
1 Einleitung

1.1 Lanthanoide und ihre Anwendung in der Katalyse

Lanthan und die 14 darauffolgenden Elemente werden als Lanthanoide („lanthanähnliche“, kurz: Ln) bezeichnet.^[1-2] Zusammen mit Scandium und Yttrium findet auch die Bezeichnung „Seltenerdmetalle“ oder „Metalle der Seltenen Erden“ Verwendung.^[3] Entgegen der Wortbedeutung sind diese jedoch (mit Ausnahme des radioaktiven Promethiums) keinesfalls selten, sondern nur sehr fein und großflächig über die Erdkruste verteilt. Auch das am wenigsten vorkommende Selten-Erd Thulium ist immer noch häufiger als zum Beispiel die Edelmetalle Silber, Gold oder Platin.^[4-5] Die weitläufige Verteilung der Seltenerdmetalle über die Erdkruste bedeutet, dass zu ihrer Förderung ein großer wirtschaftlicher Aufwand nötig ist. Aufgrund dessen findet eine industrielle Gewinnung aktuell nur in China und Australien statt, obwohl es auch in Brasilien, Vietnam, Russland und Indien nennenswerte Vorkommen gibt.^[6] Die Auftrennung der meist vergesellschaftet vorliegenden Lanthanoide in die Reinelemente ist nicht trivial und führt meist zu massiven Umweltproblemen in der Nähe der Aufreinigungsstätten. Außerdem liegen im häufig abgebauten Mineral Monazit [$\{Ln,Th\}PO_4$] (Ln = La, Ce, Nd, Sm, Gd) die Lanthanoide vergesellschaftet mit Thorium vor, was zusätzlich die Abtrennung und Entsorgung des radioaktiven Actinoids erfordert.^[5, 7] Weitere wichtige Lanthanoid-Quellen sind das Mineral Bastnäsit [$LnFCO_3$] (Ln = Ce, La, Nd, Y) sowie bestimmte Lehmschichten, die Lanthanoid-Ionen adsorbieren.^[1, 6]

Die elementaren Seltenen Erden sind stark elektropositive Metalle mit Redoxpotentialen von -1.88 eV bis -2.37 eV.^[7] Innerhalb der Lanthanoide werden sukzessive die 4f-Orbitale aufgefüllt. Durch die diffuse Gestalt dieser Orbitale kann die entlang der Reihe ansteigende Kernladung schlecht abgeschirmt werden. Dadurch steigt die effektive Kernladung entsprechend den Slater-Regeln, was zu einer Kontraktion der weiter außen liegenden 5d- und 6s-Orbitale führt.^[1, 5, 7] Die 4f-Orbitale liegen zudem energetisch tiefer als die 5d- und 6s-Orbitale, wodurch bei einer Oxidation zuerst aus den 6s- und 5d-Orbitalen Elektronen entfernt werden (Abbildung 1.1.1).^[7-8] Eine wesentliche Gemeinsamkeit der Seltenen Erden ist daher die bevorzugte Oxidationsstufe +III. Es sind jedoch mittlerweile von allen Lanthanoiden auch Verbindungen in der Oxidationsstufe +II bekannt,^[9-12] wobei zwischen klassischen und nicht-klassischen Lanthanoid(II)-Verbindungen unterschieden wird. Der wesentliche Unterschied zwischen diesen ist das Orbital, in dem sich das zusätzliche Elektron im Vergleich zur dreiwertigen Spezies befindet. Als klassische Lanthanoid(II)-Verbindungen gelten die Verbindungen von Europium, Ytterbium, Samarium, Thulium, Neodym und Dysprosium. Diese besitzen die Elektronenkonfiguration $[Xe]4f^{n+1}5d^06s^0$ und können alle in Form ihrer zweiwertigen Halogenide im Festkörper isoliert werden.^[12] Die nicht-klassischen zweiwertigen

Lanthanoide (Lanthan, Cer, Praseodym, Gadolinium, Terbium, Holmium, Erbium, Lutetium) und die zweiwertige Verbindung des Yttriums besitzen hingegen die Elektronenkonfiguration $[Xe]4f^n5d^16s^0$.^[12] Die Komplexe der nicht-klassischen zweiwertigen Lanthanoide sind ausgehend von dreiwertigen homoleptischen Trimethylsilylcyclopentadienyl-Verbindungen (im weiteren Cp') zugänglich, indem diese mit Kaliumgraphit (KC₈) in Anwesenheit von Kronenethern oder Kryptanden reduziert werden.^[9-11] Dabei wird das zusätzliche Elektron im 5d¹-Orbital des formal reduzierten Lanthanoidions unter Bildung eines anionischen Komplexes $[LnCp'_3]^-$ lokalisiert. Das zugehörige Kation $[K]^+$ wird durch Komplexierung mit Kronenethern oder Kryptanden stabilisiert und räumlich von der reduzierten Lanthanoidspezies separiert.^[9-12] Neben der Oxidationsstufe +II ist in Lösung auch die Oxidationsstufe +IV für die Lanthanoide Cer und Terbium bekannt. Das Redoxpaar Ce^{+4}/Ce^{+3} ist schon lange bekannt und wird in der Cerimetrie, der oxidimetrischen Maßanalyse, verwendet.^[1] Zur Stabilisierung von Ce^{4+} in organischen Lösungsmitteln werden sterisch anspruchsvolle Liganden benötigt.^[13-14] Im vergangenen Jahr wurde auch über die Stabilisierung von Tb^{+4} in Lösung mit verschiedenen sterisch anspruchsvollen Liganden berichtet.^[15-16]

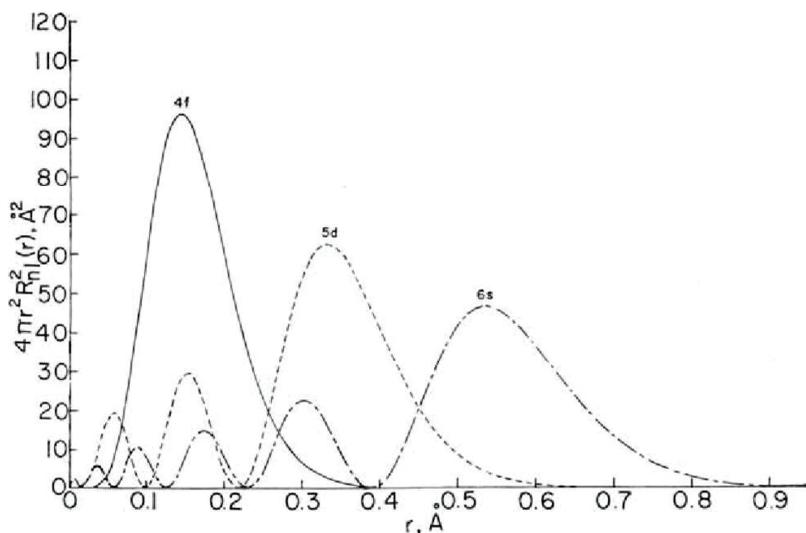


Abbildung 1.1.1: Radialer Anteil der 4f-, 5d und 6s-Orbitale aufgetragen gegen die Wahrscheinlichkeit ($4\pi r^2 R_n^2$) ein Elektron im Abstand r vom Kern anzutreffen (übernommen aus H. G. Friedman, G. R. Choppin, D. G. Feuerbacher, *J. Chem. Educ.* 1964, 41, 354.).^[8]

Tabelle 1.1.1: Ordnungszahl, Ionenradius und Elektronenkonfiguration der [Selten-Erd]³⁺-Ionen bei Koordinationszahl 6.^[1]

Element	Ordnungszahl	Ionenradius [Å]	Elektronenkonfiguration Ln ³⁺
Sc	21	0.89	[Ar]
Y	39	1.04	[Kr]
La	57	1.17	[Xe]
Ce	58	1.15	[Xe]4f ¹
Pr	59	1.13	[Xe]4f ²
Nd	60	1.12	[Xe]4f ³
Pm	61	1.11	[Xe]4f ⁴
Sm	62	1.10	[Xe]4f ⁵
Eu	63	1.09	[Xe]4f ⁶
Gd	64	1.08	[Xe]4f ⁷
Tb	65	1.06	[Xe]4f ⁸
Dy	66	1.05	[Xe]4f ⁹
Ho	67	1.04	[Xe]4f ¹⁰
Er	68	1.03	[Xe]4f ¹¹
Tm	69	1.02	[Xe]4f ¹²
Yb	70	1.01	[Xe]4f ¹³
Lu	71	1.00	[Xe]4f ¹⁴

Eine weitere bemerkenswerte Eigenschaft der Lanthanoide ist die sogenannte „Lanthanoidenkontraktion“. Damit wird die kontinuierliche Abnahme der Metall- und Ionenradien innerhalb der Reihe von Lanthan bis Lutetium bezeichnet (Tabelle 1.1.1). Dies liegt ebenfalls in ihrer elektronischen Struktur begründet.

Die Anzahl der 4f-Elektronen hat, aufgrund der diffusen Gestalt dieser Orbitale, kaum Einfluss auf die Chemie der Lanthanoide, welche hauptsächlich durch elektrostatische Wechselwirkungen und nicht durch gerichtete Bindungen bestimmt wird. Die Koordinationszahlen spiegeln dies ebenfalls wider, denn es werden häufig hohe Koordinationszahlen von 6–12 und darüber erreicht. Nur für sterisch anspruchsvolle Liganden sind geringere Koordinationszahlen bekannt.^[7] Viele Lanthanoid-Verbindungen lassen sich mit Pearsons HSAB-Prinzip (hard and soft acids and bases) beschreiben: harte Lewis-Säuren (Lanthanoide) bilden bevorzugt mit harten Lewis-Basen (z.B. O²⁻, OH⁻, Cl⁻) Addukte.^[5] In der Organometallchemie der Lanthanoide zeigt sich zudem, dass die diffusen 4f-Orbitale aufgrund ihrer Geometrie kaum in Wechselwirkung mit Ligand-Orbitalen treten können und somit das bei den d-Elementen angewandte Prinzip der Hin- und Rückbindung nicht anwendbar ist.^[7, 17] Als Resultat sind mit klassischen Liganden der Übergangsmetalle (CO und Phosphane) nur wenige Komplexe mit Lanthanoiden bekannt. Die Organometallchemie der Lanthanoide wird

deshalb von anionischen Ligandensystemen, wie zum Beispiel Cyclopentadienylderivaten, Alkoholaten und Amiden geprägt.^[1, 17] Die ersten bekannten metallorganischen Verbindungen der Lanthanoide wurden 1954 von Wilkinson *et al.* mit dem Cp-Liganden dargestellt.^[18]

In der Industrie finden Lanthanoide mannigfaltige Anwendungen zum Beispiel in elektronischen Speichermedien, DVDs, Akkus oder LEDs.^[6] Des Weiteren wird eine Vielzahl von Lanthanoiden als Legierungsbestandteil zur besseren Verarbeitung von Stahl verwendet. Außerdem ist Neodym ein essentieller Bestandteil des stärksten bekannten Permanentmagnetes (Nd₂Fe₁₄B) und Ceroxid ein Trägermaterial in der Abgaskatalyse.^[5, 7] Die Verwendung der Lanthanoide in verschiedenen katalytischen Verfahren ist die mengenmäßig größte Anwendung; mehr als 50% der weltweiten Fördermenge fließt in entsprechende Anwendungen.^[6] Grund hierfür sind insbesondere die geringen Kosten der Lanthanoide (verglichen mit den Edelmetallen), ihrer relativ geringe Toxizität und ihre hohe Aktivität als Lewis-Säuren in homogenen und heterogenen Reaktionen.^[19-29]

Als eine der ersten katalytischen Reaktionen wurde 1982 die Verwendung von Lutetium-Alkyl- und Hydrid-Verbindungen in der Polymerisation von Ethylen, ähnlich der Ziegler-Natta-Katalyse, beschrieben.^[30] In der Zwischenzeit wurden viele weitere Reaktionen untersucht, besonders Olefintransformationen wie Hydrierungen,^[20, 31] Hydroaminierungen,^[24-25, 32] Hydrosilylierungen^[33-35] und Polymerisationen.^[36-37]

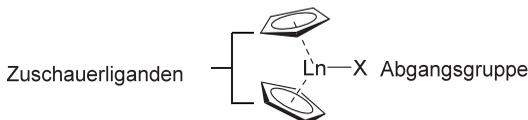


Abbildung 1.1.2: Schematische Darstellung eines Lanthanoid-Katalysators der homogenen Katalyse.

Der grundlegende strukturelle Aufbau eines Lanthanoid-Katalysators in der homogenen Katalyse ist dabei meist sehr ähnlich und in Abbildung 1.1.2 gezeigt.^[29, 38] Die Zuschauerliganden (in diesem Fall Cp-Liganden) werden so bezeichnet, weil diese während der Katalyse am Metallzentrum verbleiben und (im Allgemeinen) keinen aktiven Einfluss auf die Katalyse nehmen. Sie bestimmen jedoch die Löslichkeit des Komplexes in verschiedenen Lösungsmitteln und schirmen das Metallatom nach außen ab. Sie beeinflussen die Zugänglichkeit des Metallatoms und können je Typ des verwendeten Liganden Enantiomerenüberschüsse oder *cis/trans*-Isomeren im Produkt steuern. Die Abgangsgruppe dient der Absättigung des Metallatoms im Ausgangskomplex und verlässt zu Beginn der Katalyse die Koordinationssphäre des Metallatoms. Dadurch wird eine Koordinationsstelle am Metallatom frei, an welcher die eigentliche katalytische Transformation des jeweiligen Substrats stattfinden kann. Streng genommen handelt es sich damit bei dem in Abbildung 1.1.2 gezeigten Katalysator nicht um einen solchen, sondern um eine Katalysatorvorstufe, aus

welcher der katalytisch aktive Komplex *in situ* entsteht.^[17] Auch die enantioselektive Katalyse ist mit Lanthanoid-Katalysatoren möglich. Hierbei werden chirale Liganden, als Zuschauerliganden zum Beispiel verbrückte Cyclopentadienyle, Binaphthole, chirale Makrozyklen oder chiral substituierte Amidinate eingesetzt.^[39-46]

1.2 Amidinate

Amidinate, die Stickstoff-Analoga der Carboxylate, sind über die letzten 30 Jahre eine der populärsten Ligandengruppen sowohl in der Hauptgruppen- als auch in der Organometallchemie geworden.^[47-52] Eine nicht unwesentliche Rolle dabei spielt ihre kostengünstige sowie einfache Synthese und die große Vielfalt an unterschiedlichen Substitutionsmustern (symmetrisch, asymmetrisch, chiral) die erreicht werden kann (Abbildung 1.2.1).^[49, 53-54] Diese große Bandbreite an Verbindungen ermöglicht eine gezielte sterische und elektronische Anpassung des Liganden an die jeweiligen Bedürfnisse.^[55] Durch diese Variabilität sind Amidinate eine häufig genutzte Alternative zu den allgegenwärtigen Cp-Liganden in der lanthanoidbasierten Synthesechemie und als Zuschauerliganden in der homogenen Katalyse.^[27, 29, 49, 52, 56-57]



R = H, Alkyl, Aryl, Silyl

R¹, R² = Alkyl, Aryl, Silyl

Abbildung 1.2.1: Allgemeiner Aufbau von Amidinaten.

Des Weiteren sind Amidinate in der Lage in verschiedenen Bindungsmodi an Metallzentren zu koordinieren, wie in Abbildung 1.2.2 dargestellt.^[58] Der am häufigsten auftretende Bindungsmodus ist hierbei der chelatisierende (Abbildung 1.2.2 **A**), bei dem die negative Ladung des Amidinats über die NCN-Einheit delokalisiert ist und beide Stickstoffatome mit einem nahezu gleichen Stickstoff-Metall-Abstand an das Metallzentrum koordinieren.^[49] Bei großer sterischer Hinderung am Amidinat-Liganden wird der einzähnige Koordinationsmodus (Abbildung 1.2.2 **B**) beobachtet. Der verbrückende Koordinationsmodus (Abbildung 1.2.2 **C**) wird häufig bei niedrig geladenen d-Block Elementen beobachtet, in denen metallophile Wechselwirkungen auftreten.^[59-60] Dabei werden, in diesen meist zweikernigen Komplexen, die beiden Metallatome durch den Amidinat-Liganden in räumliche Nähe zu einander gebracht. Neuere Ergebnisse zeigen diesen Koordinationsmodus auch bei ausgewählten Beispielen des 4f-Blocks. Hierbei kommt es allerdings nicht zu Metall-Metall Wechselwirkungen.^[61-62]

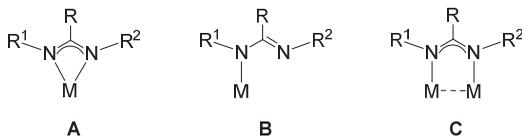


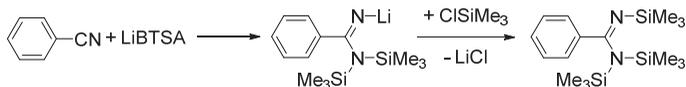
Abbildung 1.2.2: Unterschiedliche Bindungsmodi des Amidinat-Liganden.

Amidinate eignen sich neben ihrer strukturellen und elektronischen Vielseitigkeit auch deshalb als Liganden in der Koordinationschemie, da sie auf vielfältige Weise in die Koordinationssphäre eines Metalls eingeführt werden können. Prominente Beispiele sind hierbei:

- Die Insertion eines Carbodiimids in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung (wodurch ein Amidinat gebildet wird)
- Die Deprotonierung eines Amidins mittels eines Metall-Precursors mit basischen Coliganden
- Die Salzmetathese zwischen einem Metallhalogenid und dem Alkalimetall-Amidinat.

Allerdings ist nicht jede Syntheseroute für jedes Metall oder Amidinat geeignet, sondern muss entsprechend der jeweiligen Anforderungen ausgewählt und/oder angepasst werden.^[49]

Ebenso vielfältig wie die Anzahl an unterschiedlichen Substitutionsmustern sind auch die Syntheserouten zu den einzelnen Amidinaten. Erstmals synthetisiert wurde ein Amidinat 1973 von Sanger *et al.*, welche Benzonnitril mit Lithium(bis(trimethylsilyl)amid) (LiBTSA) und anschließend mit Chlorotrimethylsilan umsetzten (Schema 1.2.1).^[63-64] Weitere Syntheserouten sind die Addition von Lithiumorganyle an Carbodiimide oder die Imidoylchlorid-Route. Für die Carbodiimid-Route sind die Verfügbarkeit der Carbodiimide und der gewünschten Lithiumorganyle die limitierenden Faktoren, für die Imidoylchlorid-Route ist dies der Siedepunkt des Imidoylchlorids, da dessen Aufreinigung per Destillation erfolgt.^[27, 65]



Schema 1.2.1: Die Darstellung des ersten Benzamidins nach Sanger *et al.*^[63]

1.3 N-Heterozyklische Silylene

Zweiwertige Verbindungen des Siliciums sind bereits seit den 1980ern aus Matrix-Experimenten bekannt.^[66] Ebenfalls schon länger bekannt sind Übergangsmetall-Silylene, welche den Schrock- bzw. Fischer-Carbenen ähneln.^[67-68] Die erste molekulare divalente Silicium-Verbindung, die außerhalb einer Argon-Matrix isoliert wurde, ist das von Jutzi *et al.* im 1986 vorgestellte Decamethylsilicocen (Abbildung 1.3.2 F).^[69] Über das erste N-Heterozyklische Silylen (NHSi) wurde 1994 von West *et al.* berichtet (Abbildung 1.3.2 G).^[70] Dabei wurde das Konzept des 1991 erstmals isolierten N-Heterozyklischen Carbens (NHC) erfolgreich auf Silylene übertragen.^[71] Die Struktur dieses ersten NHSis ist analog zu der des ersten NHCs. Das Silicium-Atom ist an die beiden Stickstoff-Atome des 1,4-Diaminobut-2-en Rückgrats gebunden, wodurch ein fünfgliedriger Heterozyklus gebildet wird. Die Stickstoff-Atome tragen zudem *tert*-Butylgruppen, welche durch ihren sterischen Anspruch für eine kinetische Stabilisierung der Verbindung sorgen.

Die Synthese dieses NHSis erfolgte durch Reduktion eines Dihalosilan-Vorläufers mit elementarem Kalium bei erhöhter Temperatur. Durch theoretische Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die hohe thermische Stabilität der Verbindung auf die Delokalisierung von Elektronen über das Ringsystem zurückzuführen ist.^[72-73] Dies lässt sich experimentell durch den Vergleich mit dem analogen NHSi ohne die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung (Abbildung 1.3.2 H) im Rückgrat bestätigen, welches deutlich reaktiver und thermisch instabiler ist.^[74] Die NHSi mit einem fünfgliedrigen Heterozyklus werden nach ihrem Entdecker auch *West*-Typ Silylene genannt und stellen die am besten untersuchte Klasse der NHSis dar.^[50]

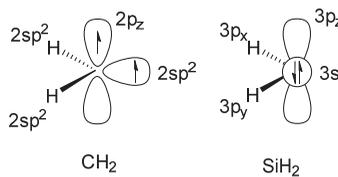


Abbildung 1.3.1: Eine vereinfachte Darstellung der unterschiedlichen Grundzustände in CH_2 und SiH_2 .

Im Vergleich der elektronischen Grundstrukturen von Kohlenstoff und Silicium in der Oxidationsstufe +II sind einige Unterschiede festzustellen. Hierzu werden die einfachen Verbindungen CH_2 und SiH_2 verglichen (Abbildung 1.3.1). Dabei zeigt sich, dass CH_2 einen 3B_1 -Tripletts Grundzustand mit zwei ungepaarten Elektronen besitzt. Im Gegensatz dazu besitzt SiH_2 ein Elektronenpaar, welches einem 1A_1 -Singulett Grundzustand entspricht. Dies ist auch aus den H-C-H bzw. H-Si-H-Bindungswinkeln (140° vs. 90°) ersichtlich. Begründet wird dies durch die Geometrie der an den Bindungen beteiligten Orbitale. Bei CH_2 handelt es sich um

C(2s,2p)-Hybride, wodurch sich ein Bindungswinkel zwischen einer sp- und einer sp²-Hybridisierung ergibt. Im Falle von SiH₂ spricht der Bindungswinkel von 90° für eine Bindung über 3p^x und 3p^y Orbitale. Die Ursache für den Singulett-Grundzustand von SiH₂ findet sich im HOMO-LUMO-Abstand der Grenzorbitale. Dieser ist bei SiH₂ im Gegensatz zu CH₂ größer als die Spinpaarungsenergie, sodass der Energiegewinn eines Triplett-Zustand nicht ausreicht, um die Energielücke zu überwinden. Dies beruht unter anderem auf der, im Vergleich zum Kohlenstoff, kleineren Elektronegativität und größeren Hauptquantenzahl des Siliciums. Allerdings kann diese Aufspaltung durch Bindungspartner beeinflusst werden, elektronegative Substituenten resultieren hierbei in einer größeren Aufspaltung.^[17, 75] Dieser Effekt lässt sich bei NHCs beobachten. Diese besitzen durch die Einführung elektronenschiebender Stickstoff-Atome in die Ligandensphäre des Carbens und die energetische Stabilisierung durch die Delokalisierung von Elektronen im Ringsystem einen größeren HOMO-LUMO-Abstand als das freie CH₂. Entsprechend weisen sie ebenfalls einen Singulett-Grundzustand auf.^[72-73]

Bis heute wurden zahlreiche Varianten dieses fünfgliedrigen Silylens mit diversen Substituenten am Ring synthetisiert und charakterisiert.^[50] Durch Substitution der N-R-Einheiten mit (C(SiMe)₂)-Gruppen konnte zum Beispiel ein zyklisches Alkylsilylen (Abbildung 1.3.2 I) dargestellt werden.^[76] Dieses ist, wie erwartet, deutlich reaktiver als das ursprüngliche West-NHSi (G).

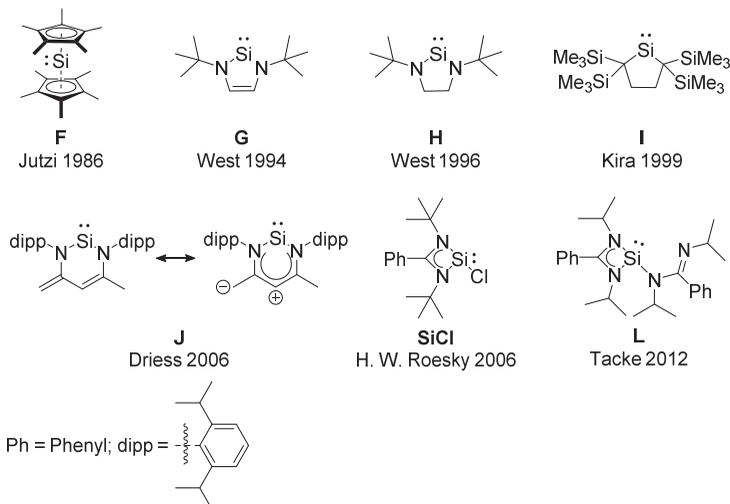
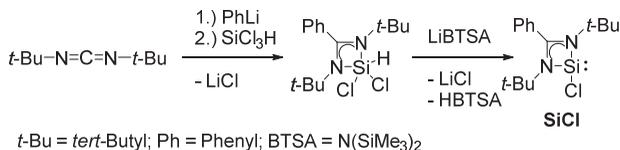


Abbildung 1.3.2: Verschiedene literaturbekannte Silylene.^[69-70, 74, 76-79]

Eine weitere Verbindungsklasse der NHSi basiert auf der Verwendung des β -Diketiminat-Liganden (NacNac), wodurch ein sechsgliedriger Ring gebildet wird. Die entsprechende Verbindung mit sterisch anspruchsvollen 2,6-Diisopropylphenyl-Substituenten (dipp) wurde

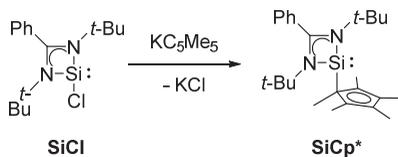
erstmals 2006 von Driess *et al.* synthetisiert und im Nachgang intensiv untersucht (Abbildung 1.3.2 **J**).^[50, 77-78, 80-81] Die Besonderheit dieses sechsgliedrigen Rings ist die Anordnung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, welche die Formulierung einer zwitterionischen Grenzstruktur möglich macht. Dadurch lässt sich unter anderem die besondere Reaktivität dieses NacNac-basierten NHSis erklären.

Neben NacNac-basierten Ligandensystemen können auch die zuvor beschriebenen Amidinate zum Aufbau von sogenannten Amidinosilylenen verwendet werden. Hierdurch werden viergliedrige Amidinosilylene ermöglicht, bei denen das zweiwertige Silicium-Atom sowohl an einen monoanionischen Bis(*tert*-butyl)benzamidinat-Liganden als auch an einen weiteren Substituenten gebunden ist. Die erstmalige Synthese gelang Roesky *et al.* 2006 unter Verwendung des Trichlorsilan-Vorläufers [$\{\text{PhC}(\text{N}t\text{Bu})_2\}\text{SiCl}_3$], welcher mit Kalium zum Chlorosilylen [$\{\text{PhC}(\text{N}t\text{Bu})_2\}\text{SiCl}$] (**SiCl**) reduziert wurde (Abbildung 1.3.2 **SiCl**).^[78] Diese Methode hatte den Nachteil sehr geringer Ausbeuten, welches allerdings durch eine verbesserte Syntheseroute gelöst werden konnte. Hierbei wird der Dichlorsilan-Vorläufer [$\{\text{PhC}(\text{N}t\text{Bu})_2\}\text{SiHCl}_2$] mit $[\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ reduziert (Schema 1.3.1).^[82]



Schema 1.3.1: Synthese von **SiCl** nach der verbesserten Vorschrift von H. W. Roesky *et al.*^[82]

Das Chlor-Atom von **SiCl** kann mittels Salzmetathese durch verschiedene organische Reste substituiert werden, wodurch ebenfalls die Synthese mehrzähliger NHSi-Liganden möglich ist.^[83] Auf diesem Weg gelang die Synthese von [$\{\text{PhC}(\text{N}t\text{Bu})_2\}\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_5)$] (**SiCp***), welches als ein Hybrid aus Decamethylsilylen (**F**) und Amidinosilylen **SiCl** betrachtet werden kann.^[84]



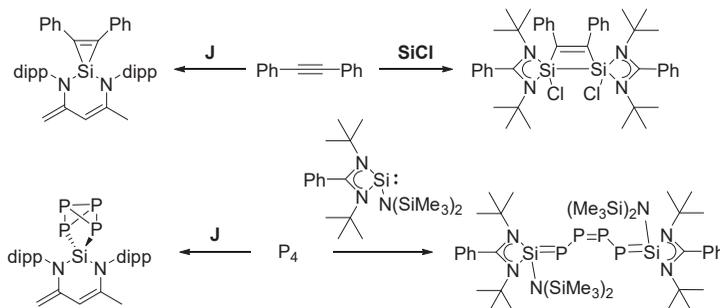
t-Bu = *tert*-Butyl; Ph = Phenyl

Schema 1.3.2: Synthese von **SiCp*** nach Roesky *et al.*^[84]

Werden die Substituenten der Stickstoff-Atome zu weniger anspruchsvollen Gruppen (z.B. *iso*-Propyl) geändert, so kann das Bis(amidinato)silylene [$\kappa^2\text{N}-\{\text{PhC}(\text{N}i\text{Pr})_2\}$], $\kappa^1\text{N}-\{\text{PhC}(\text{N}i\text{Pr})_2\}\text{Si}$] realisiert werden (Abbildung 1.3.2 **L**).^[79] Durch NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass diese Verbindung in Lösung eine fluktuierende Struktur besitzt, in der die Bindungsmodi

der Amidinat-Liganden sehr schnell wechseln. Koordiniert ein Metallatom (z.B. Wolfram) an das Silylen, binden die beiden Amidinat-Liganden $\kappa^2\text{N}$ an das Zentralatom.^[79] Von **SiCl** ausgehend ist durch Reduktion mit KC_8 die Synthese des Dimers $[\{\text{PhC}(\text{NtBu})_2\}\text{Si}]_2$ möglich.^[85] Durch die Umsetzung dieses Dimers mit zwei weiteren Äquivalenten **SiCl** ist der viergliedrige, dikationische Silicium-Ring $[\{\{\text{PhC}(\text{NtBu})_2\}\text{Si}\}_4\{\text{BPh}_4\}_2]$ zugänglich.^[86]

Die Reaktivität der verschiedenen NHSis wurde in den Jahrzehnten nach ihrer erstmaligen Darstellung ausgiebig untersucht. Dabei entwickelte sich aus den anfänglich exotischen Verbindungen ein eigenständiges, rapide wachsendes Forschungsgebiet, zu welchem einige Übersichtartikel verfasst wurden.^[50, 73-74, 87-91] Trotz ihrer strukturellen Diversität finden sich in der Reaktivität der NHSis viele Gemeinsamkeiten. Bei der Reaktion mit Nitrilen, Ketonen, Aziden, Alkenen und Alkinen wird häufig die Insertion des Silylens in die Mehrfachbindung unter gleichzeitiger Oxidation des Silicium-Atoms beobachtet (vgl. Schema 1.3.3 oben).^[50] Bei der Reaktion mit Chalkogenen (Ch) und Pniktogenen (Pn) wird ebenfalls eine Oxidation der Si(II)-Spezies beobachtet, wobei im Falle der Gruppe 16 häufig Si-Ch-Doppelbindungen gebildet werden während mit Gruppe 15 Substraten häufig größere Pniktogenid-Anionen entstehen (vgl. Schema 1.3.3 unten).^[50, 73, 92-95] Bei der Reaktion mit fluorierten Aromaten wird außerdem die Insertion des Silylens in die aromatische Kohlenstoff-Fluor-Bindung beobachtet.^[96-97]



Schema 1.3.3: Typische Reaktionen von NHSis.

Verbindungen von NHSis mit Übergangsmetallen sind zahlreich und ihre Eigenschaften gut untersucht.^[50, 89, 98] Hier bilden erneut die fünfgliedrigen NHSis des West-Typs die am besten erforschte Ligandengruppe. Sie zeigen ein ähnliches Verhalten wie ihre Kohlenstoff-Analoga (NHCs) als starke σ -Donoren und schwache π -Akzeptoren.^[50, 73, 99] Ein ähnliches Verhalten wird bei den Amidinatosilylenen beobachtet, wobei hier auch eine Liganden-Übertragung zwischen dem NHSi und dem Übergangsmetall möglich ist.^[50, 89, 98, 100-101] Sechsgliedrige NacNac-basierte NHSis sind aufgrund der zwitterionischen Struktur ihres Ligandenrückgrats schwächere Donoren.^[98, 102] In jüngerer Zeit wurde die Anwendung verschiedener NHSis als