Cyclotetrasiloxan. Im Falle einer Terphenylsubstitution ist hier die Möglichkeit gegeben, dass die Terphenylreste immer in *trans*-Position zueinander stehen können und für die entsprechende Verbindung **160** ist damit nur ein Signal im ^{29}Si NMR Spektrum zu erwarten. Jedoch lassen sich die ^{29}Si NMR Signale in solchen Cyclotetrasiloxanen für gewöhnlich weiter hochfeldverschoben beobachten (δ^{29}Si = -21.0 – -32.6).[204, 205] Cyclodisiloxane hingegen zeigen im Vergleich zu den Cyclotetrasiloxanen deutlich tieffeldverschobenere ^{29}Si NMR Signale (δ^{29}Si = 13.2 – -3.6).[206] Für das Cyclodisiloxan **158** kann hingegen eine charakteristische Aufspaltung der ^{29}Si Satelliten im ^{1}H NMR Spektrum erwartet werden, so wie es auch im ^{1}H NMR Spektrum in Abbildung 3.64 der Fall ist (zur Erklärung siehe Abbildung 3.67).

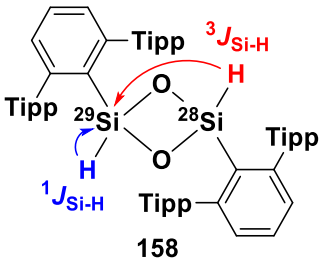
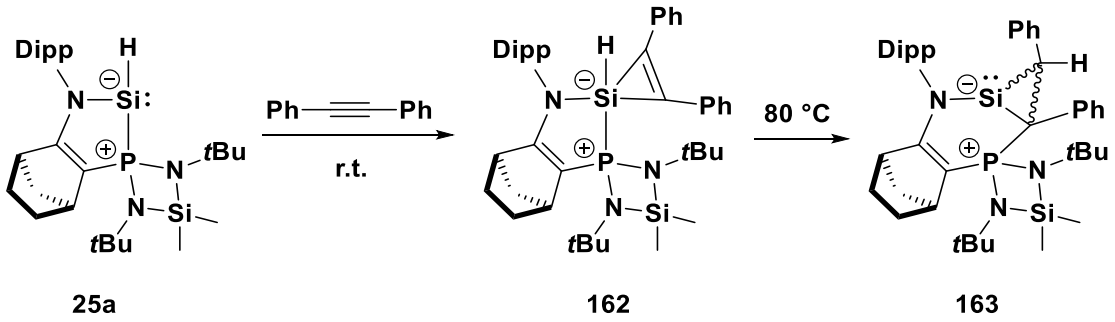


Abbildung 3.67 Erklärung der Dublett von Dublettaufspaltung für die ^{29}Si Satelliten des Si–H Signals im ^{1}H NMR Spektrum des Cyclodisiloxans **158** (Abbildung 3.64).

Auch zeigen computergestützte NMR Rechnungen zum Cyclodisiloxan **158**, dass für eine derartige Verbindung eine ^{29}Si NMR chemische Verschiebung von δ^{29}Si = -11 berechnet werden kann (GIAO M06-L/6-311G(2d,p)//M06-2X/6-311+G(d,p) für Si und 6-31G(d) für C,H,O) welche damit der gemessenen ^{29}Si NMR Verschiebung von δ^{29}Si = -7.2 sehr nahe kommt. Bei genauerer Untersuchung, ob sich während der durchgeführten Reaktion wirklich das Cyclodisiloxan **158** gebildet hat, konnte beobachtet werden, dass das vorliegende Reaktionsgemisch sich als sensitiv gegenüber Luftkontakt erwies. Damit einhergehend zeigte sich, dass bei Luftkontakt die Bildung von einem neuen ^{29}Si{^{1}H} INEPT (D3 = D4 = 0.001 s) NMR Signal bei δ^{29}Si = -40.8 beobachtet werden kann und das Signal bei δ^{29}Si = -7.2 vollständig verschwindet. Im ^{1}H NMR lässt sich nach Luftkontakt ein Si–H Signal bei $\delta^{1}H_{Si-H}$ = 4.32 mit einer $^{1}J_{Si-H}$ Kopplungskonstante von 262 Hz beobachten. Um welche Verbindung es sich mit den genannten NMR chemischen Verschiebungen dabei handelt, kann nicht genau gesagt werden. Massenspektroskopische Untersuchungen hätten weitere Informationen zur Strukturaufklärung geliefert. Da sich nicht das zu Beginn angestrebte NHC-stabilisierte Silaaldehyd **157** gebildet hat, wurden keine weiteren Untersuchungen vorgenommen.

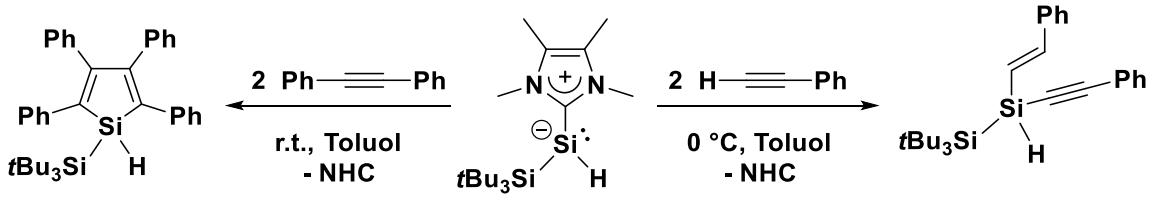
3.5.5 Versuche zur Umsetzung des NHC-stabilisierten Hydridosilylens 69b mit Olefinen und Alkinen

Die Umsetzungen von Donor-stabilisierten Silylenen mit Alkinen sind bereits Literatur bekannt.[207] Bezogen auf die Donor-stabilisierten Hydridosilylene wird neben einer Bildung von fünffach koordinierten Silirenen, die eine Insertion in die Si–H Bindung zeigen (Schema 3.47),[208] auch von der Bildung von Silolen bzw. der Insertion in die H–C Bindung von Alkinen berichtet (Schema 3.48).[209]



25a 162 163

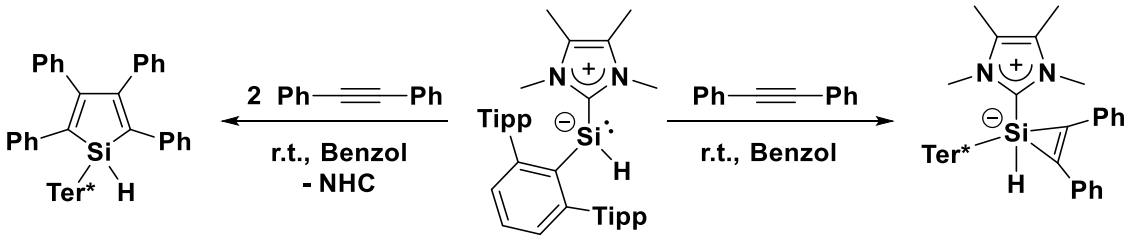
Schema 3.47 Umsetzung des Donor-stabilisierten Hydridosilylens **25a** mit Diphenylacetylen.[208]



34

Schema 3.48 Umsetzung des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **34** mit Phenyl- und Diphenylacetylen.[209]

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde analog dazu die Reaktivität des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** gegenüber Phenyl- und Diphenylacetylen untersucht. Da die Umsetzung des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** mit Phenylacetylen ein komplexes Reaktionsgemisch ergab, wurde sich auf die Umsetzung mit Diphenylacetylen konzentriert (Schema 3.49).



164 69b 165

Schema 3.49 Mögliche Reaktionsprodukte bei der Umsetzung des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** mit Diphenylacetylen.

Für die Reaktionen wurde das Reaktionsgemisch aus der Fragmentierungsreaktion eingesetzt, welches aus dem NHC-stabilisierten Hydridosilylen **69b** und Anthracen besteht. Zu diesem Reaktionsgemisch in Benzol wurde bei Raumtemperatur jeweils ein oder zwei Äquivalente des Diphenylacetylens zugegeben. In beiden Fällen konnte hierbei eine Dunkelrotfärbung beobachtet

werden. Die NMR spektroskopischen Untersuchungen kamen unabhängig von den eingesetzten Äquivalenten des Diphenylacetylens zu dem gleichen Ergebnis und schließen damit die Bildung des Silols **164** aus. Im $^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR Spektrum lässt sich die vorwiegende Bildung einer neuen Siliciumverbindung mit einer chemischen Verschiebung von $\delta^{29}Si$ = -14.1 beobachten. Ein zusätzlich aufgenommenes ^{1}H gekoppeltes ^{29}Si INEPT NMR Spektrum zeigt dabei eine Aufspaltung dieses Signals in ein Dublett vom Dublett mit einer $^{1}J_{Si-H}$ Kopplungskonstante von 202 Hz und einer weiteren unbekannten Kopplungskonstante von 6 Hz (Abbildung 3.68). Hiermit ist zumindest das weitere Vorhandensein einer Si–H Bindung belegt und aus einem $^{1}H^{29}Si$ HMQC NMR Spektrum ergibt sich auch eine Korrelation für das ^{29}Si Signal bei $\delta^{29}Si$ = -14.1 mit dem Si–H Signal bei $\delta^{1}H$ = 5.04.

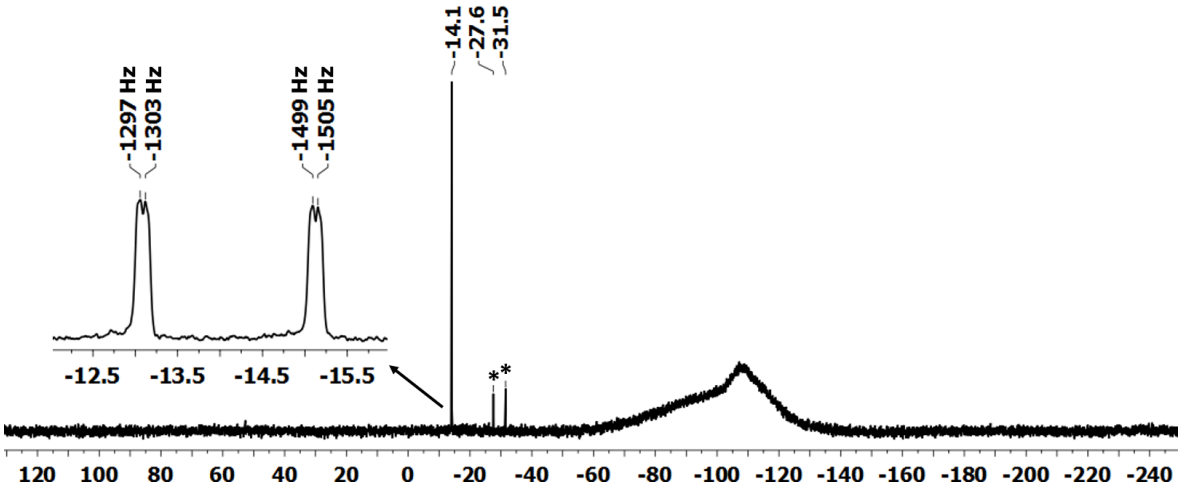


Abbildung 3.68 $^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6) Spektrum mit Ausschnitt des ^{29}Si INEPT NMR Spektrums für das Signal bei $\delta^{29}Si$ = -14.1 von der Umsetzung des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** mit Diphenylacetylen (* unbekannte Nebenprodukte).

Mit der Lage des Signal bei $\delta^{29}Si$ = -14.1 ist eine Tieffeldverschiebung zum eingesetzten NHC-stabilisierten Hydridosilylen **69b** gegeben (**69b**: $\delta^{29}Si$ = -80.5). Im Falle einer Silirenbildung wie **162** ist jedoch mit einer deutlichen Hochfeldverschiebung zu rechnen (**162**: $\delta^{29}Si$ = -135)[208] und somit kann die Bildung von **165** bei der Reaktion des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** mit Diphenylacetylen ausgeschlossen werden. Auch eine Si–H Insertionsreaktion als Folgereaktion zur Silirenbildung **165**, wie analog für das H-Siliren **162** und Insertionsprodukt **163** beschrieben (Schema 3.47), kann durch das Vorhandensein einer großen $^{1}J_{Si-H}$ Kopplungskonstante von 202 Hz ausgeschlossen werden. Obwohl das $^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR Spektrum in Abbildung 3.68 sehr überschaubar ist, zeigt das zugehörige ^{1}H NMR Spektrum einen deutlich komplexeren Sachverhalt. Neben einzelnen Erkenntnissen wie z.B. der Tatsache, dass keine Signale für das freie NHC **54a** beobachtet werden können,

gestaltet sich die NMR spektroskopische Strukturaufklärung als schwierig. Als Beispiel für die Komplexität der NMR Spektren ist ein Ausschnitt aus dem $^{1}H^{29}Si$ HMBC NMR Spektrum gegeben (Abbildung 3.69).

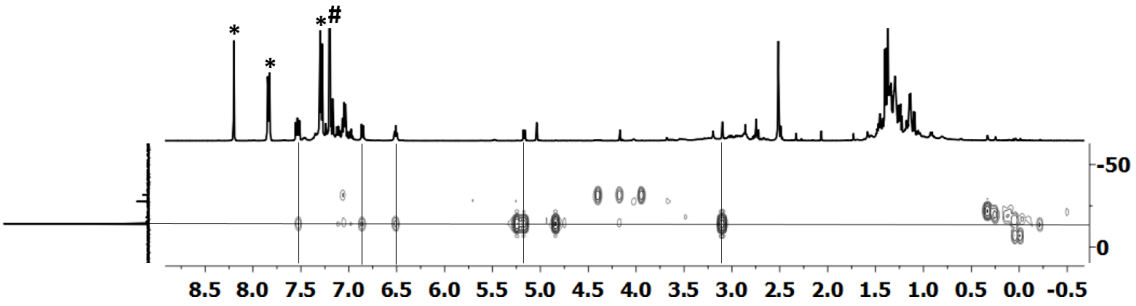
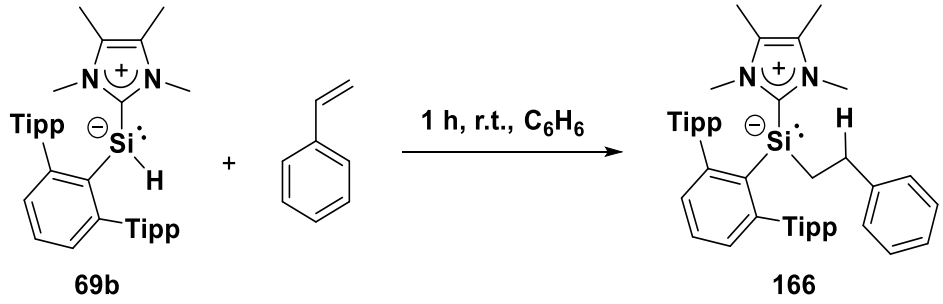


Abbildung 3.69 Ausschnitt aus dem $^{1}H^{29}Si$ HMBC NMR (499.87 MHz, 305.0 K, C_6D_6) Spektrum des unbekannten Reaktionsgemisches aus der Umsetzung des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** mit Diphenylacetylen (# C_6D_5H, * Anthracen).

Da sich die NMR spektroskopische Strukturaufklärung als schwierig erwies, wurde versucht das unbekannte Produkt zu kristallisieren. Jedoch konnten keine für die Röntgendiffraktometrie geeigneten Einkristalle erhalten werden und im Rahmen weiterer Untersuchungen zeigte sich, dass das Produkt hydrolse- bzw. luftempfindlich ist. Als weiteres Alkin wurde auch Bis(trimethylsilyl)acetylen (BTMSA) verwendet, jedoch zeigte dieses gegenüber dem NHC-stabilisierten Hydridosilylen **69b** keine Reaktivität. Neben Umsetzungen mit Alkinen wurde auch die Reaktivität des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** gegenüber Olefinen untersucht. Es ist bereits bekannt, dass das Donor-stabilisierte Hydridosilylen **25a** mit Olefinen im Rahmen einer Hydrosilylierungsreaktion reagieren kann.[66] Als Olefin wurde hierbei zu Testzwecken Styrol verwendet (Schema 3.50).



69b 166

Schema 3.50 Versuchte Hydrosilylierungsreaktion des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** mit Styrol.

Für die Reaktion wurde das Reaktionsgemisch des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** zusammen mit Anthracen aus der Fragmentierungsreaktion eingesetzt. Dieses wurde bei Raumtemperatur mit Styrol versetzt, wobei eine Dunkelrotfärbung beobachtet werden konnte, die in eine Gelbfärbung nach einer Stunde Reaktionszeit überging. Da bereits bei Raumtemperatur auf Grund des Farbumschlages eine Reaktion eingetreten sein musste, wurde das Reaktionsgemisch nicht wie ursprünglich geplant erhitzt, sondern direkt NMR spektroskopisch untersucht. Es zeigte sich, dass mehrere Signale im $^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR beobachtet werden können, welche alle in einem ^{1}H gekoppelten ^{29}Si INEPT NMR Spektrum in ein Dublett von Multiplett aufspalten (Abbildung 3.70). Die großen Kopplungskonstanten von 200-205 Hz lassen wieder auf $^{1}J_{Si-H}$ Kopplungen schließen und zeigen somit, dass weiterhin eine Si–H Funktionalität gegeben ist und demnach keine Hydrosilylierungsreaktion stattgefunden hat. Welche Produkte sich genau gebildet haben, wurde hierbei auf Grund der Komplexität des Reaktionsgemisches nicht näher untersucht. Es zeigte sich jedoch, dass die Hauptverbindungen mit den NMR chemischen Verschiebungen von $\delta^{29}Si$ = 3.7, -3.1 und -27.7 gegenüber Luftkontakt stabil sind.

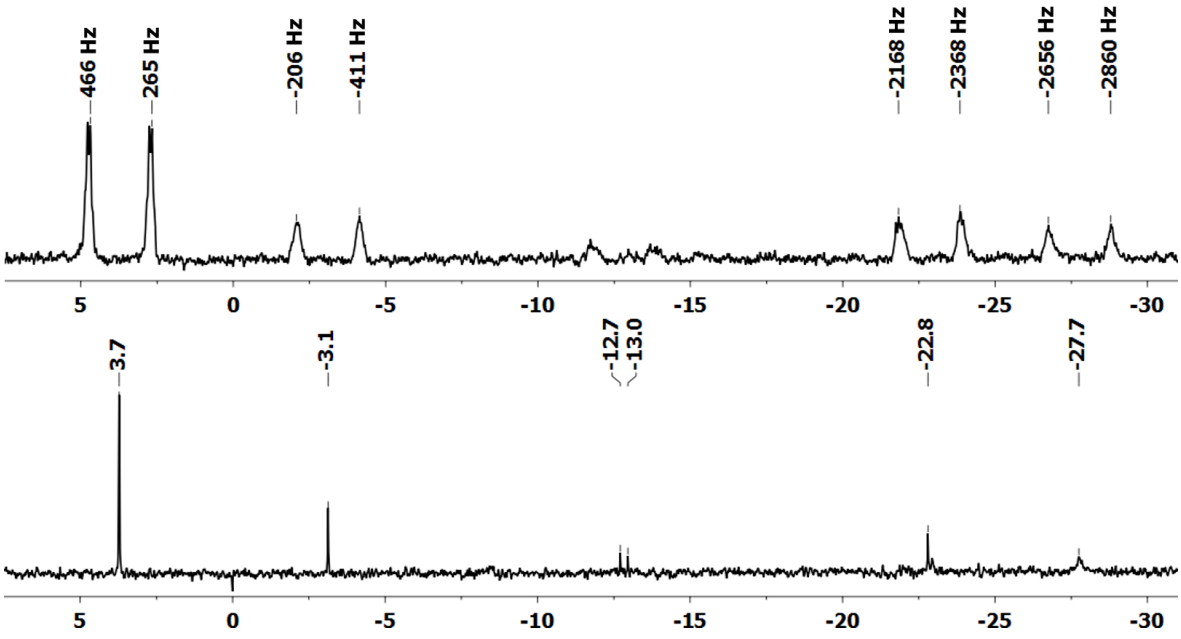
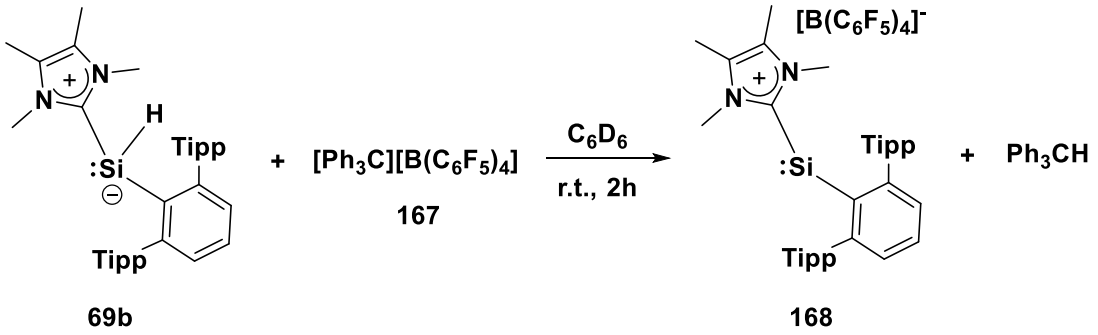


Abbildung 3.70 Ausschnitte aus den ^{29}Si INEPT NMR (99.31 MHz, 305.0 K, D3 = D4 = 0.001 s, C_6D_6, oben) und $^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR (99.31 MHz, 305.0K, C_6D_6, unten) Spektren der Reaktionskontrolle von der Umsetzung des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** mit Styrol.

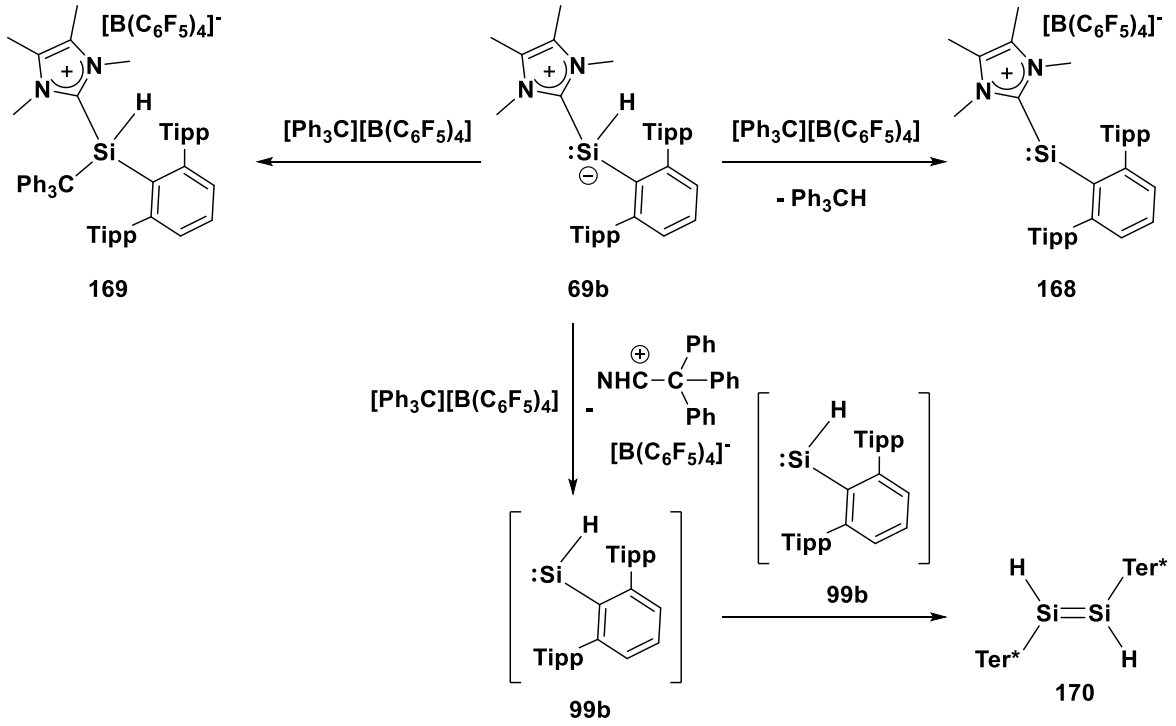
3.5.6 Versuche zur Hydridtransferreaktion im NHC-stabilisierten Hydridosilylen 69b

Es wurde die Reaktivität des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b** gegenüber starken Lewis-Säuren im Sinne einer Hydridtransferreaktion untersucht. Als Lewis-Säure wurde dafür das Triphenylmethylkation eingesetzt (Schema 3.51).



Schema 3.51 Versuchte Hydridtransferreaktion im NHC-stabilisierten Hydridosilylen **69b** mit dem Triphenylmethylkation.

Um die Reaktion zu untersuchen, wurde das NHC-stabilisierte Hydridosilylen **69b** verwendet, welches in einer Reaktionsmischung zusammen mit dem Anthracen aus der Fragmentierungsreaktion des 7-Silanorbornadiens **53b** vorlag. Diese Reaktionsmischung wurde dabei zu der zweiphasigen C_6D_6-Lösung des Tritylsalzes **167** gegeben und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor nach einer Phasenseparation NMR spektroskopische Untersuchungen folgten. Die NMR spektroskopische Auswertung zeigte jedoch, dass ein komplexes Reaktionsgemisch vorlag und ein Hydridtransfer nicht stattgefunden hat. Im ^{1}H NMR der unpolaren Phase konnten neben Anthracen nur Spuren von Triphenylmethan beobachtet werden. Im ^{29}Si{^{1}H} NMR Spektrum der polaren Phase zeigten sich mehrere Signale. Für die intensiveren Hauptsignale konnte durch ein ^{1}H gekoppeltes ^{29}Si INEPT Experiment gezeigt werden, dass diese mit $^{1}J_{Si–H}$ Kopplungskonstanten von über 200 Hz aufspalten und damit das weitere Vorliegen einer Si–H Funktionalität bestätigen. Im Rahmen eines ^{1}H^{15}N HMBC NMR Experimentes ließen sich für die vorliegenden Hauptverbindungen auch Korrelationen der Si–H Signale zu den entsprechenden Stickstoffatomen beobachten, die damit die Abspaltung des NHCs durch das Triphenylmethylkation ausschließen. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass als Konkurrenzreaktion zum Hydridtransfer eine Addition des Triphenylmethylkations am Siliciumatom stattgefunden hat (Schema 3.52). Eine genauere Untersuchung wurde jedoch nicht weiter vorgenommen.



Schema 3.52 Mögliche Reaktionswege des Triphenylmethylkations $[Ph_3C]^+$ mit dem NHC-stabilisierten Hydridosilylen **69b** (links Additionsreaktion zur Verbindung **169**, rechts Hydridtransferreaktion zur Verbindung **168**, unten NHC-Abspaltung und mögliche Dimerisierung des Silylens **99b** zum Disilen **170**).

4. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnte eine neue Methode zur Darstellung von NHC-stabilisierten Silylenen erarbeitet werden. Die 7-Silanorbornadiene sind durch Thermo- und Photolyse bereits als Silylenquellen bekannt.[16, 22-25] Es konnte gezeigt werden, dass diese auch unter deutlich milderen Bedingungen eine Reaktivität gegenüber starken Nukleophilen wie N-heterocyclischen Carbenen aufweisen. Der Hintergrund dieser Reaktivität liegt an den besonderen strukturellen und elektronischen Eigenschaften der 7-Silanorbornadiene.[17-19] Quantenmechanische Rechnungen zeigen, dass das energetisch niedrig liegende LUMO des 7-Silanorbornadiens **4** größtenteils am Siliciumatom lokalisiert ist und eine Knotenebene zwischen dem Siliciumatom und den Brückenkopfkohlenstoffatomen aufweist.[20] Durch einen nukleophilen Angriff des Carbens am Siliciumatom kommt es dabei unter Abspaltung eines aromatischen Restes zur Bildung eines NHC-stabilisierten Silylens (Abbildung 4.1).

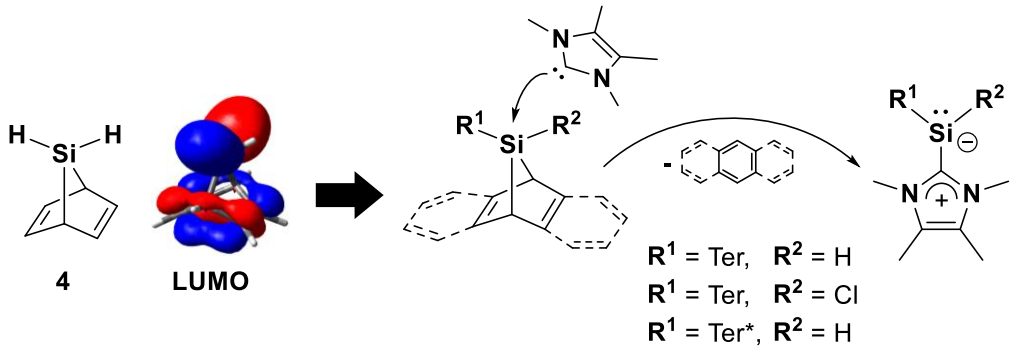
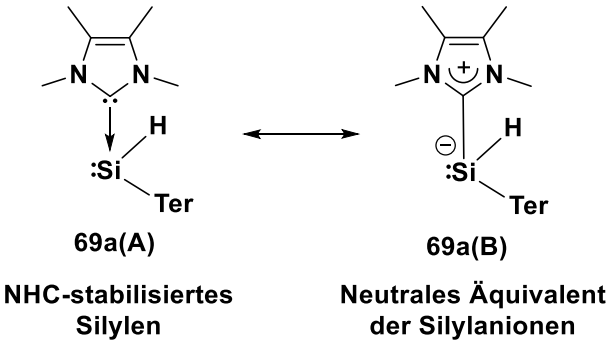


Abbildung 4.1 Das 7-Silanorbornadien **4**, berechnetes Oberflächendiagramm des LUMOs von **4** (M06-2X/6-311+G(d,p), *iso*-Wert 0.035) und die NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion von 7-Silanorbornadienen zu den NHC-stabilisierten Silylenen.

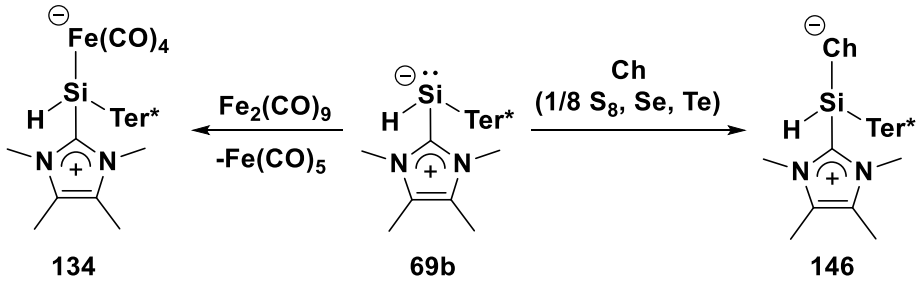
Durch experimentelle Untersuchungen und quantenmechanischen Rechnungen konnte gezeigt werden, dass der Verlauf der NHC-induzierten Fragmentierungsreaktion von mehreren Parametern wie der Wahl des Substitutionsmusters am Siliciumatom, der aromatischen Abgangsgruppe sowie des eingesetzten Nukleophils stark abhängig ist. Besonders eine Si–H Funktionalität und ein weiterer elektronenreicher Rest am Siliciumatom neben einer kleinen aromatischen Abgangsgruppe wie Benzol erhöhen die Triebkraft im Rahmen einer NHC-induzierten Fragmentierungsreaktion. Die NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion eignet sich damit besonders zur Darstellung von NHC-stabilisierten Hydridosilylenen. Gerade solchen Verbindungen kommt auf Grund ihrer potentiellen Reaktivität im Rahmen einer Hydrosilylierungsreaktion ein besonderes Interesse zu.[66] Durch experimentelle Untersuchungen wie röntgendiffraktometrische Analysen von Einkristallen

konnte in Kombination mit quantenmechanischen Rechnungen eine starke kovalente Wechselwirkung zwischen dem NHC und dem Siliciumatom festgestellt werden. Demnach ist für diese Verbindungen die Bezeichnung als neutrale Äquivalente der Silylanionen zutreffender (Schema 4.1).



Schema 4.1 Resonanzstrukturen des Silylens **69a**. Die Bezeichnung als NHC-stabilisiertes Hydridosilylen **69a(A)** sowie als neutrales Äquivalent der Silylanionen **69a(B)**.

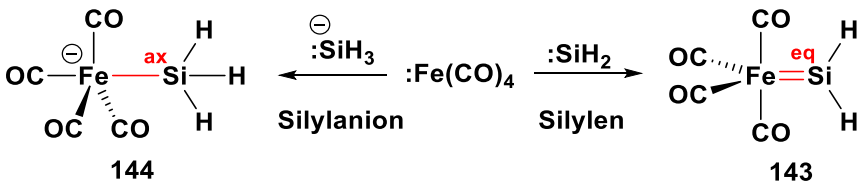
Typische Eigenschaften von solchen neutralen Äquivalenten der Silylanionen sind die Stabilisierungen von niedrigvalenten Übergangsmetallverbindungen oder auf Grund ihrer Isolobalität zu den Phosphanen auch die hohen Reaktivitäten gegenüber elementaren Chalkogenen. Dieses wurde am Beispiel von Reaktionen mit einem Eisencarbonyl und mit elementarem Schwefel, Selen und Tellur gezeigt (Schema 4.2).



Schema 4.2 Experimentelle Untersuchungen zur Überprüfung des Reaktionsverhaltens von **69b** als neutrales Äquivalent der Silylanionen am Beispiel der Umsetzungen mit einem Eisencarbonyl sowie mit den elementaren Chalkogenen.

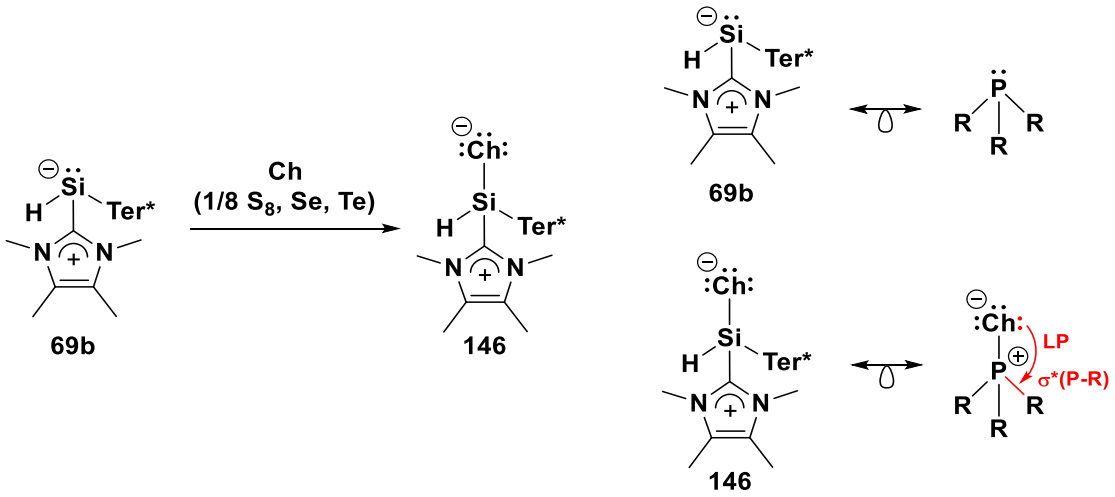
Die erhaltenen Reaktionsprodukte konnten dabei als Reinstoffe isoliert und vollständig charakterisiert werden. Am Beispiel des Eisenkomplexes **134** zeigte sich durch eine röntgendiffraktometrische Untersuchung, dass eine klassische Si–Fe Einfachbindung vorliegt und dass das

Siliciumatom in axialer Position an das Eisenatom gebunden ist. In Eisen-Silylenkomplexen werden für gewöhnlich kurze Fe–Si Bindungsabstände erreicht, wenn das Siliciumatom in äquatorialer Ebene an das Eisenatom bindet.[69, 183] Die Ausbildung einer klassischen Fe=Si Doppelbindung (σ-Hin- und π-Rückbindung) ist bei axialer Koordination des Siliciumatoms an das Eisenatom durch Orbitalsymmetrie nicht gegeben und bestätigt in diesem Fall die Reaktivität von **69b** als neutrales Äquivalent der Silylanionen (Schema 4.3).



Schema 4.3 Mögliche Reaktionsprodukte aus den Umsetzungen des :$Fe(CO)_4$-Fragmentes mit dem :SiH_2 Silylen (rechts) und mit dem SiH_3-Silylanion (links).

Im Falle der Umsetzungen mit den elementaren Chalkogenen konnten im Rahmen der Kristallstrukturanalysen für die Si–Ch Bindungen sehr kurze Bindungslängen beobachtet werden. Der Grund dafür liegt in einer negativen Hyperkonjugation. Die NHC-stabilisierten Hydridosilylene **69** sind isolobal zu den Phosphanen. Damit sind entsprechend auch die NHC-stabilisierten Silachalkogenide **146** isolobal zu den Phosphanchalkogeniden, für die bereits bekannt ist, dass die kurzen P–Ch Abstände durch negative Hyperkonjugation erklärt werden können (Schema 4.4).[199, 200]



Schema 4.4 Umsetzungen von **69b** als neutrales Äquivalent der Silylanionen mit den elementaren Chalkogenen zu den NHC-stabilisierten Silachalkogeniden **146**, so wie die isolobalen Zusammenhänge zwischen dem neutralen Äquivalent der Silylanionen **69b** und Phosphanen als auch zwischen den NHC-stabilisierten Silachalkogeniden **146** und den Phosphanchalkogeniden.

Ein besonders vielversprechendes Ergebnis ergab sich durch quantenmechanische Rechnungen. Es konnte gezeigt werden, dass sich die NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion von 7-Heteronorbornadienen auch auf weitere Elemente der Gruppen 13-15 übertragen lässt. Gerade für die 7-Germa- und 7-Phosphanorbornadiene konnte im Vergleich zu den 7-Silanorbornadienen eine besonders hohe thermodynamische Triebkraft berechnet werden. Basierend auf diesem Wissen sowie den Ergebnissen aller durchgeführten quantenmechanischen Untersuchungen sind damit die Verbindungen **120**, **124** und **126** besonders interessante Ausgangsverbindungen für weitere NHC-stabilisierte E(II)-Verbindungen (Abbildung 4.2).

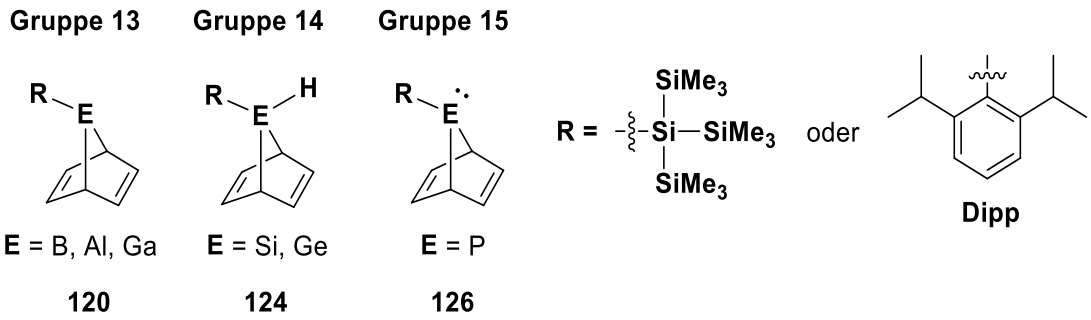
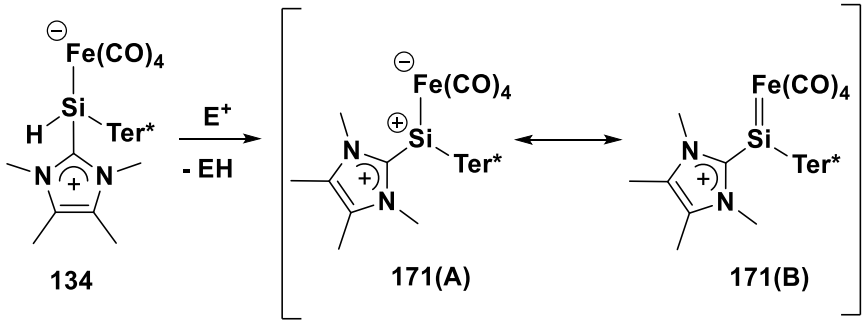


Abbildung 4.2 Interessante Verbindungen für zukünftige Untersuchungen.

Ein weiteres Thema wird die gezielte Ausnutzung der Reaktivität des hydridischen Wasserstoffatoms sein. Es konnten bereits experimentelle Befunde gemacht werden, dass neben einem gezielten Hydridtransfer in dem NHC-stabilisierten Hydridosilylen **69b** durch eine starke Lewis-Säure auch eine Addition an das Siliciumatom als Konkurrenzreaktion möglich ist. Unter diesem Aspekt rückt damit gerade der Eisenkomplex **134** in den näheren Fokus, da dieser neue Synthesemöglichkeiten von Verbindungen mit interessanten Silicium–Übergangsmetallmehrfachbindungen eröffnen könnte (Schema 4.5).



Schema 4.5 Mögliche Hydridtransferreaktion im Eisenkomplex **134**.

5. Experimenteller Teil

Alle luft- und hydrolyseempfindlichen Verbindungen wurden unter Argon- oder Stickstoffatmosphären (Reinheit 5.0) gehandhabt und gelagert. Hierfür wurde entweder an einer Handschuhbox (Braun Unilab) gearbeitet oder es wurde die Schlenktechnik verwendet. Die benutzen Glasgeräte wurden in einem Ofen auf 140 °C erhitzt und vor Gebrauch evakuiert. Tetrahydrofuran (THF) wurde über Kaliumhydroxid (KOH) vorgetrocknet und in einer Umlaufdestille unter Rückfluss und Stickstoffatmosphäre erhitzt. Die Lösungsmittel THF, Diethylether (Et_2O), Benzol und *n*-Hexan wurden über einer Natrium/Kalium-Legierung getrocknet und in Umlaufdestillen unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Toluol wurde über Natrium getrocknet und ebenfalls in einer Umlaufdestille unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Dichlormethan (CH_2Cl_2) und Chloroform ($CHCl_3$) wurden jeweils über Calciumchlorid ($CaCl_2$) getrocknet und vor Gebrauch frisch kondensiert. Deuteriertes Benzol-d_6 und Toluol-d_8 wurden über Natrium/Kalium-Legierung getrocknet, kondensiert und über Molsieb (4 Å) gelagert. Deuteriertes Chloroform-d_1 und Dichlormethan-d_2 wurden jeweils über $CaCl_2$ getrocknet, kondensiert und über Molsieb (4 Å) gelagert. Das verwendete *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) wurde als 1.6 M Lösung in *n*-Hexan, Methyllithium (MeLi) als 1.6 M Lösung in Diethylether und *tert*-Butyllithium (*t*-BuLi) als 1.9 M Lösung in Pentan verwendet. Das Di*iso*propylamin (*i*Pr_2NH) wurde über KOH getrocknet und frisch kondensiert bevor es eingesetzt wurde. Alle gängigen Standardchemikalien wurden von kommerziellen Händlern bezogen und sofern nicht anders vermerkt, so eingesetzt wie geliefert.

5.1 Analysemethoden

<u>Kernresonanzspektroskopie (NMR)</u>

Die NMR Spektren wurden an einem Bruker Avance 500 und Bruker Avance III 500 Spektrometer aufgenommen. Die ^1H NMR Spektren wurden gegenüber den Restprotonensignalen des Lösungsmittels als interner Standard referenziert.

Benzol-d_6: δ^1H (C_6D_5H) = 7.20

Chloroform-d_1: δ^1H ($CHCl_3$) = 7.24

Die $^{13}C\{^1H\}$ NMR Spektren wurden gegenüber den Lösungsmittelsignalen als interner Standard referenziert. Hierbei wurde die zentrale Linie des Signals verwendet.

Benzol-d_6: $\delta^{13}C$ (C_6D_6) = 128.0

Chloroform-d_1: $\delta^{13}C$ ($CDCl_3$) = 77.0

Für die Referenzierung der ^{29}Si, ^{15}N, ^{77}Se und ^{125}Te Spektren wurde jeweils ein externer Standard verwendet.

^{29}Si: $\delta^{29}Si$ ($SiMe_4$) = 0.0; externer Standard $\delta^{29}Si$ (Me_2SiHCl) = 11.1

^{15}N: $\delta^{15}N$ (NH_3) = 0.0; externer Standard $\delta^{15}N$ ($MeNO_2$) = 379.9

^{77}Se: $\delta^{77}Se$ (Me_2Se) = 0.0; externer Standard $\delta^{77}Se$ (Me_2Se) = 0.0

^{125}Te: $\delta^{125}Te$ (Me_2Te) = 0.0; externer Standard $\delta^{125}Te$ (Ph_2Te_2) = 422.0

Die ^{15}N, ^{77}Se und ^{125}Te NMR chemischen Verschiebungen wurden jeweils indirekt via ^{1}H detektierten HMBC NMR Experimenten ermittelt. Die $^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR Spektren wurden mit einer Relaxationszeit von D1 = 10 s aufgenommen. Die $^{29}Si\{^{1}H\}$ und ^{29}Si INEPT NMR Experimente wurden optimiert für eine Si–H Gruppe mit einer Kopplungskonstante von $^{1}J_{Si-H}$ = 200 Hz (D3 = 0.001 s und D4 = 0.001 s).

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden an einem Water Q-Tof Premier (ESI-MS) und Thermo Scientific DFS (CI-/EI-MS) aufgenommen. Für CI-MS wurde als Reaktantgas Methan (CH_4) verwendet.

Infrarotspektroskopie (IR)

Die IR-Spektren wurden an einem Bruker Tensor 27 bei Raumtemperatur aufgenommen. Für hydrolyse- und luftempfindliche Verbindungen erfolgte die Probenvorbereitung auf dem Probenkopf in der Handschuhbox.

UV-Vis Spektroskopie

Die UV-Vis Spektren wurden von *n*-Hexan Lösungen bei Raumtemperatur an einem SPECORD 200 (analytikjena) aufgenommen.

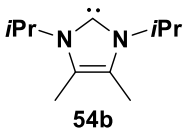
Röntgenstrukturanalyse

Die durchgeführten Röntgenstrukturanalysen erfolgten an einem Bruker AXS Apex II Diffraktometer (Mo-Kα Strahlung, λ = 0.71073 Å, Kappa 4 Kreisgoniometer, Bruker Apex II Detektor). Absorptionskorrekturen, basierend auf symmetriebezogenen Messungen (multi-scan) oder numerische Absorptionskorrekturen (amacfse, amacfte) wurden mit dem Programm SADABS durchgeführt. Die Strukturen wurden mit dem Programm SHELXS gelöst und mit SHELXL verfeinert. Nicht H-Atome wurden anisotropisch und fehlgeordnete H-Atome (Lösungsmittelmoleküle in DLP153_TOL, *i*Pr-Gruppe in DLP160) wurden isotropisch verfeinert. An C-Atomen gebundene H-Atome wurden mittels der Differenzfourieranalyse lokalisiert und anschließend an geometrisch idealisierten

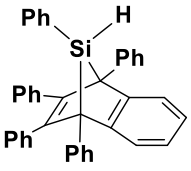
Positionen unter Anwendung geeigneter „Riding"-Modelle fixiert. H-Atome, die an Si-Atome gebunden sind, wurden frei verfeinert.

5.2 Darstellungen und Charakterisierungen der Verbindungen

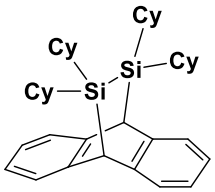
Das N-heterocyclische Carben **54b**,[126] das 7-Hydrido-7-silanorbornadien **71**,[16, 26, 28, 132] das Disilan **91**[139] sowie das Tritylsalz $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ **167**[210] waren bereits im Arbeitskreis vorhanden.



54b

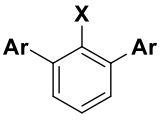


71

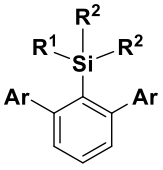


91

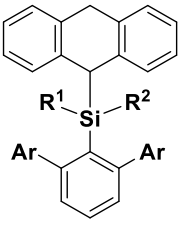
Die Terphenylhalogenide **58a** und **58b**,[127] die Chlorsilane **60a** und **60b** sowie **62a** und **62b** und 7-Hydrido-7-silanorbornadiene **53a** und **53b**[31] wurden nach bekannten Literaturvorschriften synthetisiert.[32, 33] Die Chlorsilane **60c** und **62c** sowie das 7-Chloro-7-silanorbornadien **53c** wurde ebenfalls nach einer bekannten Literaturvorschrift synthetisiert.[33, 211]



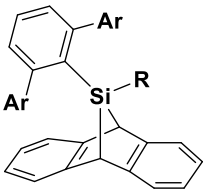
58a, Ar = Mes
X = I
58b, Ar = Tipp
X = Br



60a, Ar = Mes
R^1 = H
R^2 = Cl
60b, Ar = Tipp
R^1 = H
R^2 = Cl
60c, Ar = Mes
$R^1 = R^2$ = Cl



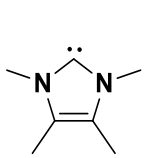
62a, Ar = Mes
R^1 = H
R^2 = Cl
62b, Ar = Tipp
R^1 = H
R^2 = Cl
62c, Ar = Mes
$R^1 = R^2$ = Cl



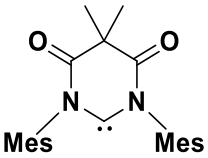
53a, Ar = Mes
R = H
53b, Ar = Tipp
R = H
53c, Ar = Mes
R = Cl

Das N-heterocyclische Carben **54a**[126] wurde wie in der Literatur beschrieben synthetisiert. Jedoch zeigte sich, dass die hier angegebenen Reaktionszeiten häufig nicht ausreichten und längeres Erhitzen unter Rückfluss notwendig war. Auch wurde je nach Ergebnis der ^{1}H NMR Reaktionskontrolle gegebenenfalls noch mehr Kalium zu der Reaktionsmischung dazugegeben. Das so erhaltene Carben wurde zusätzlich als Aufarbeitungsschritt im Hochvakuum sublimiert. Die

Synthese des Diamidocarben (DAC) **38** erfolgte nach einer Vorschrift aus dem Arbeitskreis Bielawski.[98, 212]

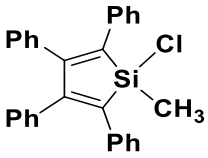


54a



38

5.2.1 Heterole



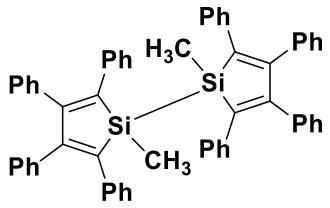
88

Die Darstellung des Chlorsilols **88** erfolgte nach einer Literaturvorschrift.[135, 138] In einem 250 mL Schlenkkolben wurden 150 mL Diethylether (Et_2O) vorgelegt und 0.85 g (120 mmol) fein geschnittenes Lithium zugegeben. Es wurden 21.83 g (120 mmol) Diphenylacetylen portionsweise zugegeben und für 21 Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde für 45 Minuten mit flüssigem Stickstoff eingefroren und mit 23.32 g (156 mmol) Trichlormethylsilan versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch für weitere 5 Minuten im Kältebad gelassen bevor es entfernt worden ist. Unter Schwenken des Kolbens wurde das Reaktionsgemisch aufgetaut, um eine frühzeitige Durchmischung zu gewährleisten. Die Reaktionsmischung wurde für 70 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel sowie der Überschuss des Chlorsilans unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit heißem Toluol extrahiert und die Mutterlauge bis zum Einsetzen der Kristallisation unter vermindertem Druck eingeengt. Die Mutterlauge wurde bei -20 °C gelagert. Der Überstand wurde abdekantiert und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Es konnten 10.49 g (24.1 mmol, 40% Ausbeute) eines gelben Feststoffes isoliert werden.

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: 0.71 (s, 3H, CH_3), 6.81-7.11 + 7.31-7.37 (m, 20H, CH).

^{13}C{^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: -0.5 (CH_3), 126.9 (CH), 127.2 (CH), 128.3 (CH), 128.6 (CH), 129.5 (CH), 130.1 (CH), 137.1 (C_q), 138.1 (C_q), 138.1 (C_q), 155.5 (C_q).

^{29}Si{^{1}H} NMR (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: 18.1.



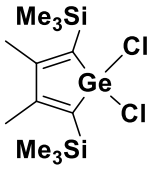
89

Die Darstellung des Bissilols **89** erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.[137, 138] In einem 1 L Schlenkkolben wurden 8.40 g (19.4 mmol) des Chlorsilols **88** in 300 mL THF gelöst. Im Schutzgasgegenstrom wurden 0.76 g (19.4 mmol) klein geschnittenes Kalium hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur 41 Stunden gerührt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Wassern und Dichlormethan (CH_2Cl_2) versetzt und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde erneut mit Wasser gewaschen, die Phasen getrennt und das Lösungsmittel der organischen Phase unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mehrmals mit Diethylether gewaschen wobei zur Trennung der Waschlösung vom Rückstand zentrifugiert wurde. Es konnten 5.98 g (7.48 mmol, 77% Ausbeute) eines hellen Feststoffes erhalten werden.

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305.0 K, $CDCl_3$), δ: 0.19 (s, 6H, CH_3), 6.73-6.78 + 6.88-6.93 + 6.95-7.10 (m, 40H, CH).

^{13}C{^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305.0 K, $CDCl_3$), δ: -6.0 (CH_3), 125.6 (CH), 126.2 (CH), 127.4 (CH), 127.9 (CH), 129.4 (CH), 130.3 (CH), 138.8 (C_q), 139.9 (C_q), 143.4 (C_q), 154.6 (C_q).

^{29}Si{^{1}H} NMR (99.31 MHz, 305.0 K, $CDCl_3$), δ: -8.9.



92

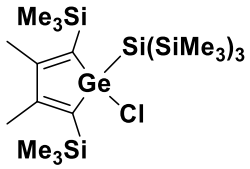
Die Darstellung des Chlorgermols **92** erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.[140, 144, 145, 147-149] In einem Schlenkkolben wurden 3.00 g (10.26 mmol) Dicyclopentadienylzirkoniumdichlorid in 100 mL *n*-Pentan suspendiert. Die Suspension wurde auf -90 °C gekühlt und über einen Tropftrichter wurden 1.38 g (21.55 mmol) *n*-Butyllithium vorsichtig zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde bei -90 °C gerührt. Der Tropftrichter wurde mit wenigen mL

n-Pentan gespült, mit 2.42 g (21.55 mmol) Trimethylsilylpropin befüllt und dieses ebenfalls bei -90 °C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht unter ständigem Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Im Tropftrichter wurden 5 mL *n*-Pentan und 2.20 g (10.26 mmol) Germaniumtetrachlorid vorgelegt. Diese Lösung wurde bei -10 °C zugetropft und der Tropftrichter mit 10 mL THF gespült. Das Gemisch wurde über Nacht unter ständigem Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand im Hochvakuum getrocknet und in *n*-Hexan suspendiert. Die Suspension wurde filtriert und das erhaltene Filtrat mit wenig Wasser versetzt. Die wässrige Phase wurde separiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und abgetrennt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mit kaltem Ethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es konnten 2.98 g (8.11 mmol, 79% Ausbeute) eines farblosen Feststoffes erhalten werden.

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305.1 K, C_6D_6), δ: 0.35 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$), 1.68 (s, 6H, CH_3).

^{13}C NMR (125.71 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: 0.1 ($Si(CH_3)_3$), 19.4 (CH_3), 132.8 (C-$SiMe_3$), 160.9 (C-Me).

^{29}Si{^{1}H} NMR (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: -7.7.



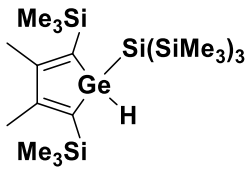
93

Die Darstellung des Chlorgermols **93** erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.[140, 144, 146] Zu einer Lösung des Dichlorgermols **92** in 3 mL THF wurde langsam eine frisch angefertigte Lösung von $KSi(SiMe_3)_3$ (1.27 g (3.65 mmol) in 7 mL THF) bei -80 °C gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und im Hochvakuum getrocknet. Der Rückstand wurde in *n*-Hexan suspendiert, das Filtrat eingeengt und bei -24 °C gelagert. Die Mutterlauge wurde entfernt und es konnten 1.33 g (2.29 mmol, 64% Ausbeute) eines farblosen Feststoffes isoliert werden.

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: 0.40 (s, 27H, $Si(Si(CH_3)_3)_3$), 0.45 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$), 2.01 (s, 6H, CH_3).

^{13}C{^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: 2.1 ($Si(CH_3)_3$), 3.6 (Si-$Si(CH_3)_3$), 21.2 (CH_3), 150.5 (C-$SiMe_3$), 160.6 (C-Me).

$^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: -109.0 (<u>Si</u>-$SiMe_3$), -9.0 (C-$SiMe_3$), -8.3 (Si-<u>Si</u>Me_3).



94

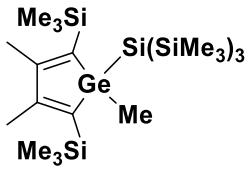
Die Darstellung des Hydridogermols **94** erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.[140, 144, 148] In einer Schlenkapparatur wurden 98.12 mg (2.59 mmol) $LiAlH_4$ in 10 ml Et_2O suspendiert. In einem weiteren Schlenkkolben wurden 500 mg (0.86 mmol) des Chlorgermols **93** vorgelegt und in 10 mL Et_2O gelöst. Diese Lösung wurde zur $LiAlH_4$ Suspension unter Eisbadkühlung zugetropft. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde dann unter Eisbadkühlung mit einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals mit Et_2O extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, dieses anschließend abgetrennt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es konnten 0.46 g (0.84 mmol, 98% Ausbeute) eines farblosen Feststoffes erhalten werden.

^{1}H NMR (500.13 MHz, 298.3 K, C_6D_6), δ: 0.38 (s, 27H, $Si(Si(CH_3)_3)_3$), 0.39 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$), 2.11 (d, $^{5}J_{H-H}$ = 1.0 Hz, 6H, CH_3), 5.41 (sept, $^{5}J_{H-H}$ = 1.0 Hz, 1H, GeH).

$^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (125.77 MHz, 298.4 K, C_6D_6), δ: 2.2 ($Si(CH_3)_3$), 3.6 (Si-$Si(CH_3)_3$), 22.1 (CH_3), 148.1 (C-$SiMe_3$), 162.8 (C-Me).

$^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR (99.36 MHz, 298.2 K, C_6D_6), δ: -121.4 (<u>Si</u>-$SiMe_3$), -10.0 (C-$SiMe_3$), -8.7 (Si-<u>Si</u>Me_3).

IR (ATR, neat) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}_{Ge-H}$ = 1984.



97

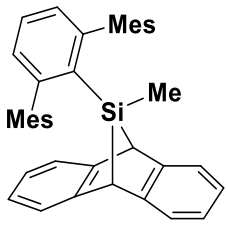
In einem Schlenkkolben wurden 800 mg (1.38 mmol) des Chlorgermols **93** vorgelegt und in 6 mL THF gelöst. Die Lösung wurde auf -80 °C gekühlt und mit 0.03 g (1.38 mmol) Methyllithium vorsichtig versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht unter ständigem Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand im Hochvakuum getrocknet und in *n*-Hexan suspendiert. Die Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde im Hochvakuum getrocknet. Es konnten 0.65 g (1.16 mmol, 84% Ausbeute) eines hellgelben Feststoffes erhalten werden.[140, 144]

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305.1 K, C_6D_6), δ: 0.37 (s, 27H, $Si(Si(CH_3)_3)_3$), 0.38 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$), 0.85 (s, 3H, Ge-CH_3), 2.11 (s, 6H, CH_3).

^{13}C{^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: 1.3 (Ge-CH_3), 2.9 ($Si(CH_3)_3$), 4.0 (Si-$Si(CH_3)_3$), 150.7 (C-$SiMe_3$), 161.7 (C-Me).

^{29}Si{^{1}H} NMR (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: -121.6 (<u>Si</u>-$SiMe_3$), -10.3 (C-$SiMe_3$), -8.8 (Si-<u>Si</u>Me_3).

5.2.2 7-Silanorbornadiene



53d

Die Durchführung erfolgte in Anlehnung an eine bekannte Literaturvorschrift.[128]

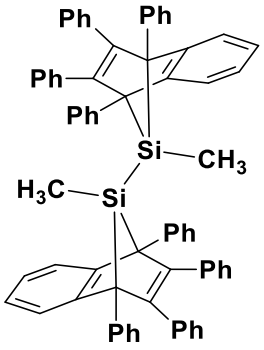
In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 450 mg (3.51 mmol) Naphthalin vorgelegt, in 6 mL THF gelöst und mit 21 mg (3.03 mmol) Lithiumspänen versetzt. Die Lösung färbte sich dunkelgrün, wurde über Nacht gerührt und mit weiteren 6 mL THF verdünnt. Es wurden 450 mg (0.81 mmol) des 7-Chloro-7-silanorbornadiens **53c** in 9 mL Benzol und 11 mL THF gelöst und diese Lösung zu der

Lithiumnaphthalidlösung bei -80 °C vorsichtig mit einem Teflonschlauch zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für vier Stunden bei -80 °C gerührt, auf -90 °C gekühlt und 1 g (7.05 mmol) Methyliodid langsam zugegeben. Es wurde über Nacht gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Der Rückstand wurde in Toluol suspendiert und filtriert. Das Filtrat wurde vollständig eingeengt und der gelbe Rückstand säulenchromatographisch über Silicagel aufgearbeitet (Dichlormethan/*n*-Hexan im Verhältnis 3:8, R_f = 0.65). Es konnten 178 mg (0.33 mmol, 41% Ausbeute) eines leichtgelben Feststoffes isoliert werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Toluollösung durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur erhalten werden.

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305.1 K, C_6D_6), δ: -0.17 (s, 3H, Si-CH_3), 1.82 (s, 6H, CH_3-Mes), 2.05 (s, 6H, CH_3-Mes), 2.40 (s, 6H, CH_3-Mes), 2.81 (s, 2H, CH-Si), 6.78-6.85 (m, 4H), 6.92-7.03 (m, 7H), 7.08-7.17 (m, 4H).

^{13}C{^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: -1.2 (Si-CH_3), 21.1 (CH_3-Mes), 21.3 (CH_3-Mes), 22.8 (CH_3-Mes), 46.6 (CH-Si), 123.2, 124.4, 124.6, 124.8, 128.6, 128.9, 130.1, 135.6, 137.2, 138.2, 139.9, 145.3, 146.0, 148.5.

^{29}Si{^{1}H} NMR (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: 49.4.



82

Die Darstellung des Bis(7-silanorbornadien)s **82** erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.[136, 138] In einem 2 L Dreihalskolben wurden 4.5 g Magnesium, 50 mL THF und 1 mL *o*-Bromfluorbenzol vorgelegt. In einem weiteren 2 L Schlenkkolben wurden 700 mL THF, 6.10 g (34.9 mmol) *o*-Bromfluorbenzol und 4.64 g (5.81 mmol) Bissilol **89** suspendiert und auf 55 °C erwärmt. Diese erwärmte Suspension wurde über einen Teflonschlauch portionsweise in das andere Reaktionsgefäß überführt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss filtriert, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt

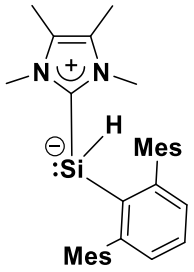
worden ist. Der Rückstand wurde mit 4%iger Salzsäure gewaschen und mit Dichlormethan extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Diethylether gewaschen, wobei zur Trennung der Waschlösung vom Rückstand zentrifugiert worden ist. Es konnten 3.35 g (3.52 mmol, 60% Ausbeute) eines farblosen Feststoffes isoliert werden.

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305.0 K, $CDCl_3$), δ: 0.51 (s, 6 H, CH_3), 6.25-6.32 + 6.70-6.78 + 6.83-7.01 + 7.05-7.17 (m, 48H, CH).

^{13}C{^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305.0 K, $CDCl_3$), δ: 1.3 (CH_3), 60.2 (C_q), 123.1 (CH), 124.0 (CH), 125.5 (CH), 125.9 (CH), 127.2 (CH), 127.6 (CH), 131.1 (CH), 136.6 (C_q), 138.2 (C_q), 148.2 (C_q), 149.8(C_q).

^{29}Si{^{1}H} NMR (99.31 MHz, 305.0 K, $CDCl_3$), δ: 58.2.

5.2.3 NHC-stabilisierte Silylene



69a

In einer Handschuhbox wurden 200.00 mg (386.03 µmol) des 7-Silanorbornadiens **53a** und 48 mg (391.71 µmol) des NHCs **54a** in einem Schlenkrohr vorgelegt. Die Feststoffe wurden stark gerührt und dabei mit 2-3 mL Benzol versetzt. Die Reaktionsmischung färbte sich bei Zugabe des Lösungsmittels sofort gelb und wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt wobei sich die gelbe Färbung intensivierte. An diesem Punkt zeigte die Reaktionsmischung per ^{1}H und ^{29}Si NMR Kontrolle eine vollständige Umsetzung des 7-Silanorbornadiens **53a** und die Bildung des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69a**. Die vorliegende Reaktionsmischung, bestehend aus dem NHC-stabilisierten Hydridosilylen **69a** und Anthracen, kann an dieser Stelle für Folgereaktion weiter eingesetzt werden. Das Anthracen kann jedoch auch entfernt und das NHC-stabilisierte Hydridosilylen **69a** als Reinstoff isoliert werden. Dafür wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Anthracen sublimiert (zwei Stunden bei 110 °C Ölbadtemperatur und 2 x 10^{-6} mbar Öldiffusionspumpenvakuum). Das evakuierte Schlenkrohr wurde in die Handschuhbox gebracht und der gelbbraune Rückstand 2-3 mal mit *n*-Hexan/Toluol im Verhältnis von 5:1 gewaschen. Der hellgelbe Rückstand wurde in *n*-Hexan suspendiert und mit

wenigen Tropfen Toluol versetzt um eine bessere Löslichkeit zu erreichen. Die gelbe Suspension wurde durch einen PTFE-Spritzenfilter filtriert. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei -30 °C konnten über Nacht gelbe Kristalle vom NHC-stabilisierten Hydridosilylen **69a** erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Für eine weitere Analyse wurde die Mutterlauge entfernt, der gelbkristalline Rückstand einmal mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es konnten 50 mg (107.13 µmol, 28% Ausbeute) eines gelben Feststoffes isoliert werden.

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305.1 K, C_6D_6), δ: 1.24 (s, 6H, N-C-CH_3), 2.21 (s, 6H, CH_3-Mes), 2.23 (s, 6H, CH_3-Mes), 2.59 (s, 6H, CH_3-Mes), 3.07 (s, 6H, N-CH_3), 4.00 (s, 1H, Si–H, $^{1}J_{Si–H}$ = 103.3 Hz), 6.72 (s, 2H, *m*-H Mes), 6.97 (s, 2H, *m*-H Mes), 7.02 (d, $^{3}J_{H–H}$ = 7.5 Hz, 2H, C_6H_3), 7.26 (t, $^{3}J_{H–H}$ = 7.5 Hz, 1H, C_6H_3).

^{13}C{^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: 8.1 (N-C-$\underline{C}H_3$), 21.0 (CH_3-Mes), 21.2 (CH_3-Mes), 21.4 (CH_3-Mes), 34.3 (N-CH_3), 123.9 (C=$\underline{C}$-CH_3), 124.7, 127.5, 134.6, 135.9, 136.1, 143.4, 147.1, 152.9, 169.1 (N-C-N).

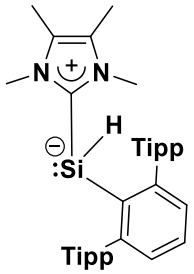
Fehlende ^{13}C NMR Signale sind vom Lösungsmittelsignal des C_6D_6 überdeckt.

^{29}Si{^{1}H} NMR (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: -87.6.

^{29}Si INEPT NMR (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: -87.6 (d, $^{1}J_{Si–H}$ = 103 Hz).

^{15}N NMR (50.66 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: 178.4.

IR (ATR, neat) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}_{Si–H}$ = 1970.



69b

In einer Handschuhbox wurden 200.00 mg (290.23 µmol) des 7-Silanorbornadiens **53b** und 39.65 mg (391.25 µmol) des NHCs **54a** in einem Schlenkrohr vorgelegt. Die Feststoffe wurden stark gerührt und dabei mit 2-3 mL Benzol versetzt. Die Reaktionsmischung färbte sich bei Zugabe des Lösungsmittels gelb und wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt wobei sich die gelbe Färbung intensivierte. An diesem Punkt zeigte die Reaktionsmischung per ^{1}H und ^{29}Si NMR Kontrolle

eine vollständige Umsetzung des 7-Silanorbornadiens **53b** und die Bildung des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b**. Die vorliegende Reaktionsmischung, bestehend aus dem NHC-stabilisierten Hydridosilylen **69b** und Anthracen, kann an dieser Stelle für Folgereaktion weiter eingesetzt werden. Das Anthracen kann jedoch auch entfernt und das NHC-stabilisierte Hydridosilylen **69b** als Reinstoff isoliert werden. Dafür wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Anthracen sublimiert (zwei Stunden bei 110 °C Ölbadtemperatur und 2 x 10^{-6} mbar Öldiffusions-pumpenvakuum). Das evakuierte Schlenkrohr wurde in die Handschuhbox gebracht und der gelbe Rückstand in *n*-Hexan suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde durch einen PTFE- Spritzenfilter filtriert und durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei -30 °C konnten über Nacht gelbe Kristalle vom NHC-stabilisierten Hydridosilylen **69b** erhalten werden, die für die Röntgenstruktur-analyse geeignet waren. Für eine weitere Analyse wurde die Mutterlauge entfernt, der gelb-kristalline Rückstand einmal mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es konnten 57 mg (89.75 µmol, 31% Ausbeute) eines gelben Feststoffes isoliert werden.

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305.1 K, C_6D_6), δ: 1.24 (d, 6H, CH_3-*i*Pr, $^{3}J_{H–H}$ = 6.9 Hz), 1.26 (d, 6H, CH_3-*i*Pr, $^{3}J_{H–H}$ = 6.9 Hz), 1.27 (s, 6H, C=C-CH_3), 1.33 (d, 6H, CH_3-*i*Pr, $^{3}J_{H–H}$ = 6.9 Hz), 1.34 (d, 6H, CH_3-*i*Pr, $^{3}J_{H–H}$ = 6.9 Hz), 1.34 (d, 6H, CH_3-*i*Pr, $^{3}J_{H–H}$ = 6.9 Hz), 1.73 (d, 6H, CH_3-*i*Pr, $^{3}J_{H–H}$ = 6.9 Hz), 2.92 (sept, 2H, CH-*i*Pr, $^{3}J_{H–H}$ = 6.9 Hz), 2.99 (sept, 2H, CH-*i*Pr, $^{3}J_{H–H}$ = 6.9 Hz), 3.20 (s, 6H, N-CH_3), 3.49 (sept, 2H, CH-*i*Pr, $^{3}J_{H–H}$ = 6.9 Hz), 3.88 (s, 1H, Si–H, $^{1}J_{Si–H}$ = 104.9 Hz), 7.08 (d, 2H, *m*-H Tipp, $^{4}J_{H–H}$ = 1.6 Hz), 7.10-7.14 (m, 2H, C_6H_3), 7.16-7.19 (m, 1H, C_6H_3), 7.32 (d, 2H, *m*-H Tipp, $^{4}J_{H–H}$ = 1.6 Hz).

^{13}C{^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: 8.3 (N-C-$\underline{C}H_3$), 23.5 (CH_3-*i*Pr), 24.1 (CH_3-*i*Pr), 24.5 (CH_3-*i*Pr), 24.7 (CH_3-*i*Pr), 26.4 (CH_3-*i*Pr), 26.8 (CH_3-*i*Pr), 30.9 (CH-*i*Pr), 31.2 (CH-*i*Pr), 34.2 (N-CH_3), 34.8 (CH-*i*Pr), 120.3, 121.0, 122.8, 124.3 (C=$\underline{C}$-CH_3), 129.1, 141.8, 145.5, 146.9, 147.0, 147.5, 154.3, 168.5 (N-C-N).

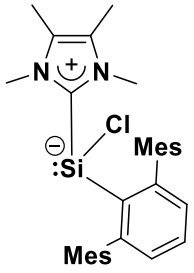
^{29}Si{^{1}H} NMR (99.31, 305.0 K, C_6D_6), δ: -80.5.

^{29}Si INEPT NMR (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: -80.5 (d, $^{1}J_{Si–H}$ = 105 Hz).

^{15}N NMR (50.66 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: 179.2.

IR (ATR, neat) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}_{Si–H}$ = 1970.

HRMS (ESI-MS, pos.): $[M + H]^+$ Summenformel [$C_{43}H_{63}N_2Si$]. Berechnete/gefundene Masse 635.4761/635.4738.



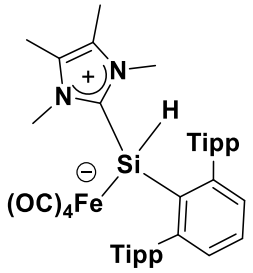
78

In einem Schlenkrohr wurden 70 mg (126.07 µmol) des 7-Chloro-7-silanorbornadiens **53c** in 0.5 ml deuteriertem Benzol-d_6 suspendiert. Diese Suspension wurde auf 80 °C erhitzt und langsam eine Lösung aus 18 mg (144.98 µmol) NHC **54a** in 0.5 mL deuteriertem Benzol-d_6 zugegeben. Die Reaktionsmischung färbte sich gelb und lag als Lösung vor, welche bei 80 °C für weitere 20 Minuten gerührt und anschließend auf Raumtemperatur gebracht worden ist. Die Lösung wurde direkt für NMR Experimente eingesetzt. Es zeigte sich eine nicht vollständige Umsetzung der Edukte. Neben der Bildung von Anthracen können auch Signale des 7-Chloro-7-silanorbornadiens **53c** und des freien NHC **54a** beobachtet werden. Charakteristische Signale für das NHC-stabilisierte Chloro-silylen **78** als Produkt stimmen mit der Literatur überein.[106]

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: 1.21 (s, 6H, C=C-CH_3), 2.16 (s, 6H, CH_3-Mes), 2.22 (s, 6H, CH_3-Mes), 2.61 (s, 6H, CH_3-Mes), 3.05 (s, 6H, N-CH_3), 6.67 (s, 2H, *m*-H Mes), 6.92 (s, 2H, *m*-H Mes). Die Signale für die C_6H_3 Gruppe fallen mit den Signalen des 7-Chloro-7-silanorbornadiens **53c** zusammen und können daher nicht zugeordnet werden.

^{29}Si{^{1}H} NMR (99.31, 305.0 K, C_6D_6), δ: 1.7.

5.2.4 Folgeprodukte der NHC-stabilisierten Hydridosilylene



134

In einer Handschuhbox wurden 220.00 mg (319.25 µmol) des 7-Silanorbornadiens **53b** und 41.63 mg (335.21 µmol) des NHCs **54a** in einem Schlenkrohr vorgelegt. Die Feststoffe wurden stark gerührt und dabei mit 2-3 mL Benzol versetzt. Die Reaktionsmischung färbte sich bei Zugabe des Lösungsmittels sofort gelb und wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die gelbe Färbung intensivierte. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und das Anthracen zwei Stunden lang bei 110 °C Ölbadtemperatur und 2 x 10^{-6} mbar Öldiffusionspumpenvakuum sublimiert. Das evakuierte Schlenkrohr wurde in die Handschuhbox gebracht und der gelbe Rückstand in 2-3 mL THF gelöst. Diese Lösung wurde in ein zweites Schlenkrohr überführt, das 121.94 mg (335.21 µmol) Dieisennonacarbonyl ($Fe_2(CO)_9$) enthielt. Bei Zugabe der Lösung färbte sich die Reaktionsmischung unmittelbar schwarzrot und wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Hochvakuum entfernt und der Rückstand einmal mit *n*-Hexan gewaschen. Der Rückstand wurde mit Toluol versetzt und die Reaktionsmischung durch einen PTFE-Spritzenfilter filtriert. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei -30 °C konnten schwachviolette Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Für eine weitere Analyse wurde die Mutterlauge entfernt, der Rückstand einmal mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es konnten 79 mg (98.39 µmol, 31% Ausbeute) eines schwachvioletten Feststoffes erhalten werden.

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305.1 K, C_6D_6), δ: 1.05 (d, 6H, CH_3-*i*Pr, $^3J_{H-H}$ = 6.8 Hz), 1.19 (d, 6H, CH_3-*i*Pr, $^3J_{H-H}$ = 6.8 Hz), 1.26 (d, 6H, CH_3-*i*Pr, $^3J_{H-H}$ = 6.8 Hz), 1.27 (s, 6H, C=C-CH_3), 1.34 (d, 6H, CH_3-*i*Pr, $^3J_{H-H}$ = 6.8 Hz), 1.35 (d, 6H, CH_3-*i*Pr, $^3J_{H-H}$ = 6.8 Hz), 1.50 (d, 6H, CH_3-*i*Pr, $^3J_{H-H}$ = 6.8 Hz), 2.90 (sept, CH-*i*Pr, $^3J_{H-H}$ = 6.8 Hz), 2.95 (s (breit), 6H, N-CH_3), 3.01 (sept, CH-*i*Pr, $^3J_{H-H}$ = 6.8 Hz), 3.35 (sept, 2H, CH-*i*Pr, $^3J_{H-H}$ = 6.8 Hz), 5.75 (s, 1H, Si–H, $^1J_{Si-H}$ = 189.3 Hz), 7.03 (d, 2H, *m*-H Tipp, $^4J_{H-H}$ = 1.5 Hz), 7.14 (s, 3H, C_6H_3), 7.29 (d, 2H, *m*-H Tipp, $^4J_{H-H}$ = 1.5 Hz).

$^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (125.71 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: 8.1 (N-C-<u>C</u>H_3), 22.4 (CH_3-*i*Pr), 23.7 (CH_3-*i*Pr), 24.4 (CH_3-*i*Pr), 24.5 (CH_3-*i*Pr), 26.0 (CH_3-*i*Pr), 26.3 (CH_3-*i*Pr), 31.1 (CH-$_i$Pr), 34.8 (CH-*i*Pr), 120.7, 121.4, 126.3, 133.3, 138.9, 140.1, 146.8, 147.2, 147.3, 148.6, 157.7, 217.6 (CO).

Das ^{13}C NMR Signal von der N-C-<u>C</u>H_3 Methylgruppe kann nur in einem $^{1}H^{13}C$ HMBC NMR Spektrum beobachtet werden. Das ^{13}C NMR Signal der N-CH_3 Methylgruppe fehlt.

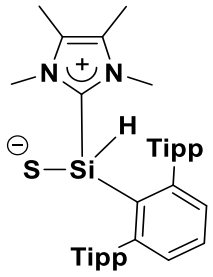
$^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR (99.31, 305.0 K, C_6D_6), δ: -11.1.

^{29}Si INEPT NMR (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: -11.1 (d, $^{1}J_{Si-H}$ = 189 Hz).

^{15}N NMR (50.66 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: 171.8, 183.8.

HRMS (CI-MS, Methan): Summenformel [$C_{47}H_{63}O_4N_2FeSi$]. Berechnete/gefundene Masse 803.3901/803.3899.

IR (ATR, neat) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}_{Si-H}$ = 2160, $\tilde{\nu}_{CO}$ = 2009, 1922, 1896, 1884.



146a

Methode A: Zu einer Reaktionsmischung in einem Schlenkrohr, bestehend aus 220 mg (319.25 µmol) 7-Silanorbornadien **53b** und 44 mg (351.18 µmol) NHC **54a** sowie 2-3 mL Benzol, wurden bei Raumtemperatur unter starkem Rühren 40.94 mg (1.28 mmol) elementarer Schwefel gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Anthracen sowie der Überschuss an elementarem Schwefel für zwei Stunden bei 110 °C Ölbadtemperatur und 2 x 10^{-6} mbar Öldiffusionspumpenvakuum sublimiert. Das evakuierte Schlenkrohr wurde in die Handschubox gebracht und der Rückstand in einer *n*-Hexan/Toluol Mischung im Verhältnis von 4:1 gelöst. Nach langsamen Verdampfen des Lösungsmittels bei -30 °C konnten farblose Kristalle von **146a** erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Jedoch konnte auf diese Weise das NHC-stabilisierte Silathioaldehyd **146a** nicht quantitativ als Reinstoff isoliert werden. Daher wurde Methode B zur Isolierung verwendet.

Methode B: In einer Handschuhbox wurden 200.00 mg (290.23 µmol) des 7-Silanorbornadiens **53b** und 38 mg (307.64 µmol) des NHCs **54a** in einem Schlenkrohr vorgelegt. Die Feststoffe wurden stark gerührt und dabei mit 2-3 mL Benzol versetzt. Die Reaktionsmischung färbte sich bei Zugabe des Lösungsmittels sofort gelb und wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die gelbe Färbung intensivierte. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und das Anthracen zwei Stunden lang bei 110 °C Ölbadtemperatur und 2 x 10^{-6} mbar Öldiffusionspumpenvakuum sublimiert. Das evakuierte Schlenkrohr wurde in die Handschuhbox gebracht, der gelbe Rückstand in Toluol gelöst und 19 mg (580.45 µmol) elementarer Schwefel zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und die resultierende Lösung mit einer kleinen Menge *n*-Hexan vorsichtig überschichtet. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei -30 °C konnten farblose Kristalle erhalten werden. Die Mutterlauge wurde entfernt und der farbloskristalline Rückstand mit kaltem *n*-Hexan gewaschen. Nach Trocknem im Hochvakuum konnten 119 mg (178.20 µmol, 61% Ausbeute) eines farblosen Feststoffes isoliert werden.

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305.1 K, C_6D_6), δ: 1.14 (d, 6H, CH_3-*i*Pr, $^{3}J_{H-H}$ = 6.7 Hz), 1.22-1.28 (m, 18H, 2 x CH_3-*i*Pr + C=C-CH_3), 1.32-1.36 (m, 12H, 2 x CH_3-*i*Pr), 1.67 (d, 6H, CH_3-*i*Pr, $^{3}J_{H-H}$ = 6.7 Hz), 2.93 (sept, 2H, CH-*i*Pr, $^{3}J_{H-H}$ = 6.9 Hz), 3.05 (sept, 2H, CH-*i*Pr, $^{3}J_{H-H}$ = 6.7 Hz), 3.16 (s, 6H, N-CH_3), 3.45 (sept, 2H, CH-*i*Pr, $^{3}J_{H-H}$ = 6.7 Hz), 5.81 (s, 1H, Si-H, $^{1}J_{Si-H}$ = 209.4 Hz), 7.12 (d, 2H, *m*-H Tipp, $^{4}J_{H-H}$ = 1.6 Hz), 7.18-7.20 (m, 3H, C_6H_3), 7.32 (d, 2H, $^{4}J_{H-H}$ = 1.6 Hz).

^{13}C{^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: 8.0 (N-C-$\underline{C}H_3$), 22.6 (CH_3-*i*Pr), 23.8 (CH_3-*i*Pr), 24.4 (CH_3-*i*Pr), 24.6 (CH_3-*i*Pr), 26.4 (CH_3-*i*Pr), 26.7 (CH_3-*i*Pr), 31.1 (CH-*i*Pr), 31.4 (CH-*i*Pr), 33.0 (N-CH_3), 34.8 (CH-*i*Pr), 120.2 (CH, Tipp), 120.9 (CH, Tipp), 125.9 (C=$\underline{C}$-CH_3), 126.6 (CH, C_6H_3), 131.5 (CH, C_6H_3), 139.6, 139.8, 146.7, 147.6, 147.9, 148.0, 152.5 (N-C-N).

^{29}Si{^{1}H} NMR (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: -37.3.

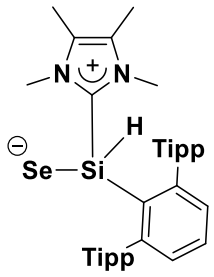
^{29}Si INEPT NMR (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: -37.3 (d, $^{1}J_{Si-H}$ = 209 Hz).

^{15}N NMR (50.66 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: 179.5.

IR (ATR, neat) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}_{Si-H}$ = 2088, $\tilde{\nu}_{Si-S}$ = 636.

UV-Vis (*n*-Hexan) [nm]: λ_{max} = 308.

HRMS (CI-MS, Methan): $[M + H]^+$ Summenformel [$C_{43}H_{63}N_2SSi$]. Berechnete/gefundene Masse 667.4476/667.4479.



146b

In einer Handschuhbox wurden 220.00 mg (319.25 µmol) des 7-Silanorbornadiens **53b** und 44 mg (351.18 µmol) des NHCs **54a** in einem Schlenkrohr vorgelegt. Die Feststoffe wurden stark gerührt und dabei mit 2-3 mL Benzol versetzt. Die Reaktionsmischung färbte sich bei Zugabe sofort gelb und wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt wobei sich die gelbe Färbung intensivierte. Es wurden 101 mg (1.28 mmol) elementares Selen zugegeben und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und das Anthracen zwei Stunden lang bei 110 °C Ölbadtemperatur und 2 x 10^{-6} mbar Öldiffusionspumpenvakuum sublimiert. Das evakuierte Schlenkrohr wurde in die Handschuhbox gebracht und der Rückstand einmal mit *n*-Hexan gewaschen. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und durch einen PTFE-Spritzenfilter filtriert. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei -30 °C konnten schwach gelbe Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Mutterlauge wurde entfernt, der kristalline Rückstand einmal mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es konnten 143 mg (200.49 µmol, 63% Ausbeute) eines schwach gelben Feststoffes isoliert werden.[187]

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: 1.14 (d, 6H, CH_3-*i*Pr, $^{3}J_{H-H}$ = 6.7 Hz), 1.22-1.28 (m, 18H, 2 x CH_3-*i*Pr + C=C-CH_3), 1.32-1.36 (m, 12H, 2 x CH_3-*i*Pr), 1.63 (d, 6H, CH_3-*i*Pr, $^{3}J_{H-H}$ = 6.7 Hz), 2.93 (sept, 2H, CH-*i*Pr, $^{3}J_{H-H}$ = 6.9 Hz), 3.08 (sept, 2H, CH-*i*Pr, $^{3}J_{H-H}$ = 6.7 Hz), 3.13 (s, 6H, N-CH_3), 3.37 (sept, 2H, CH-*i*Pr, $^{3}J_{H-H}$ = 6.7 Hz), 5.74 (s, 1H, Si-H, $^{1}J_{Si-H}$ = 210.4 Hz, $^{2}J_{Se-H}$ = 10.9 Hz), 7.13 (d, 2H, *m*-H Tipp, $^{4}J_{H-H}$ = 1.6 Hz), 7.16-7.19 (m, 3H, C_6H_3), 7.30 (d, 2H, *m*-H Tipp, $^{4}J_{H-H}$ = 1.6 Hz).

^{13}C{^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: 8.0 (N-C-$\underline{C}H_3$), 22.8 (CH_3-*i*Pr), 23.8 (CH_3-*i*Pr), 24.4 (CH_3-*i*Pr), 24.6 (CH_3-*i*Pr), 26.4 (CH_3-*i*Pr), 26.5 (CH_3-*i*Pr), 31.2 (CH-*i*Pr), 31.3 (CH-*i*Pr), 33.7 (N-CH_3), 34.8 (CH-*i*Pr), 120.4 (CH, Tipp), 120.9 (CH, Tipp), 126.0 (C=$\underline{C}$-CH_3), 126.6 (CH, C_6H_3), 131.8 (CH, C_6H_3), 137.6, 139.5, 146.8, 147.5, 147.9, 148.1, 150.7 (N-C-N).

^{29}Si{^{1}H} NMR (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: -44.1 (s, $^{1}J_{Si-Se}$ = 247 Hz).

^{29}Si INEPT NMR (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6), *δ*: -44.1 (d, $^{1}J_{Si-H}$ = 210 Hz, $^{1}J_{Si-Se}$ = 247 Hz).

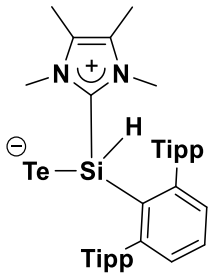
^{15}N NMR (50.66 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: 179.2.

^{77}Se NMR (95.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: -35.0 (s, $^1J_{Si–H}$ = 210 Hz, $^2J_{Se–H}$ = 11 Hz).

IR (ATR, neat) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}_{Si–H}$ = 2102.

UV-Vis (*n*-Hexan) [nm]: λ_{max} = 334.

HRMS (CI-MS, Methan): $[M]^+$ Summenformel [$C_{43}H_{62}N_2SeSi$]. Berechnete/gefundene Masse 714.3842/714.3868.



146c

In einer Handschuhbox wurden 220.00 mg (319.25 µmol) des 7-Silanorbornadiens **53b** und 42 mg (355.21 µmol) des NHCs **54a** in einem Schlenkrohr vorgelegt. Die Feststoffe wurden stark gerührt und dabei mit 2-3 mL Benzol versetzt. Die Reaktionsmischung färbte sich bei Zugabe des Lösungsmittels sofort gelb und wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt wobei sich die gelbe Färbung intensivierte. Es wurden 43 mg (335.21 µmol) elementares Tellur zugegeben und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und das Anthracen zwei Stunden lang bei 110 °C Ölbadtemperatur und 2 x 10^{-6} mbar Öldiffusionspumpenvakuum sublimiert. Das evakuierte Schlenkrohr wurde in die Handschuhbox gebracht und der Rückstand einmal mit *n*-Hexan gewaschen. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und durch einen Spritzenfilter filtriert. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei -30 °C konnten schwach gelbe Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Mutterlauge wurde entfernt, der kristalline Rückstand einmal mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es konnten 163 mg (213.26 µmol, 67% Ausbeute) eines schwach gelben Feststoffes isoliert werden.[187]

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: 1.17 (s, 6H, C=C-CH_3), 1.19 (d, 6H, CH_3-*i*Pr, $^3J_{H–H}$ = 6.7 Hz), 1.12 (d, 6H, CH_3-*i*Pr, $^3J_{H–H}$ = 6.7 Hz), 1.34 (d, 6H, CH_3-*i*Pr, $^3J_{H–H}$ = 7.0 Hz), 1.35 (d, 6H, CH_3-*i*Pr, $^3J_{H–H}$ = 7.0 Hz), 1.46 (d, 6H, CH_3-*i*Pr, $^3J_{H–H}$ = 6.8 Hz), 1.49 (d, 6H, CH_3-*i*Pr, $^3J_{H–H}$ = 6.8 Hz), 2.93 (sept, 2H, CH-*i*Pr, $^3J_{H–H}$ = 7.0 Hz), 3.02 (s, 6H, N-CH_3), 3.06 (sept, 2H, CH-*i*Pr, $^3J_{H–H}$ = 6.8 Hz), 3.13 (sept, 2H,

CH-*i*Pr, $^{3}J_{H-H}$ = 6.7 Hz), 5.86 (s, 1H, Si-H, $^{1}J_{Si-H}$ = 208.2 Hz, $^{2}J_{Te-H}$ = 12.9 Hz), 7.15-7.20 (m, 7H, C_6H_3 + *m*-H Tipp).

$^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (125.71 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: 7.9 (N-C-$\underline{C}H_3$), 23.2 (CH_3-*i*Pr), 23.5 (CH_3-*i*Pr), 24.6 (CH_3-*i*Pr), 26.4 (CH_3-*i*Pr), 26.5 (CH_3-*i*Pr), 31.2 (CH-*i*Pr), 31.4 (CH-*i*Pr), 34.1 (N-CH_3), 34.8 (CH-*i*Pr), 120.8 (CH, Tipp), 125.9 (C=$\underline{C}$-CH_3), 127.1, 131.9 (C_6H_3), 132.1, 139.1, 147.4, 147.8, 148.4, 150.4 (N-C-N).

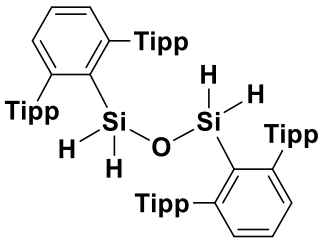
$^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: -77.7 (s, $^{1}J_{Si-Te}$ = 671 Hz).

^{29}Si INEPT NMR (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: -77.7 (d, $^{1}J_{Si-H}$ = 208 Hz, $^{1}J_{Si-Te}$ = 671 Hz).

^{15}N NMR (50.66 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: 174.4.

^{125}Te NMR (157.68 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: -236.1 (s, $^{2}J_{Te-H}$ = 13 Hz).

IR (ATR, neat) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}_{Si-H}$ = 2122.



133

In einer Handschuhbox wurden 220.00 mg (319.25 µmol) des 7-Silanorbornadiens **53b** und 40.04 mg (332.44 µmol) des NHCs **54a** in einem Schlenkrohr vorgelegt. Die Feststoffe wurden stark gerührt und dabei mit 2-3 mL Benzol versetzt. Die Reaktionsmischung färbte sich bei Zugabe des Lösungsmittels sofort gelb, wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Der gefrorene Rückstand wurde mit einer Lösung, bestehend aus 8 mL THF und 1 mL H_2O, überschichtet. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und so bald wie möglich gerührt. Nach Rühren über Nacht wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und das Anthracen für zwei Stunden bei 110 °C Ölbadtemperatur und 2 x 10^{-6} mbar Öldiffusionspumpenvakuum sublimiert. Der farblose Rückstand wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgearbeitet (Dichlormethan/*n*-Hexan im Verhältnis 1:4; R_f = 0.7). Es konnten 78 mg (75.02 µmol, 47% Ausbeute) eines farblosen Feststoffes isoliert werden.

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: 1.10 (d, 24H, CH_3-*i*Pr, $^{3}J_{H-H}$ = 6.7 Hz), 1.25 (d, 24H, CH_3-*i*Pr, $^{3}J_{H-H}$ = 6.7 Hz), 1.40 (d, 24H, CH_3-*i*Pr, $^{3}J_{H-H}$ = 6.7 Hz), 2.77 (sept, 8H, CH-*i*Pr, $^{3}J_{H-H}$ = 6.7 Hz), 2.96 (sept,

4H, CH-*i*Pr, $^{3}J_{H–H}$ = 6.7 Hz), 4.17 (s, 4H, Si–H, $^{1}J_{Si–H}$ = 227.1 Hz), 7.04-7.07 (m, 4H, C_6H_3), 7.12-7.17 (m, 2H, C_6H_3), 7.18 (s, 8H, *m*-H Tipp).

$^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (125.71 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: 23.3 (CH_3-*i*Pr), 24.4 (CH_3-*i*Pr), 25.8 (CH_3-*i*Pr), 31.0 (CH-*i*Pr), 34.8 (CH-*i*Pr), 120.9, 129.0, 129.9, 135.0, 137.6, 146.4, 148.2, 148.3.

$^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: -31.5.

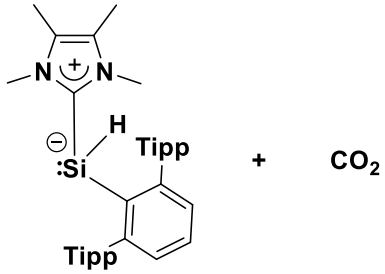
^{29}Si INEPT NMR (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: -31.5 (t, $^{1}J_{Si–H}$ = 227 Hz).

IR (ATR, neat) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}_{Si–H}$ = 2220, 2195, 2147.

HRMS (ESI-MS, pos.): $[M + Na]^+$ Summenformel [$C_{72}H_{102}ONaSi_2$]. Berechnet/gefundene Masse 1061.7367/1061.7336.

5.2.5 Weitere Reaktionen

Reaktion des NHC-stabilisierten Hydridosilylens 69b mit CO_2

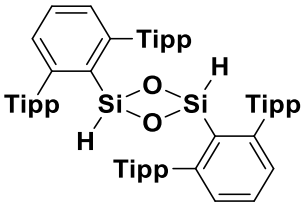


69b

In einer Handschuhbox wurden 200 mg (290 µmol) des 7-Silanorbornadiens **53b** und 38 mg (305 µmol) des NHCs **54a** in einem Schlenkrohr vorgelegt. Die Feststoffe wurden stark gerührt und dabei mit 2-3 mL Benzol versetzt. Die Reaktionsmischung färbte sich bei Zugabe des Lösungsmittels sofort gelb und wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die gelbe Färbung intensivierte. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und das Anthracen zwei Stunden lang bei 110 °C Ölbadtemperatur und 2 x 10^{-6} mbar Öldiffusionspumpenvakuum sublimiert. Das evakuierte Schlenkrohr wurde in die Handschuhbox gebracht und der Rückstand in Toluol aufgenommen und in ein Schlenkrohr überführt. Die Lösung wurde mit flüssigem Stickstoff auf -196 °C eingefroren, das Schlenkrohr im Hochvakuum evakuiert und mit CO_2 belüftet. Es wurde auf Raumtemperatur unter Rühren erwärmt, wobei es zur Bildung einer farblosen Suspension

gekommen ist. Das Lösungsmittel wurde entfernt und unter Schutzgas die in Benzol lösliche Fraktion NMR spektroskopisch untersucht.

Die NMR spektroskopischen Befunden zeigten, dass sich das NHC-stabilisierte Silaaldehyd **157** nicht gebildet hat. Stattdessen deuten die spektroskopischen Befunde viel mehr auf die Bildung des Cyclodisiloxans **158** hin.



158

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305.1 K, C_6D_6), δ: 1.09 (d, 24H, CH_3-*i*Pr, $^{3}J_{H–H}$ = 6.7 Hz), 1.22 (d, 24H, CH_3-*i*Pr, $^{3}J_{H–H}$ = 6.7 Hz), 1.40 (d, 24H, CH_3-*i*Pr, $^{3}J_{H–H}$ = 6.7 Hz), 2.77 (sept, 8H, CH-*i*Pr, $^{3}J_{H–H}$ = 6.7 Hz), 2.97 (sept, 4H, CH-*i*Pr, $^{3}J_{H–H}$ = 6.7 Hz), 4.56 (s, 2H, Si–H, $^{1}J_{Si–H}$ = 268.8 Hz, $^{3}J_{Si–H}$ = 2.8 Hz), 7.00-7.04 (m, 4H, C_6H_3), 7.09-7.13 (m, 2H, C_6H_3), 7.17 (s, 8H, *m*-H Tipp).

^{13}C{^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: 23.5, 24.4, 25.9, 31.2, 34.6, 120.9 (CH), 130.0 (CH), 133.5 (Cq), 136.7 (Cq), 146.8 (Cq), 148.2 (Cq), 148.4 (Cq).

^{29}Si{^{1}H} NMR (99.31 MHz, 305.0 K, C_6D_6), δ: -7.2.

Nach Luftkontakt der Reaktionsmischung konnte die Bildung einer neuen Verbindung beobachtet werden (δ^{1}H = 4.32, $^{1}J_{Si–H}$ = 262.0 Hz, δ^{29}Si = -40.8).

6. Details zu den durchgeführten DFT Rechnungen

Alle quantenmechanischen durchgeführten Rechnungen wurden mit dem Gaussian09 Programmpaket (B01/D01) durchgeführt.[213] Die Molekülstrukturoptimierungen wurden, sofern nicht anders angegeben, mit dem Dichtefunktional M06-2X[153, 214] zusammen mit dem Basissatz 6-311+G(d,p) für die Elemente H, B, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Ga, Ge, Se sowie dem Basissatz def2-TZVP für die Elemente Fe und Te mit entsprechendem Pseudopotential durchgeführt.[215-218] Jeder ermittelte stationäre Punkt wurde durch eine Frequenzanalyse entweder als Minium (keine imaginäre Schwingungen) oder als Übergangszustand (nur eine imaginäre Schwingung) identifiziert. Alle berechneten SCF Energie- ($\Delta E(SCF)$) und freien Enthalphiedifferenzen (ΔG^{298}) bei T = 298.15 K und p = 0.101 MPa (1 atm) in der Gasphase wurden in kJ mol^{-1} angegeben. Im Rahmen der Berechnungen zu den Reaktionskoordinaten im Mechanismus der Fragmentierungsreaktion (Abbildung 3.30) wurde ein verfeinertes (99.590) Raster (Ultrafinegrid Option in G09) für die numerische Integration genutzt und im Rahmen der Optimierung die opt=tight Option gewählt. Die Übergangszustände wurden mit dem QST2 Algorithmus ermittelt, so wie er in G09 implementiert ist. Die Berechnungen der NMR chemischen Verschiebungen wurden mit der GIAO Methode durchgeführt, so wie sie in G09 implementiert ist. Als Dichtefunktional wurde M06-L zusammen mit dem Basissatz 6-311G(2d,p) verwendet. Die Berechnungen der Kopplungskonstanten (*J*) wurden mit dem Dichtefunktional B3LYP und dem Basissatz 6-311G(2d,p) durchgeführt und die nmr=mixed Option gewählt. Die NBO Analysen wurden mit der Version 3.1 und 6.0 durchgeführt. Die Version 3.1 wurde so verwendet wie sie in G09 implementiert ist. Die Version 6.0 wurde selbst implementiert. Es wurde das Dichtefunktional M06-2X zusammen mit dem cc-pVTZ Basissatz genutzt. Für die Anharmonizitätskorrektur der berechneten IR Schwingungsenergien wurde ein Skalierungsfaktor von 0.9871 verwendet.[219] Die abgebildeten Molekülorbitale (MO) wurden mit GaussView 5.0 dargestellt.[220] Für die Darstellung der natürlichen Bindungsorbitale (NBO) wurde das Programm Jmol verwendet.[221]

6.1 Ausgewählte Parameter berechneter Verbindungen

A: Methode M06-2X

Basissatz 6-311+G(d,p) für H, B, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Ga, Ge und Se

Basissatz def2-TZVP für Fe und Te (mit Pseudopotential)

B: Methode M06-2X

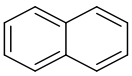
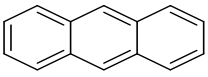
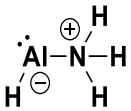
Basissatz 6-311+G(d,p) für Si

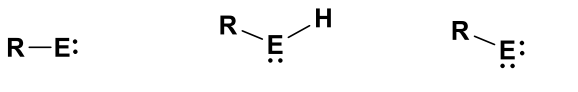
Basissatz 6-31G(d) für H, C und O

*****: opt=tight sowie Ultrafinegrid Option wurden angewendet

#: Optimierung erfolgte im Triplettzustand

Tabelle 6.1 Berechnete Hartree-Fock Energien E, freien Enthalpien G^{298} [a.u.] und Punktgruppen (PG) von ausgewählten Verbindungen sowie die zur Strukturoptimierung verwendeten Methoden und Basissätze.

Verbindung	Methode/ Basissatz	Absolute Energie E [a.u.]	Freie Enthalpie G^{298} [a.u.]	PG
	A	-232.19836	-232.12477	C_{2h}
	A*	-232.19835	-232.12403	D_{6h}
	**A**	-385.81535	-385.69854	D_{2h}
	**A**	-539.42528	-539.26541	C_1
:$FeCO_4$	**A**	-1716.90363	-1716.90914	C_{2v}
:$FeCO_4$	**A**	-1716.89933	-1716.90431	C_{3v}
:NH_3	**A**	-56.54586	-56.52925	C_{3v}
	**A**	-299.52601	-299.50830	C_1

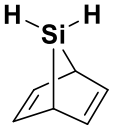
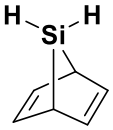
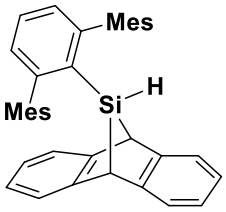
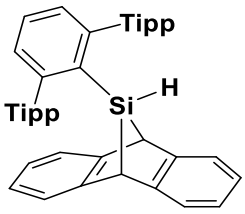
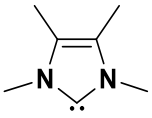
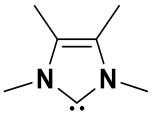
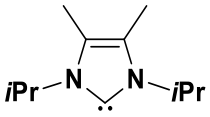
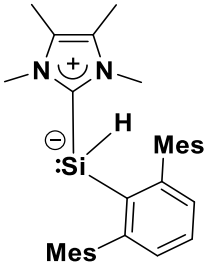


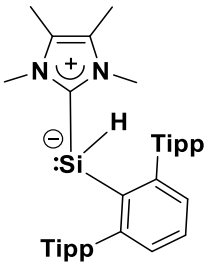
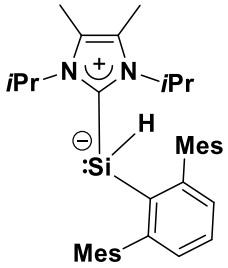
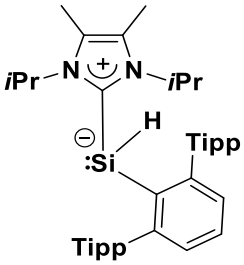
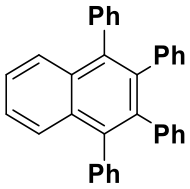
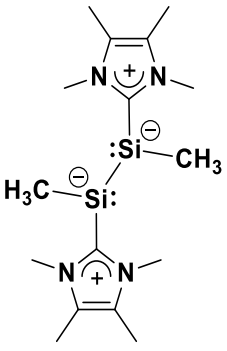
Gruppe 13
E = B, Al, Ga
R = H, Ter

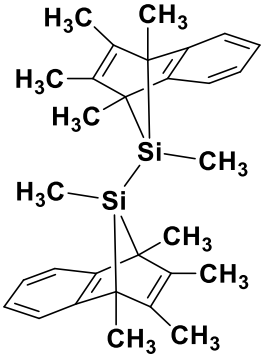
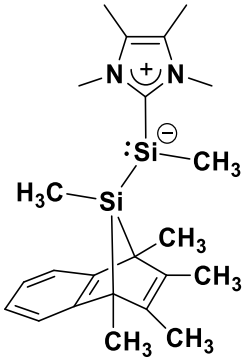
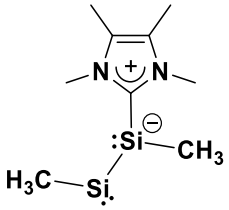
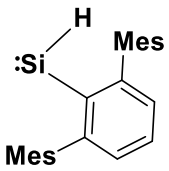
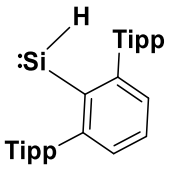
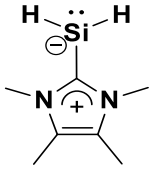
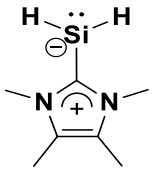
Gruppe 14
E = Si, Ge
R = H, Ter

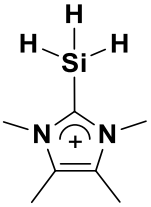
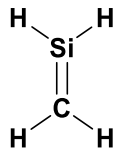
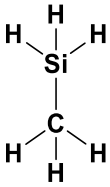
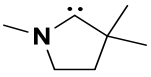
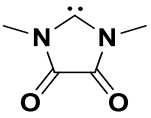
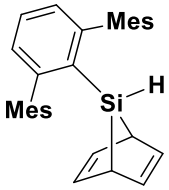
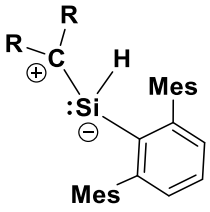
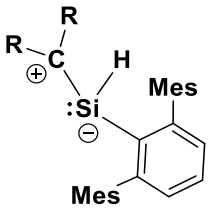
Gruppe 15
E = P
R = H, Ter

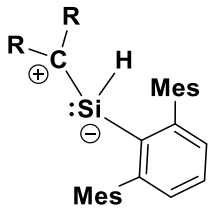
Siehe Tabelle 6.2

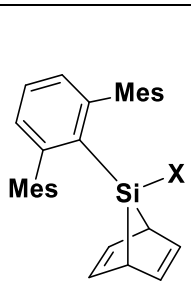
Verbindung	Methode/ Basissatz	Absolute Energie E [a.u.]	Freie Enthalpie G^{298} [a.u.]	PG
 **4**	**A**	-522.82125	-522.73226	C_1
 **4**	**A***	-522.82126	-522.73189	C_s
10	**A**	-39.11888	-39.11958	C_{2v}
 **53a**	**A**	-1759.00354	-1758.44403	C_1
 **53b**	**A**	-2230.64837	-2229.76291	C_1
 **54a**	**A**	-383.36320	-383.21488	C_1
 **54a**	**A***	-383.36318	-383.21467	C_{2v}
 **54b**	**A**	-540.58814	-540.33303	C_1
 **69a**	**A**	-1602.94030	-1602.39430	C_1

 **69b**	**A**	-2074.58183	-2073.70833	C_1
 **70a**	**A**	-1760.16041	-1759.50225	C_1
 **70b**	**A**	-2231.79841	-2230.81221	C_1
 **73**	**A**	-543.03314	-542.81161	C_1
 **84**	**A**	-1425.53092	-1425.13842	C_1

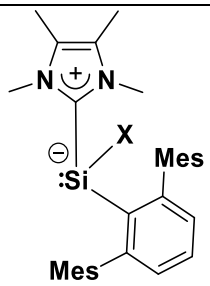
 **85**	**A**	-1744.85170	-1744.31570	C_2
 **86**	**A**	-1585.19437	-1584.73242	C_1
 **87**	**A**	-1042.11055	-1041.89469	C_1
 **99a**	**A**	-1219.49490	-1219.12683	C_1
 **99b**	**A**	-1691.13998	-1690.44526	C_1
 **100**	**A**	-674.04139	-673.87642	C_1
 **100**	**A***	-674.04137	-673.87666	C_s

 **101**	**A**	-674.47248	-674.29855	C_1
 **102**	**A**	-329.90717	-329.89044	C_s
 **103**	**A**	-331.16884	-331.13112	C_{3v}
 **104**	**A**	-329.19069	-329.03345	C_1
 **105**	**A**	-453.99948	-453.92127	C_1
 **106**	**A**	-1451.72685	-1451.25818	C_1
 R_2C: = **10** **107**	**A**	-1258.80738	-1258.41406	C_1
 R_2C: = **104** **108**	**A**	-1548.77233	-1548.21778	C_1

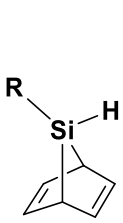
 R_2C: = **105** **109**	**A**	-1673.58858	-1673.10981	C_1



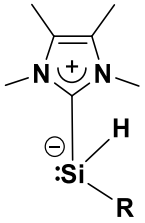
110



111



112

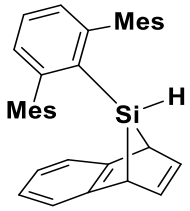
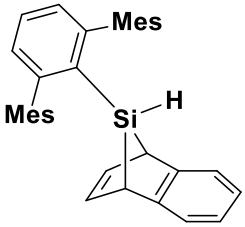
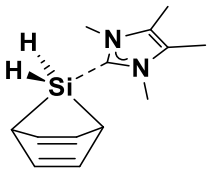
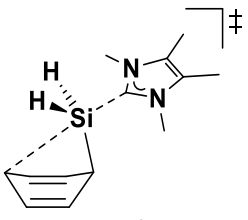


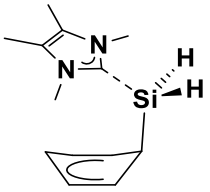
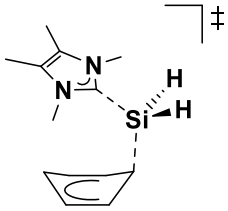
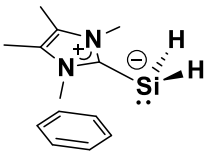
113

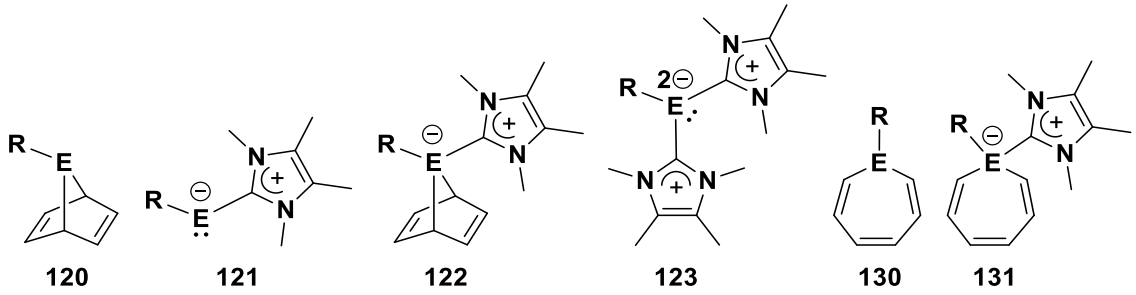
X = H, SiH_3, Ph, Cl, $SiMe_3$, F, Me, *i*Pr, *t*Bu

R = Dipp, SiH_3, $Si(SiMe_3)_3$, $SiMe_3$, *t*BuMes, H, Cl, Mes, Ph, Ter, *i*Pr, *t*Bu, Me

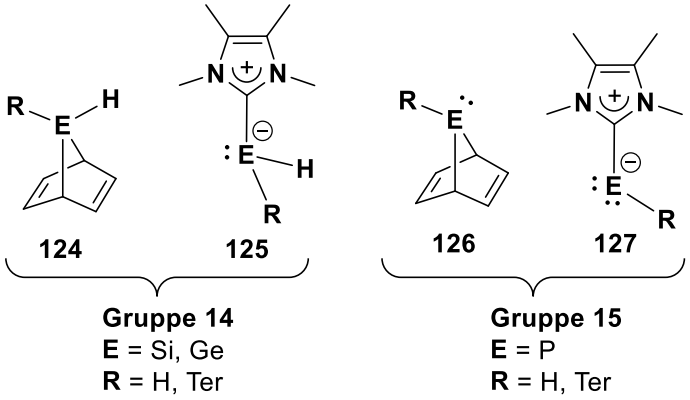
siehe Tabelle 6.3 bis Tabelle 6.6

Verbindung	Methode/ Basissatz	Absolute Energie E [a.u.]	Freie Enthalpie G^{298} [a.u.]	PG
 **115a**	**A**	-1605.36659	-1604.85360	C_1
 **115b**	**A**	-1605.36406	-1604.85154	C_1
 **117**	**A***	-906.20806	-905.94995	C_1
 **TS(117/118)**	**A***	-906.18811	-905.93077	C_1

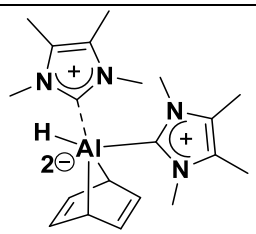
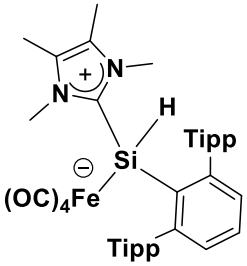
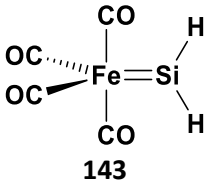
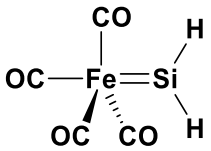
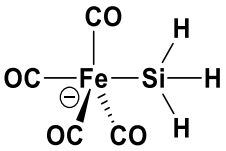
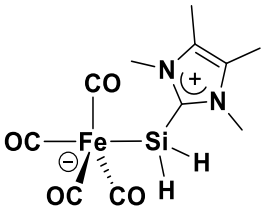
 **118**	**A***	-906.20570	-905.94673	C_s
 **TS(118/119)**	**A***	-906.20370	-905.94544	C_1
 **119**	**A***	-906.25539	-905.99792	C_1

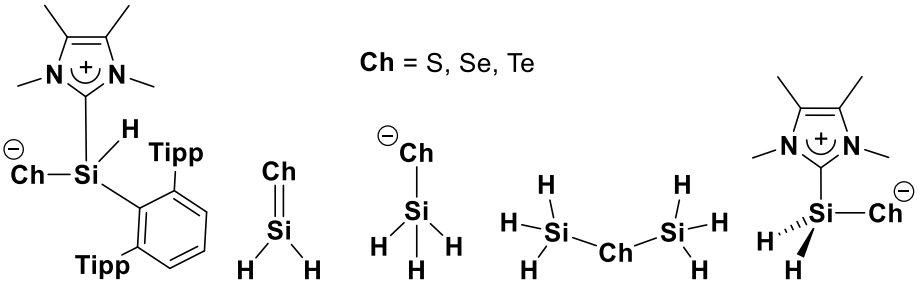


siehe Tabelle 6.7



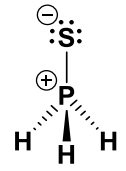
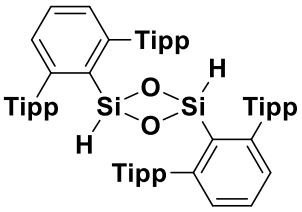
siehe Tabelle 6.8

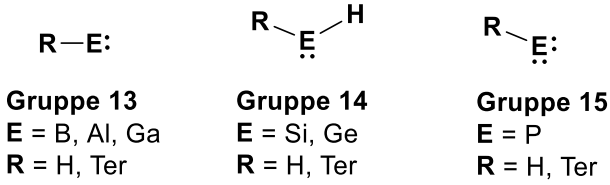
Verbindung	Methode/ Basissatz	Absolute Energie E [a.u.]	Freie Enthalpie G^{298} [a.u.]	PG
 **129**	**A**	-1241.97669	-1241.55422	C_1
 **134**	**A**	-3791.57916	-3790.67758	C_1
 **143**	**A**	-2007.58368	-2007.57223	C_1
 **143 (C_s)**	**A**	-2007.56884	-2007.55707	C_s
 **144**	**A**	-2008.27699	-2008.25875	C_1
 **145**	**A**	-2391.03158	-2390.84499	C_1



146 **152** **153** **154** **155**

siehe Tabelle 6.9

Verbindung	Methode/ Basissatz	Absolute Energie E [a.u.]	Freie Enthalpie G^{298} [a.u.]	PG
 **156**	**A**	-741.30321	-741.29885	C_1
 **158**	**B**	-3532.25158	-3530.80272	C_1

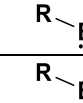
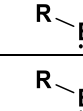


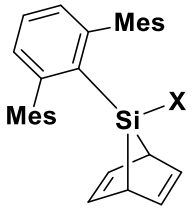
Gruppe 13
E = B, Al, Ga
R = H, Ter

Gruppe 14
E = Si, Ge
R = H, Ter

Gruppe 15
E = P
R = H, Ter

Tabelle 6.2 Berechnete Hartree-Fock Energien E, freien Enthalpien G^{298} [a.u.] und Punktgruppen (PG) von niedrig koordinierten Gruppen 13-15 Verbindungen sowie die zur Strukturoptimierung verwendeten Methoden und Basissätze.

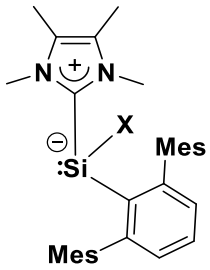
Verbindung	E	R	Methode/ Basissatz	Absolute Energie E [a.u.]	Freie Enthalpie G^{298} [a.u.]	PG
	B	**H**	**A**	-25.28050	-25.29104	C_∞
	B	**Ter**	**A**	-954.19653	-953.83152	C_1
	Al	**H**	**A**	-242.95481	-242.96907	C_∞
	Al	**Ter**	**A**	-1171.86463	-1171.50678	C_1
	Ga	**H**	**A**	-1925.37276	-1925.38844	C_∞
	Ga	**Ter**	**A**	-2854.27844	-2853.91963	C_1
	Si	**H**	**A**	-290.58765	-290.59540	C_{2v}
	Si	**Ter**	**A**	-1219.49490	-1219.12683	C_1
	Ge	**H**	**A**	-2078.10744	-2078.11757	C_{2v}
	Ge	**Ter**	**A**	-3007.01183	-3006.64684	C_1
	**P**	**H**	**A**	-341.80819	-341.82067	C_∞
	**P**	**H**	**A#**	-341.85826	-341.87172	C_∞
	P	**Ter**	**A**	-1270.74624	-1270.38015	C_1
	Intramolekulare Stabilisierung durch π-Wechselwirkung					
	P	**Ter**	**A#**	-1270.76012	-1270.39857	C_1



110

Tabelle 6.3 Berechnete Hartree-Fock Energien E, freien Enthalpien G^{298} [a.u.] und Punktgruppen (PG) der Verbindung **110** sowie die zur Strukturoptimierung verwendeten Methoden und Basissätze.

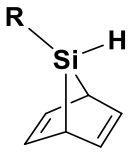
X =	Methode/ Basissatz	Absolute Energie E [a.u.]	Freie Enthalpie G^{298} [a.u.]	PG
H	**A**	-1451.72685	-1451.25818	C_1
SiH_3	**A**	-1742.40400	-1741.91924	C_1
Ph	**A**	-1682.74900	-1682.20014	C_1
Cl	**A**	-1911.39230	-1910.92966	C_1
$SiMe_3$	**A**	-1860.35732	-1859.78843	C_1
F	**A**	-1551.04753	-1550.58563	C_1
Me	**A**	-1491.04542	-1490.54741	C_1
*i*Pr	**A**	-1569.64900	-1569.09619	C_1
*t*Bu	**A**	-1608.94083	-1608.35902	C_1



111

Tabelle 6.4 Berechnete Hartree-Fock Energien E, freien Enthalpien G^{298} [a.u.] und Punktgruppen (PG) der Verbindung **111** sowie die zur Strukturoptimierung verwendeten Methoden und Basissätze.

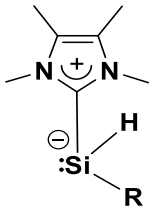
X =	Methode/ Basissatz	Absolute Energie E [a.u.]	Freie Enthalpie G^{298} [a.u.]	PG
H	**A**	-1602.94030	-1602.39430	C_1
SiH_3	**A**	-1893.61643	-1893.05190	C_1
Ph	**A**	-1833.95990	-1833.33260	C_1
Cl	**A**	-2062.60210	-2062.06230	C_1
$SiMe_3$	**A**	-2011.56710	-2010.91877	C_1
F	**A**	-1702.25376	-1701.71099	C_1
Me	**A**	-1642.24476	-1641.66631	C_1
*i*Pr	**A**	-1720.84647	-1720.21044	C_1
*t*Bu	**A**	-1760.13790	-1759.47882	C_1



112

Tabelle 6.5 Berechnete Hartree-Fock Energien E, freien Enthalpien G^{298} [a.u.] und Punktgruppen (PG) der Verbindung **112** sowie die zur Strukturoptimierung verwendeten Methoden und Basissätze.

R =	Methode/ Basissatz	Absolute Energie E [a.u.]	Freie Enthalpie G^{298} [a.u.]	PG
Dipp	**A**	-989.65632	-989.32937	C_1
SiH_3	**A**	-813.49674	-813.39511	C_1
$Si(SiMe_3)_3$	**A**	-2039.41864	-2039.02975	C_1
$SiMe_3$	**A**	-931.45348	-931.27225	C_1
*t*BuMes	**A**	-1225.47196	-1224.98451	C_1
H	**A**	-522.82125	-522.73226	C_1
Cl	**A**	-982.48539	-982.40523	C_1
Mes	**A**	-871.76436	-871.52159	C_1
Ph	**A**	-753.84582	-753.68243	C_1
Ter	**A**	-1451.72685	-1451.25818	C_1
*i*Pr	**A**	-640.74445	-640.57681	C_1
*t*Bu	**A**	-680.04874	-679.85502	C_1
Me	**A**	-562.14237	-562.02715	C_1



113

Tabelle 6.6 Berechnete Hartree-Fock Energien E, freien Enthalpien G^{298} [a.u.] und Punktgruppen (PG) der Verbindung **113** sowie die zur Strukturoptimierung verwendeten Methoden und Basissätze.

R =	Methode/ Basissatz	Absolute Energie E [a.u.]	Freie Enthalpie G^{298} [a.u.]	PG
Dipp	**A**	-1140.88463	-1140.48067	C_1
SiH_3	**A**	-964.72492	-964.54822	C_1
$Si(SiMe_3)_3$	**A**	-2190.64498	-2190.17667	C_1
$SiMe_3$	**A**	-1082.67904	-1082.42136	C_1
*t*BuMes	**A**	-1376.69229	-1376.12703	C_1
H	**A**	-674.04139	-673.87642	C_1
Cl	**A**	-1133.70388	-1133.54708	C_1
Mes	**A**	-1022.98166	-1022.66281	C_1
Ph	**A**	-905.06251	-904.82060	C_1
Ter	**A**	-1602.94030	-1602.39430	C_1

*i*Pr	**A**	-791.95560	-791.70891	C_1
*t*Bu	**A**	-831.25741	-830.98528	C_1
Me	**A**	-713.35064	-713.15811	C_1

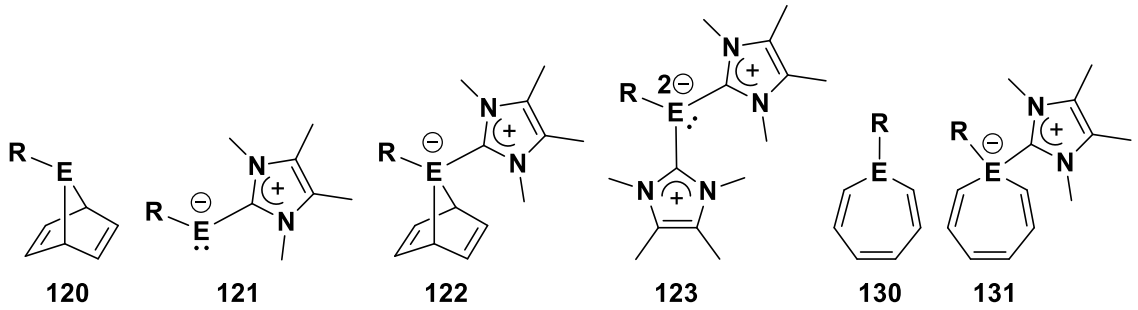


Tabelle 6.7 Berechnete Hartree-Fock Energien E, freien Enthalpien G^{298} [a.u.] und Punktgruppen (PG) der Verbindungen **120**-**123**, **130** und **131** sowie die zur Strukturoptimierung verwendeten Methoden und Basissätze.

Verbindung	E	R	Methode/ Basissatz	Absolute Energie E [a.u.]	Freie Enthalpie G^{298} [a.u.]	PG
120	**B**	**H**	**A**	-257.59658	-257.51064	C_s
	B	**Ter**	**A**	-1186.50105	-1186.03535	C_1
	Al	**H**	**A**	-475.16861	-475.09091	C_s
	Al	**Ter**	**A**	-1404.07861	-1403.62057	C_1
	Ga	**H**	**A**	-2157.56037	-2157.48383	C_s
	Ga	**Ter**	**A**	-3086.46572	-3086.00886	C_1
121	**B**	**H**	**A**	-408.73961	-408.58141	C_1
	B	**Ter**	**A**	-1337.65888	-1337.12107	C_1
	Al	**H**	**A**	-626.36364	-626.21054	C_1
	Al	**Ter**	**A**	-1555.27499	-1554.73999	C_1
	Ga	**H**	**A**	-2308.77297	-2308.62255	C_1
	Ga	**Ter**	**A**	-3237.68207	-3237.14703	C_1
122	**B**	**H**	**A**	-641.00325	-640.74352	C_1
	B	**Ter**	**A**	-1569.89543	-1569.24942	C_1
	Al	**H**	**A**	-858.59058	-858.34112	C_1
	Al	**Ter**	**A**	-1787.50683	-1786.87388	C_1
	Ga	**H**	**A**	-2540.97374	-2540.72703	C_1
	Ga	**Ter**	**A**	-3469.88692	-3469.25598	C_1
123	**B**	**H**	**A**	-792.23569	-791.90063	C_1
	B	**Ter**	**A**	-1721.13804	-1720.41454	C_1
	Al	**H**	**A**	-1009.77492	-1009.44989	C_1
	Al	**Ter**	**A**	-1938.67681	-1937.96202	C_1
	Ga	**H**	**A**	-2692.17225	-2691.84807	C_1
	Ga	**Ter**	**A**	-3621.07556	-3620.36214	C_1
130	**B**	**H**	**A**	-257.60725	-257.52274	C_s
	Al	**H**	**A**	-475.15700	-475.08217	C_s
	Ga	**H**	**A**	-2157.55140	-2157.47796	C_s

131	**B**	**H**	**A**	-641.02357	-640.76589	C_s
	Al	**H**	**A**	-858.58784	-858.33967	C_s
	Ga	**H**	**A**	-2540.97101	-2540.72462	C_s

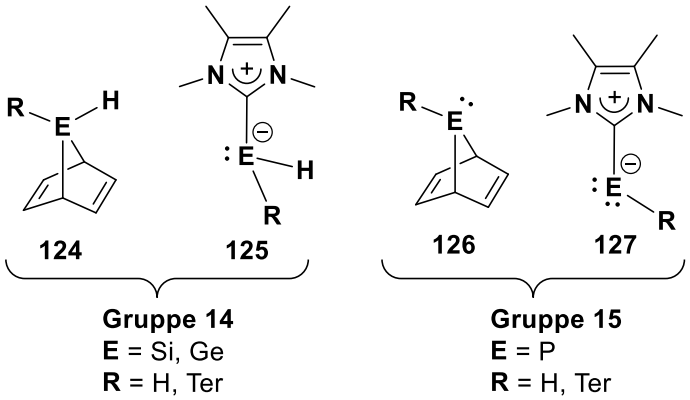


Tabelle 6.8 Berechnete Hartree-Fock Energien E, freien Enthalpien G^{298} [a.u.] und Punktgruppen (PG) der Verbindungen **124-127** sowie die zur Strukturoptimierung verwendeten Methoden und Basissätze.

Verbindung	**E**	**R**	**Methode/ Basissatz**	**Absolute Energie E [a.u.]**	**Freie Enthalpie G^{298} [a.u.]**	**PG**
124	**Si**	**H**	**A**	-522.82125	-522.73226	C_1
	Si	**Ter**	**A**	-1451.72685	-1451.25818	C_1
	Ge	**H**	**A**	-2310.30880	-2310.22269	C_{2v}
	Ge	**Ter**	**A**	-3239.21286	-3238.74729	C_1
125	**Si**	**H**	**A**	-674.04139	-673.87642	C_1
	Si	**Ter**	**A**	-1602.94030	-1602.39430	C_1
	Ge	**H**	**A**	-2461.54518	-2461.38445	C_1
	Ge	**Ter**	**A**	-3390.44324	-3389.89735	C_1
126	**P**	**H**	**A**	-574.06618	-573.98432	C_s
	P	**Ter**	**A**	-1502.96235	-1502.49999	C_1
127	**P**	**H**	**A**	-725.32627	-725.16928	C_1
	P	**Ter**	**A**	-1654.21675	-1653.67500	C_1

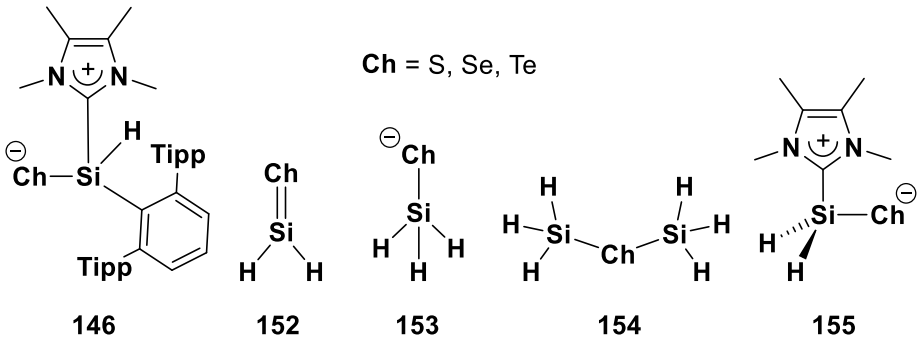
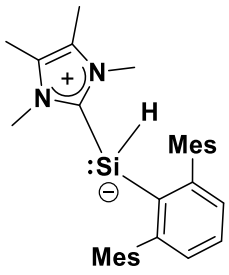


Tabelle 6.9 Berechnete Hartree-Fock Energien E, freien Enthalpien G^{298} [a.u.] und Punktgruppen (PG) der Verbindungen **146** und **152**-**155** sowie die zur Strukturoptimierung verwendeten Methoden und Basissätze.

Verbindung	Ch	Methode/ Basissatz	Absolute Energie E [a.u.]	Freie Enthalpie G^{298} [a.u.]	PG
146	**S**	**A**	-2472.85157	-2471.97406	C_1
	Se	**A**	-4476.22361	-4475.34805	C_1
	Te	**A**	-2342.60459	-2341.73140	C_1
152	**S**	**A**	-688.85144	-688.85876	C_{2v}
	Se	**A**	-2692.22526	-2692.23434	C_{2v}
	Te	**A**	-558.60890	-558.61931	C_{2v}
153	**S**	**A**	-689.53246	-689.53211	C_1
	Se	**A**	-2692.91120	-2692.91249	C_1
	Te	**A**	-559.29904	-559.30155	C_1
154	**S**	**A**	-980.76775	-980.74588	C_2
	Se	**A**	-2984.13812	-2984.11809	C_2
	Te	**A**	-850.51662	-850.49894	C_1
155	**S**	**A**	-1072.29705	-1072.13218	C_1
	Se	**A**	-3075.67286	-3075.50982	C_1
	Te	**A**	-942.05842	-941.89622	C_1

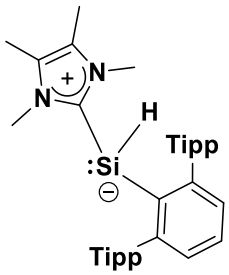
7. Kristallographischer Anhang



69a

Tabelle 7.1 Kristallographische Daten des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69a**.

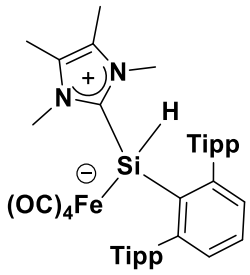
Identification code	dlp150	
Empirical formula	C31 H38 N2 Si	
Formula weight	466.72	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	a = 8.3788(7) Å	α = 90°.
	b = 13.7166(13) Å	β = 97.494(3)°.
	c = 23.034(2) Å	γ = 90°.
Volume	2624.7(4) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.181 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.111 mm^{-1}	
F(000)	1008	
Crystal size	0.180 x 0.120 x 0.020 mm^3	
Theta range for data collection	1.732 to 25.026°	
Index ranges	-9<=h<=9, -16<=k<=16, -27<=l<=27	
Reflections collected	41531	
Independent reflections	4619 (R(int) = 0.0871)	
Observed reflections (I > 2(I))	3224	
Completeness to theta = 25.026°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9026	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	4619 / 0 / 321	
Goodness-of-fit on F^2	1.013	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0458, wR2 = 0.0964	
R indices (all data)	R1 = 0.0789, wR2 = 0.1092	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.273 and -0.257 $e.Å^{-3}$	



69b

Tabelle 7.2 Kristallographische Daten des NHC-stabilisierten Hydridosilylens **69b**.

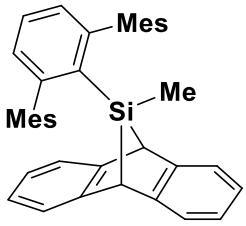
Identification code	dlp160	
Empirical formula	C49 H74 N2 Si	
Formula weight	719.19	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.1760(6) Å	a = 106.7741(15)°.
	b = 14.3407(8) Å	b = 103.0536(16)°.
	c = 15.4197(9) Å	g = 99.4585(16)°.
Volume	2234.2(2) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.069 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.086 mm^{-1}	
F(000)	792	
Crystal size	0.260 x 0.140 x 0.100 mm^3	
Theta range for data collection	1.441 to 30.033°	
Index ranges	-15<=h<=15, -20<=k<=18, -21<=l<=21	
Reflections collected	92948	
Independent reflections	13073 (R(int) = 0.0333)	
Observed reflections (I > 2(I))	10346	
Completeness to theta = 30.033°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9599	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	13073 / 63 / 513	
Goodness-of-fit on F^2	1.002	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0632, wR2 = 0.1733	
R indices (all data)	R1 = 0.0809, wR2 = 0.1899	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.567 and -0.758 e.$Å^{-3}$	



134

Tabelle 7.3 Kristallographische Daten des Eisenkomplexes **134**.

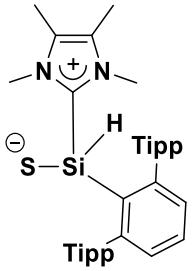
Identification code	dlp153_tol	
Empirical formula	C64.50 H82 Fe N2 O4 Si	
Formula weight	1033.26	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbcn	
Unit cell dimensions	a = 22.2976(5) Å	α = 90°.
	b = 21.8242(5) Å	β = 90°.
	c = 23.9794(5) Å	γ = 90°.
Volume	11669.0(4) Å^3	
Z	8	
Density (calculated)	1.176 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.326 mm^{-1}	
F(000)	4440	
Crystal size	0.200 x 0.180 x 0.160 mm^3	
Theta range for data collection	1.306 to 27.103°	
Index ranges	-28<=h<=28, -27<=k<=27, -30<=l<=30	
Reflections collected	162710	
Independent reflections	12873 (R(int) = 0.0738)	
Observed reflections (I > 2(I))	9555	
Completeness to theta = 27.103°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9522	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	12873 / 0 / 667	
Goodness-of-fit on F^2	1.029	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0450, wR2 = 0.0994	
R indices (all data)	R1 = 0.0693, wR2 = 0.1109	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.593 and -0.466 e.Å^{-3}	



53d

Tabelle 7.4 Kristallographische Daten des methylsubstituierten 7-Silanorbornadiens **53d**.

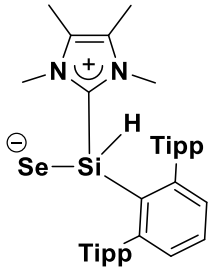
Identification code	dlpmester	
Empirical formula	C39 H38 Si	
Formula weight	534.78	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	I 2/a	
Unit cell dimensions	a = 19.6428(10) Å	α = 90°.
	b = 9.1623(5) Å	β = 94.1615(15)°.
	c = 33.756(2) Å	γ = 90°.
Volume	6059.1(6) Å^3	
Z	8	
Density (calculated)	1.172 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.103 mm^{-1}	
F(000)	2288	
Crystal size	0.240 x 0.180 x 0.020 mm^3	
Theta range for data collection	2.079 to 30.034°	
Index ranges	-27<=h<=27, -12<=k<=12, -47<=l<=47	
Reflections collected	127240	
Independent reflections	8855 (R(int) = 0.0663)	
Observed reflections (I > 2(I))	6614	
Completeness to theta = 30.034°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9703	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	8855 / 0 / 368	
Goodness-of-fit on F^2	1.030	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0455, wR2 = 0.1070	
R indices (all data)	R1 = 0.0708, wR2 = 0.1203	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.357 and -0.325 e.Å^{-3}	



146a

Tabelle 7.5 Kristallographische Daten des NHC-stabilisierten Hydridosilasulfids **146a**.

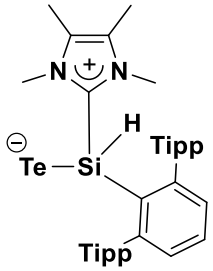
Identification code	dlp157	
Empirical formula	C60.50 H79 N2 S Si	
Formula weight	894.40	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	a = 15.4030(8) Å	□ = 90°.
	b = 17.2623(9) Å	□ = 107.3592(17)°.
	c = 20.5674(11) Å	□ = 90°.
Volume	5219.6(5) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.138 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.125 mm^{-1}	
F(000)	1944	
Crystal size	0.340 x 0.340 x 0.120 mm^3	
Theta range for data collection	1.462 to 27.102°	
Index ranges	-19<=h<=19, -22<=k<=22, -26<=l<=26	
Reflections collected	158672	
Independent reflections	11527 (R(int) = 0.0506)	
Observed reflections (I > 2(I))	8859	
Completeness to theta = 27.102°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9639	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	11527 / 45 / 642	
Goodness-of-fit on F^2	1.038	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0611, wR2 = 0.1635	
R indices (all data)	R1 = 0.0824, wR2 = 0.1808	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.841 and -0.357 e.$Å^{-3}$	



146b

Tabelle 7.6 Kristallographische Daten des NHC-stabilisierten Hydridosilaselenids **146b**.[187]

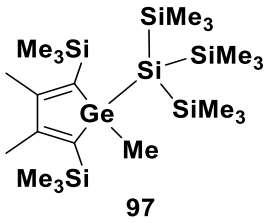
Identification code	amacfse	
Empirical formula	C57 H78 N2 Se Si	
Formula weight	898.26	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.2398(5) Å	α = 82.8145(16)°.
	b = 15.0060(6) Å	β = 89.6729(15)°.
	c = 16.0256(6) Å	γ = 73.6366(15)°.
Volume	2571.86(18) Å^3	
Z	2	
Density (calculated)	1.160 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.790 mm^{-1}	
F(000)	964	
Crystal size	0.400 x 0.350 x 0.300 mm^3	
Theta range for data collection	1.790 to 32.031°	
Index ranges	-16<=h<=16, -22<=k<=22, -23<=l<=23	
Reflections collected	102244	
Independent reflections	17895 (R(int) = 0.0248)	
Observed reflections (I > 2(I))	14954	
Completeness to theta = 32.031°	100.0 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.8678 and 0.7555	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	17895 / 0 / 639	
Goodness-of-fit on F^2	1.046	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0333, wR2 = 0.0844	
R indices (all data)	R1 = 0.0455, wR2 = 0.0915	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.688 and -0.336 e.Å^{-3}	



146c

Tabelle 7.7 Kristallographische Daten des NHC-stabilisierten Hydridosilatellurids **146c**.[187]

Identification code	amacfte	
Empirical formula	C60.50 H79 N2 Si Te	
Formula weight	989.94	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	a = 15.3627(11) Å	α = 90°.
	b = 17.5290(12) Å	β = 107.9209(17)°.
	c = 20.8212(15) Å	γ = 90°.
Volume	5335.0(7) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.233 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.619 mm^{-1}	
F(000)	2088	
Crystal size	0.400 x 0.250 x 0.150 mm^3	
Theta range for data collection	1.455 to 33.728°	
Index ranges	-24<=h<=23, -27<=k<=27, -32<=l<=32	
Reflections collected	206143	
Independent reflections	21310 (R(int) = 0.0442)	
Observed reflections (I > 2(I))	17424	
Completeness to theta = 33.728°	100.0 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.9294 and 0.8189	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	21310 / 54 / 709	
Goodness-of-fit on F^2	1.086	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0453, wR2 = 0.1213	
R indices (all data)	R1 = 0.0583, wR2 = 0.1291	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.436 and -0.934 e.$Å^{-3}$	



97

Tabelle 7.8 Kristallographische Daten des Germols **97**.[140]

Identification code	dwaf10	
Empirical formula	C22 H54 Ge Si6	
Formula weight	559.78	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.7229(12) Å	a = 102.113(2)°.
	b = 9.8575(12) Å	b = 96.669(2)°.
	c = 18.454(2) Å	g = 100.803(2)°.
Volume	1676.3(4) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.109 Mg/m^3	
Absorption coefficient	1.137 mm^{-1}	
F(000)	604	
Crystal size	0.280 x 0.200 x 0.180 mm^3	
Theta range for data collection	2.161 to 34.972°	
Index ranges	-15<=h<=15, -15<=k<=15, -29<=l<=29	
Reflections collected	86637	
Independent reflections	14726 (R(int) = 0.0265)	
Observed reflections (I > 2(I))	13458	
Completeness to theta = 34.972°	100.0 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.8653 and 0.7457	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	14726 / 0 / 280	
Goodness-of-fit on F^2	1.035	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0190, wR2 = 0.0492	
R indices (all data)	R1 = 0.0226, wR2 = 0.0505	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.535 and -0.242 $e.Å^{-3}$	

8. Abkürzungen und Symbole

Ant(Mg)	Magnesiumanthracen
CAAC	Cycloalkylaminocarben
Cp	Cyclopentadienylligand
Cq	quartäres C-Atom
Cy	Cyclohexyl
d	Tag(e) oder Dublett (NMR)
DAC	Diamidocarben
Dipp	2,4-Di*iso*propylphenyl
h	Stunde(n)
HOMO	Highest occupied molecular orbital
*i*Pr	*iso*-Propyl
L	Ligand
LDA	Lithiumdi*iso*propylamid
LP	Lone pair bzw. freies Elektronenpaar
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
m	Multiplett
m	*meta*
M	Metall
Me	Methyl
Mes	Mesityl, 2,4,6-Trimethylphenyl
MO	Molekülorbital
NBO	Natural bond orbital
n-BuLi	*n*-Butyllithium
NHC	N-heterocyclisches Carben
NRT	Natural Resonance Theory
Nu	Nukleophil
o	*ortho*
p	*para*
PG	Punktgruppe
Ph	Phenyl

p-Tol	*para*-Tolyl
r.t.	Raumtemperatur
s	Singulett
SCF	Self-Consistent-Field
sept	Septett
t	Triplett
Tbt	2,4,6-Tris(bis(trimethylsilyl)methyl)phenyl
*t*Bu	*tert*-Butyl
t-BuLi	*tert*-Butyllithium
*t*BuMes	2,4,6-Tri*tert*butylphenyl
Ter	Terphenyl, 2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl
Ter*	2,6-Bis(2,4,6-tri*iso*propylphenyl)phenyl
THF	Tetrahydrofuran
Tipp	2,4,6-Tri*iso*propylphenyl
TMSCl	Trimethylsilylchlorid
WBI	Wiberg Bond Index

9. Literatur

[1] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 102* (Ed.: N. Wiberg), de Gruyter, Berlin **2007**.
[2] M. Driess, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 525.
[3] V. Y. Lee, A. Sekiguchi, in *Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb*, John Wiley & Sons, Ltd **2010**.
[4] T. Müller, in *Functional Molecular Silicon Compounds I: Regular Oxidation States* (Ed.: D. Scheschkewitz), Springer International Publishing, Cham **2014**, pp. 107.
[5] A. Jana, P. P. Samuel, G. Tavčar, H. W. Roesky, C. Schulzke, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10164.
[6] A. Schäfer, M. Reißmann, A. Schäfer, M. Schmidtmann, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9381.
[7] N. Lühmann, R. Panisch, T. Müller, *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, *24*, 533.
[8] A. V. Protchenko, A. D. Schwarz, M. P. Blake, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 568.
[9] A. V. Protchenko, K. H. Birjkumar, D. Dange, A. D. Schwarz, D. Vidovic, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6500.
[10] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479.
[11] N. Tokitoh, R. Okazaki, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 251.
[12] H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 446.
[13] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc. A* **1966**, 1711.
[14] R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008.
[15] N. Uematsu, A. Fujii, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4916.
[16] H. Gilman, S. G. Cottis, W. H. Atwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1596.
[17] M. N. Paddon-Row, S. S. Wong, K. D. Jordan, *J. Chem. Soc. Perk. T. 2* **1990**, 417.
[18] M. N. Paddon-Row, S. S. Wong, K. D. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1710.
[19] M. N. Paddon-Row, K. D. Jordan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1508.
[20] C. Gerdes, J. Schuppan, A.-R. Grimmer, M. Bolte, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Silicon* **2011**, *2*, 217.
[21] H. Sakurai, Y. Nakadaira, T. Koyama, H. Sakaba, *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 213.
[22] R. Balasubramanian, M. V. George, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *85*, 131.
[23] M. Okimoto, A. Kawachi, Y. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1419.
[24] J. A. Hawari, D. Griller, *Organometallics* **1984**, *3*, 1123.
[25] S. P. Kolesnikov, M. P. Egorov, A. M. Galminas, M. B. Ezhova, O. M. Nefedov, T. V. Leshina, M. B. Taraban, A. I. Kruppa, V. I. Maryasova, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, c1.
[26] H. Gilman, S. G. Cottis, W. H. Atwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5584.
[27] H. Sakurai, H. Sakaba, Y. Nakadaira, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6156.
[28] J. Schuppan, B. Herrschaft, T. Müller, *Organometallics* **2001**, *20*, 4584.
[29] A. Marinetti-Mignani, R. West, *Organometallics* **1987**, *6*, 141.
[30] C. Paek, J. Ko, Y. Kong, C. H. Kim, M. E. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1994**, *15*, 460.
[31] T. Sasamori, S. Ozaki, N. Tokitoh, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 588.
[32] C. Gerdes, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10353.
[33] C. Gerdes, *Doktorarbeit* **2012**, Universität Oldenburg.
[34] S. Hideki, O. Kazuya, N. Yasuhiro, *Chem. Lett.* **1986**, *15*, 1797.
[35] H. Appler, L. W. Gross, B. Mayer, W. P. Neumann, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *291*, 9.
[36] R. Corriu, G. a. Lanneau, C. Priou, F. Soulairol, N. Auner, R. Probst, R. Conlin, C. Tan, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *466*, 55.
[37] A. Velian, W. J. Transue, C. C. Cummins, *Organometallics* **2015**, *34*, 4644.
[38] A. Velian, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13978.

[39] A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 191.
[40] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343.
[41] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 164.
[42] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
[43] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691.
[44] W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1485.
[45] J. Pfeiffer, W. Maringgele, M. Noltemeyer, A. Meller, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 245.
[46] A. Meller, C.-P. Gräbe, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2020.
[47] M. Denk, J. C. Green, N. Metzler, M. Wagner, *J. Chem. Soc., Dalten Trans.* **1994**, 2405.
[48] R. West, M. Denk, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 785.
[49] J. Heinicke, A. Oprea, M. K. Kindermann, T. Karpati, L. Nyulászi, T. Veszprémi, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 541.
[50] B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Blaser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1931.
[51] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9628.
[52] P. Zark, A. Schäfer, A. Mitra, D. Haase, W. Saak, R. West, T. Müller, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 398.
[53] L. Kong, J. Zhang, H. Song, C. Cui, *Dalton Trans.* **2009**, 5444.
[54] G.-H. Lee, R. West, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8114.
[55] T. J. Hadlington, J. A. B. Abdalla, R. Tirfoin, S. Aldridge, C. Jones, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1717.
[56] C.-W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3948.
[57] B. Blom, M. Stoelzel, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 40.
[58] A. Meltzer, S. Inoue, C. Präsang, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3038.
[59] B. Blom, D. Gallego, M. Driess, *Inorg. Chem. Front.* **2014**, *1*, 134.
[60] A. Jana, C. Schulzke, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4600.
[61] Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 322.
[62] H. H. Karsch, U. Keller, S. Gamper, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 295.
[63] M. Asay, S. Inoue, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9589.
[64] D. Gau, T. Kato, N. Saffon-Merceron, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8762.
[65] R. Rodriguez, D. Gau, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. De Cózar, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10414.
[66] R. Rodriguez, D. Gau, Y. Contie, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11492.
[67] A. Jana, D. Leusser, I. Objartel, H. W. Roesky, D. Stalke, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5458.
[68] B. Blom, M. Driess, D. Gallego, S. Inoue, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13355.
[69] B. Blom, S. Enthaler, S. Inoue, E. Irran, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6703.
[70] A.-K. Jungton, A. Meltzer, C. Prasang, T. Braun, M. Driess, A. Penner, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5436.
[71] M. Stoelzel, C. Präsang, S. Inoue, S. Enthaler, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 399.
[72] M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8874.
[73] S. M. I. Al-Rafia, A. C. Malcolm, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1308.
[74] S. M. I. Al-Rafia, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13810.
[75] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9722.
[76] T. Müller, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *686*, 251.

[77] X. Liu, X.-Q. Xiao, Z. Xu, X. Yang, Z. Li, Z. Dong, C. Yan, G. Lai, M. Kira, *Organometallics* **2014**.
[78] L. Wang, W. Chen, Z. Li, X.-Q. Xiao, G. Lai, X. Liu, Z. Xu, M. Kira, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9776.
[79] B. D. Rekken, T. M. Brown, J. C. Fettinger, H. M. Tuononen, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6504.
[80] B. D. Rekken, T. M. Brown, J. C. Fettinger, F. Lips, H. M. Tuononen, R. H. Herber, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10134.
[81] D. Wendel, W. Eisenreich, C. Jandl, A. Pöthig, B. Rieger, *Organometallics* **2016**, *35*, 1.
[82] F. Lips, J. C. Fettinger, A. Mansikkamäki, H. M. Tuononen, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 634.
[83] J. M. Crow, *Chem. World* **2013**, 54.
[84] S. Wurtemberger-Pietsch, U. Radius, T. B. Marder, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 5880.
[85] Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326.
[86] G. Frenking, R. Tonner, S. Klein, N. Takagi, T. Shimizu, A. Krapp, K. K. Pandey, P. Parameswaran, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5106.
[87] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, 3rd, R. S. P. von, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069.
[88] A. Sidiropoulos, C. Jones, A. Stasch, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9701.
[89] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420.
[90] P. A. Rupar, V. N. Staroverov, P. J. Ragogna, K. M. Baines, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15138.
[91] A. C. Filippou, Y. N. Lebedev, O. Chernov, M. Straßmann, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6974.
[92] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, I. I. I. H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14970.
[93] A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5687.
[94] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683.
[95] Y. Xiong, S. Yao, S. Inoue, J. D. Epping, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7147.
[96] Y. Xiong, S. Yao, G. Tan, S. Inoue, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5004.
[97] T. W. Hudnall, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16039.
[98] T. W. Hudnall, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4288.
[99] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 256.
[100] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705.
[101] M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810.
[102] B. Niepötter, R. Herbst-Irmer, D. Kratzert, P. P. Samuel, K. C. Mondal, H. W. Roesky, P. Jerabek, G. Frenking, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2766.
[103] D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6047.
[104] D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 370.
[105] G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6040.
[106] A. C. Filippou, O. Chernov, B. Blom, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Chemistry* **2010**, *16*, 2866.
[107] H. Tanaka, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5540.
[108] S. Inoue, C. Eisenhut, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18315.
[109] J. Tillmann, M. Moxter, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9611.
[110] G. Urry, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 306.
[111] C. J. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3409.
[112] C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2739.
[113] C. P. Sindlinger, A. Stasch, H. F. Bettinger, L. Wesemann, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4737.

[114] C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11421.
[115] C. P. Sindlinger, W. Grahneis, F. S. W. Aicher, L. Wesemann, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7554.
[116] A. C. Filippou, O. Chernov, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3296.
[117] D. Geiss, M. I. Arz, M. Strassmann, G. Schnakenburg, A. C. Filippou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2739.
[118] A. C. Filippou, B. Baars, O. Chernov, Y. N. Lebedev, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 565.
[119] S.-H. Zhang, H.-X. Yeong, H.-W. Xi, K. H. Lim, C.-W. So, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10250.
[120] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122.
[121] D. J. Nelson, S. P. Nolan, in *N-Heterocyclic Carbenes*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA **2014**.
[122] P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862.
[123] M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354.
[124] A. J. Ruddy, P. A. Rupar, K. J. Bladek, C. J. Allan, J. C. Avery, K. M. Baines, *Organometallics* **2010**, *29*, 1362.
[125] D. A. Ruiz, M. Melaimi, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7837.
[126] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, *1993*, 561.
[127] A. Saednya, H. Hart, *Synthesis* **1996**, 1455.
[128] A. Kawachi, M. Okimoto, Y. Yamamoto, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 960.
[129] C. Schumann, H. Dreeskamp, *J. Mag. Reson.* **1970**, *3*, 204.
[130] S. Duttwyler, Q.-Q. Do, A. Linden, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1719.
[131] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770.
[132] M. Schriewer, W. P. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 897.
[133] F. Gauvin, J. F. Harrod, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 1638.
[134] A. Sekiguchi, S. S. Zigler, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4241.
[135] J. Schuppan, *Diplomarbeit* **1998**, Universität Berlin.
[136] A. Sekiguchi, S. S. Zigler, K. J. Haller, R. West, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1988**, *107*, 197.
[137] J.-H. Hong, *Molecules* **2011**, *16*, 8451.
[138] S. Mannhaupt, *Forschungspraktikum* **2016**, Universität Oldenburg.
[139] M. Weidenbruch, K.-L. Thom, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 177.
[140] D. Wachtendorf, *Forschungspraktikum* **2016**, Universität Oldenburg.
[141] W. P. Neumann, M. Schriewer, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3273.
[142] J. G. Zavistoski, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6612.
[143] J. Nimoth, *Forschungspraktikum* **2015**, Universität Oldenburg.
[144] C. R. W. Reinhold, *Privatmitteilung* **2016**, Universität Oldenburg.
[145] M. Westerhausen, B. Stein, M. W. Ossberger, H. Görls, J. C. G. Ruiz, H. Nöth, P. Mayer, *ARKIVOC* **2007**, *iii*, 46.
[146] C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 221.
[147] E. Negishi, S. J. Holmes, J. M. Tour, J. A. Miller, F. E. Cederbaum, D. R. Swanson, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3336.
[148] W. P. Freeman, T. D. Tilley, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10457.
[149] P. J. Fagan, W. A. Nugent, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1880.
[150] P. J. Fagan, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2310.
[151] M. E. Blake, K. L. Bartlett, M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6485.
[152] A. L. Polishchuk, K. L. Bartlett, L. A. Friedman, M. Jones, *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, *17*, 798.
[153] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
[154] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
[155] K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083.
[156] A. Simonneau, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11905.

[157] S. Ay, *Forschungspraktikum* **2015**, Universität Oldenburg.
[158] A. Marinetti, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4700.
[159] H. Lehmkuhl, K. Mehler, A. Shakoor, C. Krüger, Y.-H. Tsay, R. Benn, A. Rufińska, G. Schroth, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4248.
[160] P. J. Fagan, E. G. Burns, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2979.
[161] J. J. Eisch, J. E. Galle, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4436.
[162] X. Li, S. I. Weissman, T.-S. Lin, P. P. Gaspar, A. H. Cowley, A. I. Smirnov, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7899.
[163] A. H. Cowley, *Acc. Chem. Res* **1997**, *30*, 445.
[164] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 825.
[165] N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2667.
[166] Z. Zhu, R. C. Fischer, B. D. Ellis, E. Rivard, W. A. Merrill, M. M. Olmstead, P. P. Power, J. D. Guo, S. Nagase, L. Pu, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5263.
[167] T. Laube, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9224.
[168] J. M. Schulman, R. L. Disch, P. v. R. Schleyer, M. Buehl, M. Bremer, W. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7897.
[169] R. C. Smith, S. Shah, J. D. Protasiewicz, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 255.
[170] A. H. Cowley, F. Gabbai, R. Schluter, D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3142.
[171] M. T. Nguyen, *Mol. Phys.* **1986**, *59*, 547.
[172] A. T. Droege, P. C. Engelking, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 5926.
[173] N. Ohashi, K. Kawaguchi, E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **1984**, *103*, 337.
[174] N. Minh Tho, M. A. McGinn, A. F. Hegarty, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2185.
[175] H. Braunschweig, J. Maier, K. Radacki, J. Wahler, *Organometallics* **2013**, *32*, 6353.
[176] J. J. Eisch, J. E. Galle, B. Shafii, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1990**, *9*, 2342.
[177] K. Rüger, *Bachelorarbeit* **2013**, Universität Oldenburg.
[178] P. Bissinger, M. Paul, J. Riede, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2579.
[179] H. P. Hickox, Y. Wang, Y. Xie, M. Chen, P. Wei, H. F. Schaefer, G. H. Robinson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10267.
[180] R. J. P. Corriu, B. P. S. Chauhan, G. F. Lanneau, *Organometallics* **1995**, *14*, 1646.
[181] B. Blom, M. Pohl, G. W. Tan, D. Gallego, M. Driess, *Organometallics* **2014**, *33*, 5272.
[182] C. Leis, D. L. Wilkinson, H. Handwerker, C. Zybill, G. Mueller, *Organometallics* **1992**, *11*, 514.
[183] T. A. Schmedake, M. Haaf, B. J. Paradise, A. J. Millevolte, D. R. Powell, R. West, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *636*, 17.
[184] T. I. Kückmann, F. Dornhaus, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 1989.
[185] M. Elian, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1058.
[186] M. B. Smith, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2388.
[187] A. Merk, *Forschungspraktikum* **2016**, Universität Oldenburg.
[188] A. Schmidpeter, H. Brecht, *Z. Naturforsch. B* **1969**, *24*, 179.
[189] T. Iwamoto, K. Sato, S. Ishida, C. Kabuto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16914.
[190] I. V. Borisova, N. N. Zemlyanskii, A. K. Shestakova, Y. A. Ustynyuk, E. A. Chernyshev, *Russ. Chem. Bull.* **2000**, *49*, 920.
[191] S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1281.
[192] K. Hansen, T. Szilvasi, B. Blom, E. Irran, M. Driess, *Chemistry* **2015**, *21*, 18930.
[193] Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7562.
[194] Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4302.
[195] R. Rodriguez, T. Troadec, D. Gau, N. Saffon-Merceron, D. Hashizume, K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, A. Baceiredo, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4426.
[196] J. D. Epping, S. Yao, M. Karni, Y. Apeloig, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5443.
[197] N. Tokitoh, T. Sadahiro, K. Hatano, T. Sasaki, N. Takeda, R. Okazaki, *Chem. Lett.* **2002**, *31*, 34.
[198] H. Suzuki, N. Tokitoh, S. Nagase, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11578.

[199] N. Sandblom, T. Ziegler, T. Chivers, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 2363.
[200] A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434.
[201] T. Müller, Y. Apeloig, I. Hemme, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *494*, 133.
[202] B. R. Van Ausdall, J. L. Glass, K. M. Wiggins, A. M. Aarif, J. Louie, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7935.
[203] C. Eisenhut, N. C. Breit, T. Szilvási, E. Irran, S. Inoue, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 2696.
[204] M. Unno, Y. Kishimoto, H. Matsumoto, *Organometallics* **2004**, *23*, 6221.
[205] U. Masafumi, C. Shengho, M. Hideyuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 1105.
[206] K. L. McKillop, G. R. Gillette, D. R. Powell, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5203.
[207] Y. N. Lebedev, U. Das, O. Chernov, G. Schnakenburg, A. C. Filippou, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9280.
[208] R. Rodriguez, T. Troadec, T. Kato, N. Saffon-Merceron, J.-M. Sotiropoulos, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7158.
[209] C. Eisenhut, T. Szilvasi, N. C. Breit, S. Inoue, *Chemistry* **2015**, *21*, 1949.
[210] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245.
[211] D. Lutters, C. Severin, M. Schmidtmann, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6061.
[212] B. Ruddigkeit, *Forschungspraktikum* **2014**, Universität Oldenburg.
[213] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA **2009.**
[214] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364.
[215] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
[216] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639.
[217] L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J. P. Blaudeau, N. E. Davis, R. C. Binning, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6104.
[218] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
[219] M. K. Kesharwani, B. Brauer, J. M. L. Martin, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 1701.
[220] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, GaussView, Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2009.
[221] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. http://www.jmol.org/.

10. Anhang

10.1 Lebenslauf

Dennis Lutters

Artillerieweg 8 • 26129 Oldenburg • Tel.: +49 176 / 815 77 193

dennis.lutters@uni-oldenburg.de

Geboren: 06.02.1987 in Georgsmarienhütte

Staatsangehörigkeit: deutsch

Ausbildung

Seit 09/2012	**Promotion im Fach Chemie** Carl von Ossietzky Universität Oldenburg Institut für Chemie, Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Thomas Müller *„Synthese von neuen Silicium(II)-Verbindungen und Studien zu ihrer Reaktivität“*
02/2010 – 07/2012	**Master of Science (M. Sc.) im Fach Chemie (*mit Auszeichnung*)** Carl von Ossietzky Universität Oldenburg Institut für Chemie, Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Thomas Müller *„Versuche zur Synthese von NHC stabilisierten Silylenen“*
10/2006 – 02/2010	**Bachelor of Science (B. Sc.) im Fach Chemie (*mit Auszeichnung*)** Carl von Ossietzky Universität Oldenburg Institut für Chemie, Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus *„Synthese und Derivatisierung von Monocyclopentadienyltitan-komplexen“*
06/2006	**Abitur** Gymnasium Oesede, Georgsmarienhütte

Praktische Erfahrungen

2014-2016	**Carl von Ossietzky Universität Oldenburg** Jährliche Betreuung und Organisation des Vorbereitungsseminars der internationalen Chemieolympiade (IChO) für Schülerinnen und Schüler

Seit 09/2012	**Carl von Ossietzky Universität Oldenburg** Wissenschaftlicher Mitarbeiter, eigenständige Forschungstätigkeiten, Betreuung von Bachelor- und Masterarbeiten, Forschungspraktikant/-innen, sowie des jährlich stattfindenden anorganischen Grundpraktikums der 1. und 2. Semester Student/-innen
08/2010 – 12/2010	**Universitat Jaume I, Castelló de la Plana, Spanien** Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Santiago V. Luis Sprachunterricht und Forschungspraktikum mit dem Thema *„Fluorescent macrocyclic probes with pedant functional groups“*, Arbeit publiziert in *Organic & Biomolecular Chemistry*

Konferenzen und Beiträge

09/2016	**Vortrag: Activation of 7-Silanorbornadienes by N-Heterocyclic Carbens – A Selective Way to NHC-Stabilized Silylenes** D. Lutters, C. Severin, T. Müller - 19. Norddeutsches Doktorandenkolloquium 2016, Universität Hamburg, Hamburg
08/2016	**Poster: Activation of 7-Silanorbornadienes by N-Heterocyclic Carbenes – An Experimental and Theoretical Survey** D. Lutters, T. Müller - 8th European Silicon Days 2016, Wielkopolska Centre for Advanced Technologies (WACT), Poznań, Polen
07-09/2015	**Poster: Activation of 7-Silanorbornadienes by NHCs – A Fast and Selective Way to NHC Stabilized Hydridosilylenes** D. Lutters, T. Müller - The 14th International Symposium of Inorganic Ring Systems 2015, Universität Regensburg, Regensburg - 18. Norddeutsches Doktorandenkolloquium 2015, Georg-August-Universität Göttingen, Goslar
08-09/2014	**Poster: A New Way to Silylenes – Replacing Thermo-/Photolysis by NHCs** D. Lutters, T. Müller - XVII International Symposium of Organosilicon Chemistry 2014, Technische Universität Berlin, Berlin - 17. Norddeutsches Doktorandenkolloquium 2014, Leibniz-Institut für Katalyse, Rostock
11/2012	**Vortrag: Versuche zur Synthese von NHC stabilisierten Silylenen** D. Lutters, T. Müller - Tag der Chemie, 2012, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Auszeichnungen und Erfolge

01/2016	**Förderung der Dissertation durch ein Stipendium der Heinz Neumüller Stiftung**
11/2012	**Auszeichnung der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg und der GDCh (Gesellschaft Deutscher Chemiker) für herausragende Studienleistungen (Master of Science Abschluss)**
11/2010	**Auszeichnung der GDCh (Gesellschaft Deutscher Chemiker) für herausragende Studienleistungen (Bachelor of Science Abschluss)**

Publikationen

10/2016	**"N,P-Heterocyclic Germylene-B(C_6F_5)$_3$ Adduct: A Lewis Pair with Multireactive Sites"** N. Del Rio, M. Lopez-Reyes, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, D. Lutters, T. Müller, T. Kato, *angenommen bei Angew. Chem. Int. Ed.,* DOI: 10.1002/anie.201610455R1.
08/2016	**„The Silicon Version of Phosphine Chalcogenides – Synthesis and Bonding Analysis of Stabilized Heavy Silaaldehydes"** D. Lutters, A. Merk, M. Schmidtmann, T. Müller, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 9026.
05/2016	**„Activation of 7-Silanorbornadienes by N-Heterocyclic Carbenes: A Selective Way to N-Heterocyclic-Carbene-Stabilized Silylenes"** D. Lutters, C. Severin, M. Schmidtmann, T. Müller*, J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6061.
03/2016	**„A Stable Heterocyclic Amino(phosphanylidene-σ^4-phosphorane) Germylene"** N. D. Rio, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, D. Hashizume, D. Lutters, T. Müller, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4753.
09/2013	**„Fluorescent macrocyclic probes with pendant functional groups as markers of acidic organelles within live cells"** P. D. Wadhavane, M. Á. Izquierdo, D. Lutters, M. I. Burguete, M. J. Marín, D. A. Russell, F. Galindo, S. V. Luis, *Org. Biomol. Chem.,* **2014**, 823.

Weitere Angaben

Sprachkenntnisse	**Deutsch (Muttersprache), Englisch (fließend), Spanisch (Grundkenntnisse), Latinum**
Weitere Interessen	**Jonglage, Badminton, digitale Fotografie und Fahrradfahren**