

1. Einleitung

1.1. Organometallische Zinkverbindungen

Der Beginn der Organometallchemie ist untrennbar mit dem Element Zink verbunden. ^[1,2] Mitte des 19. Jahrhunderts erhitzte *Sir Edward Frankland*, im Bestreben organische "Radikale" zu isolieren, Zink und Iodethan in einem abgeschmolzenen Glasrohr auf 150 °C. ^[3] In dieser Reaktion entstanden eine Flüssigkeit sowie farblose Kristalle, bei denen es sich um Diethylzink (flüssig) und Zinkiodid bzw. Iodethylzink (fest) handelte (Schema 1.1). Dimethylzink wurde auf gleichem Weg synthetisiert und die "durchsichtige Flüssigkeit von ausnehmend durchdringendem und äußerst widrigem Geruch" korrekt als organometallische Verbindungen identifiziert. ^[4] *Frankland* gilt daher als Namensgeber der Organometallchemie. ^[1]



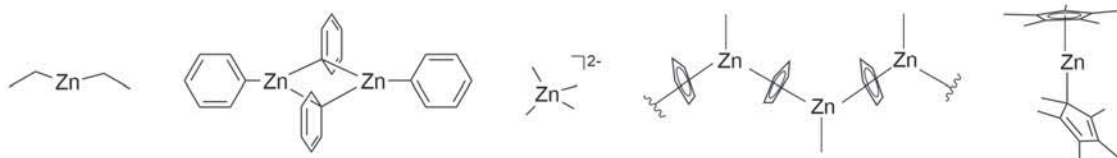
Schema 1.1.: *Franklands* Synthese von Diethylzink.

Damalige Theorien konnten den Molekülen noch nicht die korrekte Summen- geschweige denn Strukturformel zuordnen. $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ zum Beispiel wurde als Verbindung von Zink und dem "Methylradikal" aufgefasst. ^[2] Erst kürzlich konnte die Kristallstruktur der von *Frankland* synthetisierten Verbindungen $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ und ZnEt_2 bestimmt werden, über 150 Jahre nach ihrer Entdeckung. ^[5]

Aufgrund der energetisch niedrigen gefüllten d-Orbitale wird Zink bezüglich der Reaktivität zu den Hauptgruppenmetallen gezählt. ^[1] Die bevorzugte Oxidationsstufe ist +II, in der eine d^{10} -Konfiguration vorliegt. Die Reaktivität von Zinkorganylen ähnelt der von analogen Magnesium- und Lithiumverbindungen, sie sind aber durch die geringere Elektronegativitätsdifferenz zwischen dem Zink- und dem Kohlenstoffatom sowie der höheren Kovalenz der Zn-C-Bindung deutlich unreaktiver. ^[1] Die Synthese kann über Salzmetathese von Zinkhalogeniden und beispielsweise Lithiumorganylen oder Grignard-Reagenzien erreicht werden. ^[1]



Die Strukturen verschiedener Zinkorganyle sind in Schema 1.2 skizziert. Zinkalkyle sind linear koordinierte Monomere.^[1,6] Verbrückende Alkyliganden und die damit verbundene Ausbildung von Dreizentren-Zweielektronen Brücken werden nicht beobachtet.^[1] Unter Erhöhung der Koordinationszahl geht das Zinkatom als Lewis-Säure in diesem Verbindungstyp Reaktionen mit σ -Donoren ein, zum Beispiel mit Kronenethern.^[1,7] Zinkaryle bilden ebenfalls Monomere.^[8-10] Eine Ausnahme ist ZnPh_2 , das im Festkörper Dimere mit verbrückenden Phenylresten bildet.^[11] Eine weitere Stoffklasse mit Zink-Kohlenstoff σ -Bindungen sind die ionischen Organozinkate, die sich durch eine große strukturelle Vielfalt auszeichnen.^[12-14] Cyclopentadienylverbindungen des Zinks neigen dazu polymere Strukturen zu bilden, in denen die Haptizität der Cp-Liganden oft unter fünf liegt.^[1,15,16] Durch sterisch aufwändigere Cyclopentadienylliganden wird die Bildung von Polymeren unterdrückt. Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zink ist monomer und zeigt im Festkörper einen C_5Me_5 -Liganden in η^5 - und einen in η^1 -Bindungsmodus.^[17] Das Zink erreicht so eine 18 Valenzelektronenkonfiguration.^[1] In Lösung fluktuieren die Cyclopentadienylliganden zwischen diesen Modi, sodass NMR-spektroskopisch nur ein Singulett für die Methylgruppen beobachtet wird.



Schema 1.2.: Verschiedene Organozinkverbindungen.

Ein Meilenstein in der Chemie des Zinks war sicherlich die Erschließung der Oxidationsstufe +I in Decamethyldizinkocen durch *Carmona*.^[18] Die zwei Zinkatome der Verbindung sind über eine Bindung (2.30 \AA) miteinander verbunden und zusätzlich befindet sich an jedem Zinkion ein η^5 - C_5Me_5 Ligand (Abbildung 1.1). Die Zn-Zn-Bindung kommt hauptsächlich durch die Überlappung der 4s-Orbitale zustande.^[19-21] Das Molekül ist über die Reaktion von KH , ZnCl_2 und $\text{Zn}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ in größerem Maßstab zugänglich.^[22]

Die Stabilität des Verbindungstyps ist stark vom Substitutionsmuster des Cp-Liganden abhängig. Das Ersetzen nur einer Methylgruppe der beiden C_5Me_5 -Liganden durch Ethyl resultiert in einer drastischen Abnahme der thermischen Stabilität.^[22] Ge-



Abbildung 1.1.: Molekülstruktur von Decamethylzincocen.^[18]

genüber CO_2 , H_2 sowie Phosphanen und Aminen ist $\text{Zn}_2(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ inert.^[22] Mit der starken Lewis-Base 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) kann unter Erhalt der Zn-Zn-Bindung ein Lewis-Säure-Base Addukt erhalten werden.^[23] Es ist auch möglich, mit sechs Molekülen DMAP und der Säure eines schwach koordinierenden Anions das $[\text{Zn-Zn}]^{2+}$ -Kation zu stabilisieren.^[24] Die C_5Me_5 -Liganden können in Säure-Base Reaktionen gegen andere Liganden ausgetauscht werden, wie zum Beispiel mit β -Diketiminaten oder Aminotropiminen.^[25,26] Über diese Route sowie reduktive Synthesen konnten über die letzten Jahre zahlreiche Komplexe mit einer Zink(I)-Zink(I)-Bindung synthetisiert werden, deren Bindungslänge in allen Derivaten ca. 2.35 Å beträgt.^[27] Nennenswert ist ein Beispiel, in dem die Zn-Zn Einheit mit σ -Bindungen zu zwei sperrigen Arylresten stabilisiert wird.^[28] Neuere interessante Ergebnisse aus dem Bereich niedervalenter Zinkverbindungen ist zum Beispiel der trigonale gemischtvalente Komplex $[\text{Zn}_3(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]^+$, in dem ein Zinkion in der Oxidationsstufe +II vorliegt und die Bindungselektronen über die drei Bindungen zwischen den Zinkionen verteilt sind.^[29] Kürzlich konnte auch mit einem sperrigen Amidoligand eine lineare Zn_3 -Kette realisiert werden, in dem ein Atom formal die Oxidationsstufe 0 aufweist (Abbildung 1.2).^[30]

Organozinkverbindung mit NHC-Liganden sind eine relativ junge Verbindungsklasse, deren Potential in Katalyse und der Aktivierung kleiner Moleküle erst in letzter Zeit erkannt wird.^[31–38] Strukturen von unterschiedlichen NHC-Diethylzinkaddukten zeigen oft eine trigonale Zink-Koordination, bedingt durch den sterischen Anspruch

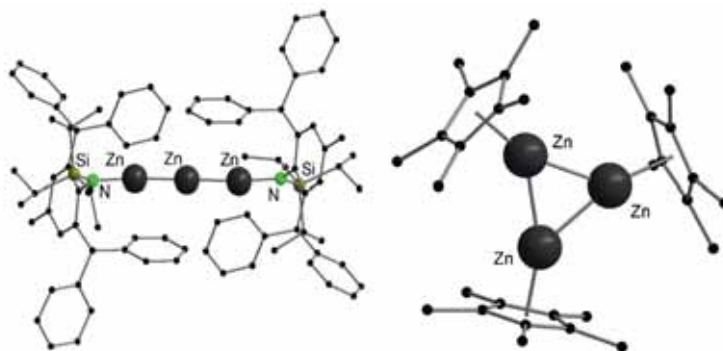


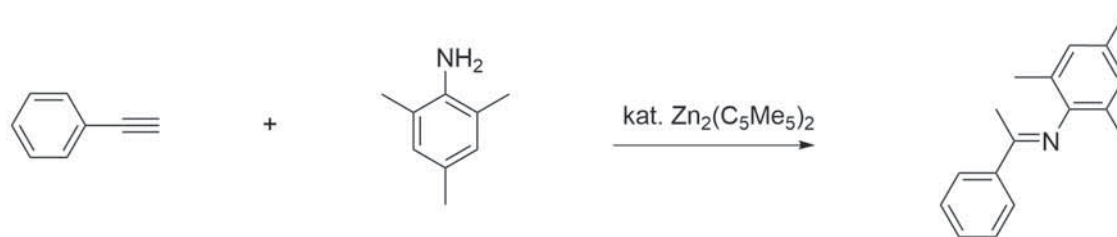
Abbildung 1.2.: Molekülstrukturen von gemischtvalenten Zink-Verbindungen. [29,30]

des Liganden. [31–33,39] Die Reaktivität dieser Verbindungen umfasst die Aktivierung von CO_2 , H_2 sowie katalytische Anwendungen. Zum Beispiel ist es möglich, mit NHC's Zinkhydrid in molekularer Form zu stabilisieren. Die resultierende dimere Verbindung $[(\text{NHC})\text{ZnH}(\mu\text{-H})]_2$ ist in der Lage mit CO_2 zu reagieren und katalysiert die Methanolyse von Silanen. [36] Aus dem Hydrid kann ein kationischer, dreikerziger NHC-Zinkhydridkomplex gewonnen werden, der wiederum ein Katalysator für Hydrosilylierungen ist. [37] Ein weiteres Beispiel ist das System aus $\text{Zn}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ und unterschiedlichen NHC's, welches Diwasserstoff aktiviert. Das Produktbild hängt von dem eingesetzten Carben ab. Es kann beispielsweise $[(\text{NHC})(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ZnH}]$ und $[\text{Zn}_2(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$ identifiziert werden. [35]

Das Potential von organometallischen Zinkreagentien in der organischen Synthese wurde schon früh erkannt. [2] Bereits in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts stellte *Freund* aus Acetylchlorid und Diethylzink Methylethylketon her. [40] Ein lang bekanntes nützliches Beispiel der Anwendung von Zinkverbindungen ist die *Reformatsky-Reaktion*, [41] die zur Darstellung von β -Hydroxy-carbonsäureestern genutzt wird. [42] Der Vorteil ist hier die geringere Reaktivität der intermediären Alkylzinkhalogenide gegenüber entsprechenden Grignardverbindungen. [1,43] Dadurch ist es auch möglich, hochfunktionalisierte Organozinkverbindungen herzustellen. Nach *Knochel* reagieren diese dann mit $\text{CuCN} \cdot \text{LiCl}$ zu Heterocupraten des Typs RCuCNZnX , die in Substitutionsreaktionen mit organischen Halogeniden eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppe zeigen. [1,44,45] Auch in *Negishi*-Kreuzkupplungsreaktionen werden metallorganische Zinkverbindungen stöchiometrisch mithilfe von Palladium- oder Nickelkatalysatoren eingesetzt. [46] Entscheidend ist die Transmetallierung der organischen Gruppe auf den Katalysator. [1] Sogenannte Zinkcarbenoide des Typs ICH_2ZnI



spielen in der Synthese von Cyclopropanen aus Olefinen eine Rolle (*Simmons-Smith-Reaktion*).^[1,47,48] Sie fungieren als Quelle von CH_2 , deren Addition an die Doppelbindung wahrscheinlich konzertiert mit der Eliminierung von ZnI_2 erfolgt.^[1,49,50] Verschiedenste Organozinkverbindungen können außerdem als homogene Katalysatoren für eine Vielzahl von Reaktionen eingesetzt werden, auf die an dieser Stelle nicht eingegangen werden kann. Es wird auf entsprechende Übersichtsartikel verwiesen.^[51,52] Hier sei nur die Hydroaminierung erwähnt, die im Arbeitskreis *Roesky* intensiv mit Zink-Katalysatoren bearbeitet wurde.^[53–65] Es konnte gezeigt werden, dass auch die "einfachen" Zinkorganyle Diethylzink, Decamethylzinkocen und sogar Decamethyldizinkocen aktive Katalysatoren für die inter- und intramolekulare Hydroaminierung sind (Schema 1.3).^[59,63,64]

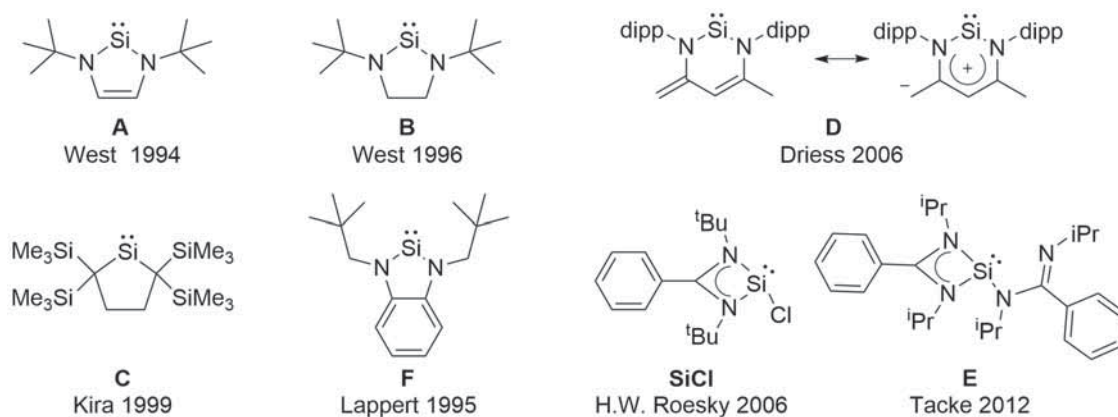


Schema 1.3.: Intermolekulare Hydroaminierung von Phenylethin mit 2,4,6-Trimethylanilin und $\text{Zn}_2(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ als Katalysator.^[63]

1.2. N-heterozyklische Silylene

Die erste molekulare Silicium(II)-Verbindung war Decamethylsilicocen, das von *Jutzi* im Jahr 1986 synthetisiert wurde.^[66] Über die Isolierung des ersten N-heterozyklischen Silylens (NHSi) wurde 1994 von *West* berichtet,^[67] nur drei Jahre nach der Isolierung des ersten stabilen N-heterozyklischen Carbens (NHC).^[68] Dahingegen sind Übergangsmetall-Silylene, die den Schrock- bzw. Fischer-carbenen ähnlich sind, schon länger bekannt.^[69,70] Die Struktur des NHSi ist der des *Arduengo*-Carbens analog. Das Siliciumatom ist an beide Stickstoffatome eines 1,4-Diamido-but-2-en Gerüsts gebunden, sodass ein fünfgliedriger Ring entsteht. An den Stickstoffatomen befinden sich sterisch anspruchsvolle *tert*-Butyl Gruppen (Schema 1.4, A).

Die Synthese erfolgt durch Reduktion des Dihalosilan-Vorläufers mit flüssigem Kalium. Es zeigt eine erstaunliche thermische Stabilität, die auf die Delokalisierung



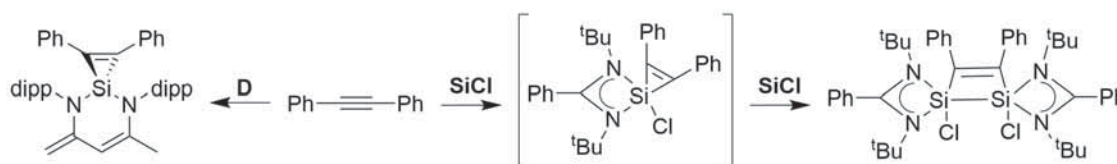
Schema 1.4.: Verschiedene literaturbekannte Silylene.

von Elektronen (d.h. Aromatizität) in dem Ringsystem zurückgeführt wird.^[71,72] Das analoge NHSi ohne die C-C Doppelbindung (Schema 1.4, **B**) ist durch die fehlende Delokalisierung wesentlich reaktiver und thermisch labiler.^[73] Mittlerweile wurden zahlreiche NHSi des West-Typs mit unterschiedlichen Substitutionsmustern des Fünfrings synthetisiert. Diese stellen die am ausgiebigsten untersuchte Verbindungsklasse der Silylene dar.^[74] Das Ersetzen der Stickstoffatome durch $(\text{C}(\text{SiMe}_3)_2)$ führt zum zyklischen Alkylsilylen (Schema 1.4, **C**).^[75] Es ist wie zu erwarten reaktiver als **A** und zeigt eine starke Hochfeldverschiebung im ^{29}Si -NMR-Spektrum von 567 ppm an. Durch die Verwendung eines β -Diketiminat Liganden mit sterisch anspruchsvollen 2,6-Diisopropylphenyl Substituenten an den Stickstoffatomen ist es möglich ein sechsgliedriges NHSi darzustellen (Schema 1.4, **D**).^[76] Die Anordnung der Doppelbindungen im Ligandenrückgrat ergibt eine zwitterionische Grenzstruktur, die für die besondere Reaktivität dieses NHSi verantwortlich ist. Mit dem Bis(*tert*-butyl)benzamidinat-Liganden gelingt die Synthese von Amidinatosilylenen,^[77] bei denen es sich um viergliedrige NHSi's handelt. Das Siliciumatom ist von den zwei Stickstoffatomen des monoanionischen Amidinats gebunden, sodass noch eine weitere Bindungsstelle zur Verfügung steht. Diese ist in $\{\text{PhC}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}\text{ClSi}$ mit Chlor besetzt (Schema 1.4, **SiCl**). Die Darstellung dieses Chlorosilylens kann reduktiv mit Kalium erfolgen, aber auch über reduktive HCl-Eliminierung mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ aus einem geeigneten Silan-Vorläufer.^[78] Letztere Route führt in hohen Ausbeuten zu **SiCl**. Das Chloratom kann über Salzmetathese durch verschiedene organische Reste ausgetauscht werden,^[79] was auch für die Synthese mehrzähliger NHSi-Liganden genutzt wurde.^[80,81] Werden die ^tBu -Gruppen des Amidinats durch sterisch



weniger anspruchsvolle Isopropylgruppen ersetzt, kann das Bis-(amidinato)silylen $\{\eta^3\text{-PhC}(\text{N}^i\text{Pr})_2\}\{\eta^1\text{-PhC}(\text{N}^i\text{Pr})_2\}\text{Si}$ isoliert werden (Schema 1.4, **E**).^[82] In Lösung wird anhand NMR-Spektroskopie eine symmetrische Struktur gefunden, die auf das schnelle Fluktuieren der beiden Amidinat-Liganden zurückgeführt wird. Koordiniert das freie Elektronenpaar an ein Metallatom, binden in dem Silylenfragment beide Amidinate in einem η^2 -Bindungsmodus an das Silicium. Das lässt sich durch die erhöhte Lewis-Acidität erklären, die durch die Abgabe von Elektronendichte an das Metall zustande kommt.

Seit der Darstellung des ersten stabilen NHSi wurde die Reaktivität dieser Substanzklasse ausgiebig untersucht. Aus der Chemie dieser anfangs exotischen Verbindungen ist mittlerweile ein eigenständiges Forschungsgebiet geworden, über das einige ausführliche Übersichtsartikel verfasst wurden.^[72-74,83-86] Trotz der unterschiedlichen Strukturen der genannten NHSi lassen sich in ihrer Reaktivität Gemeinsamkeiten erkennen. Mit Nitrilen, Ketonen, Aziden, Nitrilen, Alkenen und Alkinen wird oft die Insertion des Siliciumatoms in die Mehrfachbindungen, verbunden mit dessen Oxidation, beobachtet.^[74] Als Reaktionsprodukt werden häufig Silacyclen erhalten. Zum Beispiel reagiert **SiCl** mit Diphenylacetylen zu einem Disilacyclobuten.^[78] Als Intermediat wird ein Silacyclopropen postuliert. In der analogen Reaktion mit **D** kann das stabile Silacyclopropen isoliert werden (Schema 1.5).^[87]



Schema 1.5.: Reaktion von **SiCl** und **D** mit Diphenylacetylen als Beispiel der Reaktivität von Si(II) gegenüber Mehrfachbindungen.^[78,87]

Eine weitere typische Reaktion der NHSi's ist die Insertion in aromatische C-F-Bindungen.^[88,89] Mit Chalkogenen wird die Oxidation des Siliciums erreicht, wobei je nach Silylen unterschiedliche Strukturen der Produkte beobachtet werden.^[72,74] Weißer Phosphor reagiert mit **D**^[90] und **SiCl**,^[91] wohingegen mit **A** nur Umwandlung zu rotem Phosphor beobachtet wird. Aufgrund des zwitterionischen Charakters von **D** (Schema 1.4) zeigt es zusätzlich zur "typischen" Si(II)-Reaktivität lewis-aciden Charakter. Daher werden mit starken Donoren wie NHC's und DMAP Addukte gebildet,



die ihrerseits wieder interessante Reaktionen eingehen können.^[74] Lewis-Säuren wie $B(C_6F_5)_3$ können mit der Methylengruppe des Diketiminats reagieren.^[74]

Mit Übergangsmetallen sind ebenfalls zahlreiche Reaktionen bekannt.^[74,85,86] Auch hier stellen die fünfgliedrigen Silylene vom *West*-Typ die am besten erforschten Liganden dar. Sie verhalten sich ähnlich wie ihre Carben-Analoga als starke σ -Donoren mit geringen π -Akzeptor-Eigenschaften und sind in der Lage Carbonylliganden in Komplexen zu verdrängen.^[72,74,92] Amidinatosilylene sind ebenfalls starke Donoren, die dazu fähig sind. Der Austausch des Chloratoms in **SiCl** innerhalb von Komplexen durch Fluor ist möglich.^[93] Aufgrund des zwitterionischen Charakters von **D** scheint es ein schwächerer Donor zu sein, dessen Stärke durch Addition von verschiedenen Substituenten an das Siliciumatom erhöht werden kann.^[94,95]

Obwohl die hier vorgestellten Silylene mit fast allen Übergangsmetallen Komplexe bilden, sind mit den harten Erdalkalimetallen und Lanthanoiden wenige Beispiele bekannt. Die ersten Komplexe der Seltenen Erden wurden mit *West*-Silylenen dargestellt. YCp_3 und $YbCp_3$ reagieren mit dem zu **A** ähnlichen NHSi **F** (Schema 1.4) zu 1 : 1 Komplexen. Mit $LaCp_3$ kann keine Reaktion festgestellt werden.^[96] Ein Sm(II)-Komplex ist aus **A** und $Sm(C_5Me_5)_2$ zugänglich. Diese Reaktion muss in Toluol durchgeführt werden, da der harte Donor THF das Silylen sofort verdrängt.^[97]

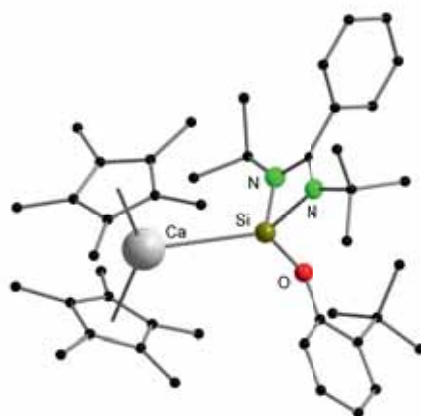
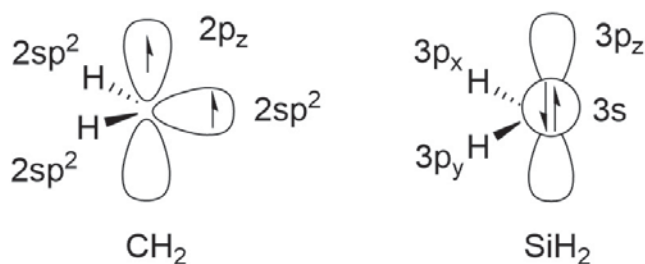


Abbildung 1.3.: Molekülstruktur eines Calcium-Amidinatosilylen Komplexes.^[98]

Erst kürzlich sind Lanthanoidkomplexe mit Amidinatosilylenen hergestellt worden. **SiCl** kann nicht verwendet werden, da das Chloratom auf das Lanthanoid übertragen wird. Mit Aryloxy- und *tert*-Butoxy- funktionalisierten Silylenen hingegen können



Ln(II)- und Ln(III)- Addukte isoliert werden.^[99] Für die Erdalkalimetalle sind wenige Verbindungen bekannt. Komplexe von Gruppe 2 Metallocenen und *West*-Silylenen können isoliert werden, sie zersetzen sich aber leicht zu elementarem Silicium und 1,4-Diaza-buta-1,3-dienyl-Komplexen.^[100] Dahingegen ist ein Calciumkomplex mit einem Amidinosilylen stabil (Abbildung 1.3).^[98] Mit den Gruppe 12 Metallen waren zu Beginn der präparativen Arbeiten dieser Dissertation noch keine Komplexe bekannt.



Schema 1.6.: Unterschiedliche Grundzustände in CH_2 und SiH_2 .^[1,101]

Die elektronischen Strukturen von Kohlenstoff und Silicium der Oxidationsstufe +II unterscheiden sich voneinander. Es lohnt ein Blick auf die einfachen Verbindungen SiH_2 und CH_2 , die verschiedene Grundzustände besitzen (Schema 1.6). CH_2 hat einen $^3\text{B}_1$ -Triplett-Grundzustand mit zwei ungepaarten Elektronen, SiH_2 dagegen einen $^1\text{A}_1$ -Singulett-Grundzustand. Das äußert sich in den Bindungswinkeln die für H-C-H ca. 140° und für H-Si-H 90° betragen. Der Grund hierfür liegt in der Hybridisierung der an den Bindungen beteiligten Orbitale. Im Fall von CH_2 handelt es sich um C(2s,2p) Hybride, was sich an dem Bindungswinkel erkennen lässt. Dieser liegt zwischen dem für eine sp- und einer sp^2 Hybridisierung. Der 90° Winkel in SiH_2 spricht für eine Bindung über 3p_x und 3p_y Orbitale.^[1] Die Ursache der unterschiedlichen Multiplizitäten der Grundzustände liegt in der Energielücke der Grenzorbitale. Der HOMO-LUMO Abstand in SiH_2 ist zu groß, als dass er durch den Energiegewinn eines Triplettzustands kompensiert werden könnte. In CH_2 ist die Lücke zwischen diesen MO's geringer und es kommt zu einem Triplettzustand. Die Größe der HOMO-LUMO Lücke wird unter anderem von der Elektronegativität und der Hauptquantenzahl bestimmt. Die Aufspaltung ist zusätzlich noch von den Bindungspartnern abhängig. Elektronegative Substituenten resultieren in einer größeren Energiedifferenz.^[1,101] N-heterocyclische Carbene sind durch die Stickstoff-Substitution Singulettcarbene.



Die Stabilität dieser und auch der N-heterocyclischen Silylene wird auf die Delokalisierung der Elektronen in dem Fünfring zurückgeführt.^[71,72]

1.3. Chemie des Goldes

Das Metall Gold ist der Menschheit schon lange bekannt und gehört mit seinen leichteren Homologen Silber und Kupfer zu den Gruppe 11 Metallen, auch Münzmetalle genannt.^[102] Es ist ein edles Metall, was sich in den hohen Standardpotentialen Au/Au^+ (1.691 V) und $\text{Au}^+/\text{Au}^{3+}$ (1.498 V) äußert.^[103] Von allen Metallen weist es die höchste *Pauling*-Elektronegativität auf (2.49). Die häufigsten Oxidationsstufen von Gold sind +I und +III. Mit dem starken Oxidationsmittel Fluor ist auch die Oxidationsstufe +V in AuF_5 zugänglich.^[104] Aufgrund der hohen Elektronenaffinität werden mit elektropositiven Elementen Auride gebildet, in denen das Gold in der Oxidationsstufe -I vorliegt. Bei Cäsiumaurid handelt es sich um eine solche Verbindung,^[105] in der das Goldanion die Rolle eines Halogenids annimmt. Die Oxidationsstufe +II kommt verglichen mit den Oxidationsstufen +I und +III weniger häufig vor.^[106] Ein prominentes Beispiel ist $[\text{AuXe}_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$, der erste Komplex mit Xenon-Metall Bindung.^[107] Kürzlich konnten von *Bertrand* molekulare Verbindungen isoliert werden, in denen Gold in der formalen Oxidationsstufe 0 von zwei zyklischen Alkylamino-Carbenen stabilisiert wird (Abbildung 1.4).^[108] Zuvor wurden Gold(0)-Olefin- und Alkinkomplexe nur mithilfe von Matrixisolation beobachtet.^[109]

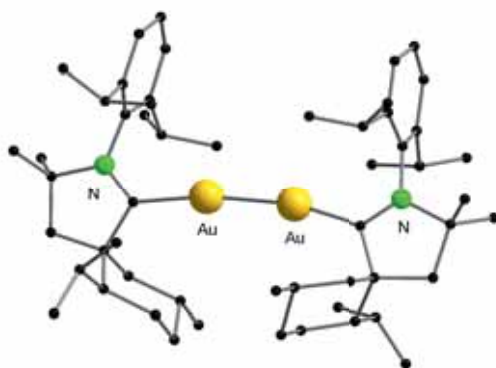


Abbildung 1.4.: Molekülstruktur eines zweikernigen Gold(0)-Komplexes.^[108]