



Quantenchemische Untersuchungen zu Reaktionsmechanismen reaktiver Carben- und Silylenverbindungen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrads
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich 14
der Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von

Timo Porsch
aus Haan

Frankfurt am Main 2018
(D 30)

vom Fachbereich 14 der

Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Clemens Glaubitz

Gutachter: Prof. Dr. Max C. Holthausen
Prof. Dr. Norbert Auner

Datum der Disputation: 29.10.2018

Danksagungen

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Goethe-Universität Frankfurt am Main im Arbeitskreis von Prof. Dr. Max C. Holthausen durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Holthausen bedanken, der mir die Möglichkeit gab, diese Dissertation in seinem Arbeitskreis anzufertigen und mir die sehr interessanten Forschungsthemen und Kooperationspartner vermittelt hat.

Bei Prof. Dr. Norbert Auner bedanke ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens trotz seines Ruhestands.

Meinen Kooperationspartnern Prof. Dr. Ulrich Siemeling, Dr. Tim Schulz, Prof. Dr. Norbert Auner, Dr. Matthias Berger, Prof. Dr. Andreas Terfort, Dr. Britta Kämpken, Dr. Tarek Abu-Husein, Prof. Dr. Matthias Wagner, Dr. Jan Tillmann und Dr. Maximilian Moxter danke ich für hilfreiche Diskussionen und offene Kommunikation. Ihre experimentellen Arbeiten bilden die Grundlage meiner Untersuchungen.

Prof. Jeremy Harvey und Dr. David Glowacki danke ich für ihre geduldige Beantwortung meiner Fragen.

Bei Dr. Martin Diefenbach und Anna Hoffmann bedanke ich mich fürs sorgfältige Korrekturlesen meiner Arbeit.

Den Mitgliedern und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Holthausen, insbesondere Dr. Martin Diefenbach, Josef Wender, Isabell Grübner, Marcel Heinz, Lioba Meyer, Moritz Förster, Andor Nadj, Kim Eisenlohr und Julia Schweizer, danke ich für die lustigen Tage in der „Herrensauna“ und viele hilfreiche Anregungen und Gespräche.

Ein besonderer Dank geht an meine Eltern und Anna für ihre bedingungslose Unterstützung und Geduld.

Teile dieser Arbeit wurden bereits vorab veröffentlicht.

Artikel:

Unexpected thermal decomposition of the "Alder carbene" (iPr₂N)₂C

T. Schulz, M. Leibold, C. Färber, M. Maurer, T. Porsch, M. C. Holthausen und U. Siemeling, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9123.

Carbonylation of the simplest persistent diaminocarbene

T. Schulz, C. Färber, M. Leibold, C. Bruhn, W. Baumann, D. Selent, T. Porsch, M. C. Holthausen und U. Siemeling, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 6834.

Diastereoselective synthesis of a bicyclic β-lactam with penicillin G-like spectrum of activity by carbonylation of an acyclic diaminocarbene

T. Schulz, C. Färber, M. Leibold, C. Bruhn, P. Prochnow, J. E. Bandow, T. Schneider, T. Porsch, M. C. Holthausen und U. Siemeling, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 2341.

Poster:

In silico improvement of titanium catalysts for the dehydrocoupling of hydrosilanes

T. Porsch und M. C. Holthausen, *47th Symposium on Theoretical Chemistry*, Zürich, Schweiz, 2011.

Carbonylation of acyclic diaminocarbenes

T. Schulz, C. Färber, T. Porsch, M. C. Holthausen und U. Siemeling, *Heron Island Conference on Reactive Intermediates & Unusual Molecules*, Great Barrier Reef, Queensland, Australien, 2013.

N-heterocyclic carbene induced disproportionation of Si₂Br₆

M. Berger, T. Porsch, M. Füsler, M. Bolte, M. C. Holthausen, N. Auner, *The 17th International Symposium on Silicon Chemistry*, Berlin, Deutschland, 2014.

Abkürzungsverzeichnis

A	Präexponentieller Faktor (Arrhenius Gleichung)
Å	Ångström (= 10^{-10} m)
ADAC	acyclisches Diaminocarben
au	atomare Einheiten (atomic units)
ax.	axial
bzw.	beziehungsweise
CAAC	Cyclisches Alkylaminocarben
CBS	complete basis set
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
dmpe	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan
DZBS	double- ζ Basissatz (LANL2DZdp für Brom; übrige Atome: 6-31+G**)
e	Eulersche Zahl (≈ 2.71828)
E_a	Aktivierungsenergie
ECP	effektives Kernpotential (effective core potential)
eq.	äquatorial
<i>et al.</i>	et alii
<i>etc.</i>	et cetera
G	freie Enthalpie
GGA	generalized gradient approximation
H	Enthalpie
h	Plancksches Wirkungsquantum ($\approx 6.62607 \cdot 10^{-34}$ J s)
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
IRC	Intrinsic reaction coordinate
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
<i>k</i>	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
K	Gleichgewichtskonstante
k_B	Boltzmann Konstante ($\approx 1.38065 \cdot 10^{-23}$ J K ⁻¹)
kcal	Kilokalorie (thermochemisch; = 4.184 kJ)
Me	Methyl
MECP	minimum energy crossing point
MO	Molekülorbital
MRSA	Methicillin-resistenter <i>Staphylococcus aureus</i>
NBO	natural bond orbital
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
Ph	Phenyl
R	Gaskonstante (≈ 8.314 J mol ⁻¹ K ⁻¹)

RI	resolution of the identity
RMS	quadratisches Mittel (root mean square)
S	Entropie
SOCME	Spin-Bahn-Kopplungs-Matrix Element (spin-orbit coupling matrix element)
<i>T</i>	Absolute Temperatur (in Kelvin)
<i>t</i>	Zeit
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl (1,1-Dimethylethyl)
vgl.	vergleiche
z.B.	zum Beispiel

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG.....	1
1.1. Carbene	2
1.1.1. Synthese	3
1.1.2. Reaktivität	8
1.2. Silylene	16
1.2.1. Synthese	16
1.2.2. Reaktivität	18
2. VERWENDETE METHODEN	21
3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	24
3.1. Acyclische Diaminocarbene	24
3.1.1. Intramolekulare Zersetzungsreaktionen	24
3.1.1.1. Zerfall des Alder Carbens (1)	24
3.1.1.2. Zerfall der asymmetrischen Carbene 6 und 9	29
3.1.2. CO Aktivierungen	37
3.1.2.1. Carbonylierung von Bis(dimethylamino)carben (12)	37
3.1.2.2. Carbonylierung des Alder Carbens (1)	39
3.1.2.3. Carbonylierung von Ph ₂ N-C-NiPr ₂ (21)	41
3.1.2.4. Bicyclische β-Lactame durch Carbonylierung von Carben 6	42
3.2. Dichlorsilylen vermittelte C-C-Kupplung von Benzophenonen	49
3.2.1. Bildung von 10-gliedrigen Ringen	49
3.2.1.1. Silylen-Extrusion	52
3.2.1.2. Ionische C-C-Verknüpfung	55
3.2.1.3. Dimerisierung	60
3.2.2. Bildung von Tetraphenylethylen und Pinacolon	62
3.2.2.1. Radikalische C-C-Verknüpfung	64
3.3. Reaktion von Si₂Br₆ mit N-heterocyclischen Carbenen	79
3.3.1. Benchmark	80
3.3.2. Silylenbildung	87
3.3.2.1. H-substituiertes NHC (67)	87
3.3.2.2. Me-substituiertes NHC (67 _{Me})	89
3.3.3. Substitution am Carben-Rückgrat	91
3.3.3.1. Bildung von 68 über ein abnormales Carben	91
3.3.3.2. Denkbare alternative Reaktionspfade	97
3.4. Reaktion von Dimethyltitanocen mit neo-Si₅H₁₂	101
3.4.1. Dehydrogenierende Kupplung	102
3.4.2. Ansätze zur Kontrolle der Reaktion	107
3.4.3. Mögliche Nebenreaktionen	109
4. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	112
5. LITERATUR	116

1. Einleitung

Die Basis des chemischen Wissens bildet seit langer Zeit die empirische Forschung. Aus den gesammelten makroskopischen Erkenntnissen wurde und wird versucht, mikroskopische Vorgänge abzuleiten. Allerdings sind die so entwickelten Regeln nicht zwangsläufig auf neue Aufgabenstellungen übertragbar. Zudem lassen empirische Ergebnisse gerade bei neu entdeckten Reaktionen oft nur einen unvollständigen Einblick in die ablaufenden Reaktionsmechanismen zu. Einen alternativen Ansatz stellt die explizite Berechnung mikroskopischer Systeme mithilfe physikalischer Gesetzmäßigkeiten dar. Dabei sind die mathematischen Prinzipien, die einer chemischen Reaktion zugrunde liegen, schon weitgehend bekannt¹. Doch für größere Moleküle steigt die Komplexität der Rechnungen und die benötigte Genauigkeit relativ zur Gesamtenergie des Systems stark an. In den letzten Jahren und Jahrzehnten ist es durch die enorm gesteigerte Rechenleistung moderner Computer und die Verbesserung und Verfeinerung von Algorithmen und Näherungen trotzdem möglich geworden, komplexe Molekülsysteme quantenchemisch zu beschreiben. Dadurch wird es zunehmend denkbar, nicht nur Erklärungen für chemische Phänomene zu finden, sondern auch Vorhersagen zu treffen. Diese Entwicklung könnte die chemische Forschung wesentlich beschleunigen und schließlich zu ähnlich großen Fortschritten führen, wie sie in der Physik in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts zu beobachten waren. Nichtsdestotrotz verbleiben in der Quantenchemie noch viele ungelöste Probleme, so dass Rechnungen ohne den direkten experimentellen Vergleich bisher in der Regel nur eingeschränkte Aussagekraft haben.

Aufgrund ihrer typischerweise hohen Reaktivität sind Carbene und Silylene chemisch sehr interessante Verbindungen, die mit experimentellen Mitteln allein aber oft schwer nachzuweisen oder zu isolieren sind. Dies erschwert ein tragfähiges mechanistisches Verständnis von Reaktionen, in denen diese Verbindungen als Intermediate auftreten. An dieser Stelle liefern moderne quantenchemische Methoden wichtige Beiträge, da sie detaillierte Einblicke in Reaktionsabläufe gestatten können, wie sie mit experimentellen Mitteln allein nicht zu erlangen sind. Zudem können problemlos verschiedene alternative Intermediate auf ihre Plausibilität untersucht werden, ohne dass ihre geringe Halbwertszeit in Lösung einen aussagekräftigen Vergleich verhindert. In dieser Arbeit werden Reaktionsmechanismen mit Carben- und Silylenintermediaten quantenchemisch untersucht.

Diese Untersuchungen wurden in enger Kooperation mit experimentellen Partnern durchgeführt. Im Folgenden werden zunächst die wichtigsten Eigenschaften von Carben- und Silylenverbindungen vorgestellt und eine relevante Auswahl bekannter Reaktionen dieser Spezies erörtert.

1.1. Carbene

Carbene sind schon sehr lange Zeit als Intermediate vieler verschiedener Reaktionen postuliert worden². Die ersten systematischen Untersuchungen des zweiwertigen Kohlenstoffs wurden von Curtius³ und Staudinger⁴ an verschiedenen Diazoverbindungen durchgeführt, wobei sich einige typische Reaktivitäten von Carbenen zeigten, wie die Addition an eine Doppelbindung oder die Reaktion mit CO zu einem Keten.

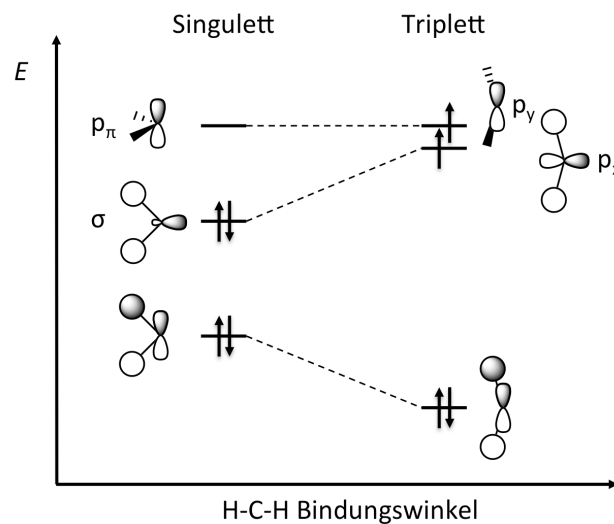


Abbildung 1: Qualitatives Walsh-Diagramm des Methylen⁵.

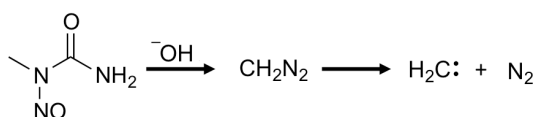
Carbene können im Singulett- und im Triplett-Zustand vorliegen. Beim einfachsten Carben, dem Methylen (CH_2), ist der Triplett-Zustand 9 kcal mol^{-1} stabiler als der Singulett Zustand⁶. Während Singulett-Carbene stark gewinkelt vorliegen, weisen Carbene im Triplett-Zustand meist einen Bindungswinkel über 120° auf⁵. So liegt der experimentell bestimmte H-C-H Winkel im Triplett-Zustand des Methylen bei 125° - 140° und im Singulett-Zustand bei 102° ⁷. In Abbildung 1 sind beide Zustände in einem qualitativen Walsh-Diagramm dargestellt. Im Triplett-Zustand liegen die ungepaarten Elektronen in den nahezu entarteten Orbitalen p_x und p_y vor. Im Singulett-Zustand ist dagegen das durch die stärkere Wechselwirkung der H(s)-Atomorbitale mit dem C(p)-Atomorbital stabilere σ -Orbital doppelt besetzt. Das nicht-bindende p_π -Orbital bleibt unbesetzt. Aus dieser qualitativen Grenzorbitalbetrachtung des Methylen lassen sich auch allgemeine Aussagen über Carbene ableiten. Das freie Elektronenpaar im σ -Orbital und das leere p_π -Orbital resultieren in einem ausgeprägten

ambiphilen Lewis-Charakter von Singulett-Carbenen⁸. Durch eine erzwungene Verringerung des R-C-R Bindungswinkels (z.B. durch Einbau des Carbenzentrums in ein Ringsystem) lässt sich der Singulett-Zustand relativ zum Triplett-Zustand stabilisieren. Auch eine durch den Einfluss von Substituenten hervorgerufene Vergrößerung des relativen Orbitalenergieunterschiedes zwischen σ und p_π (zu mehr als 2 eV in gewinkelter Struktur) führt zu einem Singulett-Carben⁹. So liegt CH_2 mit einem berechneten Orbitalenergieabstand $E(\sigma^1 p_\pi^1) - E(\sigma^2)$ von etwa 0.6 eV bevorzugt im Triplett vor, während z.B. CF_2 mit einem berechneten Orbitalenergieabstand $E(\sigma^1 p_\pi^1) - E(\sigma^2)$ von etwa 3.6 eV im Singulett Zustand deutlich stabiler ist¹⁰.

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über wichtige Synthesen und Reaktivitäten von Carbenen gegeben. Dabei liegt der Fokus auf den für diese Arbeit wichtigen Singulett-Carbenen.

1.1.1. Synthese

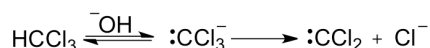
Es gibt viele Möglichkeiten intermediäre Carbene herzustellen. Die wichtigsten sind die schon zuvor erwähnte Zersetzung von Diazoverbindungen zu N_2 und CR_2 und α -Eliminierungen von Halogenalkanen^{7, 11}. Diazoverbindungen werden dabei im Allgemeinen über eine Basen-katalysierte Zersetzung von *N*-Nitroso-Verbindungen hergestellt (Schema 1)¹².



Schema 1: Basen-katalysierte Zersetzung von *N*-Methyl-*N*-nitrosoharnstoff. Zu Diazomethan und anschließende Bildung von Methylen.

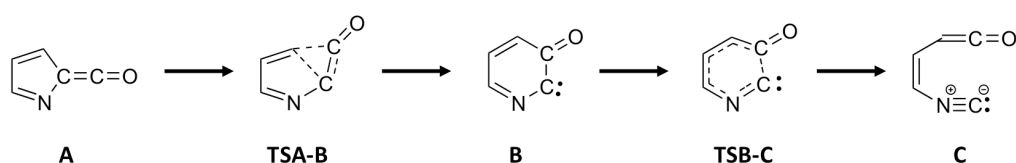
Die Reaktion zum Carben erfolgt dann anschließend photolytisch, thermolytisch oder Metall-katalysiert. Dabei wird abhängig von den Reaktionsbedingungen ein Singulett- oder ein Triplett-Carben gebildet. Für Methylen gilt, dass eine Weiterreaktion im Singulett-Zustand wesentlich schneller stattfindet als ein mögliches intersystem crossing (isoenergetischer strahlungsloser Wechsel der Multiplizität) zum intrinsisch stabileren Triplett-Methylen^{6, 13}. Beim Diphenylcarben (Ph_2C) ist dies hingegen nicht der Fall. Hier ist das intersystem crossing so schnell, dass unabhängig von der Art der Synthese des Carbens hauptsächlich das Triplett reagiert⁶.

Als einfaches Beispiel für die α -Eliminierung von Halogenalkanen sei hier die Basen-katalysierte Zersetzung von Chloroform genannt (Schema 2)^{14, 15}.



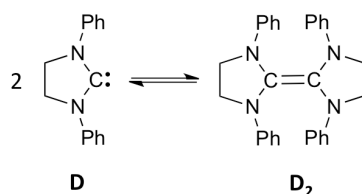
Schema 2: Basen-katalysierte Zersetzung von Chloroform zum Dichlorocarbon^{14, 15}.

Carbene werden häufig als reaktive Intermediate in organischen Reaktionsmechanismen postuliert. So wird beispielsweise der Verlauf der *retro*-Wolff Umlagerung¹⁶⁻¹⁹ von Ketenen über die intermediäre Bildung eines reaktiven Carbens erklärt, das im Anschluss verschiedene Reaktionen durchlaufen kann (Schema 3).



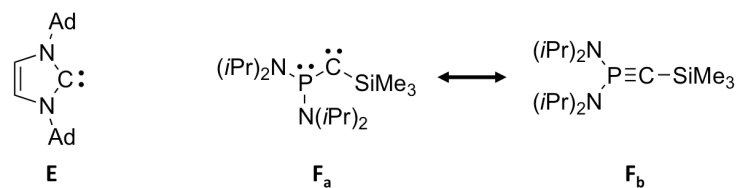
Schema 3: *Retro*-Wolff-Umlagerung in Azafulvenon **A**^{16, 17}.

Nach der ersten Entdeckung von Carben-Reaktionen wurde lange Zeit versucht stabile Carben-Spezies zu synthetisieren². Das Ziel schien schon 1960 erreicht, als Wanzlick und Mitarbeiter von der Synthese der Verbindung **D** berichteten²⁰. Sie schlossen aus der Bestimmung der Reaktivität des Produktes und seines Molekulargewichts auf ein Gleichgewicht des Carbens **D** mit seinem Dimer **D₂** (Schema 4).



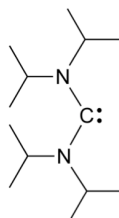
Schema 4: Von H.-W. Wanzlick vorgeschlagenes²⁰ Gleichgewicht zwischen Carben **D** und **D₂** (Ph = Phenyl).

Relativ schnell wurde jedoch die Existenz eines Monomers **D** angezweifelt, nachdem Lemal *et al.*²¹ herausfanden, dass beim Einsatz verschiedener Substituenten am Stickstoff in **D₂** keine Produkte beobachtet wurden, bei denen sich das Substitutionsmuster von dem des Edukts unterschied. Zudem zeigte das reine Dimer die gleiche Reaktivität wie die von Wanzlick angenommene Mischung aus **D** und **D₂**. Trotzdem konnte nicht ausgeschlossen werden, dass unter bestimmten Reaktionsbedingungen Monomere entstehen. Die Frage, ob im Fall von **D** ein (später so genanntes) Wanzlick-Gleichgewicht vorliegt, wurde auch später kontrovers diskutiert^{22, 23}. Es ist wahrscheinlich, dass das Gleichgewicht für diese Verbindung nur vorliegt, wenn Protonen in der Lösung vorhanden sind^{2, 24} (siehe auch Alder *et al.*²⁵).



Schema 5: Die von Arduengo²⁶ (**E**) und Bertrand²⁷ (**F_a**) entdeckten ersten stabilen Carbene (Ad = Adamantyl, *i*Pr = Isopropyl, Me = Methyl).

Der erste unzweifelhafte Nachweis eines stabilen Diaminocarbens gelang schließlich der Gruppe von Arduengo im Jahr 1991²⁶. Verbindung **E** (Schema 5) ließ sich kristallisieren und ist in Abwesenheit von Wasser und Sauerstoff bei Raumtemperatur stabil. Synthetisiert wurde **E** durch Deprotonierung des entsprechenden 1,3-Bis(1-adamantyl)imidazoliumchlorids durch Natriumhydrid. Bemerkenswerterweise ist diese Verbindung der von Wanzlick postulierten Verbindung **D** sehr ähnlich. Offenbar führt der größere sterische Anspruch der Adamantyl-Reste und das ungesättigte Rückgrat des Imidazolrings zu einer erhöhten Stabilität. Schon zuvor, im Jahr 1988, berichteten Bertrand und Mitarbeiter²⁷ von dem stabilen Phosphinosilylcarben **F_a**. Die Synthese dieser Verbindung erfolgte klassisch über eine Stickstoffeliminierung aus der korrespondierenden Diazoverbindung, es war jedoch nicht klar, ob hier eher Struktur **F_a** oder Struktur **F_b** vorliegt. Dies blieb lange umstritten^{2, 28}, mittlerweile wird jedoch Struktur **F_a** allgemein akzeptiert^{8, 29, 30}.



1

Abbildung 2: Das von Alder³¹ entdeckte erste stabile acyclische Diaminocarbon.

Das erste stabile acyclische Diaminocarbon (**1**, nachfolgend Alder-Carbon genannt) wurde von Alder *et al.* 1996 synthetisiert³¹. Hergestellt wurde **1** analog zu **E** durch Deprotonierung des entsprechenden Formamidiniumchlorids. **1** wurde in späteren Publikationen als bei Raumtemperatur unbegrenzt stabil beschrieben^{30, 32}. Dies stellte sich kürzlich als falsch heraus, vielmehr zeigten Siemeling *et al.*, dass diese Verbindung bei Raumtemperatur sehr langsam unter Propen-Abspaltung zerfällt³³. Der Mechanismus dieser Reaktion wird in der vorliegenden Arbeit detailliert beschrieben (Kapitel 3.1.1.1.).

Es gibt verschiedene Strategien zur Stabilisierung von Carbenen^{8, 30}. Die einfachste und offensichtlichste ist die Abschirmung des zweiwertigen Kohlenstoffs durch sterisch anspruchsvolle Reste. Das verhindert oder verlangsamt vor allem eine Dimerisierung der Carbene aber auch Reaktionen mit anderen sterisch anspruchsvollen Reaktionspartnern. Wie schon zuvor erwähnt (Abbildung 1) beeinflusst außerdem der R-C_{Carben}-R Bindungswinkel die elektronische Struktur des Carbens. Ein durch ein Ringsystem erzwungener verringerter Bindungswinkel führt zu einer Stabilisierung des Singulett-Zustandes. Da Singulett-Carbene durch Ihre im Allgemeinen geringere Reaktivität einfacher zu isolieren sind^{6, 8}, ist dies eine gute Möglichkeit Carbene zu stabilisieren. Daneben ist der elektronische Einfluss der Substituenten am Carben-Kohlenstoff entscheidend. Dabei kann man zwischen induktiven und mesomeren Effekten unterscheiden. Durch σ -Elektronen-ziehende induktive Effekte (zum Beispiel durch -NR₂ Substituenten) werden Singulett-Carbene stabilisiert, da das nicht-bindende σ -Orbital (siehe Abbildung 1) energetisch abgesenkt wird (das p_{π} -Orbital bleibt energetisch gleich)^{8, 34-36}. Die mesomere Stabilisierung kann dagegen durch π -Elektronen-donierende und π -Elektronen-ziehende Substituenten stattfinden. Drei Kombinationsmöglichkeiten führen dabei zu stabilen Carbenen: push-push, push-spectator und push-pull (Abbildung 3).

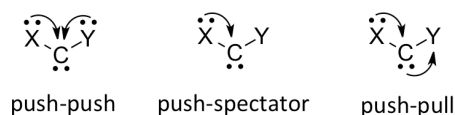
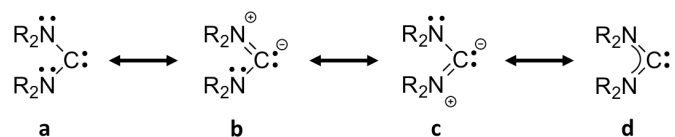


Abbildung 3: Schematische Darstellung der verschiedenen Möglichkeiten für die mesomere Stabilisierung bekannter stabiler Carbene³⁰.

Durch die freien Elektronenpaare der Substituenten ergibt sich in der push-push Stabilisierung ein 4-Elektronen-3-Zentren- π -System⁸. Die Energie des p_{π} -Orbitals wird erhöht, während das nicht-bindende σ -Orbital am Carben-Kohlenstoff energetisch unverändert bleibt. So wird der Singulett-Zustand relativ zum Triplett-Zustand stabilisiert. Bertrand und Mitarbeiter zeigten, dass schon ein einzelner Donor-Ligand ausreicht, um ein isolierbares Singulett-Carben zu erhalten (push-spectator)^{37, 38}. In push-pull Carbenen wird durch den donierenden Substituenten X die Energie des p_{π} -Orbitals erhöht, während durch den Y-Substituenten das nicht-bindende σ -Orbital energetisch abgesenkt wird. Durch beide Effekte wird der Singulett-Zustand stabilisiert. Es entsteht ein Allen-artiges System⁸. Ein Beispiel für ein solches System bildet Verbindung **F_a**.

Nach diesen Überlegungen ergeben sich für Diaminocarbene (push-push stabilisiert) mehrere Resonanzstrukturen (Schema 6).



Schema 6: Resonanzstrukturen der Diaminocarbene^{8, 30}.

Dabei beschreiben **b** und **c** das System am besten⁸. Zusammenfassen lassen sich **b** und **c** in Struktur **d**, die damit die beste Repräsentation für Diaminocarbene bildet. In dieser Arbeit wird neben **d** auch die in der Literatur häufig zu findende Schreibweise **a** ohne nicht-bindende (N-)Elektronenpaare verwendet.

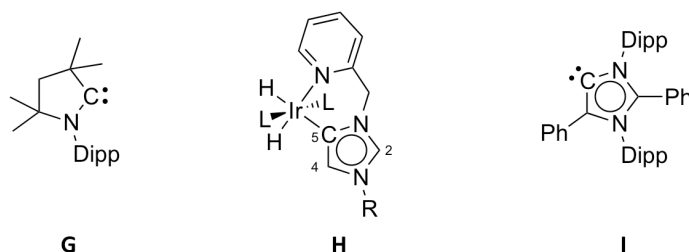


Abbildung 4: Das cyclische Alkylaminocarbene **G**, der von Crabtree und Mitarbeitern³⁹ gefundene Ir-Komplex mit abnormalem Carben **H**, und das erste stabile abnormale Carben **I** (Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl; L = Triphenylphosphan).

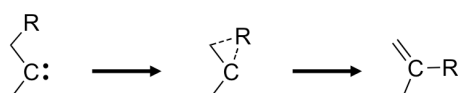
Neben den bisher genannten Carbenen sind noch einige weitere wichtige Typen von Singulett-Carbenen zu nennen. Zum einen sind dies die von Bertrand und Mitarbeitern entwickelten cyclischen Alkylaminocarbene (CAACs, z.B. **G**)⁴⁰. Durch die Alkylgruppe am Carben-Kohlenstoff sind CAACs elektronenreicher als klassische *N*-heterocyclische Carbene (NHCs) und damit bessere σ -Donoren. Da nur ein Stickstoff-Elektronenpaar in das formal leere p_{π} -Orbital des Carben-Kohlenstoffs doniert, sind sie außerdem bessere π -Akzeptoren. CAACs sind also stärkere Nucleophile und gleichzeitig stärkere Elektrophile als die vergleichbaren klassischen NHCs. Zudem ermöglicht das quartäre Kohlenstoffatom in α -Position zum Carben eine bessere sterische Kontrolle der Reaktivität⁴¹.

Schließlich sind die abnormalen Carbene zu nennen. Diese wurden 2001 von Crabtree und Mitarbeitern in Iridium-Komplexverbindungen gefunden³⁹. Statt, wie erwartet, an C2 zu binden, koordinierte der Iridiumkomplex an C5 (**H**). Später konnte durch Blockade der C2-Position in einem ähnlichen NHC ein stabiles abnormales Carben synthetisiert werden (**I**)⁴². Abnormale Carbene sind neutrale, stark basische Donoren⁴¹ und für viele Anwendungen interessant. Bei der Untersuchung des Reaktionsmechanismus der Silylierung eines NHCs in

Abschnitt 3.3.3. der vorliegenden Arbeit tritt ein abnormales Carben als wichtiges Intermediat auf.

1.1.2. Reaktivität

Singulett-Carbene zeigen teils sehr verschiedene Reaktivitäten. Im Folgenden werden neben den typischen Carben-Reaktionen außerdem die speziell für diese Arbeit wichtigen Carben-Reaktionen aufgeführt. Die Radikalchemie der Triplett-Carbene spielt in der vorliegenden Arbeit keine Rolle und wird daher nicht näher erläutert.



Schema 7: Schematische Darstellung der 1,2-Migration an Carbenen.

Die 1,2-Migration an Carbenen führt zu Alkenen (Schema 7). Sie weist meist einen konzertierten intramolekularen^{8, 43-45} Verlauf auf, aber auch intermolekulare Mechanismen⁴⁶ wurden beschrieben. Der intermolekulare Mechanismus spielt vor allem für *N*-heterocyclische Carbene eine Rolle, da in diesen der intramolekulare Prozess kinetisch gehemmt ist⁴⁷. H-Migrationen sind häufig durch Tunneleffekte wesentlich beschleunigt⁴⁸⁻⁵⁰. Das ist ein wichtiger Grund für die oft auftretende Instabilität von Carbenen mit α -H-Atomen⁴¹. Die seltener vorkommenden 1,3-Migrationen sind wahrscheinlich die Folge von zwei 1,2-Migrationen⁵¹ oder intermolekularen Reaktionen⁵².

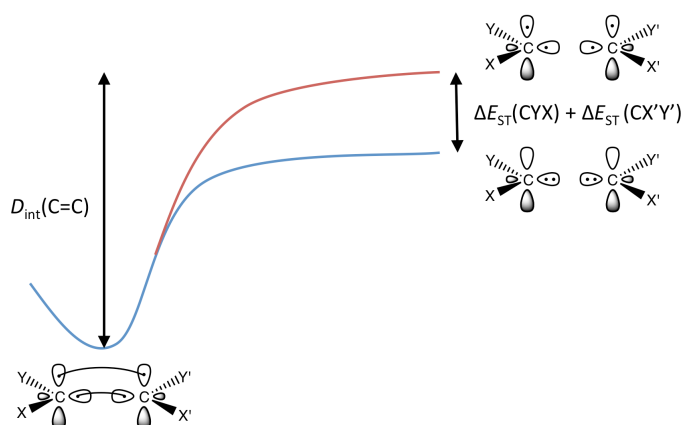


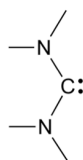
Abbildung 5: C=C Bindungsenergie aus ΔE_{ST} nach E. A. Carter und W. A. Goddard⁵³. (Singulett-Carbene: rot; Triplett-Carbene: blau)

Neben den intra- und intermolekularen Migrationen von Substituenten führen auch Dimerisierungen oft zu einer Verringerung der Lebenszeit von Carbenen in Lösung. Wie oben schon erwähnt, zeigte sich dieses Problem schon bei Wanzlicks Synthese von **D** bzw. **D₂** (Schema 4).

Nach Carter und Goddard^{53, 54} lässt sich die Bindungsenergie einer C=C Doppelbindung aus der Summe der Singulett-Triplett Energieunterschiede (ΔE_{ST}) der jeweiligen Carbenfragmente bestimmen (Abbildung 5). Unter der Annahme, dass C=C Doppelbindungen im Gleichgewichtsabstand ähnlich sind, ergibt sich so Ihre Bindungsstärke nach Gleichung (1).

$$\begin{aligned} D(\text{XYC}=\text{CX}'\text{Y}') &= D_{\text{int}}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2) - \Delta E_{ST}(\text{CXY}) - \Delta E_{ST}(\text{CX}'\text{Y}') \\ &= 172 \text{ kcal mol}^{-1} - \Delta E_{ST}(\text{CXY}) - \Delta E_{ST}(\text{CX}'\text{Y}') \end{aligned} \quad (1)$$

Dabei bezeichnet D_{int} die intrinsische C=C Bindungsenergie (meist mit der des Ethens gleichgesetzt). Ein großer Singulett-Triplett Energieunterschied in einem Carben resultiert also in einer geringen C=C Bindungsenergie. Folglich geht ein großer Wert für ΔE_{ST} bei einem Carben mit einer geringen Dimerisierungsneigung einher, da die Reaktion zu einem vergleichsweise instabilen Produkt führt. Viele *N*-heterocyclische Carbene weisen einen großen Singulett-Triplett Energieunterschied auf (ca. 85 kcal mol^{-1})^{55, 56}, daher ist es nicht verwunderlich, dass sie auch mit sterisch wenig anspruchsvollen Resten (wie Methylgruppen) oft nicht zur Dimerisierung neigen. Begründet liegt dies in diesen Beispielen wohl in dem Verlust der Aromatizität nach erfolgter Dimerisierung⁸.



12

Abbildung 6: Einfachstes beständiges Diaminocarben.

Carbene mit kleinem ΔE_{ST} dimerisieren jedoch auch nicht zwangsläufig. Das einfachste beständige Diaminocarben **12** (Abbildung 6) zum Beispiel besitzt einen Singulett-Triplett Energieunterschied von etwa 40 kcal mol^{-1} , dementsprechend ist die Dimerisierungsreaktion mit ca. $-33 \text{ kcal mol}^{-1}$ stark exergon²⁵. Nichtsdestoweniger ist für Verbindung **12** bis $0 \text{ }^\circ\text{C}$ keine Dimerisierung zu beobachten⁵⁷. Aufgrund des vergleichsweise geringen sterischen Anspruchs der Methyl-Gruppen spielt die Sterik für eine mögliche Dimerisierung von **12** offensichtlich keine Rolle. Der klassische unkatalysierte Reaktionsmechanismus für eine Dimerisierung von Singulett-Carbenen verläuft über die Wechselwirkung des gefüllten σ -Orbitals mit dem formal leeren p_π -Orbital am jeweils anderen Carben (Abbildung 7)^{53, 58-61}.

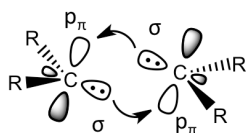
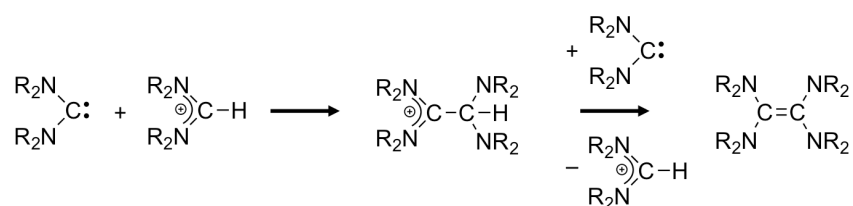


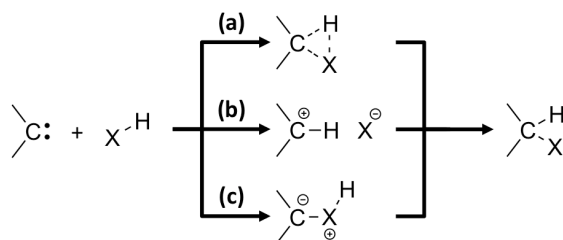
Abbildung 7: Schematische Darstellung des klassischen Reaktionspfads der unkatysierten Dimerisierung von Singulett-Carbenen.

Für einen solchen Reaktionsverlauf ergeben sich nach quantenchemischen Rechnungen für **12** und viele andere Carbene relativ hohe freie Aktivierungsenthalpien (für **12**: $26.7 \text{ kcal mol}^{-1}$)²⁵. Die Dimerisierung ist also kinetisch gehindert. Die hohen Barrieren für diesen Reaktionsverlauf hängen mit der durch die push-push-Liganden hervorgerufenen sehr hohen Energie der leeren p_{π} -Orbitale zusammen⁸. Wird allerdings der Syntheseweg zu **12** verändert, findet eine langsame Dimerisierung schon bei niedriger Temperatur statt^{62, 63}. Für andere Carbene führen Spuren von Lewis- oder Brønsted-Säuren zu einer erheblichen Beschleunigung der Dimerisierungsreaktion^{25, 64}. Offenbar verläuft die Dimerisierung von Carbenen bevorzugt Protonen- oder Lewis-Säure-katalysiert über den nucleophilen Angriff eines Carbens auf ein protoniertes Carben-Zentrum eines zweiten Moleküls (Schema 8)²⁵. Der gebildete Komplex wird durch ein drittes Carbenmolekül deprotoniert, so dass das Alken und ein protoniertes Carben entstehen³⁰. Ein solcher Verlauf wird durch die experimentelle Identifizierung einiger protonierter Dimer-Intermediate gestützt^{25, 65}. Auf Teile dieser mechanistischen Befunde wird in Abschnitt 3.3.3. dieser Arbeit Bezug genommen.



Schema 8: Reaktionsschema der Protonen-katalysierten Carben-Dimerisierung.

Weitere charakteristische Reaktionen von Carbenen sind Insertionen in X-H-Bindungen. Schema 9 zeigt die drei hierfür vorgeschlagenen Mechanismen³⁰:



Schema 9: Schematische Darstellung möglicher Reaktionspfade für eine Insertion von Carbenen in eine X-H Bindung.

Pfad **(a)** verläuft über einen konzertierten dreigliedrigen Übergangszustand, Pfad **(b)** über eine X-H Deprotonierung mit anschließender nucleophiler Addition von X^- an das Carbeniumion und Pfad **(c)** über eine Ylid-Bildung nach nucleophiler Addition des Carbens an X und anschließender 1,2-H-Migration. Der jeweils bevorzugte Pfad hängt von der Polarität der X-H Bindung ab. Für $X = C$ (C-H-Insertionen) verläuft die Reaktion über Pfad **(a)**⁸. Die HOMO-LUMO-Orbitalwechselwirkungen für einen solchen Reaktionsverlauf sind in Abbildung 8 dargestellt.

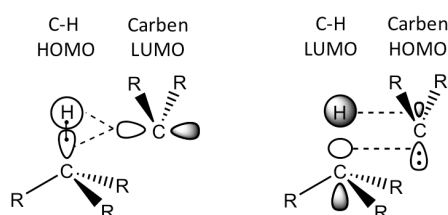


Abbildung 8: Schematische Darstellung der HOMO-LUMO Wechselwirkungen bei der C-H-Insertion von Carbenen¹¹.

Das $\sigma(C-H)$ -Orbital (HOMO) doniert in das formal unbesetzte p-Orbital des Carbens (Elektrophilie des Carbens). Gleichzeitig doniert das Carben-Elektronenpaar in das $\sigma^*(C-H)$ -Orbital (Nucleophilie des Carbens). Beide Wechselwirkungen destabilisieren die C-H-Bindung und führen bei vollständiger Ausprägung zur Bildung von $C_{\text{Carben}}-H$ und $C_{\text{Carben}}-C$ Bindungen. Es ist offensichtlich, dass die Reaktion für eine optimale Orbitalüberlappung seitlich (side-on) stattfinden muss¹¹. Für elektronegativere X (wie O oder N) ist bekannt, dass Insertionsreaktionen über die Pfade **(b)** oder **(c)** verlaufen^{8, 66}.

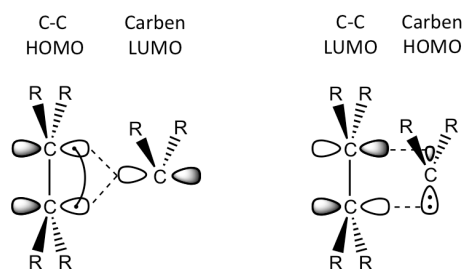
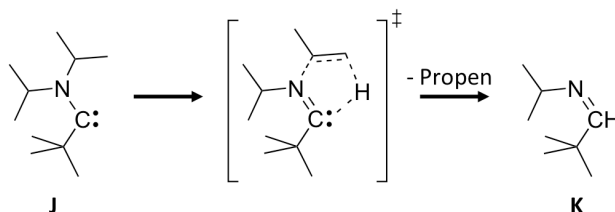


Abbildung 9: Schematische Darstellung der HOMO-LUMO Wechselwirkungen bei der Addition eines Carbens an eine C-C Doppelbindung¹¹.

Neben Insertionen gelten Additionen an Doppelbindungen ebenfalls als sehr typische Reaktionen von Carbenen^{7, 11}. Auch hier führt die side-on Anordnung des Carbens zur optimalen Orbitalüberlappung für die Reaktion (Abbildung 9). Die π -Bindung wird gebrochen und zwei neue $C_{\text{Carben}}-C$ Bindungen gebildet. Die Reaktion zu dem daraus resultierenden Cyclopropan ist häufig stark exergon und zeigt niedrige Barrieren⁷. Teilweise verläuft sie

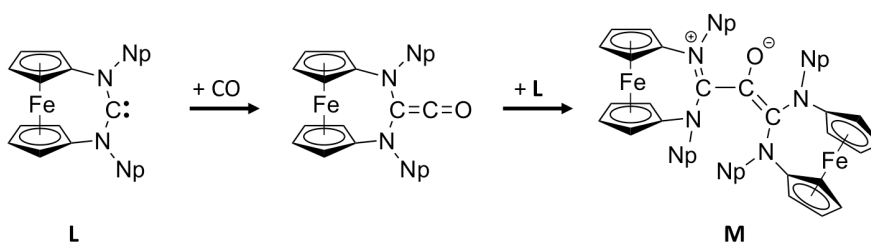
sogar ohne Barriere⁶⁷. Neben Cycloadditionen an C-C Doppelbindungen können solche Reaktionen auch mit C-X (X = O, N, P) Mehrfachbindungen auftreten³⁰.

Weitere Carben-Reaktionen sind intramolekulare Fragmentierungen³⁰. Für isolierbare Carbene wurde dies zuerst im Jahr 2004 beschrieben. Das acyclische Alkylaminocarbon **J** zerfällt bei Raumtemperatur unter Propen-Abspaltung zum Imin **K**³⁷. Als Mechanismus für diese Reaktion wurde eine intramolekulare Deprotonierung der *i*-Pr Gruppe durch das Carben vorgeschlagen (Schema 10)³⁰.



Schema 10: Intramolekulare Fragmentierung des acyclischen Alkylaminocarbens **J**.

Wie oben erwähnt, berichteten Staudinger *et al.* schon 1912 über die Aktivierung von CO mit Methylen⁴. Neben CO⁶⁸⁻⁷¹ können auch andere kleine Moleküle wie NH₃ oder H₂ durch Carbene aktiviert werden^{72, 73}. So führt die Reaktion von CO mit einem CAAC zu einem stabilen Aminoketen⁷¹. Das ungewöhnliche Carben **L** mit Ferrocen-Rückgrat⁷⁴⁻⁷⁶ bildet bei Reaktion mit CO das Betain **M**, das dem Reaktionsprodukt nach Addition eines zweiten Carbens mit dem zuvor gebildeten Keten entspricht (Schema 11)⁷².



Schema 11: Carbonylierung des Ferrocen-basierten Carbens **L** (Np = Neopentyl).

Viele NHCs reagieren allerdings nicht mit CO⁷⁷. Der Grund hierfür liegt in einer zu geringen Nucleophilie und/oder Elektrophilie dieser Moleküle⁷⁸. In Anlehnung an das Modell von Carter und Goddard^{53, 54} (siehe oben; Abbildung 5) lässt sich aus dem Singulett-Triplett Energieunterschied (ΔE_{ST}) eines Carbens bestimmen, ob es stabile Ketene mit CO bilden kann oder nicht⁷⁷. Möglich ist dies, da bei der Bildung eines Ketens ebenfalls eine C-C Doppelbindung entsteht. Wird nun eines der Carbenfragmente im Modell durch CO ersetzt (mit $\Delta E_{ST}(\text{CO}) = 139.2 \text{ kcal mol}^{-1}$)⁷⁹, so erhält man aus Gleichung (1) die thermodynamische Stabilität der $\text{XYC}=\text{CO}$ Bindung eines beliebigen Ketens. Quantenchemische Berechnungen

zeigen eine gute Korrelation zwischen ΔE_{ST} des jeweiligen Carbens und der C-CO Bindungsdissoziationsenergie des jeweiligen Ketens⁷⁷. Tatsächlich zeigt sich, dass CAACs mit einem ΔE_{ST} von etwa 50 kcal mol⁻¹ mit CO zu stabilen Ketenen reagieren^{77, 78}, während NHCs mit einem ΔE_{ST} von etwa 80 kcal mol⁻¹ in der Regel keine Reaktion zeigen^{55, 77, 78}. Auch die Reaktivität acyclischer Diaminocarbone (ADACs)^{68, 69, 72} (ΔE_{ST} von etwa 50 kcal mol⁻¹)^{77, 78} oder von Verbindung **L**⁷² ($\Delta E_{ST} = 54.2$ kcal mol⁻¹)⁷⁷ gegenüber CO lässt sich so erklären. Die Reaktion verläuft mechanistisch analog zur unkatalysierten Dimerisierung von Singulett-Carbene (Abbildung 7). Das besetzte σ -Orbital des Carbens doniert in ein π^* -Orbital der C-O Bindung (abhängig von der Nucleophilie des Carbens), während das besetzte σ -Orbital der C-O Bindung in das formal unbesetzte p_{π} -Orbital des Carbens doniert (abhängig von der Elektrophilie des Carbens).

Eine weitere Eigenschaft von Carbene ist die Stabilisierung subvalenter p-Block-Elemente⁸⁰. Aufgrund ihrer hohen σ -Donor Fähigkeit bilden verschiedene Carbene so mit sonst sehr reaktiven Verbindungen stabile Komplexe⁸¹. Die Si(0) Verbindung, die Robinson und Mitarbeiter im Jahr 2008 isolieren konnten (Abbildung 10)⁸², ist ein Beispiel dafür. Die Synthese erfolgte über die Reduktion des hypervalenten NHC-SiCl₄ Addukts mit KC₈. Durch leichte Veränderung in den Reaktionsbedingungen konnte so auch ein Carben-stabilisiertes Bis-Silylen erhalten werden.

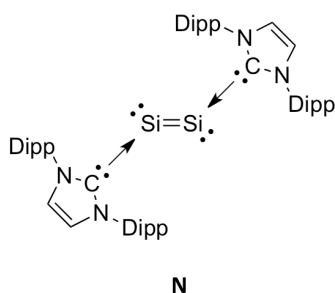


Abbildung 10: Von Robinson und Mitarbeitern⁸² isolierte NHC-stabilisierte Si(0)-Verbindung (Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl).

Es ist also nicht verwunderlich, dass wenig später auch die stabilen Silylenkomplexe (also Si(II)-Verbindungen) **O** und **69** durch Reduktion des entsprechenden SiX₄ (X = Cl, Br) Addukts hergestellt werden konnten (Abbildung 11)^{83, 84}. NBO (natural bond orbital) Analysen von **69** sprechen für das Vorliegen einer Donor-Akzeptor-Bindung, die jedoch mit einem Si-C Abstand von 1.99 Å in der Kristallstruktur einen lediglich 0.1 Å größeren Bindungsabstand aufweist als eine vergleichbare kovalente Bindung⁸⁴. Möglicherweise ist die Stärke dieser Bindung ein Grund für die vergleichsweise hohe Stabilität dieser Addukte.

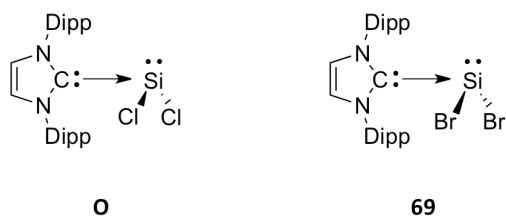


Abbildung 11: Stabile Carben-stabilisierte Silylen-Verbindungen **0** und **69** (Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl).

Werden stärkere σ -Donoren verwendet (CAACs), lassen sich an ein Dichlorosilylen auch zwei Carbene koordinieren⁸⁵. Theoretische Analysen zeigten schon bei Verbindung **69** eine erhebliche Delokalisierung der Elektronen in der gesamten Struktur⁸⁴, was in ähnlichen Verbindungen offenbar für eine Stabilisierung eines Biradikals sorgt. So entsteht bei Koordination zweier CAACs an SiCl_2 bevorzugt das Biradikal **P** (Abbildung 12)⁸⁵.

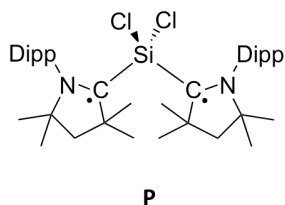


Abbildung 12: Schematische Darstellung des stabilen Biradikals **P**, hergestellt aus Reaktion von **0** mit einem Überschuss von CAAC **G** (Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl).

Fischer und Mitarbeiter synthetisierten schon 1964 den ersten Carben-Metall-Komplex⁸⁶. Seitdem ist eine Vielzahl sehr unterschiedlicher Carben-Komplexe hergestellt worden^{8, 30, 87, 88}. Carben-Metall-Komplexe werden in zwei Kategorien eingeteilt: Fischer- und Schrock-Carbene.

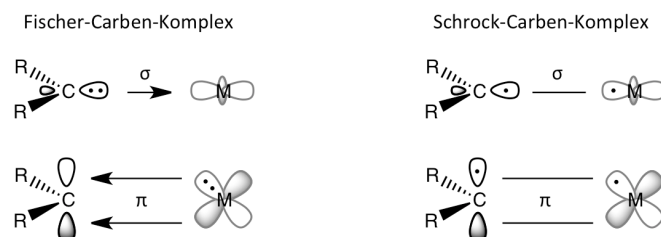


Abbildung 13: Schematische Darstellung von Orbitalwechselwirkungen in Donor-Akzeptor gebundenen Fischer-Carben-Komplexen und kovalent gebundenen Schrock-Carben-Komplexen^{8, 87}.

In Fischer-Carbenen doniert ein Singulett-Carben in ein unbesetztes d-Orbital des Metalls, während eine (meist schwache)⁸⁷ π -Rückbindung Elektronen vom Metall in das unbesetzte p_π -Orbital des Carbens doniert. In Schrock-Carbenen ist ein Triplett-Carben-Fragment durch zwei kovalente Wechselwirkungen (σ und π) an das Metall gebunden (Abbildung 13). Viele

reale Systeme liegen zwischen diesen beiden extremen Betrachtungsweisen, dennoch ist es möglich, die meisten Carben-Metallkomplexe in dieses Modell einzuordnen. Fischer-Carbene findet man vor allem in Komplexen mit späten Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen. Die Substituenten am Kohlenstoffatom sind (zur Stabilisierung des formalen Singulett-Carbens) häufig π -Donoren. Das Carben-Kohlenstoffatom reagiert aufgrund des formal leeren p_{π} -Orbitals als Elektrophil. Schrock-Carbene treten dagegen meist in Komplexen mit frühen Übergangsmetallen in hohen Oxidationsstufen auf. Die Substituenten am Kohlenstoff sind Alkyl-Gruppen oder H. Das Carben-Kohlenstoffatom reagiert aufgrund seiner partiell negativen Ladung als Nucleophil (höhere Elektronegativität als das Metallatom)⁸⁷.

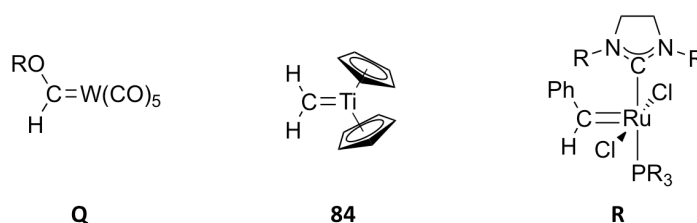


Abbildung 14: Beispiele für einen Fischer-Carben-Komplex (**Q**), einen Schrock-Carben-Komplex (**84**) und ein Fischer- und ein Schrock-Carben in einem Komplex (**R**).

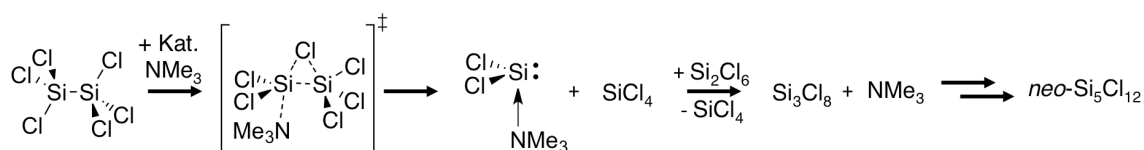
In Abbildung 14 sind Beispiele für die verschiedenen Carbentypen dargestellt. Verbindung **Q** ist ein typischer Fischer-Carben-Komplex mit Wolfram-Zentralatom. Das Metall besitzt die Oxidationsstufe 0 (Fischer-Carbene ändern die formale Oxidationsstufe nicht)⁸⁷ und das Singulett-Carben wird durch die -OR-Gruppe stabilisiert. In Komplex **84** dagegen liegt Titan in der Oxidationsstufe IV vor (Schrock-Carben: Oxidationsstufe des Metalls +2)⁸⁷ und das Carben-Kohlenstoffatom besitzt keine π -Donor-Substituenten. **84** wird als reaktives Intermediat in mehreren Titanocen-basierten Olefinierungsreagenzien wie dem Tebbe⁸⁹ und dem Petasis-Reagenz⁹⁰⁻⁹² angenommen. Der Grubbs-Katalysator **R** vereint beide Typen in einer Struktur. NHCs wirken als Fischer-Carbene und sind elektronisch und sterisch leicht veränderbare stabile Liganden⁸⁷. Das in **R** ebenfalls vorhandene Schrock-Carben sorgt dagegen für die primäre Reaktivität dieses Komplexes in der Olefinmetathese^{93, 94}.

1.2. Silylene

Nach der Entdeckung der Reaktivität der Carbene wurde schon früh versucht auch stabile Silylene zu synthetisieren⁹⁵. Der erste spektroskopische Nachweis von Dichlorsilylen gelang 1938⁹⁶. Im Vergleich zu Carbenen sind Silylene relativ stabil⁹⁷. So hat SiF₂ eine Halbwertszeit in der Gasphase von 150 s⁹⁸, während sich die Konzentration von CF₂ in Gasphase nach etwa 1 s halbiert⁹⁹. Die relative Stabilität hat mehrere Gründe: Zum einen besitzen fast alle Silylene, anders als Carbene, einen Singulett Grundzustand¹⁰⁰⁻¹⁰². Zum anderen neigen sie nicht zur Dimerisierung¹⁰³. Qualitativ lassen sich diese Unterschiede durch die verschiedenen Größenverhältnisse der Valenzorbitale erklären: Anders als bei Kohlenstoffatomen sind bei Siliciumatomen die Valenz-p-Orbitale wesentlich diffuser (etwa 20% größer) als die Valenz-s-Orbitale¹⁰⁴; dies erschwert die für einen günstigen Triplett-Zustand benötigte Hybridisierung dieser Orbitale^{104, 105}. Belastbare Erklärungsmodelle sind allerdings wesentlich komplizierter und damit wenig anschaulich¹⁰⁶. Festzuhalten bleibt, dass die Dimerisierung aufgrund der geringen Stabilität der Si-Si Doppelbindung thermodynamisch intrinsisch ungünstig ist¹⁰⁷ und die resultierenden Disilene meist auch kinetisch instabil sind¹⁰⁸. Daher ist die Bildung von Polymeren aus intermediär gebildeten Silylenen allgemein gegenüber der Dimerisierung bevorzugt¹⁰⁹.

1.2.1. Synthese

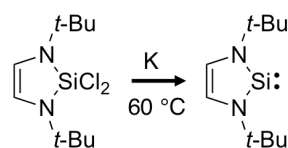
Intermediäre Silylene sind auf verschiedenen Wegen zugänglich. Lange bekannt sind die Synthesen über die thermische Komproportionierung von SiX₄ (X = F, Cl, Br, I) mit elementarem Silicium oder die thermische Zersetzung von (Halo-)Oligosilanen¹⁰⁹. Alle diese Methoden benötigen sehr hohe Temperaturen. Die Disproportionierung von Hexachlordisilanen zu Dichlorsilylen und Siliciumtetrachlorid lässt sich jedoch auch Basen-katalysiert bei wesentlich niedrigeren Temperaturen durchführen¹¹⁰⁻¹¹⁴. Die Beteiligung von (Basen-stabilisierten) Silylenen an der beobachteten Oligomerisierung der eingesetzten Chlorsilane wurde erst kürzlich bestätigt (Schema 12)^{115, 116}.



Schema 12: Aminbasen-katalysierte Disproportionierung von Si₂Cl₆ und daraus resultierende Silylenbildung und Oligomerisierung des Chlorsilans (Me = Methyl).

Neben Aminbasen lassen sich offenbar auch NHCs als Basen für die katalysierte Disproportionierung von Halogensilanen einsetzen. So lässt sich zum Beispiel ein SiCl_2 -NHC-Addukt auch durch Umsetzung von Si_2Cl_6 mit einem NHC erhalten (**O** in Abbildung 11)¹¹⁷.

Trotz ihrer im Vergleich mit Carbenen relativ hohen Stabilität, gelang der erste Nachweis eines stabilen Silylens erst 1994. Denk *et al.*¹¹⁸ verwendeten hierbei die gleiche Strategie wie zuvor Arduengo *et al.*²⁶ zur Isolierung stabiler Carbene: Sie versuchten Silylene in *N*-heterocyclischen 5-Ringen zu stabilisieren. Die Synthese dieser Verbindungen konnte jedoch nicht analog verlaufen. In einer Si-H Bindung liegt der Wasserstoff durch die geringere Elektronegativität des Siliciums als Hydrid vor^{107, 119}. Daher kam eine Deprotonierung als Zugang zu *N*-heterocyclischen Silylenen (vgl. NHCs) nicht in Frage. So wurde stattdessen das entsprechende Dichlorid dehalogeniert (Schema 13).

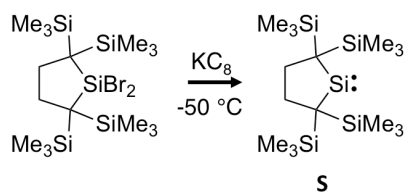


Schema 13: Synthese des ersten stabilen Silylens nach Denk *et al.*¹¹⁸.

Die Reduktion verläuft unter relativ drastischen Bedingungen, doch das erhaltene Silylen ist vergleichsweise stabil und reagiert zum Beispiel nicht mit typischen Silylen-Abfangreagenzien¹¹⁸.

Die Ähnlichkeit dieses Silylens mit entsprechend aufgebauten NHCs lässt vermuten, dass die Faktoren zur Stabilisierung von Silylenen denen von Carbenen ähneln. In der Tat zeigen quantenchemische Rechnungen qualitativ ähnliche Mechanismen der Stabilisierung¹²⁰. Auch hier wird durch π -Donorsubstituenten eine Verringerung der Elektrophilie des Silylens erreicht. Darüber hinaus bewirken elektronenziehende Substituenten hier ebenfalls eine energetische Absenkung des relevanten σ -Orbitals. Zuletzt behindern sterisch anspruchsvolle Substituenten eine Polymerisierung der Silylene und machen sie im Allgemeinen reaktionsträger gegenüber sterisch anspruchsvollen Reaktionspartnern.

Wegen der relativ hohen Stabilität des Singulett-Zustands in Silylenen lassen sich, anders als bei Carbenen, auch stabile Dialkylsilylene isolieren. Kira *et al.*¹²¹ synthetisierten im Jahr 1999 die Verbindung **S** ebenfalls durch reduktive Dehalogenierung, allerdings unter wesentlich mildereren Bedingungen (Schema 14).



Schema 14: Synthese des ersten stabilen Dialkylsilylens nach Kira *et al.*¹²¹.

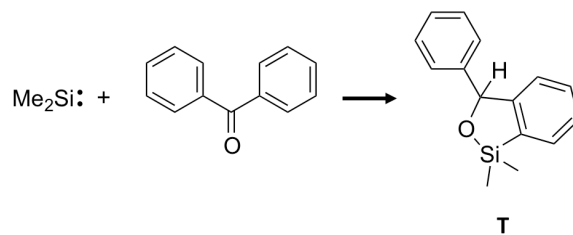
Die Verbindung ist aus offensichtlichen Gründen ein stärkeres Elektrophil und Nucleophil als Diaminosilylene und zeigt dadurch ein breites Reaktivitätsspektrum⁹⁷.

1.2.2. Reaktivität

Auch Silylene zeigen, wie Carbene, eine Vielzahl von Reaktionen. Dieser Textabschnitt beschränkt sich auf eine Darstellung typischer und/oder für diese Arbeit wichtiger Reaktionen. Insgesamt zeigen Silylene ähnliche Reaktionen wie Carbene, auch wenn sie wohl wegen ihrer geringeren Nucleophilie oft weniger reaktiv sind.

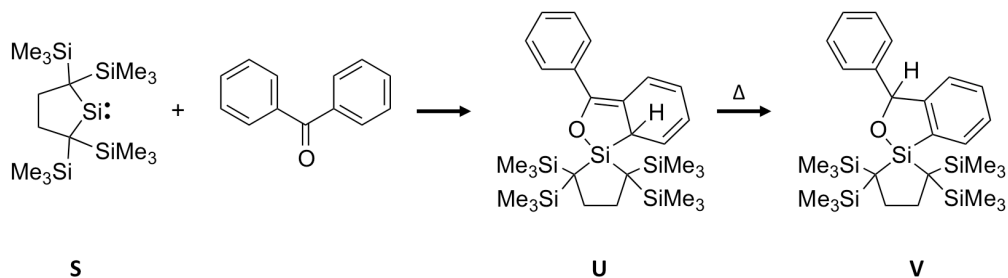
So treten auch in Silylenen 1,2-Migrationen auf (vgl. Schema 7); beispielsweise führt eine solche Silyl-Migration in Verbindung **S** bei Raumtemperatur langsam zum entsprechenden Silaethen¹²¹. Auch Insertionsreaktionen in X-H (X = H, C, Si, Cl, Br, O) Bindungen sind für Silylene bekannt^{109, 122, 123}. SiH₂ inseriert dabei, anders als CH₂, nicht in C-H-Bindungen. Grund hierfür ist eine hohe Aktivierungsbarriere, die wahrscheinlich auf die Polaritätsunterschiede in Si-H und C-H Bindungen zurückzuführen ist¹²⁴. Daher wurde vermutet, dass beobachtete Silylen C-H-Insertionen¹²⁵ über ein Triplett-Silylen-Intermediat verlaufen^{126, 127}. Nach jüngsten Befunden von Kosa *et al.* ist dies aber wohl nicht der Fall¹⁰². Additionen an Mehrfachbindungen gehören wie bei Carbenen auch bei Silylenen zu den typischen Reaktionen^{109, 122, 123, 128}. Ungesättigte Verbindungen dienen daher häufig als Abfangreagenzien für intermediäre Silylene. Mechanistisch verlaufen sowohl die Insertionen in X-H Bindungen, als auch die Additionen an Mehrfachbindungen analog zu den vergleichbaren Carbenreaktionen (vgl. Abbildung 8 und Abbildung 9)¹⁰⁰.

Neben diesen Reaktionen sind auch nucleophile Additionen von Silylenen an Aromaten bekannt. So reagiert Dimethylsilylen mit Benzophenon zu Verbindung **T** (Schema 15)¹²⁹.



Schema 15: Nucleophile Addition von Dimethylsilylen an einen Aromaten.

Die analoge Reaktion des stabilen Silylens **S** mit Benzophenon liefert Hinweise auf den Mechanismus der Addition (Schema 16)¹³⁰: Zunächst findet ein nucleophiler Angriff auf den Aromaten statt, durch den die Aromatizität eines Phenyl-Substituenten aufgehoben wird (**U**). Das bei niedriger Temperatur stabile Intermediat **U** kann nach formaler 1,3-H-Migration rearomatisieren und die zu **T** analoge Verbindung **V** bilden.



Schema 16: Nucleophile Addition von **S** an einen Phenylring des Benzophenons. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur findet eine Rearomatisierung des Phenylrings durch eine formale 1,3-H-Migration statt¹³⁰.

Übergangsmetall-Silylenkomplexe sind im Allgemeinen sehr reaktiv¹³¹ und so gelang es erst 1987 stabile Silylenkomplexe zu isolieren. Aufgrund der hohen Reaktivität mussten die Verbindungen jedoch durch Basen stabilisiert werden^{132, 133}.

In Analogie zu den Carben-Metallkomplexen kann man auch bei Silylen-Metallkomplexen zwischen Fischer- und Schrock-artigen Verbindungstypen unterscheiden. Theoretische Untersuchungen bestätigen Ähnlichkeiten in der elektronischen Struktur von Carben- und Silylen-Metallkomplexen¹³⁴. Die ersten synthetisierten Beispiele waren ausschließlich Fischer-artige Verbindungen an späten Übergangsmetallen^{132, 133}.

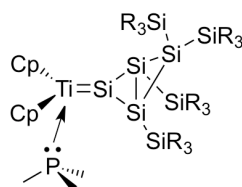


Abbildung 15: Erster stabiler Schrock-artiger Titanocen-Silylen Komplex nach Lee *et al.*¹³⁵ (Cp = Cyclopentadien).

Erst vor wenigen Jahren konnten Schrock-artige Silylenkomplexe früher Übergangsmetalle synthetisiert werden¹³⁶. Durch Basenstabilisierung gelang etwa die Synthese eines stabilen Titanocen-Silylenkomplexes, der eine Schrock-artige Reaktivität aufweist (Abbildung 15)¹³⁵. So bildet diese Verbindung [2 + 2] Cycloadditionsprodukte mit Alkenen aus, die bei den Carbenkomplex-Analoga wichtige Intermediate im Zuge der Olefinmetathesereaktion darstellen.

In der vorliegenden Arbeit werden sehr unterschiedliche Reaktionen betrachtet, die aber alle Carben- und/oder Silylenverbindungen als Edukte und/oder Intermediate aufweisen. In Kapitel 3.1. wird die Reaktivität verschiedener acyclischer Diaminocarbone untereinander und gegenüber CO betrachtet. Die unerwartete, aber tatsächlich schon bei niedrigen Temperaturen auftretende Fragmentierung wurde untersucht und ein plausibler Mechanismus für die Reaktion entwickelt. Zudem wurde ermittelt, warum bei einigen Carbenen nach Reaktion mit CO diastereoselektiv (antibiotisch wirksame) β -Lactame entstehen, wohingegen andere acyclische Diaminocarbone Betaine bilden. Kapitel 3.2. beschreibt ungewöhnliche C-C-Kupplungen, die bei der Reaktion von Si_2Cl_6 mit Benzophenon auftreten, woraus komplizierte 10-Ring-Strukturen, Benzopinakolon und Tetraphenylethylen resultieren. In allen drei Fällen wirkt das zuvor in einer Benzophenon-katalysierten Disproportionierung von Si_2Cl_6 gebildete SiCl_2 als Reduktionsmittel. Eine ähnliche Disproportionierung wird auch in Kapitel 3.3. untersucht. Hier reagiert Si_2Br_6 mit einem NHC zu einem Silylen-Carben-Addukt. Durch Austausch der Methyl-Gruppen gegen Wasserstoff-Atome im Rückgrat des NHCs entsteht zudem intermediär ein abnormales Carben. Dies führt schließlich zu einem SiBr_3 -substituierten NHC. In Kapitel 3.4. wird die Titanocen-vermittelte Polymerisierung von Hydrosilanen beschrieben. Insbesondere wird hier der Einfluss von Cp-Substituenten auf den Verlauf der Reaktion betrachtet. Die auftretenden reaktiven Ti-Carben- und Ti-Silylen-Intermediate erschweren eine wünschenswerte Produktkontrolle jedoch erheblich.

2. Verwendete Methoden

In dieser Arbeit werden verschiedene quantenchemische Methoden eingesetzt, darunter Hartree-Fock-, *post*-Hartree-Fock- und Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Verfahren. In der Literatur existiert eine große Auswahl an grundlegenden Einführungen zu diesen Methoden¹³⁷⁻¹⁴⁰. Die in den einzelnen Kapiteln verwendeten Methoden werden dort gesondert erwähnt, zugeordnet und begründet.

In Kapitel 3.1. wurden alle Optimierungen und Frequenzberechnungen mit dem Programmpaket Gaussian 09 (Version A.02)¹⁴¹ durchgeführt. Dabei wurde das B97-D Funktional mit empirischer (D2-)Dispersionskorrektur¹⁴² und der SVP-Basissatz¹⁴³ verwendet (B97-D/SVP). Zudem wurde zur Steigerung der Recheneffizienz die resolution-of-the-identity (RI) Integral-Näherung^{144, 145} in Kombination mit einem entsprechenden Hilfsbasissatz^{146, 147} genutzt. Aus den mit B97-D/SVP berechneten Hesse-Matrizen wurden mit den in Gaussian 09 implementierten Standardmethoden nicht-skalierte Nullpunktsschwingungsenergien, sowie thermische und entropische Korrekturen berechnet. Für verbesserte Energien wurden anschließend Einzelpunktrechnungen mit dem ORCA Programmpaket¹⁴⁸ (Version 2.9.0) durchgeführt. Dabei wurde das B2GPPLYP¹⁴⁹ Doppelhybrid-Funktional¹⁵⁰⁻¹⁵³ zusammen mit dem def2-QZVP¹⁵⁴ Basissatz verwendet. Für den SCF-Teil der Rechnungen wurden die in ORCA implementierten RI-JK oder RIJCOSX-Algorithmen (für eine Zuordnung siehe Kapitel 3.1.) eingesetzt, während für den MP2-Teil der Rechnung der implementierte RI-Algorithmus benutzt wurde¹⁵⁵⁻¹⁵⁷. Dazu wurden mit def2-QZVP/jk¹⁵⁸ (RI-JK), def2-QZVP/j¹⁵⁹ (RIJCOSX) und def2-QZVP/c¹⁶⁰ (RI-MP2) die jeweils passenden Hilfsbasissätze verwendet. Zu den so erhaltenen Totalenergien wurden (D3-)Dispersionskorrekturen^{161, 162} sowie die zuvor ermittelten B97D-Korrekturen für die freie Enthalpie addiert, so dass verbesserte freie Enthalpien bei 298 K auf B2GPPLYP-D/def2-QZVP//B97-D/SVP-Niveau resultieren. Falls nicht anders gekennzeichnet wurden alle diskutierten Energien in Kapitel 3.1. auf diese Weise berechnet. Die in Kapitel 3.1.1.3. besprochene natural bond orbital (NBO) Analyse wurde mit den in Gaussian 09 implementierten NBO 5.9-Routinen¹⁶³ durchgeführt. Um den Einfluss von Lösemitteln abschätzen zu können, wurden in Kapitel 3.1.2.4. außerdem zusätzliche Optimierungen und Frequenzrechnungen im SMD-Solvensmodell¹⁶⁴ mit B97-D/SVP durchgeführt.

In Abschnitt 3.2. wurden die Optimierungen und Frequenzberechnungen mit der Version C.01 des Gaussian 09 Programmpakets¹⁶⁵ durchgeführt, wobei das B3LYP¹⁶⁶⁻¹⁶⁸ Funktional

(unter Verwendung des VWN5-Korrelationsfunktionals¹⁶⁹) in Kombination mit dem SVP-Basissatz eingesetzt wurde. Zudem wurde die empirische (D2-)Dispersionskorrektur¹⁴² addiert. Aus den mit der resultierenden B3LYP-D/SVP Methode berechneten Hesse-Matrizen wurden auch hier mit den in Gaussian 09 implementierten Standardmethoden nicht-skalierte Nullpunktsschwingungsenergien, sowie thermische und entropische Korrekturen für 298 K berechnet, falls nicht anders angegeben. Minimum energy crossing points (MECPs) wurden mit der gleichen DFT-Methode bestimmt, wobei die im ORCA Programmpaket¹⁴⁸ (Version 3.0.1) implementierten Algorithmen verwendet wurden. Der Erfolg der Optimierung der MECPs wurde durch eine angepasste Eigenwert-Analyse überprüft¹⁷⁰ (eine genauere Beschreibung findet sich in Abschnitt 3.2.2.1.). Dazu wurde neben Gaussian 09 das Programm GLOWfreq^{171, 172} verwendet. Für jeden lokalisierten MECP konnte dann mithilfe des MESMER-Programmpakets¹⁷³ näherungsweise eine relative freie Enthalpie bestimmt werden (Einzelheiten in Kapitel 3.2.2.1.).

In Abschnitt 3.3. wurden alle Struktur-Optimierungen und Frequenzrechnungen mit Gaussian 09¹⁷⁴ durchgeführt. Dabei wurde das PBE Funktional^{175, 176} mit (D3-)Dispersionskorrektur¹⁶¹ in Kombination mit dem 6-31+G** Basissatz¹⁷⁷⁻¹⁸¹ für alle Atome außer Brom verwendet. Für Letzteres wurde LANL2DZdp¹⁸² benutzt, eine Kombination aus einem im Los Alamos National Laboratory entwickelten effektiven Kernpotential (LANL2¹⁸³) und einem double- ζ -Basissatz (D95V¹⁸⁴) mit zusätzlichen d-Polarisationsfunktionen und diffusen p-Funktionen. Im Folgenden wird diese Basissatzkombination DZBS genannt. Auch hier wurde zur Steigerung der Recheneffizienz die RI-Näherung verwendet. Dabei wurde der benötigte Hilfsbasissatz automatisch von Gaussian 09 generiert. Aus den so mit PBE-D/DZBS berechneten Hesse-Matrizen wurden mit den in Gaussian 09 implementierten Standardmethoden nicht-skalierte Nullpunktsschwingungsenergien, sowie thermische und entropische Korrekturen berechnet. Anschließende B2GPPLYP-Einzelpunktrechnungen wurden mit dem GAMESS-Programmpaket¹⁸⁵ (Version: 1. Mai 2013 (R1)) durchgeführt. Wegen der im Vergleich zu den Systemen in Kapitel 3.1. wesentlich größeren Anzahl an zu berechnenden Elektronen wurde hier jedoch der kleinere def2-TZVPP Basissatz¹⁵⁴ verwendet. Für den MP2-Teil der Rechnungen wurde der in GAMESS implementierte RI-Algorithmus¹⁸⁶ in Kombination mit dem def-TZVP/c Hilfsbasissatz¹⁸⁷ benutzt. Alle Rechnungen in diesem Abschnitt wurden zudem im SMD-Lösemittelmodell für Toluol durchgeführt. Zusammen mit

Dispersionskorrekturen^{161, 162} und Korrekturen für die freie Enthalpie ergeben sich so die im Text diskutierten freien Reaktionsenthalpien und freien Aktivierungsenthalpien bei 298 K auf B2GPPLYP-D/def2-TZVPP//PBE-D/DZBS-Niveau in SMD(Toluol).

In Abschnitt 3.4. wurden alle Optimierungen und Frequenzrechnungen mit dem B97-D Funktional in Kombination mit dem SVP Basissatz durchgeführt (B97-D/SVP). Für anschließende Einzelpunktrechnungen wurde auch hier das B2GPPLYP Funktional mit Dispersionskorrektur in Kombination mit dem def2-TZVPP-Basissatz verwendet. Die Einzelpunktrechnungen wurden mit ORCA (Version 2.9.1) durchgeführt und dabei wurde für den SCF Teil der Rechnung der RIJCOSX-Algorithmus verwendet, während für den MP2-Teil der in ORCA implementierte RI-MP2-Algorithmus benutzt wurde. Hierfür wurden mit def2-TZVPP/j¹⁵⁹ und def2-TZVPP/c¹⁶⁰ die jeweils passenden Hilfsbasissätze eingesetzt. So ergeben sich die relativen freien Enthalpien der betrachteten stationären Punkte bei 298 K auf B2GPPLYP-D/def2-TZVPP//B97-D/SVP-Niveau. Die in diesem Kapitel bestimmten MECPs wurden mit B97-D/SVP in ORCA (Version 3.0.1) optimiert und mit Gaussian 09 und dem GLOWfreq-Programm verifiziert.

In allen Kapiteln wurden stationäre Punkte durch Eigenwert-Analysen der berechneten Hesse-Matrizen als Minima oder Sattelpunkte erster Ordnung charakterisiert. Die Verbindung der Übergangszustände zu den jeweiligen Minima wurde durch intrinsic reaction coordinate (IRC)¹⁸⁸ Rechnungen verifiziert.

Zur Darstellung molekularer 3D-Strukturen und Orbitale wurden die Programme CYLview¹⁸⁹ (in Kombination mit POV-Ray 3.6¹⁹⁰ und 3.7¹⁹¹), ChemCraft¹⁸⁹ und Mercury¹⁹² (Version 3.1.1) verwendet. Die 2D-Scans in Abschnitt 3.4. wurden mit Origin¹⁹³ visualisiert.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Acyclische Diaminocarbone

Wie zuvor schon erwähnt zeigen acyclische Diaminocarbone, anders als viele NHCs, eine hohe Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen wie CO. Die Produkte dieser Reaktionen stellen Verbindungen dar, die in vielen Fällen interessante Eigenschaften aufweisen⁷¹. Es ist daher von großem Interesse, Eigenschaften und Reaktivität der acyclischen Diaminocarbone besser zu verstehen.

Alle Reaktionspfade in diesem Abschnitt wurden auf B2GPPLYP-D/def2-QZVP//B97-D/SVP Niveau berechnet. Sowohl für die Einzelpunktrechnungen (B2GPPLYP-D/def2-QZVP), als auch für die Optimierungen (B97-D/SVP) wurde eine resolution of the identity (RI) Integral-Näherung verwendet. Dabei wurde für Doppelhybrid-Rechnungen in den Abschnitten 3.1.1. und 3.1.2.4. der RI-JK Algorithmus verwendet, während in den Abschnitten 3.1.2.1., 3.1.2.2. und 3.1.2.3. der RIJCOSX Algorithmus genutzt wurde. Eine Überprüfung der Ergebnisse ergab jedoch erwartungsgemäß keinen nennenswerten Unterschied der relativen Energien durch die Verwendung der verschiedenen RI-Näherungen.

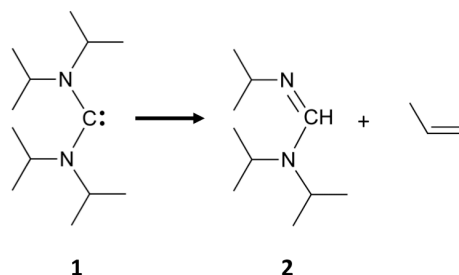
B97-D/SVP ist eine schnelle, zuverlässige und dispersionskorrigierte Methode zur Erzeugung von optimierten Strukturen^{194, 195}. Die mit dieser Methode ermittelten relativen Energien weisen jedoch oft keine ausreichende Genauigkeit auf, während B2GPPLYP mit großen Basissätzen dagegen in vielen Benchmark-Rechnungen eine hervorragende Genauigkeit bei der Berechnung relativer Energien unterschiedlichster Molekülstrukturen zeigt^{70, 149, 162, 196}. Durch die Verwendung einer Dispersionskorrektur wird die Genauigkeit noch einmal erhöht¹⁶². Die beschriebene Kombination ergibt eine verlässliche und gleichzeitig rechentechnisch schnelle Methode zur Beschreibung der Strukturen in diesem Kapitel. Dies bestätigt der Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen unserer Kooperationspartner im Arbeitskreis um Prof. Ulrich Siemeling (Universität Kassel).

3.1.1. Intramolekulare Zersetzungsreaktionen

3.1.1.1. Zerfall des Alder Carbens (**1**)

Das zuvor als bei Raumtemperatur stabil beschriebene^{30, 32} acyclische „Alder Carben“ **1** zeigt bei Raumtemperatur in deuteriertem Toluol eine langsame Zersetzungsreaktion zu Propen und Verbindung **2** (Schema 17)^{33, 197}. Zur Untersuchung der Reaktionskinetik wurden

Veränderungen von Edukt- und Produktkonzentrationen mithilfe von $^1\text{H-NMR}$ Experimenten bestimmt.



Schema 17: Experimentell beobachteter Zerfall von **1** bei Raumtemperatur.

Die Variation der Eduktkonzentrationen bei konstanter Temperatur ergab eine lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration von **1**. Es handelt sich also bei der Zersetzungsreaktion um eine Reaktion erster Ordnung:

$$-\frac{d[\mathbf{1}]}{dt} = k[\mathbf{1}] \quad (2)$$

Integriert ergibt dies:

$$\ln \frac{[\mathbf{1}]}{[\mathbf{1}]_0} = -kt \quad (3)$$

So erhält man durch das Auftragen von $\ln([\mathbf{1}]_0/[\mathbf{1}])$ gegen die Zeit t die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k als Steigung. Anschließend wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen (T) bestimmt und ein Arrhenius-Plot erstellt. Aus der Auftragung von $\ln(k)$ gegen $1/T$ wurde schließlich die Aktivierungsenergie E_a für die Reaktion bestimmt.

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (4)$$

A bezeichnet dabei den präexponentiellen Faktor der Arrheniusgleichung. Für eine Reaktion erster Ordnung gilt zudem:

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (5)$$

Dabei ist ΔH^\ddagger die Aktivierungsenthalpie, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Mithilfe von (6) lässt sich die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger aus dem Achsenabschnitt des Arrhenius-Plots berechnen.

$$\Delta S^\ddagger = R \ln \frac{Ah}{\kappa k_B T e^1} \quad (6)$$

h und k_B stehen für das Plancksche Wirkungsquantum und die Boltzmann Konstante. Der Transmissionsfaktor κ berücksichtigt, dass nicht jeder aktivierte Komplex in die Produkte zerfällt (typische Werte für κ liegen zwischen 0.1 und 1 an¹⁹⁸). Im Folgenden wird, falls nicht anders angegeben, κ als 1 angenommen.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (7)$$

Mit (7) lässt sich die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger bestimmen.

Aus dem Arrhenius-Plot^{33, 197} resultiert für die Zersetzung von **1** eine E_a von 24.2 kcal mol⁻¹ und eine freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger bei 298.15 K von 25.5 kcal mol⁻¹ (mit $\kappa = 0.1$: $\Delta G^\ddagger = 24.2$ kcal mol⁻¹).

Die experimentellen Ergebnisse der Gruppe Siemeling bieten eine wertvolle Grundlage zur Aufklärung des zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus mit quantenchemischen Rechnungen. Da das Carben **1** vier verschiedene, bei Raumtemperatur frei drehbare *i*-Pr Gruppen aufweist, wurde zunächst das stabilste Konformer von **1** bestimmt. Dabei kann davon ausgegangen werden, dass die freien Elektronenpaare der Stickstoff-Atome das Carben stabilisieren (siehe Kapitel 1.1.1.), die freie Drehbarkeit der N-C_{Carben} Bindung ist folglich eingeschränkt^{31, 63}. Unter der Annahme, dass es für jede *i*-Pr Gruppe in **1** zwei energetisch günstige Konformationen gibt, ergeben sich so 2⁴ (also 16) Konformere. Sechs dieser Konformere sind symmetrieäquivalent, so dass insgesamt 10 Konformere zu berücksichtigen sind (Abbildung 16).

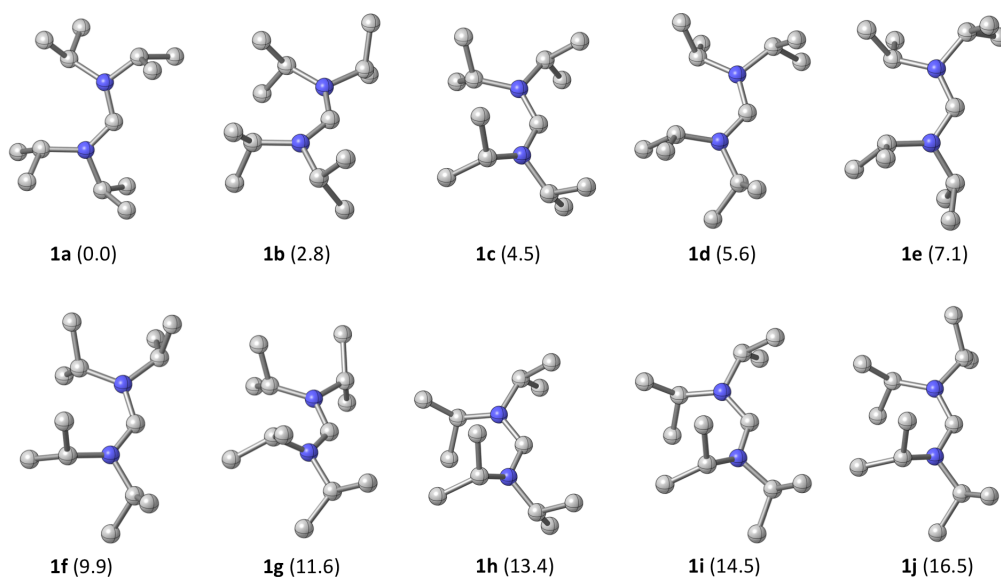
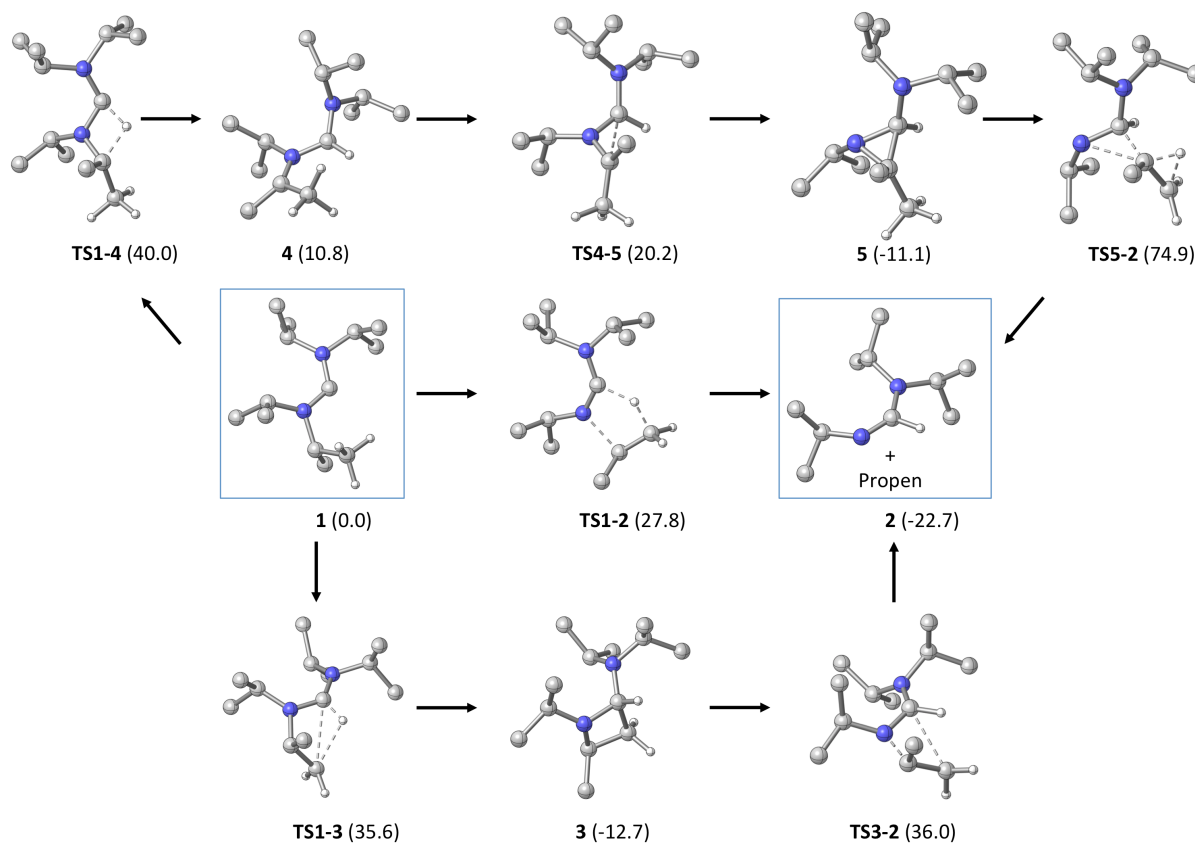


Abbildung 16: Energien verschiedener Konformere von **1** (B97-D/SVP; in kcal mol⁻¹).



Schema 18: Untersuchte Reaktionspfade für den Zerfall von **1** zu **2** (B2GPPYLP-D/def2-QZVP//B97-D/SVP; $\Delta G(298\text{ K})$ in kcal mol⁻¹).

Den Berechnungen zufolge (B97-D/SVP) stellt **1a** die dominante Konformation dar^a. Dieses Konformer liegt auch in der experimentell bestimmten Kristallstruktur vor³¹. Im Folgenden wurde daher **1a** als energetischer Bezugspunkt gewählt.

In Schema 18 sind verschiedene untersuchte Pfade für die Reaktion von **1** zu **2** dargestellt. Neben der direkten β -Fragmentierung durch C-H-Abstraktion aus C $_{\beta}$ -Position (Mitte) sind zudem eine C-H-Abstraktion an C $_{\alpha}$ (oben) oder eine Carben-typische C-H Insertion (unten) denkbar. Die C $_{\alpha}$ -H-Abstraktion (**TS1-4**) zeigt eine hohe Barriere von 40 kcal mol⁻¹, was vermutlich sowohl auf die Instabilität des zwitterionischen Produkts **4** als auch auf den ungünstigen Angriffswinkel des als Base wirkenden Carben-Elektronenpaars zurückzuführen ist. Das Zwitterion **4** kann über eine niedrige Barriere zur cyclischen Spezies **5** reagieren. Zwar ist die Bildung von **5** exergon, aber die nachfolgende Propen-Abspaltung zur Produktbildung zeigt eine prohibitiv hohe Barriere (**TS5-2**: 74.9 kcal mol⁻¹). Damit erscheint dieser Reaktionspfad irrelevant.

^aDie aus den relativen Energien berechnete Gleichgewichtskonstante K für die Reaktion von **1a** zum nächst günstigeren Konformer **1b** bei 25 °C beträgt etwa $9 \cdot 10^{-3}$. **1a** liegt also in ca. 100-fachem Überschuss vor.

Auch die C-H Insertion (**TS1-3**), eigentlich eine typische Reaktion von Carbenen⁸, weist mit 35.6 kcal mol⁻¹ eine Barrierenhöhe auf, die nicht mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang zu bringen ist. Diese hohe Barriere geht wohl auf die für eine Insertion ungünstigen räumlichen Anordnung des Carbens zurück (vgl. Abschnitt 1.1.2.). Die Bildung von **3**, ein Azetidin Derivat, ist exergon, jedoch zeigt die Abspaltung von Propen aus dem viergliedrigen Ring (**TS3-2**) eine Barriere von 48.7 kcal mol⁻¹ und ist damit unter den gewählten Reaktionsbedingungen irrelevant. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die berechnete Barrierenhöhe in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert für die Spaltung von reinem Azetidin in der Gasphase ist ($E_a = 54.8 \pm 4$ kcal mol⁻¹ ; $\Delta G^\ddagger(298K) = 51.2$ kcal mol⁻¹)^{199, 200}.

Die direkte β -Fragmentierung durch C-H-Abstraktion am β -Kohlenstoff dagegen zeigt mit 27.8 kcal mol⁻¹ eine Barriere, die gut mit dem experimentell bestimmten Wert von 25.5 kcal mol⁻¹ übereinstimmt. Zudem muss berücksichtigt werden, dass Tunneleffekte in den hier durchgeführten Rechnungen vernachlässigt wurden. Dieser kann bei Protonenmigrationen an Carbenen eine erhebliche Rolle spielen^{48-50, 201}, was zu einer Überschätzung der tatsächlichen Barriere in Rechnungen ohne Tunnelkorrektur führt.

Um eine mögliche Beteiligung von Biradikalen während der Reaktion zu untersuchen, wurden auf einigen optimierten Singulett-Strukturen die relative Energie von Triplett-Zuständen und Broken-Symmetry Wellenfunktionen als Näherung zur Beschreibung von offenschaligen Singulett-Zuständen berechnet^{202, 203} (Tabelle 1).

Tabelle 1: Vertikale Triplett (T) und Broken-Symmetry (BS) Energien der zwei günstigsten Pfade für den Zerfall von **1** (in kcal mol⁻¹ relativ zur Energie des jeweiligen geschlossenschaligen Singuletts; B2GP-PLYP-D/def2-QZVP Einzelpunkt Rechnungen auf B97-D/SVP Singulett Strukturen; $\langle S^2 \rangle$ -Werte gelten für die Kohn-Sham Wellenfunktionen der jeweiligen Doppelhybrid Rechnungen)

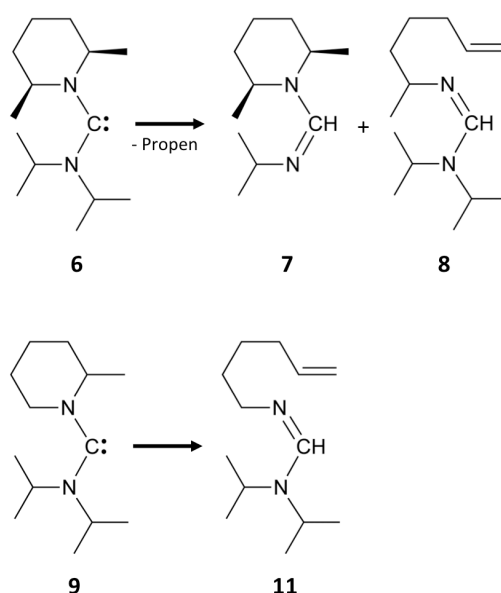
	$E_{rel}(T)$	$\langle S^2 \rangle$	$E_{rel}(BS)$	$\langle S^2 \rangle$
1	72.0	2.0118	85.6	1.0118
TS1-2	91.2	2.0302	(0.0) ^a	0.0000
2	103.9	2.0206	(0.0) ^a	0.0001
TS1-3	35.1	2.0177	(0.0) ^a	0.0001
3	128.0	2.0120	(0.0) ^a	0.0000
TS3-2	28.1	2.0188	(0.0) ^a	0.0000

^a BS Wellenfunktion fällt zurück in die geschlossenschalige Singulett Lösung

Die jeweiligen Triplett-Energien lagen immer wesentlich höher als die geschlossenschaligen Singulett-Energien und Broken-Symmetry Wellenfunktionen²⁰² kollabierten meist in geschlossenschalige Singulett Wellenfunktionen. Nur für Carben **1** ließ sich eine Broken-Symmetry Lösung finden, die energetisch allerdings oberhalb der Triplett-Lösung liegt. Daher lässt sich eine Beteiligung von Triplett- und angeregten Singulett-Zuständen während des Zerfalls von **1** ausschließen.

Auf Grundlage der experimentellen und theoretischen Befunde lässt sich zusammenfassend festhalten, dass der Zerfall des Alder Carbens **1** über eine konzertierte β -Fragmentierung stattfindet.

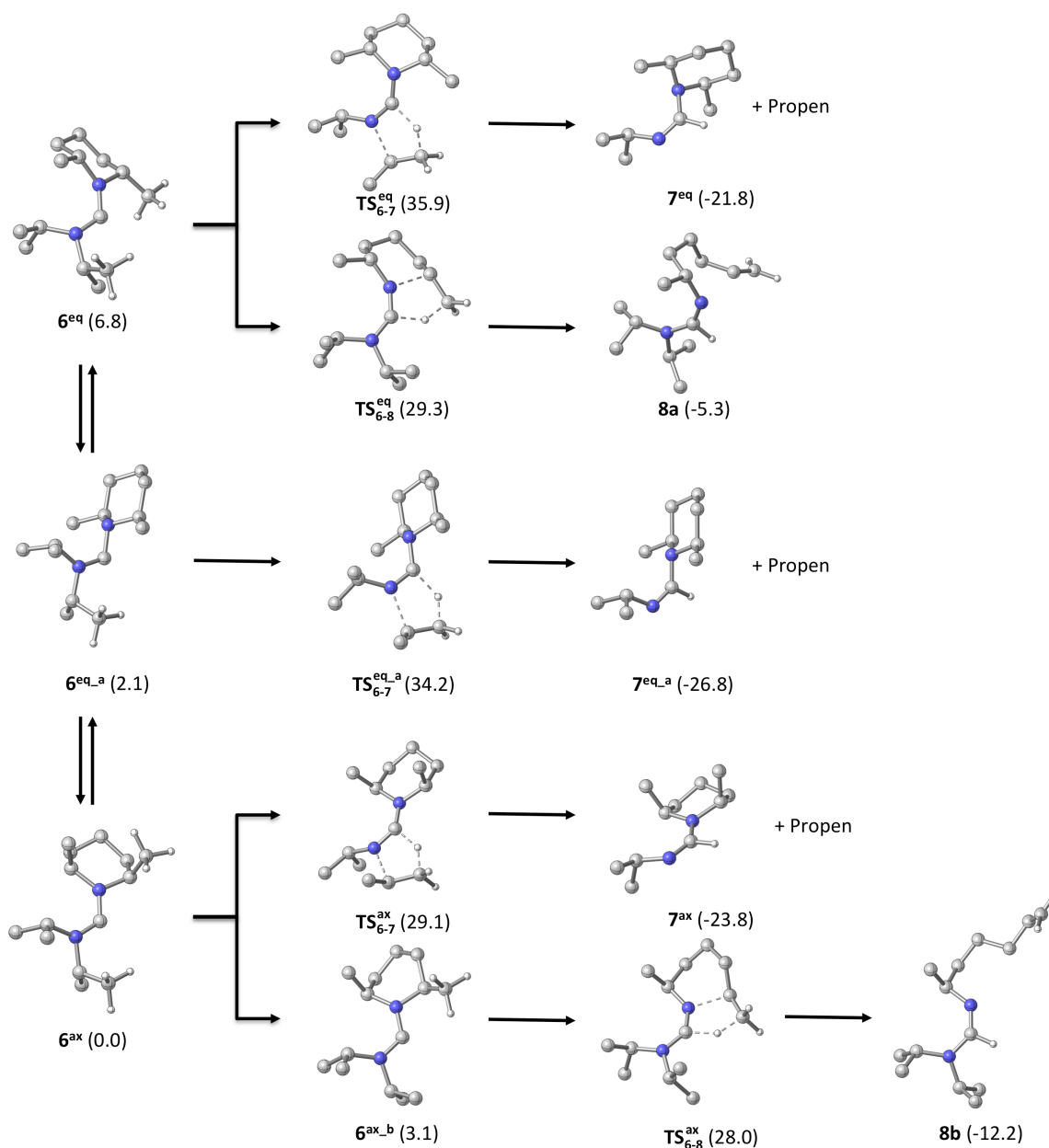
3.1.1.2. Zerfall der asymmetrischen Carbene **6** und **9**



Schema 19: Experimentell beobachteter Zerfall von **6** und **9**.

Die Carbene **6**^{204, 205} und **9**¹⁹⁷ sind **1** sehr ähnlich: Zwei *i*-Pr Gruppen wurden in **6** und **9** durch einen Methyl-substituierten Piperidyl-Rest ersetzt, der sich weder im sterischen Anspruch noch im elektronischen Einfluss wesentlich von zwei *i*-Pr Gruppen unterscheidet. In der Tat zeigen beide Verbindungen eine β -Fragmentierung analog zu **1** (Schema 19). Aufgrund der unsymmetrischen Substitutionsmuster ergeben sich jedoch zwei mögliche Produkte. Im Experiment zersetzte sich **6** zu **7** und **8** in einem Verhältnis von annähernd 1:1^{33, 197}. Analog zu **1** wurden E_a und ΔG^\ddagger bestimmt. Dabei ergibt sich für die Reaktion zu **7** eine Aktivierungsbarriere von $\Delta G^\ddagger = 26.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($E_a = 25.3 \text{ kcal mol}^{-1}$), während die Bildung von **8** eine freie Aktivierungsenthalpie von $26.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($E_a = 24.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) aufweist. Im Gegensatz dazu entsteht beim Zerfall von **9** ausschließlich Verbindung **11**. Für diese Reaktion

liegt ΔG^\ddagger bei $25.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($E_a = 23.8 \text{ kcal mol}^{-1}$)¹⁹⁷. In diesem Fall liegt offensichtlich eine größere Differenz in der Reaktivität des Piperidylsubstituenten und der *i*-Pr Gruppen vor. Dies verwundert insofern, da sich **6** und **9** nur durch die Gegenwart einer Methylgruppe unterscheiden. Diese ändert aber offenbar die Reaktivität entscheidend.



Schema 20: Mögliche Reaktionspfade für den Zerfall von **6**. $\Delta G(298 \text{ K})$ in kcal mol^{-1} berechnet mit B2GPPYLP-D/def2-QZVP//B97-D/SVP.

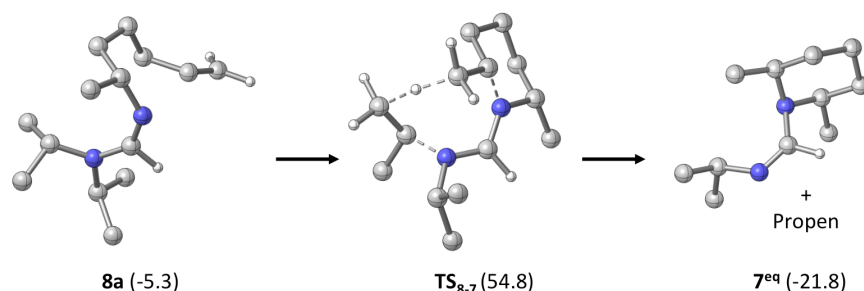
Die quantenchemische Untersuchung der Reaktionsmechanismen ergab ein überraschendes Ergebnis. In Schema 20 sind verschiedene Konformere von **6** und mögliche Reaktionspfade dargestellt. Das stabilste Isomer ist überraschenderweise **6^{ax}**, in dem die Methyl-Substituenten am Piperidylsubstituenten axial (ax.) stehen. Von diesem ausgehend führt der zuvor etablierte Reaktionsmechanismus (Schema 18) zu den experimentell beobachteten

Produkten **7** (**7^{ax}** Konformer) und **8** (**8b**). Die Barriere zu **7^{ax}** beträgt 29.1 kcal mol⁻¹ und die zu **8b** 28.0 kcal mol⁻¹. Die Ähnlichkeit der Barrierenhöhe und die Tatsache, dass die Barriere für die Bildung von **8** etwas niedriger liegt, stimmt mit den experimentellen Ergebnissen überein. Betrachtet man die analogen Reaktionspfade für **6^{eq}**, fällt der Unterschied in der Reaktivität der *i*-Pr-Gruppe und der Piperidyl-Gruppe auf. Während die Reaktion zu **8a** eine Barriere von 29.3 kcal mol⁻¹ aufweist und folglich vergleichbar mit der Reaktionsbarriere zu **8b** ist (28.0 kcal mol⁻¹), liegt die Barriere zur *i*-Pr Abspaltung zu **7^{eq}** mit 35.9 kcal mol⁻¹ wesentlich höher. Die Ähnlichkeit der Reaktivitäten beider Substituenten im Fall von **6^{ax}** ist wahrscheinlich durch die für die Reaktion notwendige Konformationsänderung von **6^{ax}** zu der instabileren Wannenkongformation **6^{ax-b}** bedingt. Andernfalls wäre ein Angriff des Carben-Kohlenstoffatoms an der axial stehenden Methyl-Gruppe nicht möglich. Die um rund 3 kcal mol⁻¹ geringe Stabilität des vorgelagerten Intermediats gleicht somit die eigentlich unterschiedlichen Barrierenhöhen aneinander an. Dies erklärt die experimentell beobachtete Entstehung beider Produkte. Zudem fällt auf, dass sowohl **TS₆₋₇** als auch **TS₆₋₈** mit axialen Methylsubstituenten in der Piperidyl-Gruppe stabiler sind als mit äquatorialen (eq.) Methylsubstituenten. Offensichtlich gibt es auch einen elektronischen Einfluss der Konformation der Methylsubstituenten auf das Carben-C selbst.

Isomer **6^{eq-a}** ist etwas stabiler als **6^{eq}**, aber instabiler als **6^{ax}**. Die Piperidyl-Gruppe ist hier so gedreht, dass die äquatorialen Methylgruppen einen größeren Abstand zu den *i*-Pr Gruppen am zweiten Stickstoffatom aufweisen, was zu einer geringeren sterischen Abstoßung zwischen diesen Gruppen führt als in **6^{eq}**. Gleichzeitig kann jedoch das freie Elektronenpaar des Piperidin-Stickstoffatoms nicht mehr in Konjugation mit dem leeren p-Orbital des Carben-Kohlenstoffatoms treten. Das hat zur Folge, dass das zuvor annähernd planare N_{Piperidin}-R₃ Strukturelement, eine trigonal-pyramidale Konfiguration einnimmt und sich die N_{Piperidin}-C_{Carben} Bindung aufweitet (von 1.351 Å in **6^{eq}** zu 1.462 Å in **6^{eq-a}**; vgl.: C-N: 1.46 Å²⁰⁶, C=N: 1.21 Å²⁰⁶). Eine Spaltung des Rings über den im vorherigen Kapitel etablierten Reaktionsmechanismus ist in dieser Konformation unmöglich und die *i*-Pr Abspaltung zu **7^{eq-a}** zeigt eine Barriere, die in etwa der zu **7^{eq}** entspricht, also zu hoch liegt (34.2 kcal mol⁻¹), um signifikant zur Produktbildung beizutragen.

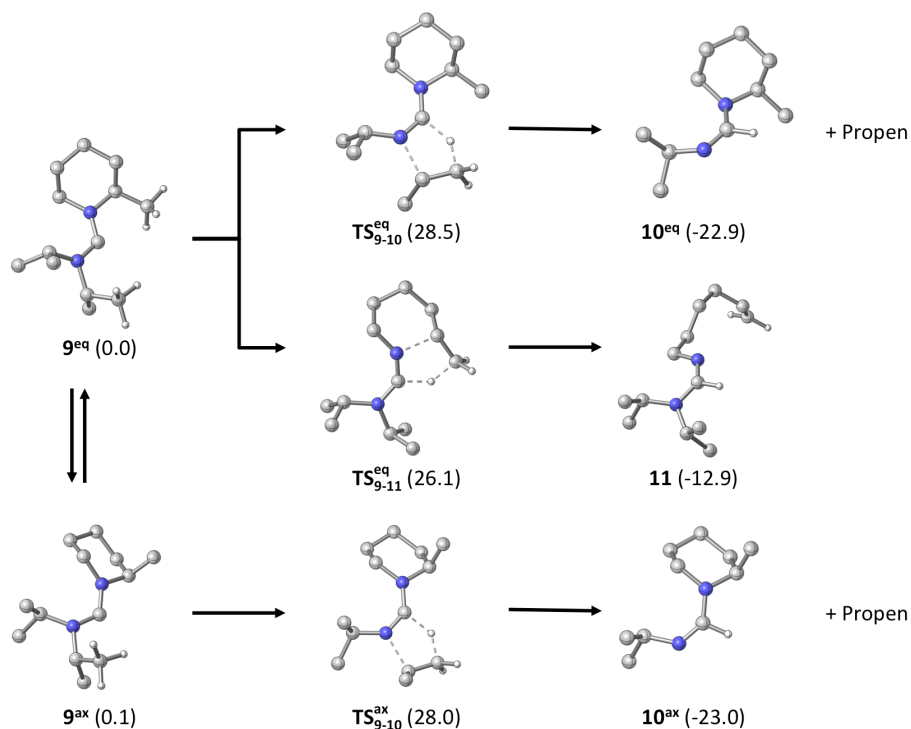
Auch eine Isomerisierung von **8** zu **7** kann als Ursache für die experimentell beobachtete Bildung eines Produktgemisches ausgeschlossen werden, da diese Reaktion über eine prohibitiv hohe Barriere von 60.1 kcal mol⁻¹ verläuft (Schema 21). Eine Beteiligung von

Triplett-Spezies ist angesichts der energetischen Benachteiligung des Triplett-Zustands von **6** gegenüber dem Singulett-Grundzustand von über 30 kcal mol⁻¹ ebenfalls unplausibel.



Schema 21: Denkbare Isomerisierung von **8a**. $\Delta G(298\text{ K})$ in kcal mol⁻¹ berechnet mit B2GPPYLP-D/def2-QZVP//B97-D/SVP.

Die abweichende Reaktivität von **9** gegenüber **6** führt zu einem besseren Verständnis des Einflusses der Substituenten an der Piperidyl-Gruppe:



Schema 22: Verschiedene Reaktionspfade für den Zerfall von **9**. $\Delta G(298\text{ K})$ in kcal mol⁻¹ berechnet mit B2GPPYLP-D/def2-QZVP//B97-D/SVP.

In **9** ist das Konformer mit der äquatorialen Methyl-Gruppe (**9^{eq}**) das stabilere, der Energieunterschied ist allerdings mit 0.1 kcal mol⁻¹ sehr gering (Schema 22). Damit ist das axiale Konformer bemerkenswert stabil, wie sich im Vergleich mit Methylcyclohexan zeigt, in welchem das Konformer mit äquatorialer Methylgruppe ca. 2 kcal mol⁻¹ stabiler ist (calc. (B2GPPYLP-D/def2-QZVP//B97-D/SVP): $\Delta G(\text{eq.}-\text{ax.})_{298\text{K}} = 2.0\text{ kcal mol}^{-1}$; exp.: $\Delta G(\text{eq.}-\text{ax.})_{172\text{K}} = 1.74 \pm 0.06\text{ kcal mol}^{-1}$)²⁰⁷. Diese geringe Veränderung in der Eduktstabilität sorgt dafür,

dass hier kinetisch kontrolliert und selektiv ein einziges Produkt (**11**) gebildet wird. Die Reaktion zu **10** zeigt sowohl ausgehend von **9^{ax}** als auch von **9^{eq}** Barrieren die etwa 2 kcal mol⁻¹ höher liegen als **TS₉₋₁₁**.

Die berechneten Reaktionspfade sind folglich in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Qualitativ lassen sich auch die gleichen Trends wie im Experiment feststellen (Tabelle 2). Dabei überschätzt die verwendete Methode leicht die experimentell beobachteten Barrieren.

Tabelle 2: Vergleich der experimentell bestimmten Reaktionsbarrieren mit den hier berechneten freien Aktivierungsenthalpien. Experimentelle Fehler wurden geschätzt aus dem Fehler der Arrhenius-Plots und weiteren Einflüssen¹⁹⁷. Angaben in kcal mol⁻¹.

	$E_a(\text{exp.})^{33, 197}$	$\Delta G^\ddagger(\text{exp.})$	$\Delta G^\ddagger(\text{calc.})$
TS1-2	24.2 ± 1	25.5 ± 1.5	27.8
TS₆₋₇^{ax}	25.3 ± 1	26.7 ± 1.5	29.1
TS₆₋₈^{ax}	24.6 ± 1	26.6 ± 1.5	28.0
TS₉₋₁₁^{eq}	23.8 ± 1	25.6 ± 1.5	26.1

3.1.1.3. Anomere Stabilisierung der axialen Methylgruppen in **6** und **9**

Für die offensichtliche Stabilisierung der axialen Substituenten in **6** und **9** sind zwei Gründe denkbar: Zum einen könnte die räumliche Nähe der äquatorialen Methylgruppen zu den *i*-Pr Gruppen zu einer Destabilisierung dieses Konformers führen, zum anderen könnte der anomere Effekt hier für eine Stabilisierung der axialen Substituenten sorgen.

Die Bezeichnung „anomere Effekt“ stammt von seiner erstmaligen Entdeckung an anomeren Zentren von Pyranosen²⁰⁸. Während in beliebig substituiertem Cyclohexan das Konformer am stabilsten ist, in dem die maximale Anzahl sterisch anspruchsvoller Substituenten in äquatorialer Position steht (wie bei Methylcyclohexan, siehe oben), führt das Vorhandensein von Heteroatomen mit freien Elektronenpaaren im Ringsystem offenbar zur Stabilisierung von Konformeren mit großen axialen Substituenten²⁰⁸⁻²¹⁰. Dieser Effekt wird hauptsächlich in *O*-Heterocyclen beobachtet, tritt aber ebenfalls in *N*-Heterocyclen auf^{211, 212}. Auch für acyclische Systeme sind ähnliche Effekte bekannt. Induziert durch Heteroatome wird hier analog zum Ringsystem die gauche-Konformation stabiler als die anti-Konformation. Dies wird generalisierter anomere Effekt genannt^{213, 214}. Trotz gelegentlicher Kritik an dieser Interpretation²¹⁵, führt die allgemein akzeptierte Erklärung für

den anomeren Effekt hauptsächlich die Donierung eines Heteroatom-Elektronenpaars in das σ^* -Orbital der Bindung des axialen Substituenten an (Abbildung 17)^{208-210, 216, 217}. Diese Erklärung durch Hyperkonjugation stimmt mit den experimentell bestimmten Bindungslängen in relevanten Heterocyclen überein: Im Vergleich mit dem Konformer mit äquatorialer C-X-Bindung (X ist ein beliebiger raumgreifender Substituent), wird die C-O-Bindung im Ringsystem mit axialer C-X-Bindung kürzer während die C-X-Bindung selbst länger wird^{208, 218}. Erklären lässt sich dies durch eine Schwächung der C-X-Bindung durch die Besetzung des σ^* -Orbitals der Bindung, während die C-O-Bindung Doppelbindungscharakter gewinnt.

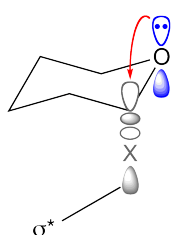
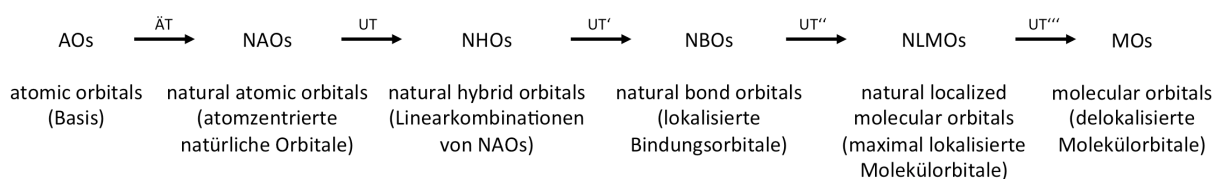


Abbildung 17: Schematische Darstellung der $n(\text{O}) \rightarrow \sigma^*(\text{C-X})$ Hyperkonjugation in einem Tetrahydropyran-Derivat.

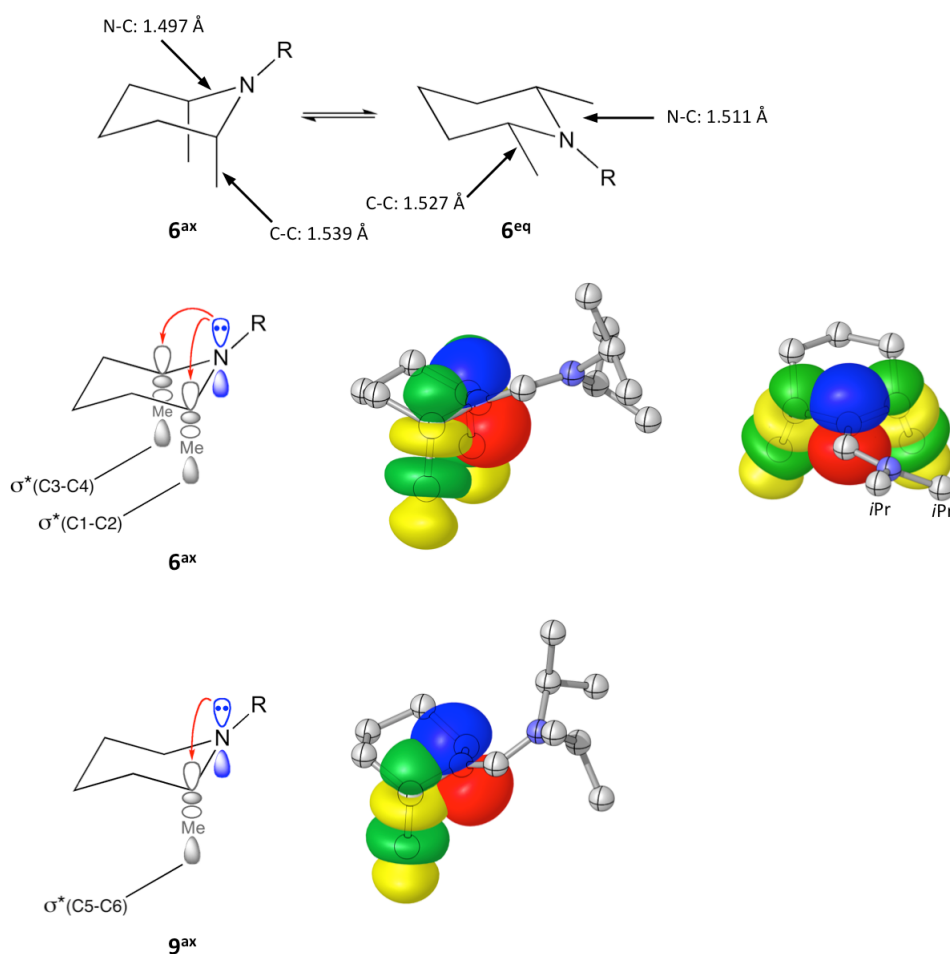
Den sterischen Einfluss der Substituenten erkennt man zum Beispiel im Energieunterschied zwischen 6^{eq} und $6^{\text{eq-a}}$. Trotz der geringen Stabilisierung des Carbens durch das Piperidyl-Stickstoffatom in $6^{\text{eq-a}}$ (siehe oben) ist dieses Konformer stabiler als 6^{eq} , da bei ersterem die Methylgruppen am Piperidyl-Substituent gestaffelt zu den *i*-Pr-Gruppen stehen. Gegen eine ausschließlich sterische Erklärung spricht jedoch die ungewöhnlich hohe Stabilität von 9^{ax} gegenüber 9^{eq} (vgl. Methylcyclohexan). Es ist also wahrscheinlich, dass beide Effekte eine Rolle spielen.

Im Rahmen der natural bond orbital (NBO) Theorie¹⁶³ lassen sich hyperkonjugative Effekte wie der anomere Effekt identifizieren und quantifizieren. NBOs werden durch eine Serie von Matrix-Transformationen aus den atomzentrierten Orbitalen des Basissatzes erhalten²¹⁹⁻²²³ (Schema 23).



Schema 23²¹⁹: Transformationsschema zu NBOs (natural bond orbitals) ausgehend von den Atom-Basisfunktionen (AOs). ÄT: Ähnlichkeitstransformation, UT: unitäre Transformation.

Die Transformationen der Basisfunktionen (AOs) zu NBOs führen zu einem Satz von stark lokalisierten Orbitalen, die ausschließlich Beiträge an einem oder zwei Atomen aufweisen und daher gut einer Lewis-Struktur-Darstellung eines Moleküls korrelierbar sind. Die NBOs werden dabei so optimiert, dass die maximale Elektronendichte in Ihnen lokalisiert ist. Die Konstruktion der NBOs erfolgt in mehreren Schritten. Die Bildung der NAOs (natural atomic orbitals) aus den Basisfunktionen geschieht über eine Ähnlichkeitstransformation. Aus den NAOs erhält man durch Linearkombination am jeweiligen Atom die NHOs (natural hybrid orbitals). Durch anschließende Linearkombination der NHOs ergeben sich die NBO Bindungorbitale (BD). Die entsprechende negative Linearkombination der NHOs liefert zudem die antibindenden Orbitale (BD*). Neben diesen treten auf Atomen lokalisierte Kern-NBOs (CR) auf, die etwa den NAOs selbst entsprechen, sowie NBOs, die freie Elektronenpaare beschreiben (LP, entsprechen einem NHO) und so genannte Rydberg NBOs (RY), die fast unbesetzt sind.



Schema 24: Darstellung der Hyperkonjugation als Grundlage zur Erklärung des anomeren Effekts in 6^{ax} und 9^{ax} . Schema und NBOs (B97-D/SVP), des freien Elektronenpaares des Stickstoffs (blau/rot) in das unbesetzte σ^* -Orbital der C-C_{Methyl} Bindung (grün/gelb) und Auswirkung auf die relevanten Bindungslängen (B97-D/SVP).

Die Analyse der Wechselwirkungen zwischen besetzten (BD und LP) und antibindenden Orbitalen (BD*) gestattet die Beschreibung von nicht-kovalenten und Delokalisierungseffekten (wie etwa der anomere Effekt) mithilfe von NBOs^{219, 223}.

Im vorliegenden Fall ergab die NBO-Analyse klare Hinweise auf das Vorliegen dominanter Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms N1 und einem (für **9^{ax}**) bzw. zwei (für **6^{ax}**) antibindenden Orbitalen der C-CH₃ Bindung. In Schema 24 sind diese Wechselwirkungen schematisch dargestellt und die entsprechenden NBOs abgebildet. Das jeweilige besetzte Orbital am Stickstoff (blau/rot) doniert in unbesetzte σ^* -Orbitale (grün/gelb) der C-C_{Methyl} Bindung. Dadurch wird die N-C Bindung erkennbar kürzer (eq.: 1.511 Å; ax.: 1.497 Å) und gleichzeitig die C-C_{Methyl} Bindung länger (eq.: 1.527 Å; ax.: 1.539 Å). Durch eine störungstheoretische Bewertung der Donor/Akzeptor-Wechselwirkung lassen sich diese hyperkonjugativen Wechselwirkungen auch quantifizieren. In Tabelle 3 sind die Stabilisierungsenergie $\Delta E_{n\sigma^*}$, die Orbitalüberlappung $\langle n|F|\sigma^* \rangle$ und die Besetzung des σ^* -Orbitals der jeweiligen Bindung für verschiedene Konformere von **6** und **9** angegeben.

Tabelle 3: NBO Analyse der $n(N) \rightarrow \sigma^*(C-C/C-H)$ Wechselwirkung in Konformeren von **6** und **9** (berechnet mit B97-D/SVP). Angegeben sind die berechneten Stabilisierungsenergie $\Delta E_{n\sigma^*}$, die Orbitalüberlappung $\langle n|F|\sigma^* \rangle$ und die Besetzung des σ^* -Orbitals der relevanten Bindungen. Nummerierung wie in Schema 24.

	Hyperkonjugation	$\Delta E_{n\sigma^*}$ (kcal mol ⁻¹)	$\langle n F \sigma^* \rangle$ (au)	σ^*_{occ} (e)
6^{eq}	$n(N1) \rightarrow \sigma^*(C1-C2)$	0.09	0.007	0.014
	$n(N1) \rightarrow \sigma^*(C3-C4)$	0.54	0.017	0.016
	$n(N1) \rightarrow \sigma^*(C1-H1)$	3.21	0.042	0.035
	$n(N1) \rightarrow \sigma^*(C3-H2)$	2.21	0.035	0.029
6^{ax}	$n(N1) \rightarrow \sigma^*(C1-C2)$	4.86	0.050	0.024
	$n(N1) \rightarrow \sigma^*(C3-C4)$	5.49	0.052	0.026
	$n(N1) \rightarrow \sigma^*(C1-H1)$	0.54	0.017	0.007
	$n(N1) \rightarrow \sigma^*(C3-H2)$	0.37	0.015	0.021
9^{eq}	$n(N2) \rightarrow \sigma^*(C5-C6)$	0.05	0.005	0.013
	$n(N2) \rightarrow \sigma^*(C5-H3)$	3.51	0.044	0.034
9^{ax}	$n(N2) \rightarrow \sigma^*(C5-C6)$	4.78	0.049	0.027
	$n(N2) \rightarrow \sigma^*(C5-H3)$	0.06	0.006	0.021

Die Stabilisierungsenergie, die Orbitalüberlappung und die Besetzung des σ^* -Orbitals ist für die C-C_{Methyl} Bindung (C1-C2, C3-C4 und C5-C6) bei den Konformeren mit axialen Methylsubstituenten maximal. Dabei liegt die Stabilisierungsenergie pro Methylgruppe bei etwa 5 kcal mol⁻¹. Demgegenüber liegt die ebenfalls vorhandene Stabilisierungsenergie

durch die $n \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ Wechselwirkung (C1-H1, C3-H2 und C5-H3) für die Konformere mit äquatorialen Methylsubstituenten bei $2\text{-}3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Daraus ergibt sich eine effektive Stabilisierung von etwa $2\text{-}3 \text{ kcal mol}^{-1}$ pro axialer Methylgruppe. Die Stabilisierung durch diesen Effekt ist also im Fall von **6** doppelt so hoch wie im Fall von **9**. Dies führt in Kombination mit den vielfältigen sterischen Effekten offenbar dazu, dass im Fall von **9** das Konformer **9^{ax}** etwas instabiler ist als **9^{eq}** ($\Delta G(\text{eq.}-\text{ax.}) = 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$), während **6^{ax}** wesentlich stabiler ist als **6^{eq}** ($\Delta G(\text{eq.}-\text{ax.}) = -6.8 \text{ kcal mol}^{-1}$).

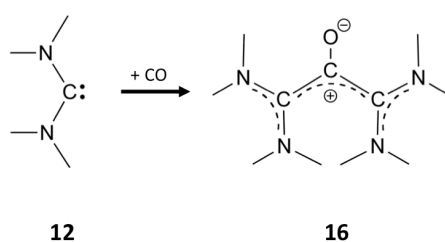
Die Kombination von experimentellen und quantenchemischen Ergebnissen lässt also den Schluss zu, dass der Zerfall des Carbens **6** in zwei verschiedene Produkte durch die ungewöhnlich hohe relative Stabilität des Konformers mit axialen Methylsubstituenten (**6^{ax}**) verursacht wird. Diese wird durch zwei Effekte hervorgerufen: Zum einen stabilisiert ein anomerer Effekt, der durch eine $n \rightarrow \sigma^*(\text{C-C})$ Wechselwirkung verursacht wird, das Konformer **6^{ax}**. Zum anderen tragen systemspezifische sterische Effekte zur Destabilisierung von **6^{eq}** bei. Beide Effekte sind in Verbindung **9** weniger stark ausgeprägt, so dass hier das äquatoriale Konformer (**9^{eq}**) die stabilere Verbindung bildet. Dies führt dazu, dass beim Zerfall von **9** selektiv ein einziges Produkt gebildet wird und so die ungewöhnliche Konformerstabilität den Reaktionsverlauf wesentlich beeinflusst.

3.1.2. CO Aktivierungen

Acyclische Diaminocarbene (ADACs) zeigen eine höhere Basizität, Nucleophilie und σ -Donorfähigkeit³⁰ als viele häufig verwendete *N*-heterocyclische Carbene (NHCs). So sind sie in der Lage, kleine und stabile Moleküle wie CO zu aktivieren⁷² (siehe Kapitel 1.1.2.).

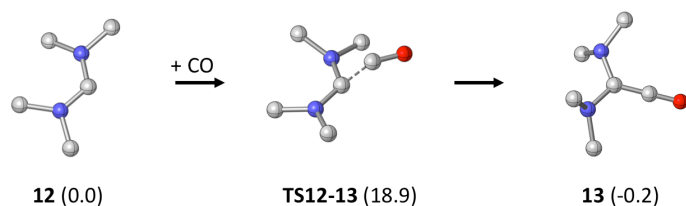
3.1.2.1. Carbonylierung von Bis(dimethylamino)carben (**12**)

Das kleinste stabile Diaminocarben, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}$ (**12**), reagiert mit CO schon bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ zum Betain **16** (Schema 25)^{69, 197}.



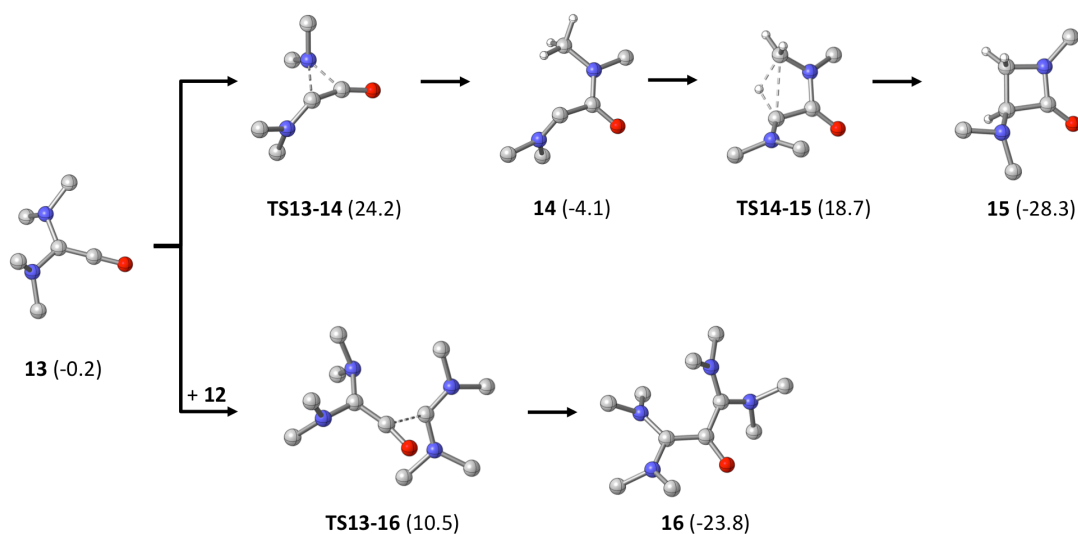
Schema 25: Experimentell beobachtete Reaktion von **12** mit CO.

Die in der Einleitung (Kapitel 1.1.2.) beschriebene Reaktion eines Ferrocen-basierten NHCs mit CO⁷² liefert ein analoges Produkt.



Schema 26: Reaktion von Carben **12** mit CO. $\Delta G(298\text{ K})$ in kcal mol⁻¹ berechnet mit B2GPPYLP-D/def2-QZVP//B97-D/SVP.

In Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen ergeben Rechnungen zum Reaktionsverlauf für die initiale Aktivierung von CO mit **12** eine niedrige Barriere von 18.9 kcal mol⁻¹. Dieser Schritt führt zur Bildung des Ketens **13** (Schema 26). Die Ergebnisse von Rechnungen zu Folgereaktionen des reaktiven Ketens sind in Schema 27 dargestellt: eine intramolekulare *retro*-Wolff-Umlagerung (siehe Kapitel 1.1.1.; Schema 3) mit anschließender C-H Insertion zum entsprechenden β -Lactam oder die intermolekulare Reaktion zum beobachteten Betain **16**.

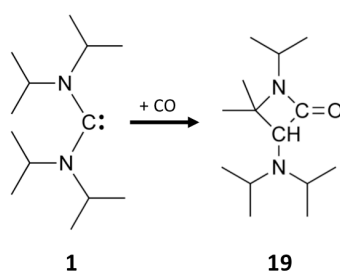


Schema 27: Reaktionspfade von Keten **13** zu β -Lactam **15** und Betain **16**. $\Delta G(298\text{ K})$ in kcal mol⁻¹ berechnet mit B2GPPYLP-D/def2-QZVP//B97-D/SVP.

Den Ergebnissen zufolge liegt die Barriere der intermolekularen Reaktion zu **16** mit 10.7 kcal mol⁻¹ wesentlich niedriger als die Barriere für die Umlagerungsreaktion zum intermediären Carben **14** (24.4 kcal mol⁻¹). Aus letzterem entstünde nach anschließender Insertion zwar das thermodynamisch favorisierte β -Lactam **15**, allerdings ist dessen Bildung kinetisch gegenüber der Bildung von **16** benachteiligt. Die Ergebnisse sind also in Übereinstimmung mit dem Experiment.

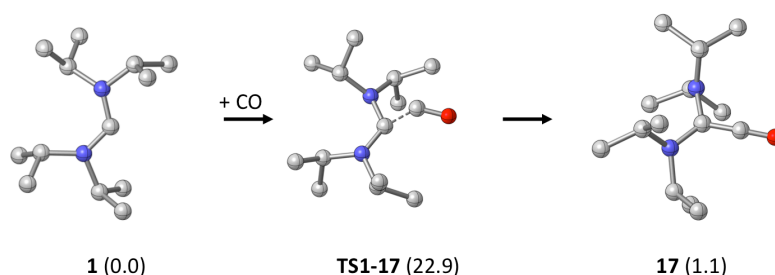
3.1.2.2. Carbonylierung des Alder Carbens (**1**)

Bei Raumtemperatur reagiert **1** mit CO quantitativ zum β -Lactam **19** (Schema 28). Im Gegensatz zum sterisch weniger anspruchsvollen Carben **12** findet unterhalb von ca. $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ keinerlei Reaktion mit CO statt^{69, 72}. Der Mechanismus für diese Reaktion wurde schon zuvor mit BP86/def2-SVP berechnet⁷². Die im folgenden diskutierten Ergebnisse zeigen erhebliche Abweichungen, allerdings sollte das hier verwendete eingesetzte Doppelhybridfunktional erheblich genauere relative Energien liefern, als die früheren GGA-Ergebnisse der Gruppe Frenking.



Schema 28: Experimentell beobachtete Reaktion von **1** mit CO.

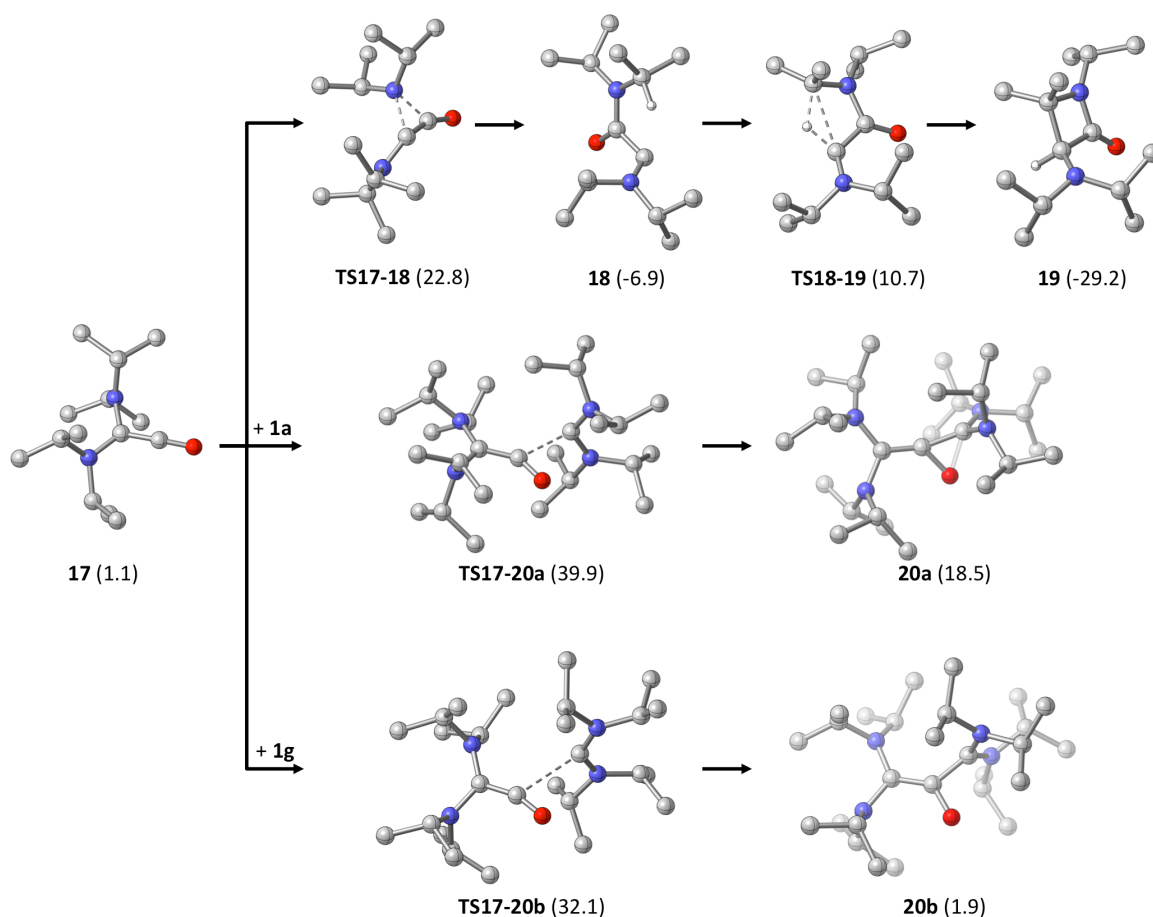
In Schema 29 ist die Reaktion von **1** mit CO zum Keten **17** dargestellt. Die Reaktionsbarriere liegt hier etwas höher als für die entsprechende Reaktion von Carben **12** ($22.9\text{ kcal mol}^{-1}$ zu $18.9\text{ kcal mol}^{-1}$). Dies ist qualitativ in Übereinstimmung mit der experimentellen Beobachtung, dass die Reaktion im Fall von **12** schon bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ abläuft, während **1** bis ca. $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ keine Reaktion zeigt.



Schema 29: Reaktion von Carben **1** mit CO. $\Delta G(298\text{ K})$ in kcal mol^{-1} berechnet mit B2GPPYLP-D/def2-QZVP//B97-D/SVP.

Die Bildung des Ketens **17** ist zudem schwach endergon. Ausgehend von **17** wurde analog zur oben diskutierten Reaktivität von **12** die intramolekulare Umlagerung zu β -Lactam **19** und die intermolekulare Reaktion zu einem Betain untersucht (Schema 30). Die intermolekulare Betain-Bildung wird durch den sterischen Anspruch der *i*-Pr Gruppen stark beeinträchtigt. So ist der Übergangszustand **TS17-20a** energetisch wesentlich ungünstiger ($39.9\text{ kcal mol}^{-1}$) als der vergleichbare Übergangszustand **TS13-16** ($10.5\text{ kcal mol}^{-1}$; Schema 27). Auch die Berücksichtigung eines für eine intermolekulare Reaktionen dieser Art günstigeren Carben

Konformers (**1g**; siehe Kapitel 3.1.1.1) führt zwar zu einer geringeren Barriere von 31.0 kcal mol⁻¹, diese ist jedoch immer noch zu hoch für eine schnelle Reaktion unter den verwendeten Reaktionsbedingungen. Zudem ist die Bildung der beiden Produkte **20a** und **20b** endergon (18.5 kcal mol⁻¹ bzw. 1.9 kcal mol⁻¹). Die intramolekulare Konkurrenzreaktion dagegen zeigt für die Umlagerung zum Carben **18** eine Barriere von 21.7 kcal mol⁻¹ (**TS17-18**). Das ist zwar vergleichbar mit der Barriere für **TS13-14** für den entsprechenden Reaktionsschritt des Ketens **13** (24.4 kcal mol⁻¹), jedoch ist für **17** die intermolekulare Reaktion wesentlich ungünstiger (31.0 kcal mol⁻¹, **TS17-20b**). Die exergone C-H Insertion (**TS18-19**) zum β-Lactam **19** zeigt ebenfalls eine niedrige Barriere (17.6 kcal mol⁻¹).

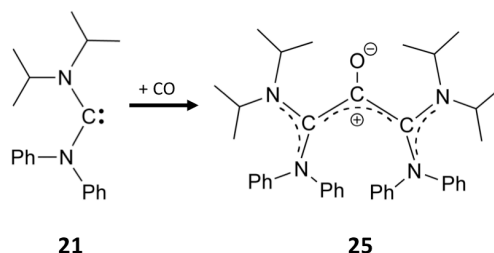


Schema 30: Reaktionspfade von Keten **17** zu β-Lactam **19** und den Betainen **20a** und **20b**. $\Delta G(298\text{ K})$ in kcal mol⁻¹ berechnet mit B2GPPYLP-D/def2-QZVP//B97-D/SVP.

Insgesamt ist auch hier die CO Aktivierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion. Das intermolekulare Produkt wird aufgrund der sterischen Abstoßung der *i*-Pr Gruppen nicht gebildet, so dass nach einer *retro*-Wolff Umlagerung und anschließender C-H Insertion selektiv das β-Lactam **19** entsteht.

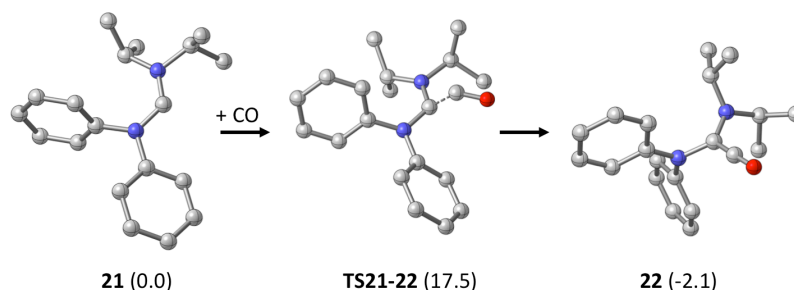
3.1.2.3. Carbonylierung von $\text{Ph}_2\text{N-C-NiPr}_2$ (**21**)

Um zu überprüfen, wie empfindlich der intermolekulare Pfad gegenüber dem sterischen Anspruch der Substituenten ist, wurde das Carben $\text{Ph}_2\text{N-C-NiPr}_2$ ²²⁴ (**21**) mit CO versetzt⁶⁹. Der sterische Anspruch dieses unsymmetrischen Carbens sollte dem von **1** sehr ähnlich sein. Offenbar sorgt jedoch schon diese geringfügige Veränderung der Substituenten wieder für eine Bevorzugung des intermolekularen Pfads, denn als Produkt dieser Reaktion wird das Betain **25** gefunden (Schema 31).



Schema 31: Experimentell⁶⁹ beobachtete Reaktion von **1** mit CO.

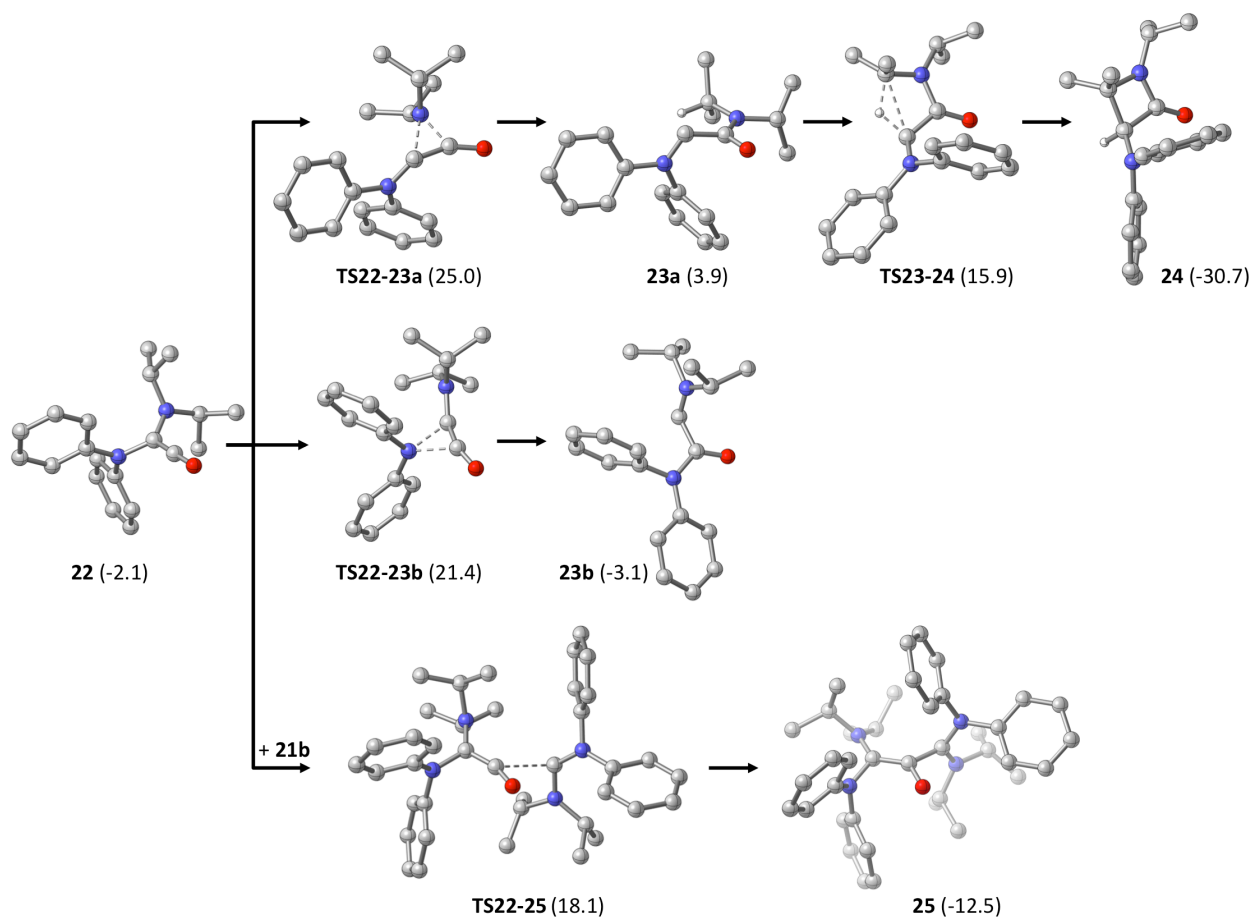
Die Barriere für die CO Aktivierung mit **21** ist mit $17.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ verglichen mit den anderen hier untersuchten Carbenen die niedrigste (Schema 32). Zudem ist diese Reaktion am stärksten exergon ($-2.1 \text{ kcal mol}^{-1}$). Insgesamt zeigen sich aber nur geringe Unterschiede im allgemeinen Reaktionsverlauf.



Schema 32: Reaktion von Carben **21** mit CO. $\Delta G(298 \text{ K})$ in kcal mol^{-1} berechnet mit B2GPPYLP-D/def2-QZVP//B97-D/SVP.

Für das Carben **21** gibt es ebenfalls verschiedene Konformere, die sich aus der Ausrichtung der Substituenten ergeben. Wie im Fall von Keten **17** verläuft die intermolekulare Reaktion nicht über das stabilste Konformer, sondern über **21b** (Schema 33). Die Reaktion hat eine Barriere von $20.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ (**TS22-25**) und ist exergon ($-12.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Im Gegensatz zur Kristallstruktur⁶⁹ (des entsprechenden Hydrochlorids) weisen die C-C Bindungen der $(\text{R}_2\text{NC})_2\text{-CO}$ Einheit in **25** mit 1.510 \AA und 1.364 \AA ungleiche Bindungslängen auf, die Ladungen des Betains sind also in der berechneten Struktur stärker lokalisiert. Da **22** unsymmetrisch substituiert ist, gibt es zwei Möglichkeiten für die *retro*-Wolff-Umlagerung: die Migration der $(i\text{-Pr})_2\text{N}$ Gruppe (**TS22-23a**) und die Migration der Ph_2N Gruppe (**TS22-23b**). Beide

Umlagerungen zeigen höhere Barrieren (27.1 kcal mol⁻¹ bzw. 23.5 kcal mol⁻¹) als die intermolekulare Reaktion zu **25** (20.2 kcal mol⁻¹). Die Bildung des β -Lactams ist auch hier thermodynamisch bevorzugt, doch kinetisch kontrolliert sollte das Betain **25** entstehen. Dies ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.



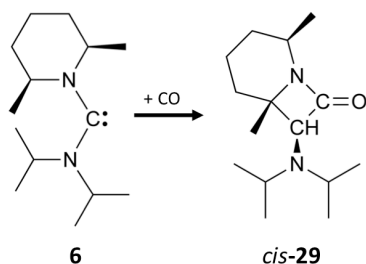
Schema 33: Reaktionspfade von Keten **22** zu β -Lactam **24**, Carben **23b** und Betain **25**. $\Delta G(298\text{ K})$ in kcal mol⁻¹ berechnet mit B2GPPYLP-D/def2-QZVP//B97-D/SVP.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Produkt der Reaktion von ADACs mit CO stark vom sterischen Anspruch der N-Substituenten abhängt.

3.1.2.4. Bicyclische β -Lactame durch Carbonylierung von Carben **6**

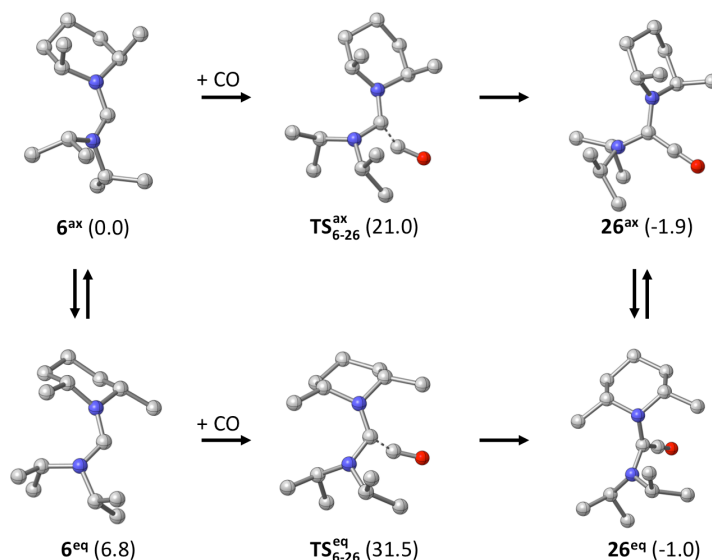
Die für potentielle Anwendungen interessanteste der hier betrachteten Carbonylierungsreaktionen ist die von Carben **6**. Die Reaktion erfolgt diastereoselektiv zum β -Lactam *cis*-**29** (Schema 34)^{68, 197}. Wie später genauer erläutert wird, zeigt dieses Produkt interessante antibiotische Eigenschaften. Der sterische Anspruch der Dimethylpiperidyl-Gruppe ist den zweier *i*-Pr-Gruppen sehr ähnlich, so dass die Bildung eines β -Lactam-

Produkts nicht überrascht. Der Grund für die auffällige Diastereoselektivität ist jedoch nicht sofort offensichtlich.



Schema 34: Experimentell beobachtete Reaktion von **6** mit CO.

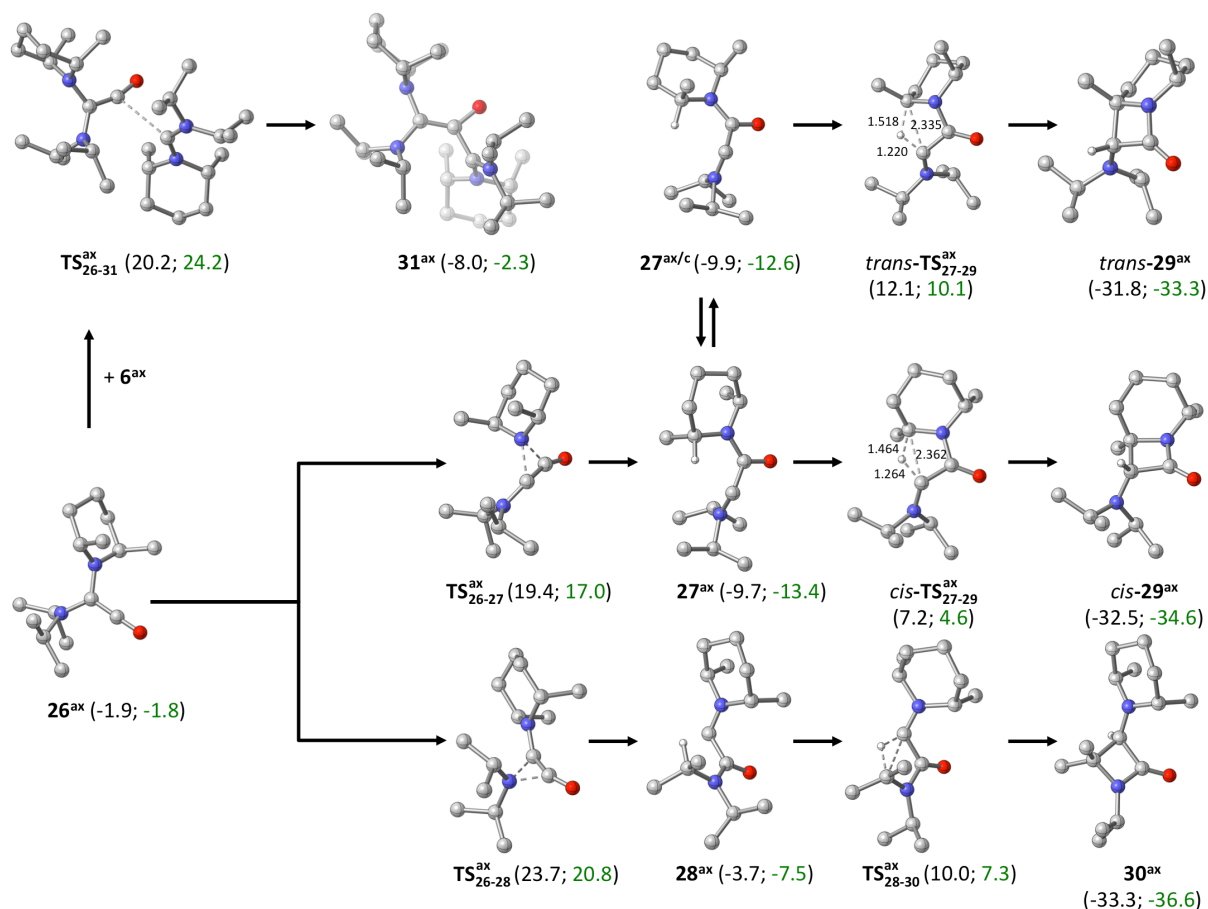
In Schema 35 sind die Reaktionspfade für die Carbonylierung von **6** dargestellt. Wie in Kapitel 3.1.1.3 dargelegt, ist das Konformer **6^{ax}** wegen des anomeren Effekts wesentlich stabiler als **6^{eq}**. Mit einer Barriere von 21.0 kcal mol⁻¹ ist die CO-Aktivierung aus diesem Konformer ebenfalls günstiger (gegenüber 31.5 kcal mol⁻¹ aus **6^{eq}**). Im resultierenden Keten **26** sind die Unterschiede geringer, auch wenn **26^{ax}** mit -1.9 kcal mol⁻¹ (gegenüber -1.0 kcal mol⁻¹ für **26^{eq}**) weiterhin das stabilere Konformer bildet. Da beide Isomere durch eine einfache Ring-Inversion miteinander verbunden sind, wurden die Folgereaktionen beider Konformere untersucht.



Schema 35: Reaktion von Carben **6** mit CO. $\Delta G(298\text{ K})$ in kcal mol⁻¹ berechnet mit B2GPPYLP-D/def2-QZVP//B97-D/SVP.

Das Keten **26** wurde als Intermediat der Reaktion mittels IR-Spektroskopie experimentell nachgewiesen¹⁹⁷: Nach Zugabe von CO zu Carben **6** zeigt sich eine Bande von 2085 cm⁻¹, deren Intensität zu- und nach einer gewissen Zeit auch wieder abnimmt. Die Wellenzahl liegt im charakteristischen Bereich der C=C=O-Valenzschwingung von Ketenen (üblicherweise bei etwa 2100 cm⁻¹; H₂C=C=O bei 2152 cm⁻¹)^{225, 226}. Die unskalierte Berechnung der Frequenzen

mit B97-D/SVP in SMD(Diethylether) ergibt für die C=C=O-Valenzschwingung Wellenzahlen von 2095 cm^{-1} für 26^{ax} und 2094 cm^{-1} für 26^{eq} und ist damit in guter Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Wert.



Schema 36: Reaktionspfade von Keten 26^{ax} zu verschiedenen β -Lactamen und Betain 31 . In schwarz: $\Delta G(298\text{ K})$ in kcal mol^{-1} berechnet mit B2GPPYLP-D/def2-QZVP//B97-D/SVP. In grün: $\Delta G(298\text{ K})$ in kcal mol^{-1} berechnet mit B2GPPYLP-D/def2-QZVP//B97-D/SVP + ΔG_{solv} (298 K) aus SMD(Toluol).

Ausgehend vom Keten-Konformer 26^{ax} gibt es aufgrund des unsymmetrischen Substitutionsmusters zwei unterschiedliche Möglichkeiten zur *retro*-Wolff-Umlagerung (Schema 36; vgl. Kapitel 3.1.2.3.), wobei nur eine zu einem annelierten Ringsystem führt. Die Migration der $\text{N}(i\text{-Pr})_2$ Gruppe ($\text{TS}_{26-28}^{\text{ax}}$) führt nach anschließender C-H-Insertion ($\text{TS}_{28-30}^{\text{ax}}$) zu Verbindung 30^{ax} , in der der β -Lactam- und der Piperidin-Ring über eine Einfachbindung verknüpft sind. Die Barriere der Umlagerung ist mit $25.6\text{ kcal mol}^{-1}$ jedoch etwa 4 kcal mol^{-1} höher als die Piperidyl-Migration zu 27^{ax} ($21.3\text{ kcal mol}^{-1}$). Durch die freie Drehbarkeit der C- $\text{N}_{\text{Piperidin}}$ Bindung kann 27^{ax} leicht in das ähnlich stabile Konformer $27^{\text{ax/c}}$ isomerisieren. Aufgrund der unterschiedlichen Ausrichtung der Methyl-Substituenten am Piperidin-Ring kann eine C-H-Insertion so zu zwei verschiedenen Diastereomeren führen (*cis*- 29^{ax} bzw. *trans*- 29^{ax}). Die Bildung des *cis*-Produkts ist allerdings mit einer Barriere von $17.1\text{ kcal mol}^{-1}$

gegenüber der Bildung des *trans*-Produkts (22.0 kcal mol⁻¹) kinetisch favorisiert. Der Unterschied in der Barriere ist möglicherweise in der für eine Reaktion mit dem Carben-C günstigeren Ausrichtung der angegriffenen C-H-Bindung im Piperidyl-Ring in **27^{ax}** gegenüber **27^{ax/c}** begründet. So ist *cis*-**TS₂₇₋₂₉^{ax}**, was die Bindungslängen betrifft, seinem Edukt ähnlicher als *trans*-**TS₂₇₋₂₉^{ax}** (längerer C_{Piperidin}-C_{Carben}, kürzerer C_{Piperidin}-H Abstand; Schema 36). Die stärkere Strukturveränderung im Übergangszustand kann zu einer geringeren Stabilität des Übergangszustands beitragen. Die Unterschiedlichkeit dieser Übergangszustände stimmt mit der experimentellen Beobachtung überein, dass diastereoselektiv nur ein Produkt, nämlich *cis*-**29^{ax}** (und Enantiomer), entsteht. Die Selektivität wird offenbar kinetisch kontrolliert, da die denkbaren Produkte (*trans*-**29^{ax}**, *cis*-**29^{ax}** und **30^{ax}**) etwa gleich stabil sind (-31.8 kcal mol⁻¹, -32.5 kcal mol⁻¹ bzw. -33.3 kcal mol⁻¹) und zudem *cis*-**29^{ax}** nicht das stabilste Produkt ist.

Eine außerdem mögliche intermolekulare Reaktion zu **31^{ax}** wurde ebenfalls untersucht. Der Unterschied zur Barriere der intramolekularen Reaktion (**TS₂₆₋₂₇^{ax}**) ist mit 0.8 kcal mol⁻¹ nicht sehr groß. Da **31^{ax}** im Experiment nicht in nachweisbaren Mengen auftritt, wurden alle in Schema 36 gezeigten Strukturen erneut mit B97-D/SVP optimiert, diesmal jedoch unter Anwendung des SMD¹⁶⁴ Lösemittel-Modells für Toluol, um den Einfluss von Lösemittelleffekten zu untersuchen. Aus der Differenz zu den Gasphasen-Rechnungen ergibt sich die freie Solvatationsenthalpie (ΔG_{solv}):

$$\Delta G_{\text{solv}} = G_{\text{LM}}^{\text{GGA}} - G_{\text{Gas}}^{\text{GGA}} \quad (8)$$

Dabei entspricht $G_{\text{LM}}^{\text{GGA}}$ der freien Enthalpie aus der B97-D/SVP-Rechnung im Lösemittelmodell und $G_{\text{Gas}}^{\text{GGA}}$ dem Wert in der Gasphase. Hieraus ergibt sich in Kombination mit den Energien der Doppelhybrid-Einzelpunktrechnungen ($E_{\text{Gas}}^{\text{DH}}$) und thermischen Korrekturen aus B97-D/SVP Gasphasen-Rechnungen ($E_{\text{Gas-Korr}}^{\text{GGA}}$), die Gibbs-Energie auf Doppelhybridniveau im Solvensmodell ($G_{\text{LM}}^{\text{DH}}$):

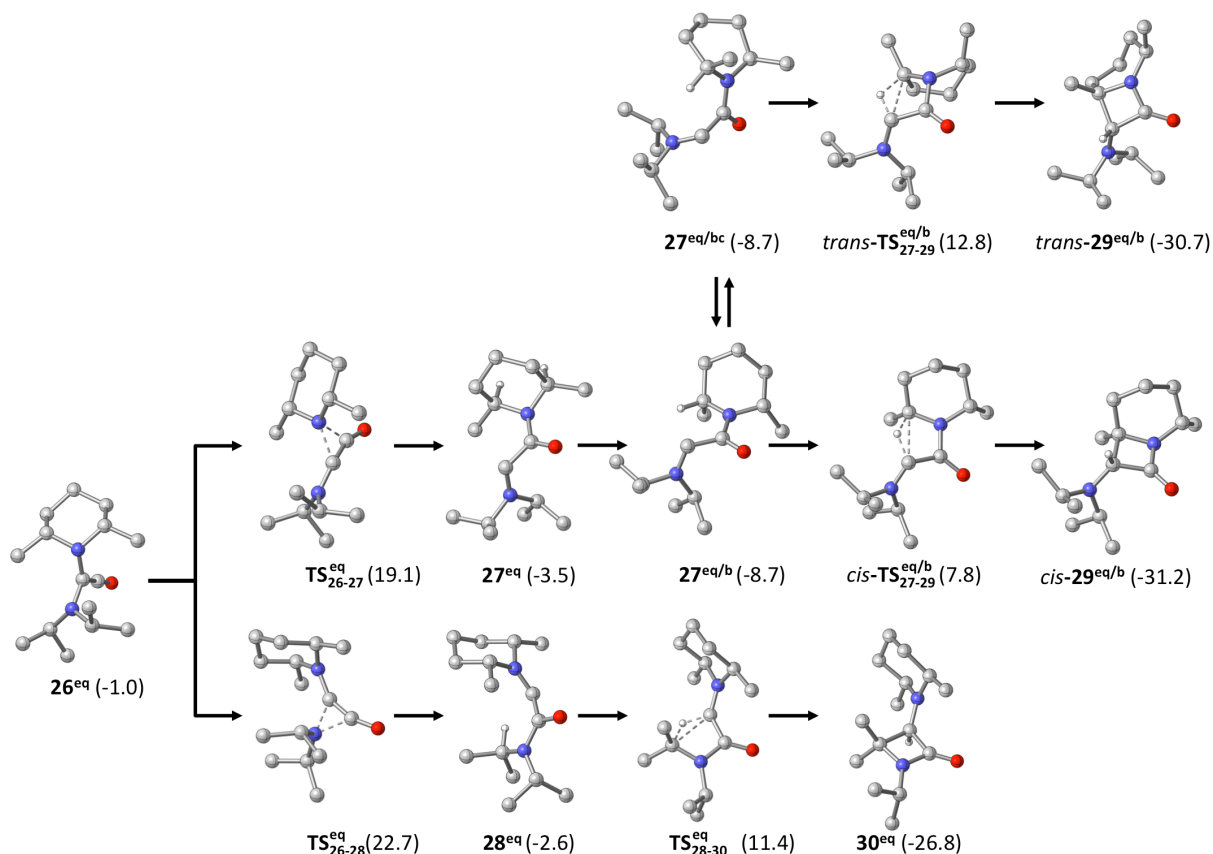
$$G_{\text{LM}}^{\text{DH}} = E_{\text{Gas}}^{\text{DH}} + E_{\text{Gas-Korr}}^{\text{GGA}} + \Delta G_{\text{solv}} \quad (9)$$

Die so erhaltenen Energien sind in Schema 36 in grün markierten Zahlen dargestellt. Die relativen Energien ändern sich insgesamt zwar kaum, der intermolekulare Pfad zeigt jedoch eine etwa 4 kcal mol⁻¹ höhere Barriere, während die β -Lactam Bildung eine etwa 2 kcal mol⁻¹ niedrige Barriere aufweist. Die Berücksichtigung von Solvens-Effekten führt also insgesamt zu nur moderaten Veränderungen der relativen Energien, lässt aber den Unterschied

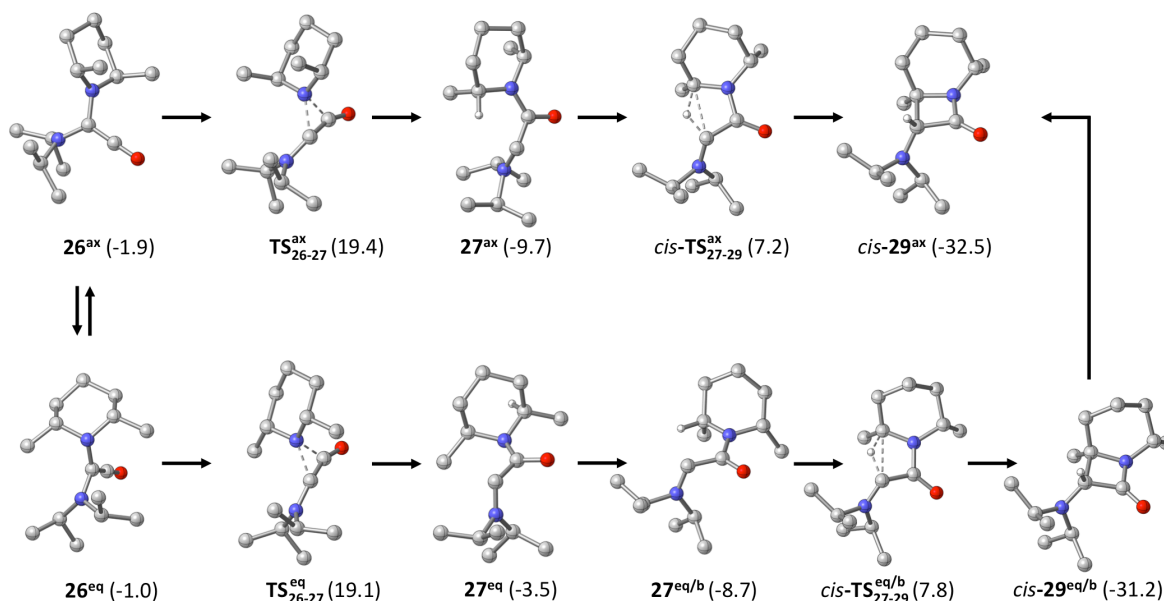
zwischen den Barrieren für den intra- und den intermolekularen Pfad größer werden. So ist die diastereoselektive β -Lactam Bildung der kinetisch klar bevorzugte Pfad. Interessanterweise findet sich jedoch auch ein experimenteller Hinweis auf das Vorhandensein eines Betains: Die Produktlösung ist intensiv gefärbt, was untypisch für β -Lactame ist. So ist zum Beispiel **19** ein farbloser Feststoff⁷² und das HCl-Addukt von *cis*-**29^{ax}** ist ebenfalls farblos¹⁹⁷. Die beobachtete Farbigkeit könnte stattdessen ein Hinweis auf die konjugierten Doppelbindungen einer betainischen Oxyallylspezies sein, die in Spuren vorliegt¹⁹⁷. Unabhängig davon konnte eine solche Spezies für diese Reaktion aber nicht nachgewiesen werden.

In Schema 37 sind mögliche Reaktionspfade für das Keten **26^{eq}** dargestellt. Auch in diesem Konformer, das etwas instabiler als **26^{ax}** ist ($-1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ zu $-1.9 \text{ kcal mol}^{-1}$), besitzt die Migration der Piperidin-Gruppe eine niedrigere Barriere ($20.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) als die Migration der *i*-Pr-Gruppe ($23.7 \text{ kcal mol}^{-1}$). So ist analog zu Schema 36 die Bildung von **30^{eq}** kinetisch gehindert. Eine C-H-Insertion wie oben ist in **27^{eq}** aufgrund der Ausrichtung der entsprechenden C-H-Bindung nicht möglich. Nach einer Isomerisierung zur Twistkonformation gibt es dann ausgehend von den gleich stabilen Rotameren **27^{eq/b}** und **27^{eq/bc}** wieder zwei Möglichkeiten der Insertion. Auch hier ist der Übergangszustand zum *cis*-Produkt (*cis*-**TS₂₇₋₂₉^{eq/b}**: $16.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) energetisch günstiger als der zum *trans*-Produkt (*trans*-**TS₂₇₋₂₉^{eq/b}**: $21.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Das kinetisch bevorzugte Produkt *cis*-**29^{eq/b}** stellt dabei nur das Twistkonformer der Verbindung *cis*-**29^{ax}** dar. Die Sesselkonformation in *cis*-**29^{ax}** ist erwartungsgemäß stabiler ($-32.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ zu $-31.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) und so sollte dieses Produkt bevorzugt gebildet werden.

Schema 38 stellt die energetisch günstigsten Reaktionspfade ausgehend vom Keten **26** mit axialen und äquatorialen Substituenten am Piperidyl-Substituenten zusammenfassend dar. Es gibt keine wesentlichen Energieunterschiede zwischen beiden Pfaden, so dass die Bildung von *cis*-**29^{ax}** über beide Pfade möglich ist. Die experimentell gefundene diastereoselektive Synthese von *cis*-**29^{ax}** lässt sich also mit dem berechneten Reaktionsmechanismus erklären. Die Reaktion ist kinetisch kontrolliert, die intermolekulare Reaktion zum Betain sterisch gehindert und die Diastereoselektivität ergibt sich durch die räumliche Anordnung der angegriffenen C-H-Gruppe gegenüber dem insertierenden Carben.



Schema 37: Reaktionspfade von Keten 26^{eq} zu verschiedenen denkbaren β -Lactamen. $\Delta G(298\text{ K})$ in kcal mol^{-1} berechnet mit B2GPPYLP-D/def2-QZVP//B97-D/SVP.



Schema 38: Zusammenfassung der Reaktionspfade zu $cis-29^{ax}$ ausgehend vom Keten. $\Delta G(298\text{ K})$ in kcal mol^{-1} berechnet mit B2GPPYLP-D/def2-QZVP//B97-D/SVP.

Besonders im Hinblick auf die zunehmende Resistenz vieler Bakterien gegenüber bekannten Antibiotika²²⁷⁻²²⁹, sind effiziente Synthesewege zu neuen antibiotisch wirksamen Substanzen von großem Interesse. Die am häufigsten verwendeten Antibiotika sind bicyclische β -Lactame (hauptsächlich Peniciline und Cephalosporine)^{228, 230, 231}. Begründet ist dies in ihrer

vergleichsweise hohen Effektivität, ihren geringen Nebenwirkungen und geringen Herstellungskosten²³¹. Die bicyclische β -Lactam Struktur von *cis-29^{ax}* führte zu der Frage nach der biologischen Aktivität dieser Verbindung. Untersucht wurde diese von J. E. Bandow *et al.* (Angewandte Mikrobiologie, Ruhr-Universität Bochum) und T. Schneider (Medizinische Mikrobiologie, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn)⁶⁸. **19** und *cis-29^{ax}* zeigen keine Wirkung gegenüber gramnegativen Bakterien, beide Substanzen haben damit ein ähnliches Wirkspektrum wie die bekannten Antibiotika Penicillin G und Amoxicillin. Bei grampositiven Bakterien ist die Aktivität der bicyclischen Verbindung *cis-29^{ax}* etwa doppelt so hoch wie die von **19**. Außerdem zeigt sich bei beiden Verbindungen keine Erhöhung der minimalen Hemm-Konzentration für die MRSA Bakterien, anders als bei Penicillin G und Amoxicillin. Insgesamt zeigt das bicyclische β -Lactam *cis-29^{ax}* damit potentiell nützliche antibiotische Eigenschaften, die biologische Aktivität von *cis-29^{ax}* ist aber zwei Größenordnungen geringer als die der Vergleichs-Antibiotika.

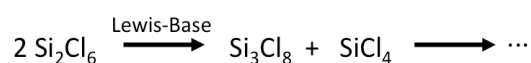
3.2. Dichlorsilylen vermittelte C-C-Kupplung von Benzophenonen

C-C-Kupplungen sind für die organische Chemie naturgemäß sehr wichtige Reaktionen. Häufig werden Metalle verwendet, um solche Reaktionen zu vermitteln. Der Einsatz von Metallen ist jedoch nicht immer unproblematisch, da beispielsweise die Toxizität der erhaltenen Produkte durch verbleibende Reste des Metallkatalysators erhöht werden kann. Dies macht in manchen Fällen eine aufwendige Reinigung des Produktes nötig²³². Es ist daher wünschenswert, C-C-Kupplungen auch metallfrei durchführen zu können. Im Folgenden Abschnitt wird der Reaktionsmechanismus einer im Arbeitskreis von Prof. Matthias Wagner durchgeführten Si-vermittelten C-C-Kupplung von Benzophenonen untersucht²³³⁻²³⁶. Bei der Reaktion von Benzophenon mit Si₂Cl₆ wurde die Bildung von Benzopinacolon, Tetraphenylethylen und verschiedenen 10-gliedrigen Ringen beobachtet. Werden Benzophenon und Si₂Cl₆ im Verhältnis von 1:1 eingesetzt bildet sich bevorzugt Benzopinacolon, bei einem Verhältnis von 1:2 wird bevorzugt Tetraphenylethylen gebildet. Die 10-gliedrigen Ringe treten als Nebenprodukt mit ca. 10 % Ausbeute auf²³⁶. Die besten Ausbeuten wurden bei erhöhter Temperatur erhalten (160-180 °C)²³⁶, bei Raumtemperatur findet nur eine sehr langsame Reaktion statt²³³.

Es ist bekannt, dass Lewis-Basen (wie Benzophenon) die Disproportionierung von Si₂Cl₆ induzieren können. Für NMe₃ als Base wurde der Mechanismus dieser Disproportionierung bereits untersucht¹¹⁵. Die B3LYP-D/SVP-Methode wurde mit Hilfe von Kalibrierungsrechnungen (mit W1²³⁷- und CBS-QB3^{238, 239}-Daten als Referenz) für diese Reaktion mit Fehlern von 0.5 kcal mol⁻¹ bis 3.8 kcal mol⁻¹ für die relevanten Testsysteme als hinreichend genau erkannt und als Methode zur Beschreibung der Reaktionsenergien verwendet. Die Reaktionsmechanismen werden in diesem Abschnitt ebenfalls auf B3LYP-D/SVP-Niveau berechnet.

3.2.1. Bildung von 10-gliedrigen Ringen

Wie in der Einleitung beschrieben (Kapitel 1.2.1.) ist schon länger bekannt, dass die Lewis-Base NMe₃ mit Si₂Cl₆ zu höheren Silanen und SiCl₄ reagiert (Schema 39)^{110, 114}.



Schema 39: Lewis-Basen induzierte Disproportionierung von Si₂Cl₆

Bei der Verwendung von NMe₃ als Lewis-Base ist das Hauptprodukt dieser Reaktion, neben der Bildung von SiCl₄, *neo*-Si₅Cl₁₂. Die Reaktion beginnt mit einer Disproportionierung von Si₂Cl₆ zu SiCl₂ und SiCl₄^{115, 116}. Sowohl der Übergangszustand, als auch SiCl₂ selber werden durch die Base stabilisiert, so dass die Reaktion schon bei niedrigen Temperaturen abläuft. Das durch die Base stabilisierte, aber immer noch reaktive Silylen insertiert in ein weiteres Äquivalent Si₂Cl₆. Daraus resultiert eine wachsende Kettenlänge und, bei höheren Silanen, eine stärkere Verzweigung. Die Bildung des beobachteten Hauptprodukts, *neo*-Si₅Cl₁₂, ist wahrscheinlich thermodynamisch kontrolliert. Für einige Sauerstoff-Lewis-Basen, wie Anisol, ergeben sich aus der Reaktion mit Si₂Cl₆ ebenfalls oligomere Silane²³⁴.

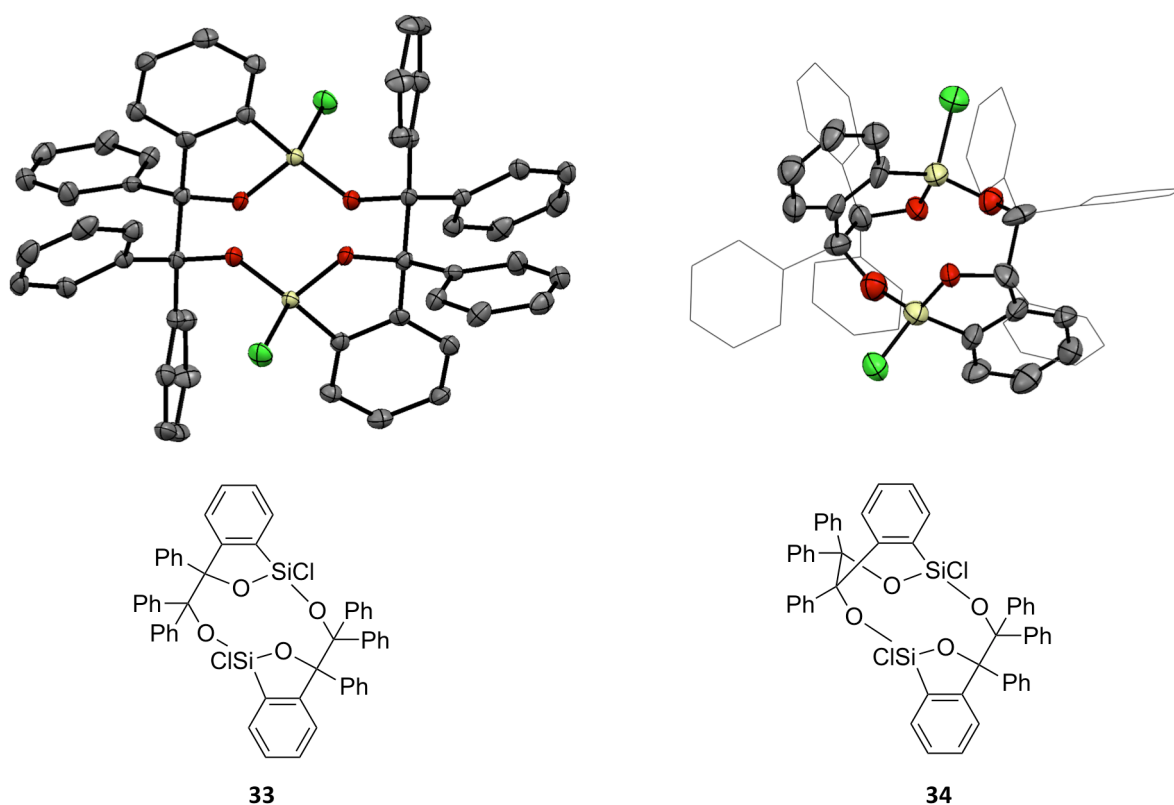


Abbildung 18: Kristallstrukturen zweier Produkte aus der Reaktion von Si₂Cl₆ mit Benzophenon (Grau: C; Grün: Cl; Rot: O; Gelb: Si; H der Übersicht wegen nicht sichtbar). Ermittelt und zur Verfügung gestellt von der Arbeitsgruppe Wagner²³³.

Wird jedoch Benzophenon als Base verwendet, zeigen sich völlig unterschiedliche Produkte: In unpolaren Lösemitteln wie Benzol oder Toluol führt die Reaktion zu 10-gliedrigen Ringen. Die Reaktion verläuft sehr langsam bei Raumtemperatur (etwa 2 Wochen Reaktionszeit), benötigt bei 60 °C etwa 2 Tage, bei 70 °C einen Tag und ist schnell bei 180 °C^{233, 235}. In Abbildung 18 sind zwei ermittelte Kristallstrukturen dargestellt. Während Verbindung **33** annähernd C_i-symmetrisch ist, ist **34** unsymmetrisch. Beide Strukturen zeigen beim Vergleich

mit den Edukten jeweils zwei auffällige Strukturelemente: zwei C-H-aktivierte Phenyl-Reste und zwei C-C-Verknüpfungen.

Die Bildung der Verbindungen **33** oder **34** benötigt vier Äquivalente Benzophenon und ein Äquivalent Si_2Cl_6 , wobei stöchiometrisch zwei Äquivalente HCl und zwei Äquivalente Cl^- abgespalten werden müssten. Besonders die Struktur von **33** lässt vermuten, dass die 10-gliedrigen-Ringe sich in einer Dimerisierung bilden. Dabei sind mögliche Verknüpfungspunkte die Carbonyl-Kohlenstoff-Atome oder die O-Si Bindungen (Abbildung 19: rote Linien). Eine weitere Auffälligkeit ist, dass die stereogenen Si-Zentren unterschiedliche Konfigurationen aufweisen (Abbildung 19). Die Verbindung **34** weist ähnliche Strukturelemente auf wie **33**, die beiden stereogenen Si-Zentren haben hier jedoch die gleiche Konfiguration und die Ringstruktur ist unregelmäßiger aufgebaut.

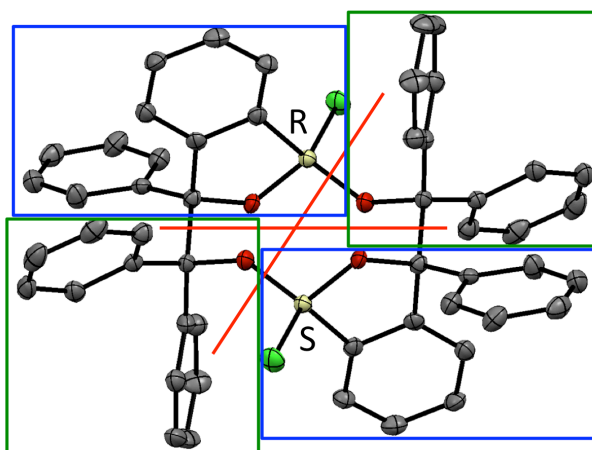
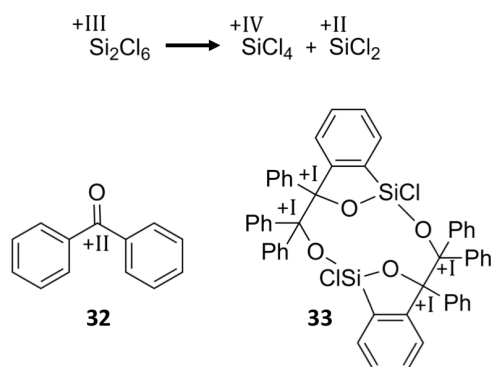


Abbildung 19: Mögliche Grundbausteine von **33** (Blau: Benzophenon mit Si-Substitution; Grün: Benzophenon; Rot: Trennung möglicher Monomere)

Während der in **34** auftretende Si-O-C₃-Ring dem 5-gliedrigen Ring aus **33** ähnelt, zeigt **34** zudem noch einen 6-gliedrigen Si-O-C₄-Ring. Dass dieser 6-gliedrige Ring zwei Benzophenon Struktureinheiten überbrückt, macht eine Dimerisierung durch eine C_{Carbonyl}-C_{Carbonyl} Bindungsknüpfung unwahrscheinlich. Die grundsätzliche strukturelle Ähnlichkeit im Aufbau der beiden Ringe spricht für einen ähnlichen Reaktionsmechanismus für die Bildung beider Produkte. Die unterschiedlichen Strukturelemente in verschiedenen Konfigurationen lassen vermuten, dass unter den Reaktionsbedingungen weitere Ringsysteme entstehen könnten. Beim Betrachten der Oxidationsstufen der Carbonylkohlenstoffatome in **33** fällt auf, dass diese jeweils reduziert wurden (Schema 40). Als das wahrscheinlichste Reduktionsmittel erscheint das zweite Edukt, Si_2Cl_6 . In Analogie zur Disproportionierung von Si_2Cl_6 durch die

Lewis-Base NMe_3 , wäre hier eine Benzophenon induzierte Disproportionierung zu SiCl_4 und (stabilisiertem) SiCl_2 denkbar.



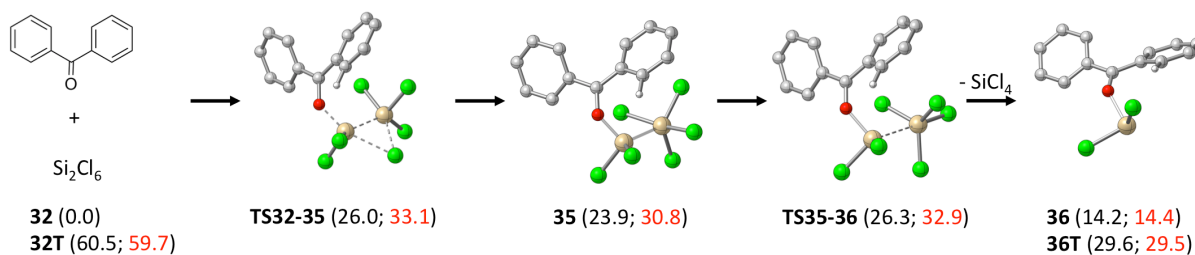
Schema 40: Oxidationstufen in Edukten und Produkten für die Reaktion von Si_2Cl_6 mit Benzophenon zu **33**.

Im Silylen liegt das Siliciumatom in der Oxidationsstufe +II vor, während es in **33** und **34** in der Oxidationsstufe +IV vorliegt. Es werden also formal vier Elektronen frei, die zur Reduktion der vier Carbonylkohlenstoffatome benötigt werden. Somit wäre die Reaktionsgleichung nach Disproportionierung von zwei Äquivalenten Si_2Cl_6 und Reaktion des frei werdenden stabilisierten Dichlorsilylens mit Benzophenon zu **33** (oder **34**) ausgeglichen. In dieser Reaktionsgleichung entstünden zudem je zwei Äquivalente HCl und SiCl_4 .

Basierend auf diesen Überlegungen wurde der Reaktionsmechanismus zur Bildung der Ringsysteme mit quantenchemischen Methoden untersucht. Der Mechanismus lässt sich dabei in die grundlegenden Schritte Silylen-Extrusion, ionische C-C-Verknüpfung und Dimerisierung unterteilen, die in den nächsten Abschnitten genauer betrachtet werden.

3.2.1.1. Silylen-Extrusion

Die Silylen-Extrusion ist ein bekannter Mechanismus für die Reaktion von Si_2Cl_6 mit Lewis-Basen^{114, 115}. Zudem deutet auch die Struktur der Produkte **33** und **34** auf die Entstehung eines Silylens hin, da das Siliciumatom offenbar mit dem Lewis-basischen Carbonyl-Kohlenstoff verbunden bleibt und die Phenyl-Gruppe angreift. Außerdem sind ähnliche Reaktionen für Silylene mit Benzophenon bekannt (Schema 15 und Schema 16 in Kapitel 1.1.2.)^{129, 130}. In Schema 41 sind die Schritte zur Silylenextrusion aus Si_2Cl_6 unter Bildung des Addukts **36** dargestellt.



Schema 41: Mechanismus der Silylen-Extrusion aus Benzophenon und Si_2Cl_6 (B3LYP-D/SVP Daten; ΔG in kcal mol⁻¹ für T = 298 K (schwarz) und T = 453 K (rot)).

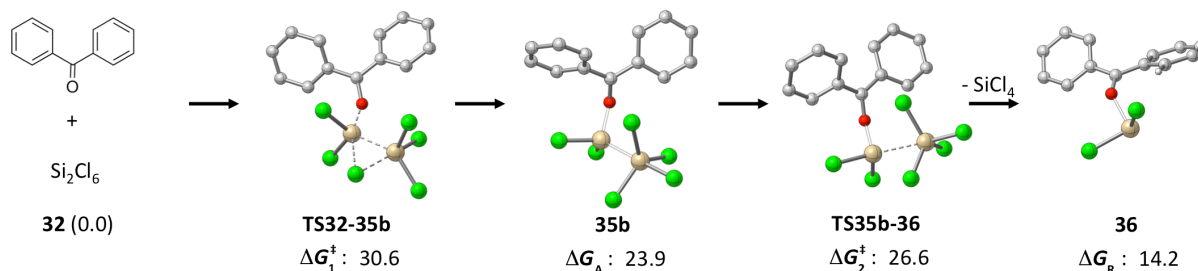
Die Silylen-Extrusion mit Benzophenon findet nicht in einem Schritt statt, sondern verläuft über das SiCl_4 -Addukt **35**. Dieses entsteht über den Übergangszustand **TS32-35** in dem mit der Anlagerung des Benzophenons ein Chloratom migriert. Die Höhe der Barriere (26.0 kcal mol⁻¹) ist in Übereinstimmung mit der beobachteten sehr langsamen Gesamtreaktion bei Raumtemperatur (vgl. die Betrachtungen im einfacheren Fall einer unimolekularen Reaktion in Kapitel 3.1.1.). Ausgehend von **35** verläuft die Abspaltung von SiCl_4 mit ähnlicher Barrierenhöhe (**TS35-36**), unter Bildung des basenstabilisierten Silylens **36**. Die Stabilisierung durch die Donor-Base Benzophenon ist dabei wesentlich geringer als eine vergleichbare Stabilisierung durch die Donor-Base NMe_3 (**36** mit +14.2 kcal mol⁻¹ gegenüber den Edukten; +4.4 kcal mol⁻¹ bei der NMe_3 Verbindung¹¹⁵). Eine Beteiligung von Triplettspesies am Mechanismus der Silylenbildung ist unter den Reaktionsbedingungen unplausibel (vgl. **32T** oder **36T** in Schema 41).

Eine Temperaturerhöhung auf 180 °C (Schema 41 in rot) führt durch die Entropieabnahme bei der Anlagerung von Benzophenon an Si_2Cl_6 zu höheren Barrieren (vgl. Gleichung (7)). Höhere Temperaturen führen aber auch zu höheren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten^b, so dass im Experiment die Reaktion trotz gestiegener effektiver Barriere (33.1 kcal mol⁻¹) wesentlich schneller verläuft. Die freie Reaktionsenthalpie zum Benzophenon-stabilisierten Silylen **36** bleibt jedoch auch bei erhöhter Temperatur nahezu gleich, denn durch die Abspaltung von SiCl_4 in **TS35-36** bleibt auch die Anzahl der Teilchen in der Gesamtreaktion konstant.

In Schema 42 ist eine weitere Konformation des Übergangszustands zur Silylen-Extrusion dargestellt (**TS32-35b**). Der Unterschied zwischen den Strukturen **TS32-35** und **TS32-35b** liegt hauptsächlich in der Ausrichtung der Phenylreste des Benzophenons gegenüber Si_2Cl_6 . In

^bDie nach Eyring-Gleichung $k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$ ermittelte Geschwindigkeitskonstante ist bei 180 °C und einer Barriere von 33.1 kcal mol⁻¹ um 4 Größenordnungen höher als bei 25 °C und einer Barriere 26.3 kcal mol⁻¹

TS32-35b liegen diese beinahe parallel zur Si-Si Bindung, während in **TS32-35** der C_{Phenyl}-C_{Carbonyl}-Si-Si Diederwinkel annähernd 90° beträgt.



Schema 42: Silylen-Extrusion über den ungünstigeren Übergangszustand **TS32-35b**. $\Delta G(298\text{ K})$ in kcal mol⁻¹ berechnet mit B3LYP-D/SVP.

Sowohl das Addukt **35b** als auch die Reaktion zu **36** sind energetisch fast identisch zu **35** bzw. **TS35-36**. **TS32-35b** ist jedoch instabiler als **TS32-35** und trägt daher bei unsubstituiertem Benzophenon nicht zur Produktbildung bei.

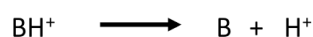
Zur Untersuchung von Substituenteneffekten auf die Barriere der Silylen-Extrusion wurde zur besseren Vergleichbarkeit jedoch der Übergangszustand **TS32-35b** gewählt, da für Benzophenone mit Elektronen-ziehenden Phenylsubstituenten keine Übergangszustände analog zu **TS32-35** lokalisiert werden konnten. In Tabelle 4 sind die Reaktionsenergien für die Silylen-Extrusion (ähnlich der in Schema 42) für verschieden substituierte Benzophenone gezeigt:

Tabelle 4: Barrieren und Reaktionsenergien (in kcal mol⁻¹) der Silylen-Extrusion (**Schema 42**) mit substituierten Benzophenonen als Lewis-Base. Protonenaffinität des Carbonyl-Sauerstoffatoms als Maß der Basizität (in kcal mol⁻¹: BH⁺ → B + H⁺).

Lewis-Base	ΔG_1^\ddagger	ΔG_A	ΔG_2^\ddagger	ΔG_R	Protonenaffinität
Benzophenon	30.6	23.9	26.6	14.2	218.5
4,4'-Difluorbenzophenon	31.0	24.3	27.3	14.7	215.9
2,4,6,2',4',6'-Hexafluorbenzophenon	38.0	29.3	30.3	17.4	212.3
4,4'-Dimethylbenzophenon	28.5	22.3	25.6	13.9	224.5
4,4'-Di(<i>t</i> -Bu)benzophenon	27.3	21.0	24.7	13.0	226.3

Es ist auffällig, dass elektronenarme Phenylgruppen zu höheren Barrieren und instabileren Produkten führen. So zeigt das 4,4'-Difluorbenzophenon eine 3.7 kcal mol⁻¹ höhere Barriere als das elektronenreiche 4,4'-Di(*t*-Bu)benzophenon. Zudem ist bei letzterem das Silylen-Addukt 1.7 kcal mol⁻¹ stabiler. In beiden Fällen ist ein sterischer Einfluss der Substituenten auf die Reaktion nahezu ausgeschlossen, so dass diese Änderungen auf den elektronischen

Einfluss der Substituenten auf die Phenylgruppen zurückzuführen sein muss. Diese beeinflussen offenbar die Carbonyl-Sauerstoffatome und ändern so die Reaktionsenergien. Als Maß der Basizität des Carbonyl-Sauerstoffatoms wurde die Protonenaffinität der jeweiligen Verbindung bestimmt. Diese ist nach IUPAC definiert als die negative Enthalpie-Änderung der Gasphasen-Reaktion zwischen einem Proton und der betreffenden Spezies²⁴⁰, positiv ausgedrückt also ΔH von:

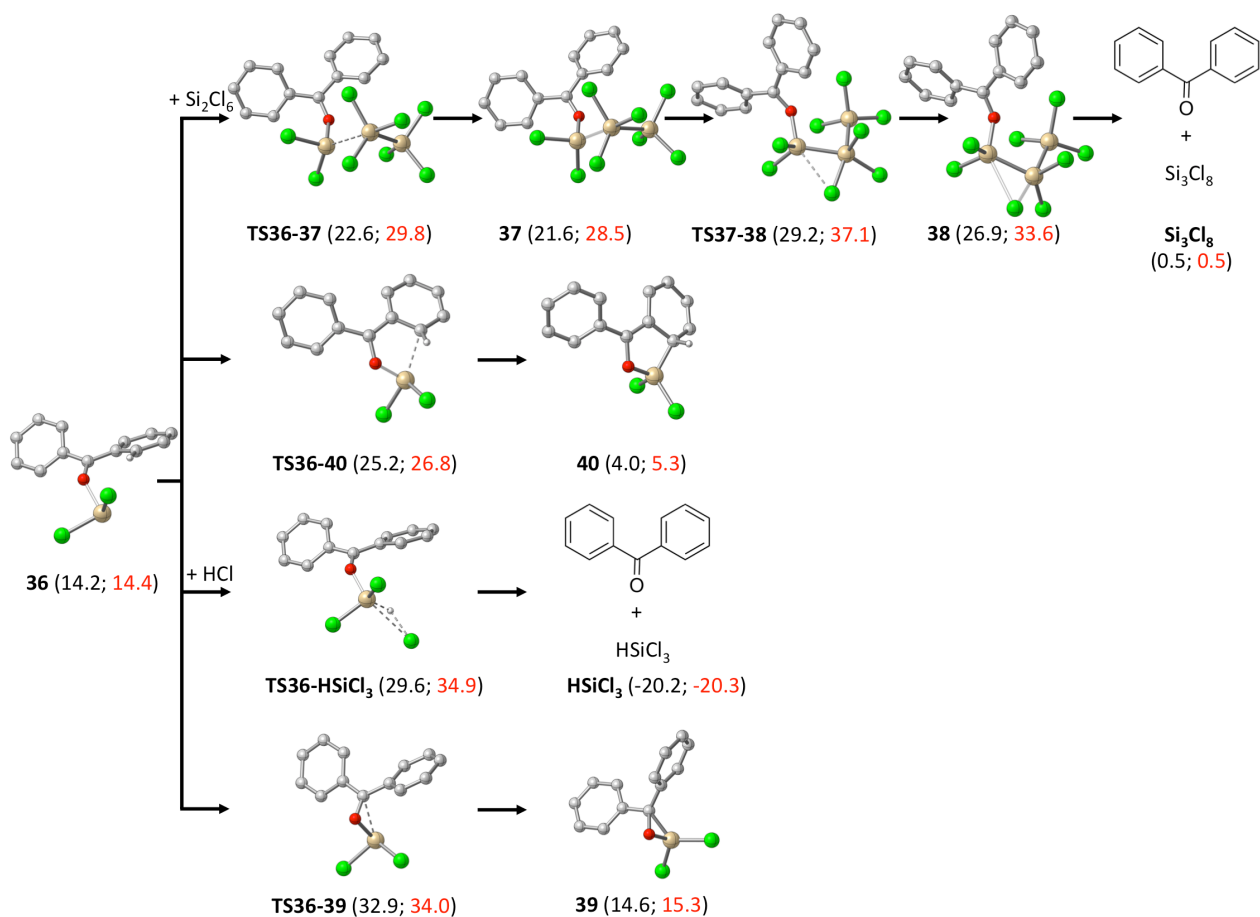


Dabei kennzeichnet B die zu untersuchende Spezies (die Base). Die Protonenaffinität beschreibt nicht die hier eigentlich ausschlaggebende Lewis-Basizität, sondern definitionsgemäß (IUPAC) die Brønsted-Basizität in Gasphase. Trotzdem zeigt sich beim Vergleich der Protonenaffinitäten in Tabelle 4 eine Korrelation mit den berechneten Reaktionsbarrieren und -energien: Je größer die so ermittelte Basizität des Benzophenon-Sauerstoffs, desto geringer sind die Reaktionsbarrieren und desto stabiler sind die entstehenden Silylene. Offenbar lässt sich durch einfache Überlegungen zur Substitution der Phenylgruppen die Reaktion in die gewünschte Richtung beeinflussen.

Mit geeignet substituierten Benzophenonen könnte die Silylen-Extrusion also bei relativ niedrigen Temperaturen schneller ablaufen. Stellt sie den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar, ist eine Beschleunigung der gesamten Reaktion zu erwarten.

3.2.1.2. Ionische C-C-Verknüpfung

Es gibt mehrere denkbare Folgereaktionen für das basenstabilisierte Silylen **36** (Schema 43). Die Insertion in Si_2Cl_6 unter Bildung von Si_3Cl_8 ist thermoneutral und verläuft mit einer effektiven Barriere von $29.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ (**TS37-38**, bezogen auf **32** + Si_2Cl_6). Nach Anlagerung des stabilisierten Silylens an Hexachlordisilan (**TS36-37**) und anschließender Berry-Pseudorotation²⁴¹⁻²⁴⁴ (**TS37-38**) bildet sich das Intermediat **38**. Ein Scan des Si-O-Abstands zeigte keine erkennbare Barriere für die Si_3Cl_8 -Benzophenon Dissoziation. Betrachtet man die Energiebarriere relativ zum stabilisierten Silylen (**36**), ist die Insertion des Benzophenon-Silylen Addukts in Si_2Cl_6 mit $15.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ vergleichbar mit der Barriere für die Insertion des NMe_3 stabilisierten Silylens ($17.2 \text{ kcal mol}^{-1}$)¹¹⁵. Allerdings ist die Benzophenon-vermittelte Silylenbildung aus Si_2Cl_6 gegenüber der NMe_3 -vermittelten Silylenbildung kinetisch und thermodynamisch erheblich benachteiligt. So ergibt sich die hohe effektive Barriere von $29.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die Bildung von Si_3Cl_8 ausgehend von **32** und Si_2Cl_6 .

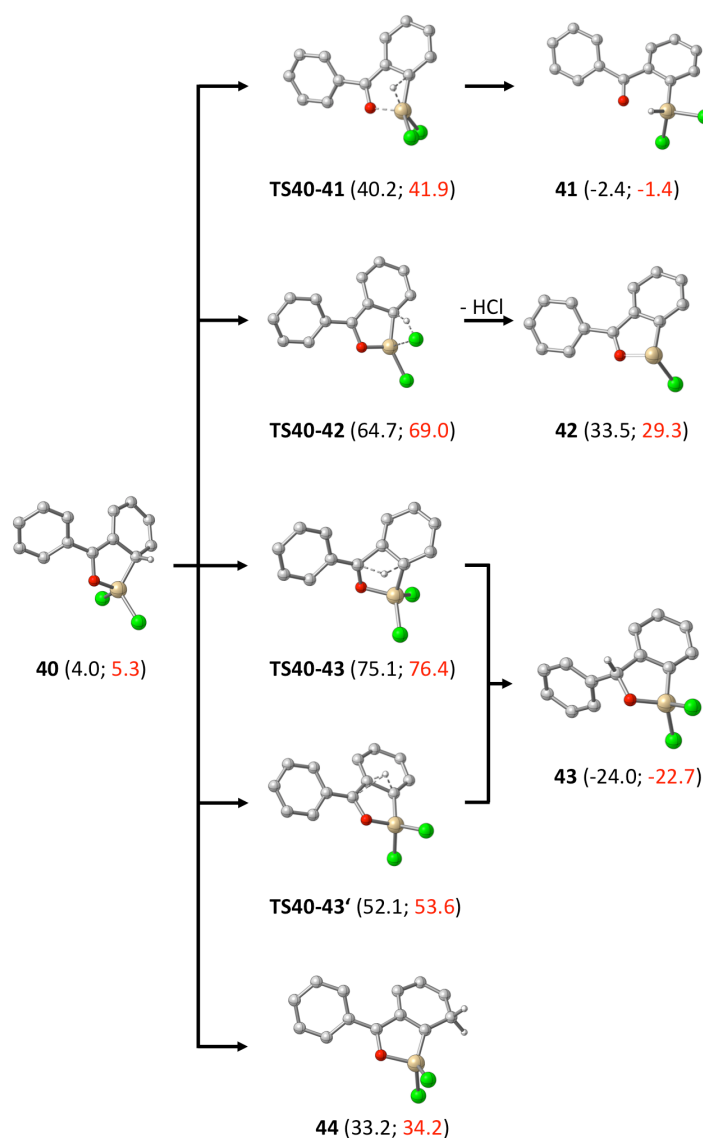


Schema 43: Denkbare Folgereaktionen des Silylenaddukts **36** (B3LYP-D/SVP Daten; ΔG in kcal mol⁻¹ für T = 298 K (schwarz) und T = 453 K (rot)). Alle Energien relativ zu **32**.

Der intramolekulare nucleophile Angriff an einen der Phenyl-Substituenten via **TS36-40** zeigt mit 25.2 kcal mol⁻¹ eine wesentlich niedrigere Barriere. Zudem wird die intramolekulare Reaktion bei höheren Temperaturen durch den geringeren Entropieverlust weiter bevorzugt. Des Weiteren ist das in Folgereaktionen (siehe unten) entstehende HCl dafür bekannt, in Anwesenheit einer Lewis-Base höhere Silane bei höheren Temperaturen abzubauen^{245,246}. Aus all diesen Gründen ist es nicht verwunderlich, dass, anders als für NMe₃, die Bildung höherer Oligosilane in der Reaktionslösung nicht beobachtet wurde^{233, 235}.

Eine Reaktion von **36** mit HCl, das aus Folgereaktionen (siehe unten) stammen könnte, ist zwar stark exergon (-20.2 kcal mol⁻¹), mit einer Barriere von mit 29.6 kcal mol⁻¹ (**TS36-HSiCl₃**) aber ebenfalls kinetisch benachteiligt. Ein intramolekularer nucleophiler Angriff des Silylens am Carbonyl-Kohlenstoffatom ist mit einer Barriere von 32.9 kcal mol⁻¹ (**TS36-39**) energetisch ebenfalls zu anspruchsvoll, um eine relevante Rolle im Reaktionsgeschehen zu spielen. Zudem ist der entstehende dreigliedrige Ring (**39**) genauso instabil wie das reaktive Silylen **36**.

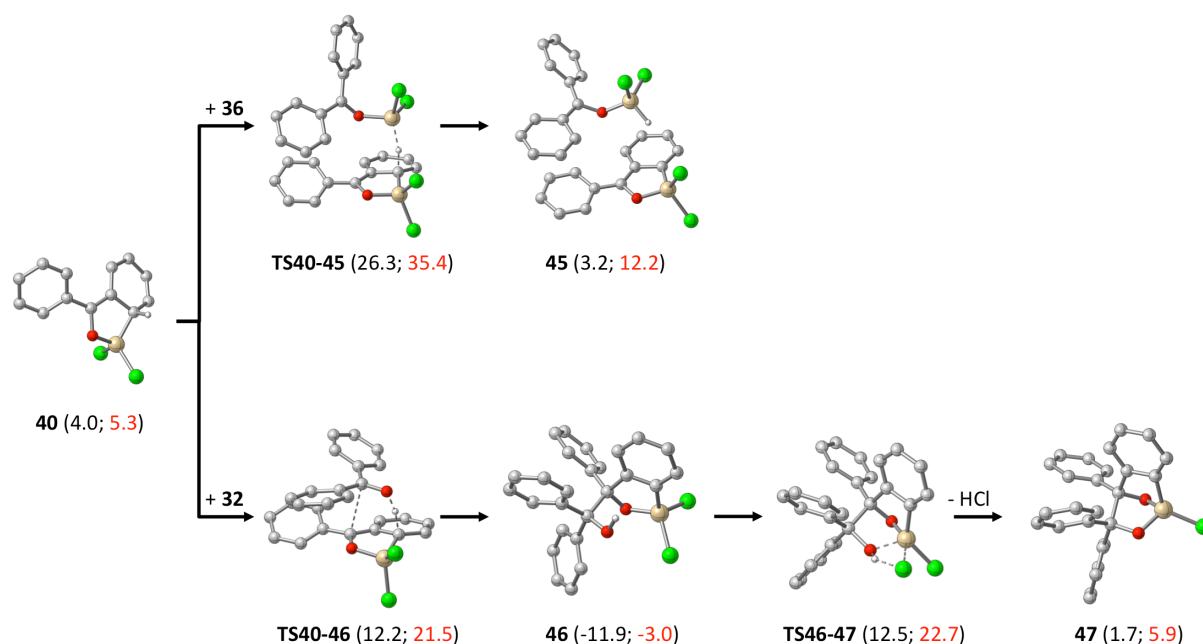
Im Gegensatz dazu weist der nucleophile Silylen-Angriff auf einen der beiden Phenyl-Reste die niedrigste Barriere der bisher diskutierten Reaktionen von **36** auf. Relativ zu **32** liegt **TS36-40** mit $25.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ noch unterhalb der Barriere der Silylen-Extrusion ($26.3 \text{ kcal mol}^{-1}$). Verbindung **40** zeigt zudem mit dem 5-gliedrigen Si-O-C₃-Ring ein Strukturelement aus den ermittelten Kristallstrukturen (Abbildung 18). Insgesamt ist die Bildung von **40** leicht endergon ($4.0 \text{ kcal mol}^{-1}$), dennoch ist dieses Intermediat unter den betrachteten Reaktionspfaden das wahrscheinlichste Produkt (vgl. Kapitel 1.2.2. Schema 15 und Schema 16). Dieses Ergebnis ist unabhängig von der betrachteten Reaktionstemperatur.



Schema 44: Intramolekulare Reaktionspfade von **40** (B3LYP-D/SVP Daten; ΔG in kcal mol^{-1} für $T = 298 \text{ K}$ (schwarz) und $T = 453 \text{ K}$ (rot)). Alle Energien relativ zu **32**.

Der nucleophile Angriff des Silylens auf den Phenylring geht mit einem Verlust der aromatischen Konjugation in **40** einher. Zur Rearomatisierung sind mehrere intramolekulare Prozesse denkbar (Schema 44): Eine Migration des Wasserstoffatoms zum Siliciumatom

unter gleichzeitiger Si-O-Bindungsspaltung (**TS40-41**) ist mit einer Barriere von $36.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ kinetisch gehemmt, auch wenn die Bildung des Produkts **41** exergon ist. Eine alternative direkte Abspaltung von HCl über **TS40-42** besitzt eine überaus hohe Barriere ($60.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) und ist zudem stark endergon (**42**: $33.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Auch für die Protonenmigration zum Carbonyl-Kohlenstoff über **TS40-43** oder **TS40-43'** ergeben die Rechnungen sehr hohe Barrieren ($71.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. $48.1 \text{ kcal mol}^{-1}$). Trotz der Stabilität des Produkts (**43**: $-24.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) ist ein solcher Prozess daher sicher irrelevant. Eine Protonenmigration in die entgegengesetzte Richtung erscheint ebenfalls unplausibel, da das Produkt **44** ohne aromatische Stabilisierung thermodynamisch stark benachteiligt ist. Nach diesen Ergebnissen ist eine intramolekulare Weiterreaktion von **40** offenbar ausgeschlossen.

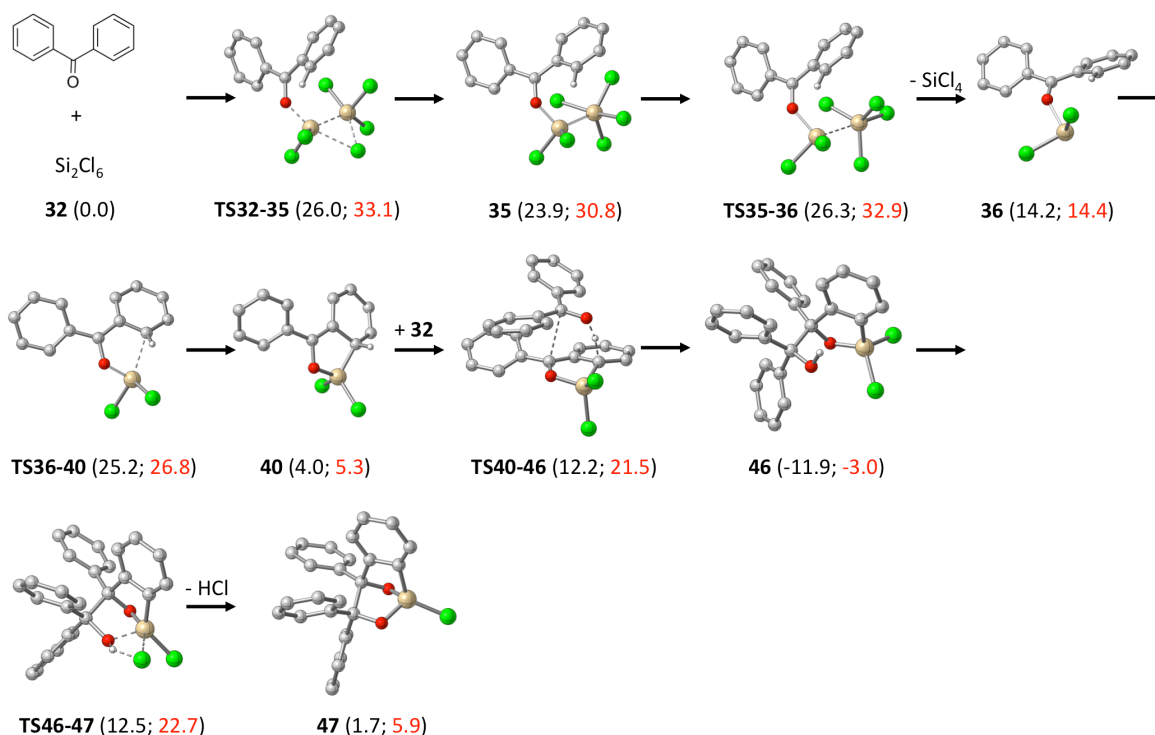


Schema 45: Intermolekulare Reaktionen von **40** mit basenstabilisiertem Silylen **36** und Benzophenon (**32**) (B3LYP-D/SVP Daten; ΔG in kcal mol^{-1} für $T = 298 \text{ K}$ (schwarz) und $T = 453 \text{ K}$ (rot)). Alle Energien relativ zu **32**.

Wie schon oben diskutiert, ist das in Schema 44 gezeigte Wasserstoffatom azid, da durch seine Abspaltung der Phenylring rearomatisieren kann. Um die Azidität dieses Protons qualitativ einordnen zu können, wurde die Protonenaffinität (siehe oben) korrespondierender Basen einiger ähnlicher Verbindungen berechnet und mit dem Säure-Base-Paar von **40** verglichen. Der entsprechend deprotonierte Phenylring am Benzophenon selbst weist eine Protonenaffinität von $402.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ auf. Wird der Phenylring in **36** deprotoniert, zeigt das Anion eine Protonenaffinität von $374.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Dagegen weist **40** nach Deprotonierung eine Protonenaffinität von lediglich $325.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ auf. Das Wasserstoffatom in **40** ist also wesentlich saurer als die Wasserstoffatome in den Phenyl-Gruppen in Benzophenon oder in **36** und kann entsprechend leicht durch Basen abstrahiert

werden. Hierfür kommen sowohl die Silylengruppe in **36** als auch Carbonylgruppe des freien Benzophenons (**32**) in Frage (Schema 45).

Der Übergangszustand für die Deprotonierung durch das Silylenaddukt **36** (**TS40-45**) ist $14.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ungünstiger als der für die Reaktion mit Benzophenon (**TS40-46**). Hierfür dürfte die geringe relative Stabilität des Silylens, aber auch der andere Reaktionsverlauf verantwortlich sein: Die Deprotonierung durch das Silylen resultiert in **45** ($3.2 \text{ kcal mol}^{-1}$), ein Ionenpaar aus dem positiv geladenen protonierten Silylen und der anionischen deprotonierten Struktur **40**. Im Gegensatz dazu wird bei der Deprotonierung durch Benzophenon (**TS40-46**) gleichzeitig zwischen den beiden Carbonyl-Kohlenstoffen eine C-C Bindung geknüpft. So entsteht in einem exergonen Schritt Verbindung **46** ($-11.9 \text{ kcal mol}^{-1}$), die bereits zwei Strukturelemente (C-C-Verknüpfung und 5-gliedriger Si-O-C₃-Ring) der Kristallstrukturen **33** und **34** besitzt. Durch HCl-Abspaltung kann in einer leicht endergonen Reaktion Struktur **47** entstehen. Diese Struktur bilden den Grundbaustein für die stark exergonen Reaktionen zu den großen Ringsystemen (siehe Kapitel 3.1.2.3).



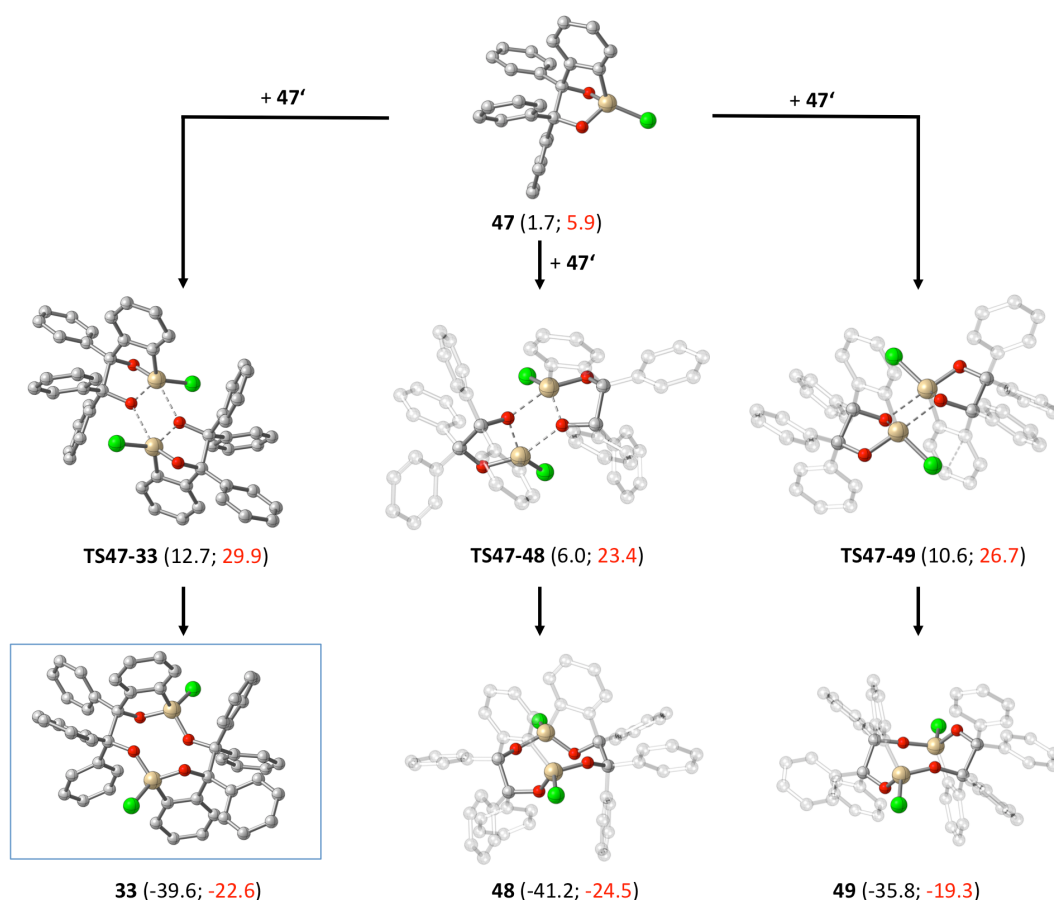
Schema 46: Zusammenfassung des energetisch günstigsten Reaktionspfades von **32** zu **47** (B3LYP-D/SVP Daten; ΔG in kcal mol^{-1} für $T = 298 \text{ K}$ (schwarz) und $T = 453 \text{ K}$ (rot)).

In Schema 46 ist eine Zusammenfassung des energetisch günstigsten Reaktionsweges zur Bildung von **47** dargestellt. Dieser beginnt mit der Silylen-Extrusion zu **36**, deren Barriere mit $26.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ geschwindigkeitsbestimmend ist. Der folgende intramolekulare nucleophile Angriff des Silylens führt zu **40**, wobei am angegriffenen Kohlenstoffatom ein stereogenes

Zentrum entsteht (abgebildet in Schema 46 ist das S-Enantiomer). Die CH-azide Verbindung **40** wird durch ein weiteres Äquivalent Benzophenon deprotoniert, während gleichzeitig eine neue C_{Carbonyl}-C_{Carbonyl}-Bindung geknüpft wird. Nach anschließender HCl-Eliminierung aus der resultierenden Verbindung **46** entsteht **47**. Nach der Silylen-Extrusion und dem nucleophilen Angriff des Silylens treten nur noch geringe Barrieren entlang des Reaktionspfades auf und die Bildung der Käfigstruktur **47** ist beinahe thermoneutral. Wie schon zuvor ändert auch hier die Berücksichtigung höherer Temperaturen qualitativ nichts am Gesamtbild.

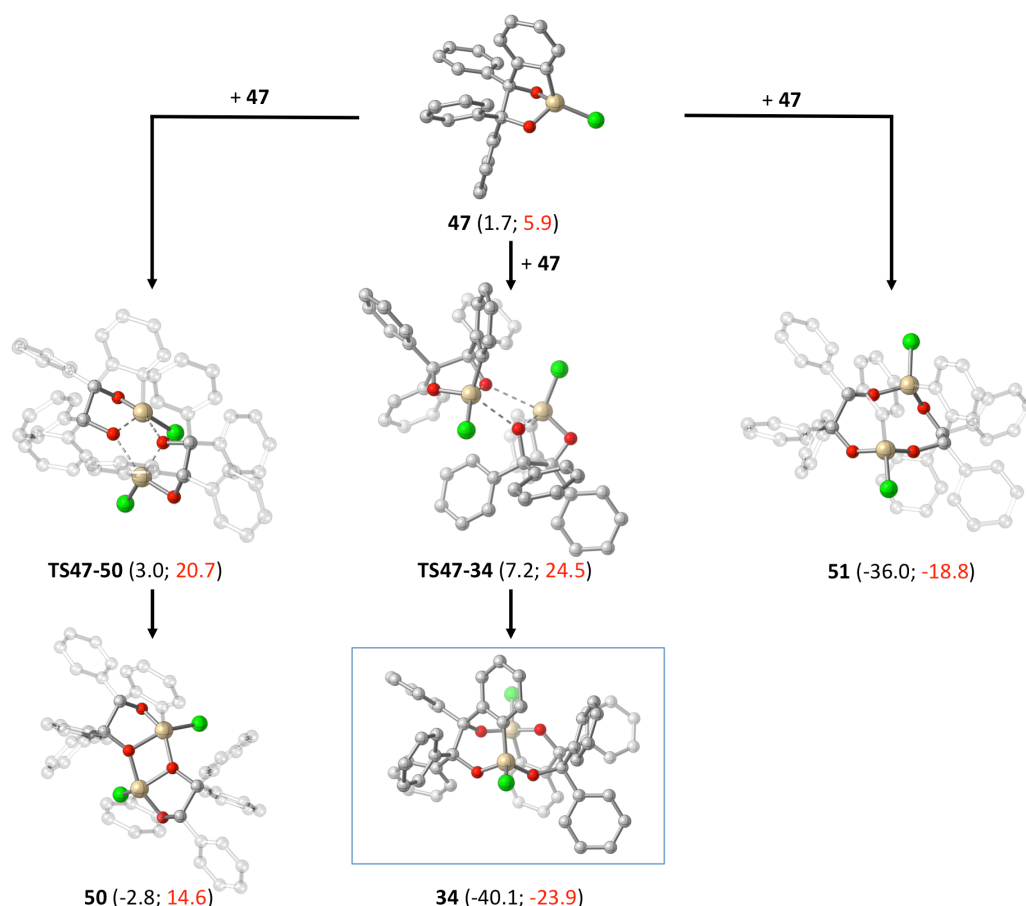
3.2.1.3. Dimerisierung

In Schema 47 sind mögliche Reaktionen von **47** mit seinem Enantiomer **47'** dargestellt. Beide Strukturen können über **TS47-33** unter Bildung von **33** dimerisieren ($\Delta G_R = -39.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) und hat eine niedrige Barriere bei Raumtemperatur. Die Dimerisierung verläuft über einen viergliedrigen Übergangszustand, bei dem jeweils eine intramolekulare Si-O-Bindung unter intermolekularer Bindungsknüpfung ersetzt wird. Dadurch entsteht das 10-gliedrige Ringsystem in **33**.



Schema 47: Dimerisierung von **47** mit seinem Enantiomer **47'**. Blau markiert: ermittelte Kristallstruktur (B3LYP-D/SVP Daten; ΔG in kcal mol⁻¹ für T = 298 K (schwarz) und T = 453 K (rot)). Alle Energien relativ zu **32**.

Da die Käfigstruktur von **47** (und auch **47'**) zwei unterschiedliche Si-O-Bindungen aufweist, gibt es für diese Art der Dimerisierung mehrere denkbare Möglichkeiten, die zu den Verbindungen **33**, **48** und **49** führen. Die Übergangszustände **TS47-48** und **TS47-49** ähneln sowohl energetisch als auch strukturell dem Übergangszustand **TS47-33**. Auch die Produkte sind gleichermaßen stabil.



Schema 48: Dimerisierung von **47**. Blau markiert: ermittelte Kristallstruktur. (B3LYP-D/SVP Daten; ΔG in kcal mol⁻¹ für T = 298 K (schwarz) und T = 453 K (rot)). Alle Energien relativ zu **32**.

Neben der Dimerisierung mit seinem Enantiomer ist natürlich auch eine Dimerisierung von **47** mit **47** möglich (Schema 48). Die Reaktionen verlaufen analog zu den in Schema 47 gezeigten Reaktionen. Auch hier ergeben sich aufgrund der zwei unterschiedlichen Si-O-Bindungen drei verschiedene Produkte. Dabei unterscheidet sich das Produkt **50** von den übrigen, da hier der viergliedrige O-Si-O-Si-Ring erhalten bleibt. **50** ist jedoch wesentlich instabiler als die übrigen Produkte und bildet wahrscheinlich nur ein vorgelagertes Intermediat für die Bildung eines weiteren 10-gliedrigen Rings. Die Reaktion des experimentell beobachteten Produkts **34** verläuft ähnlich zur Bildung von **33**. Neben der Tatsache, dass hier jedoch zwei identische Enantiomere reagieren, werden auch zwei unterschiedliche Arten von Si-O-Bindungen angegriffen. So ergibt sich ein unregelmäßigeres

Produkt, der Reaktionspfad ist jedoch energetisch sehr ähnlich. Für die Bildung von **51** konnte kein Übergangszustand lokalisiert werden, eine Betrachtung der Barrieren der übrigen Reaktion lässt jedoch vermuten, dass der entsprechende Übergangszustand entweder energetisch sehr niedrig liegt oder gar nicht vorhanden ist und so die Reaktion barrierefrei abläuft.

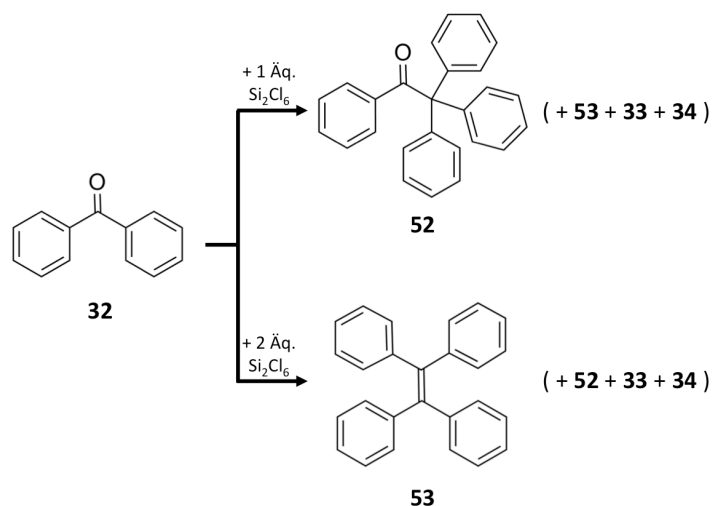
Der Grund für das Auffinden gerade dieser beiden Kristallstrukturen (**33** und **34**) geht offenbar nicht auf die Barrierenhöhen oder die Stabilität der Produkte zurück, denn beide Verbindungen entstehen nicht über die niedrigsten Barrieren und sind zudem nicht die stabilsten Produkte. Möglicherweise sind **33** und **34** schlicht am besten kristallisierbar. Eventuell spielen auch Lösemittelleffekte eine Rolle, die durch die hier verwendeten Methoden zur Berechnung der Energien nicht berücksichtigt wurden.

Da es sich um eine Dimerisierung handelt, vergrößert eine höhere Temperatur (180 °C) die Barrieren erheblich und verringert die Stabilität der Produkte (Schema 47 und Schema 48 in rot). Nichtsdestotrotz ändern sich die Energien nicht so stark, dass die Reaktionen nicht mehr stattfinden würden.

Insgesamt erklärt der vorgeschlagene und berechnete Mechanismus die beiden gefundenen Kristallstrukturen **33** und **34** in ihrer jeweiligen Zusammensetzung. Dabei ist der Reaktionspfad bis zur Bildung eines Monomers (**47**) identisch. Dies ist in Anbetracht der ähnlichen Strukturelemente sehr passend. Auf Grundlage der oben vorgestellten Ergebnisse, lässt sich die selektive Bildung von **33** und **34** nicht erklären. Vermutlich liegt die experimentelle Identifizierung gerade dieser Verbindungen in ihrer besseren Kristallisierbarkeit begründet.

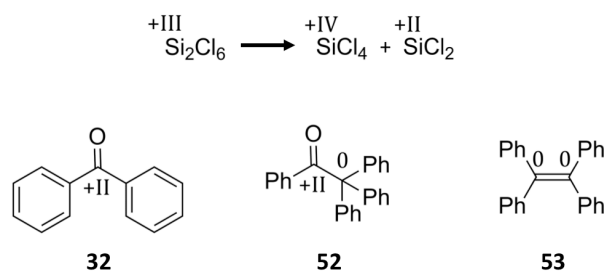
3.2.2. Bildung von Tetraphenylethylen und Pinacolon

Neben den 10-gliedrigen Ringen entstehen bei der Reaktion von Benzophenon mit Si_2Cl_6 Benzopinakolon (**52**) und Tetraphenylethylen (**53**)²³⁵. Verwendet man ein Äquivalent Si_2Cl_6 erhält man Benzopinakolon, bei zwei Äquivalenten Tetraphenylethylen als Hauptprodukt der Reaktion (Schema 49). Da bei der Bildung beider Produkte die oben beschriebenen 10-gliedrigen Ringe als Nebenprodukt auftreten, bei denen ebenfalls eine reduktive C-C-Kupplung beobachtet wird, erscheint es wahrscheinlich, dass auch hier die Carbonyl-Kohlenstoffatome im Benzophenon durch Silylen-Addukte reduziert werden (Schema 50).



Schema 49: Schematische Darstellung der Reaktion von Benzophenon mit ein oder zwei Äquivalenten (Äq.) Si_2Cl_6 ²³⁵.

Geht man von der vollständigen Oxidation des vorkommenden Siliciums zu unterschiedlichen Si(IV)-Spezies (Si-O und Si-Cl Verbindungen) aus, benötigt die Bildung von **52** ein Verhältnis von Benzophenon zu Si_2Cl_6 von 1:0,5, während die Bildung von **53** ein Verhältnis von 1:1 benötigt, um den Carbonyl-Kohlenstoff aus dem Edukt für das jeweilige Hauptprodukt zu reduzieren.

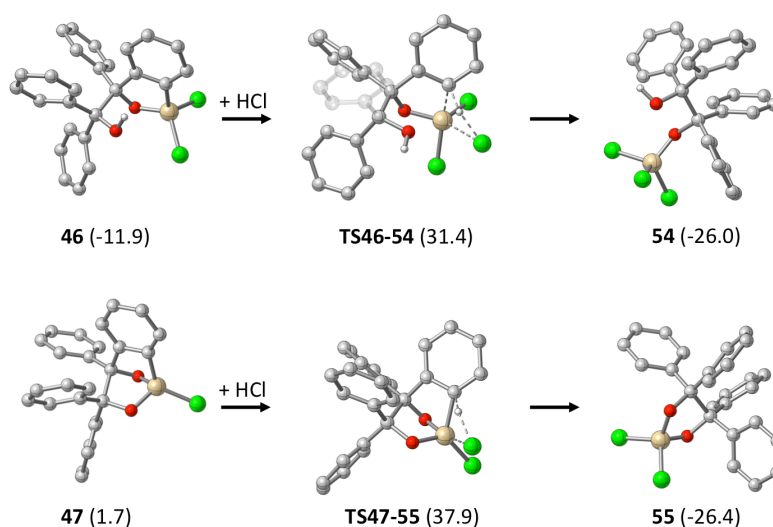


Schema 50: Oxidationstufen in Edukten und Produkten für die Reaktion von Si_2Cl_6 mit Benzophenon zu Benzopinakolon und Tetraphenylethylen.

In den Produkten **52** und **53** lässt sich jedoch im Gegensatz zu **33** und **34** kein Silicium mehr finden und auch die Sauerstoff-Atome wurden zur Hälfte oder vollständig eliminiert. Offenbar entsteht während der Reaktion eine Sauerstoff-Silicium Spezies, die nicht näher charakterisiert wurde. Zudem bleiben im Gegensatz zu den 10-gliedrigen Ringsystemen die Phenylgruppen unsubstituiert.

Ausgehend von **46** und **47** ist eine C-Si Bindungsspaltung über eine HCl-Addition denkbar (Schema 51). Wie oben erläutert, wird HCl bei der Bildung der 10-gliedrigen Ringe erzeugt (Kapitel 3.2.1.). Die Addition zeigt aber sowohl im Fall von **46** ($43.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) als auch für **47** eine zu hohe Barriere für die verwendeten Bedingungen ($43.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. $39.6 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die Produkte dieser Reaktion sind jedoch sehr stabil, so dass sie als mögliche

Intermediate in Frage kommen, wenn auch nicht über diesen Reaktionsweg. Im nächsten Kapitel wird ein alternativer Reaktionsweg zu diesen Intermediaten betrachtet.



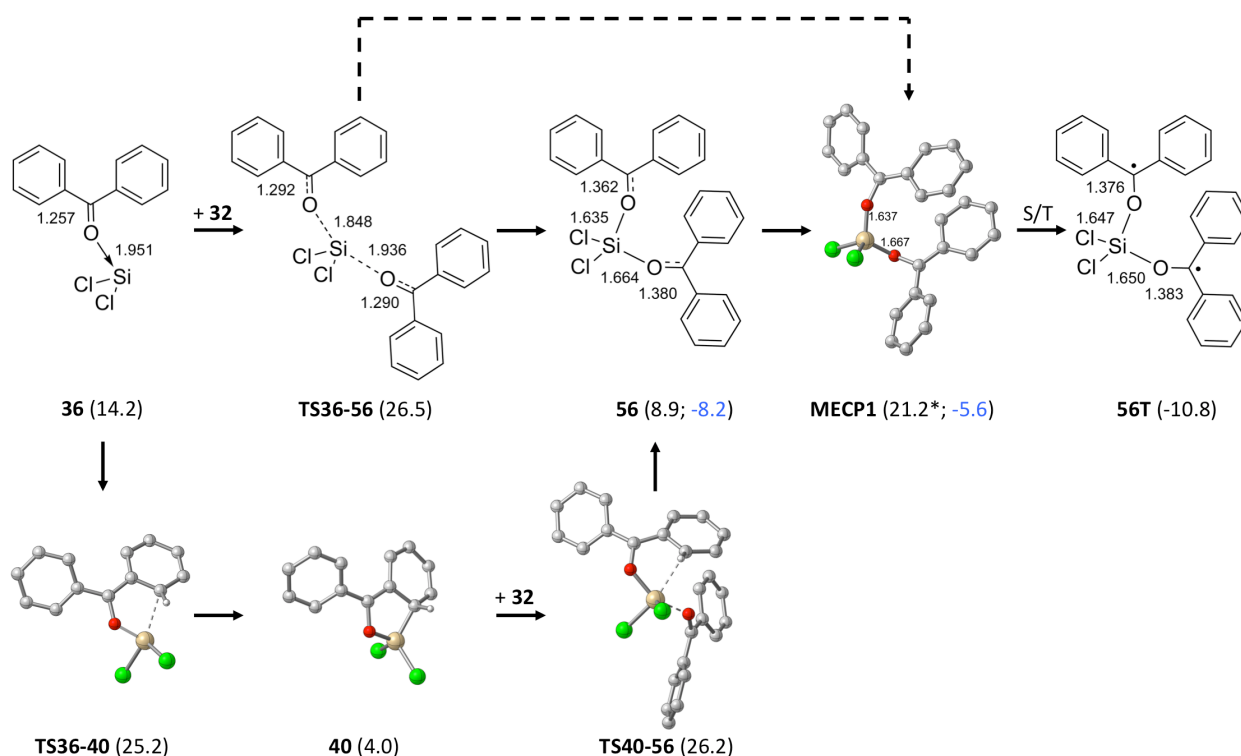
Schema 51: HCl-Additionen an **46** oder **47** zur C-Si Bindungsspaltung. $\Delta G(298 \text{ K})$ in kcal mol^{-1} berechnet mit B3LYP-D/SVP. Alle Energien relativ zu **32**.

Die relative thermodynamische Stabilität der 10-gliedrigen Ringe macht die Möglichkeit, dass diese als Edukt für die Entstehung von Benzopinakolon und des Tetraphenylethylen dienen, sehr unwahrscheinlich. Zudem sind die kristallisierten Verbindungen **33** und **34** anscheinend unlöslich in den verwendeten Lösungsmitteln²³⁵.

Als mögliche gemeinsame Intermediate der beiden Reaktionspfade resultiert so nur das stabilisierte Silylen **36** und Verbindung **40**.

3.2.2.1. Radikalische C-C-Verknüpfung

Eine Anlagerung eines zweiten Benzophenons an das Silylenaddukt **36** führt zu Verbindung **56** (Schema 52). Die Barriere für diese Reaktion (TS_{36-56}) ist mit $12.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ vergleichbar mit der Barriere für den intramolekularen nucleophilen Angriff des Silylens an einen Phenylsubstituenten (TS_{36-40}) unter Bildung von Verbindung **40** (Schema 43). Wie oben beschrieben resultiert die Deprotonierung von **40** durch ein weiteres Benzophenon Molekül in Verbindung **46** (Schema 45). Über einen Übergangszustand ähnlich zu TS_{36-56} könnte sich auch **56** entwickeln. Dabei fällt allerdings auf, dass hier der Übergangszustand (TS_{40-56}) energetisch wesentlich ungünstiger ist, als der für die Konkurrenzreaktion der Deprotonierung ($26.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ zu TS_{40-46} : $12.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ mit dem Bezugspunkt **32**).



Schema 52: Mögliche Reaktionspfade zu **56T**. Zur Verdeutlichung der Bindungssituationen wurden die Strukturen teilweise in Lewis-Schreibweise dargestellt. In blau: ΔE in kcal mol⁻¹ berechnet mit B3LYP-D/SVP. In schwarz: $\Delta G(298\text{ K})$ in kcal mol⁻¹ berechnet mit B3LYP-D/SVP. Gekennzeichnet mit * ist die berechnete freie Enthalpie (300 K) des Minimum Energy Crossing Points (MECP) für ein RMS SOCME (siehe unten) von 0.241 cm⁻¹. Alle Energien relativ zu **32**.

Die energetisch günstigsten konkurrierenden Pfade verlaufen also über **TS36-40** und **TS36-56**. Der energetische Unterschied zwischen den beiden Übergangszuständen ist sehr gering, er liegt innerhalb des Fehlers der verwendeten Methode. Zudem ist Benzophenon im Vergleich zum Silylen im Überschuss in der Lösung vorhanden, so dass eine intramolekulare Reaktion nicht unbedingt bevorzugt erfolgt. **56** stellt also ein mögliches Intermediat für die experimentell beobachtete Bildung von **52** und **53** aus der Reaktion von Si₂Cl₆ mit Benzophenon dar.

Interessanterweise ergaben die Rechnungen an **56** einen signifikant stabileren Tripletzustand (**56T**; vgl. Verbindung **P**, Abbildung 12, Kapitel 1.1.2.), so dass weitere Untersuchungen hinsichtlich einer Zwei-Zustandsreaktivität (Two-State Reactivity)²⁴⁷ angestellt wurden. Der (formal spinverbotene) Übergang zu **56T** kann über den minimum energy crossing point (MECP) **MECP1** verlaufen. Ein MECP bildet ein lokales Energieminimum für einen Schnittpunkt zweier Potentialhyperflächen in unterschiedlichen Spinzuständen. Um diesen Punkt zu lokalisieren, wird eine Struktur so optimiert, dass sowohl die Gesamtenergie des Systems in jedem der beiden Spinzustände als auch der Energieunterschied zwischen den beiden Spinzuständen minimal ist²⁴⁸⁻²⁵⁰. Diese auf zwei Gradienten basierende

Strukturoptimierung führt zu einem Schnittpunkt mit $3N-7$ Schwingungsfreiheitsgraden (N = Anzahl der Atome im Molekül), denn neben Rotationen und Translationen beschränkt die Bewegung entlang der Potentialflächenkreuzung die Anzahl möglicher Normalschwingungen. Hierin ähneln MECPs Übergangszustandsstrukturen, bei denen die Bewegung entlang der Reaktionskoordinate die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade verringert. Eine Two-State Reactivity²⁴⁷ tritt meist bei Reaktionen von Übergangsmetallkomplexen auf^{247, 251, 252}, doch auch ohne Übergangsmetall im System kann sie eine Rolle spielen. So lässt sich zum Beispiel die experimentell beobachtete konzertierte Zersetzung des Methoxy-Kations (${}^3\text{CH}_3\text{O}^+$) zu H_2 und HCO^+ schlüssig durch die unterschiedliche Stabilität der auftretenden MECPs erklären. Der MECP des schrittweise ablaufenden Mechanismus ist bei gleichzeitig fast identischer Spin-Bahn-Kopplungskonstante (siehe unten) energetisch ungünstiger als der MECP des konzertierten Mechanismus und somit für den Reaktionsverlauf nicht relevant^{170, 253}. Auch für die Reaktionspfade der Thermolyse von HN_3 und CH_3N_3 spielen MECPs eine wichtige Rolle²⁵⁴. Um festzustellen, ob ein gefundener MECP wie gefordert $3N-7$ Schwingungsfreiheitsgrade besitzt und damit den energetisch günstigsten Punkt entlang der Schnittlinie zweier Potentialflächen darstellt, muss eine Analyse der Schwingungsfrequenzen durchgeführt werden. Dafür wurde ein pragmatischer Ansatz nach Harvey *et al.*^{170, 251, 252} verwendet. Da es sich beim MECP nicht um einen stationären Punkt auf einer $3N-6$ dimensionalen Hyperfläche handelt, führt eine Standard-Frequenzanalyse zu keinen aussagekräftigen Ergebnissen. Stattdessen muss eine effektive Hesse-Matrix (H_{eff}) berechnet werden¹⁷⁰:

$$H_{\text{eff}} = \frac{\left[\left| \frac{\partial V_1}{\partial q} \right| H_2 - \left| \frac{\partial V_2}{\partial q} \right| H_1 \right]}{\left| \frac{\partial V_1}{\partial q} - \frac{\partial V_2}{\partial q} \right|} \quad (10)$$

Dabei stehen H_1 und H_2 für die Hesse-Matrizen der beiden Potentialhyperflächen $V_1(q)$ und $V_2(q)$, wobei q für die Kernkoordinaten steht. Folglich bilden $\partial V_1/\partial q$ und $\partial V_2/\partial q$ jeweils die Gradienten dieser Potentialhyperflächen. Die Differenz dieser Gradienten ist orthogonal zur Flächenkreuzung, also orthogonal zur Bewegung von $V_1(q)$ zu $V_2(q)$. Nachdem die Translationen und Rotationen und die Richtung der Gradientendifferenz herausprojiziert wurden²⁵⁵, wird die Matrix H_{eff} diagonalisiert. So ergeben sich $3N-7$ Kraftkonstanten. Handelt es sich bei dem gefundenen Punkt um einen MECP sind diese alle reell.

Um spin-verbotene Reaktionen miteinander oder mit spin-erlaubten Reaktionen zu vergleichen, kann die nicht-adiabatische Theorie des Übergangszustandes verwendet werden^{170, 252, 256-259}. Die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante $k(T)$ für eine spinverbotene Reaktion ergibt sich dabei aus folgenden Beziehungen:

$$k(T) = \frac{1}{hQ_R} \int_0^{\infty} N^*(E) e^{\frac{-E}{k_B T}} dE \quad (11)$$

Hierin ist Q_R die molekulare Zustandssumme der Edukte und E die innere Energie der Edukte. $N^*(E)$ stellt die effektive Anzahl der Rotations-Schwingungs-Zustände für den Übergang zwischen zwei Potentialhyperflächen am MECP dar:

$$N^*(E) = \int_0^E \rho^*(E - E^*) p^*(E^*) dE^* \quad (12)$$

Dabei ist $\rho^*(E - E^*)$ die Dichte der Rotations-Schwingungs-Zustände am MECP in einem bestimmten Energiebereich. Diese lässt sich durch die zuvor beschriebene Frequenzanalyse am MECP bestimmen. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein System von einer Potentialhyperfläche auf eine andere wechselt, ist durch $p^*(E^*)$ gegeben. Berechnet werden kann diese Wahrscheinlichkeit zum Beispiel über die Landau-Zener-Theorie^{259, 260}:

$$p^*(E^*) \approx \frac{4\pi V_{12}^2}{h\Delta F} \sqrt{\frac{\mu^*}{2(E - E_{\text{MECP}})}} \quad (13)$$

V_{12} ist das Matrix-Element für die Kopplung der beiden Potentialhyperflächen. In dem hier betrachteten Fall also das quadratische Mittel der Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelemente (RMS SOCME). ΔF stellt die Norm der Differenz der Gradienten beider Potentialhyperflächen dar und μ^* ist die reduzierte Masse für die Bewegung orthogonal zur Flächenkreuzung, also entlang der Gradientendifferenz der beiden Hyperflächen.

Aus dem so erhaltenen k ergibt sich ΔG_{MECP} nach Umformung der Eyring-Gleichung aus der Theorie des Übergangszustands:

$$\Delta G_{\text{MECP}} = \left[-\ln k + \ln \left(\frac{k_B T}{h} \right) \right] RT \quad (14)$$

Die Optimierung der MECPs wurde mit den in ORCA¹⁴⁸ implementierten Algorithmen durchgeführt. Die Startstruktur der Optimierungen wurde jeweils mithilfe von partiell relaxierten Potentialhyperflächenscans bestimmt (Abbildung 20 und Abbildung 23). Die hieraus ermittelten Singulett-Triplett-Kreuzungspunkte dienten dabei als Startpunkt für die Optimierung der Struktur des MECPs.

Die oben beschriebenen Frequenzrechnungen wurden anschließend mithilfe von Gaussian 09¹⁶⁵ in Kombination mit dem GLOWfreq-Programm^{171, 172} durchgeführt.

Am so lokalisierten MECP wurde mit ORCA eine zustandsgemittelte CASSCF(2,2)-Rechnung mit Douglas-Kroll-Hess²⁶¹⁻²⁶⁵ (DKH) Hamilton-Operator und passendem SV-DKH²⁶⁶ Basissatz durchgeführt. Die Spin-Bahn-Kopplungs-Matrixelemente (L_x , L_y , L_z) wurden anschließend störungstheoretisch ermittelt. Dies erfolgte mit den in ORCA implementierten Algorithmen der quasi-degenerate perturbation theory²⁶⁷. Das quadratische Mittel (RMS) der Matrixelemente (SOCME) ergibt schließlich V_{12} für das betrachtete System^{259, 268}. Durch die verwendeten Näherungen bei der Berechnung der Spin-Bahn-Kopplungs-Matrixelemente und der pragmatisch ermittelten MECP Struktur stellt das RMS SOCME Ergebnis ebenfalls nur eine Näherung dar.

Die so erhaltenen Werte wurden für das MESMER Programm-Paket¹⁷³ verwendet, mit dessen Hilfe auf Grundlage der Gleichungen (11)-(13) eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Reaktion über den jeweiligen MECP berechnet werden kann. Hieraus lässt sich nach Gleichung (14) die freie Enthalpie für den entsprechenden MECP erhalten.

Betrachtet man den Energieunterschied zwischen **MECP1** und **56** (ohne thermische oder sonstige Korrekturen; Schema 52 in blau) fällt auf, dass dieser mit $2.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ nur sehr gering ist. Der Energieunterschied zwischen Edukt und MECP ist ein wesentlicher Faktor für die Geschwindigkeitskonstante für spinverbotene Reaktionen²⁵². Für das RMS SOCME ergibt sich ein Wert von nur 0.241 cm^{-1} . Im Vergleich zu anderen Systemen (z.B. $\text{Fe}(\text{CO})_4$: 66 cm^{-1})²⁵⁹ ist dieser Wert sehr gering, gleichwohl führt offenbar der sehr geringe Energieunterschied zum Edukt ($2.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) zu einer ausreichend hohen Wahrscheinlichkeit für den Wechsel des Spinzustands eines relevanten Anteils der Moleküle. Dadurch ergibt sich mit $21.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ eine relative freie Enthalpie für den **MECP1**, die energetisch niedriger liegt als vorangehende Übergangszustände. Es ist also davon auszugehen, dass ein Singulett-Triplett Übergang unter den gegebenen Bedingungen stattfinden kann.

In Abbildung 20 sind Potentialhyperflächenscans zu **MECP1** dargestellt. Dabei wurde ein Si-O Abstand festgehalten (bei 1.75 \AA und 1.95 \AA) und der andere Si-O Abstand systematisch variiert. Dies wurde sowohl für die Singulett-Struktur **36** als auch für die Triplett-Struktur **36T** durchgeführt.

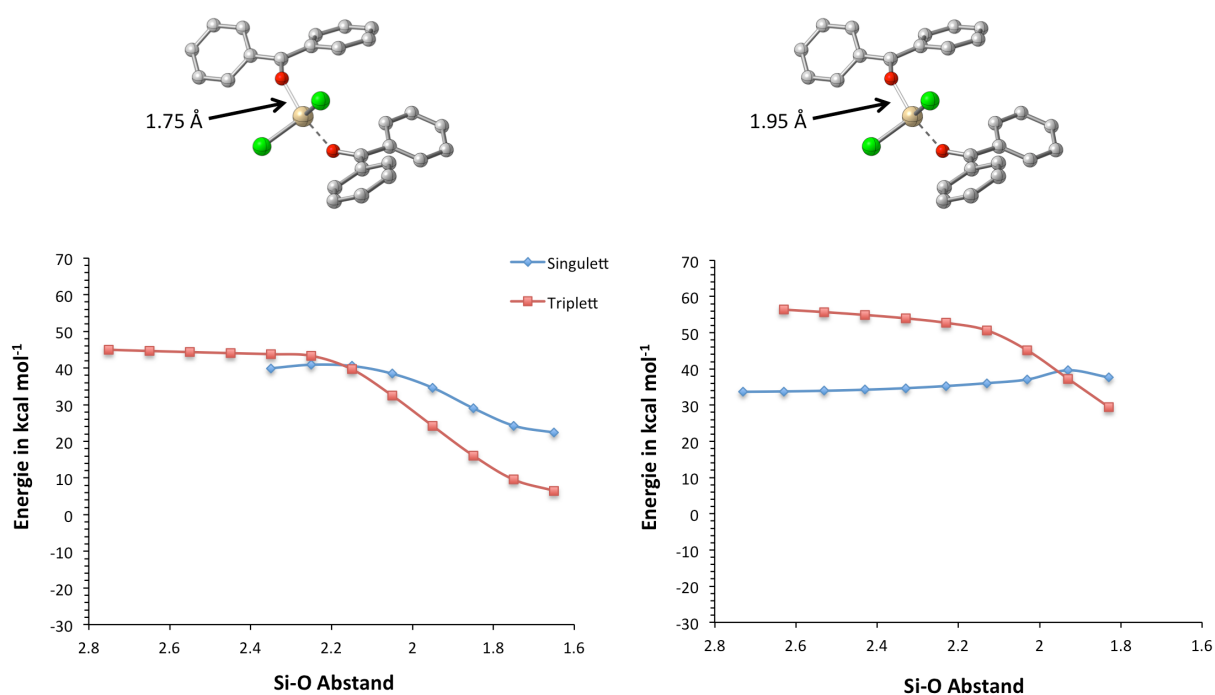


Abbildung 20: Energiekurven für Scans des Si-O Abstands (in Å) bei gleichzeitiger Fixierung des jeweils anderen Si-O Abstands bei 1.75 Å bzw. 1.95 Å ausgehend von **36/36T** + Benzophenon. Energieskala relativ zu **56T** in kcal mol⁻¹.

Es ist auffällig, dass **MECP1** nicht eindeutig erst nach dem Übergangszustand **TS36-56** auftritt. Es ist also denkbar, dass die intermediäre Struktur **56** nicht gebildet wird, sondern **36** mit Benzophenon direkt zu **56T** reagiert.

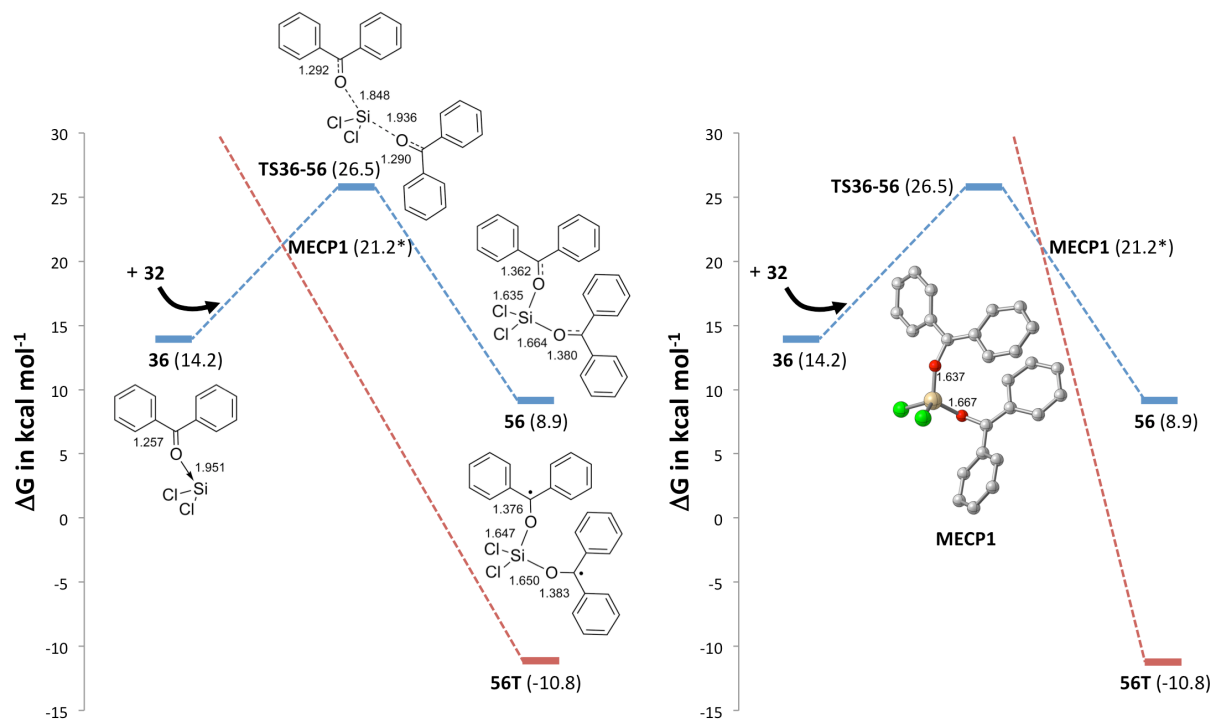


Abbildung 21: Schematische Darstellung der möglichen Verläufe der Singulett (blau) und Triplett (rot) Potentialhyperflächen um **MECP1**. Gekennzeichnet mit * ist die berechnete freie Enthalpie (300 K) des Minimum Energy Crossing Points (MECP) für ein RMS SOCME von 0.241 cm⁻¹. Alle Energien relativ zu **32**.

Dies würde die relativ hohe Barriere von **TS36-56** umgehen und der spinverbotene Übergang zu **56T** könnte direkt bei der Anlagerung von Benzophenon an **36** stattfinden (Abbildung 21). Allerdings ist die Struktur von **MECP1** eher mit **56** zu vergleichen als mit **36** oder **TS36-56** (Schema 52) und die durchgeführten Potentialhyperflächenscans zeigen nur einen Ausschnitt der gesamten Hyperfläche und besitzen daher nur eine eingeschränkte Aussagekraft über die relative Position der energetisch günstigsten Flächenkreuzung. Daher bleibt es also unsicher, ob die Kurvenkreuzung vor oder nach dem Übergangszustand **TS36-56** auftritt.

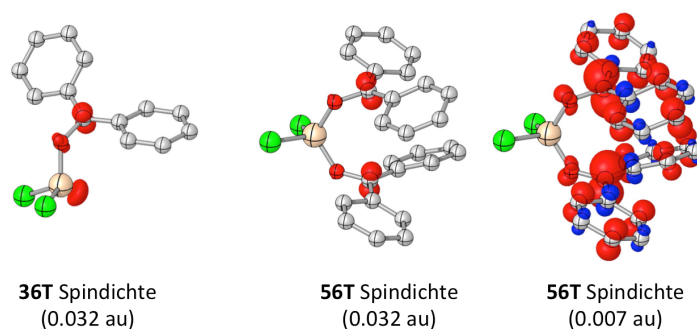
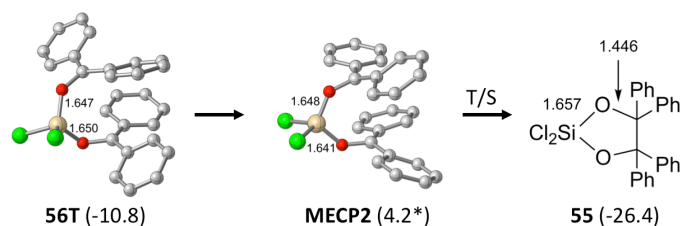


Abbildung 22: Darstellung der Spindichte an **36T** und **56T**. Angaben zu Isodichteflächen in atomaren Einheiten (au). Berechnet mit B3LYP-D/SVP

In guter Übereinstimmung mit der qualitativen Lewis-Struktur von **56T** zeigt Abbildung 22, dass die Spindichte mit einem dominanten Anteil an den Carbonyl-Kohlenstoffatomen lokalisiert ist. Die ungewöhnlich hohe Stabilität des Triplett-Zustandes von **56** ($-10.8 \text{ kcal mol}^{-1}$; vgl. **36**: $14.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ **36T**: $29.6 \text{ kcal mol}^{-1}$; Schema 41) lässt sich anhand der Delokalisierung der Spindichte über die Phenylgruppen in **56T** erklären (andere Isodichtefläche in Abbildung 22).



Schema 53: Mögliche Reaktionspfade zu **56T**. $\Delta G(298 \text{ K})$ in kcal mol^{-1} berechnet mit B3LYP-D/SVP. Gekennzeichnet mit * ist die berechnete freie Enthalpie (300 K) des Minimum Energy Crossing Points (MECP) für ein RMS SOCME von 0.162 cm^{-1} . Alle Energien relativ zu **32**.

56T kann über einen weiteren MECP (**MECP2**) zu Verbindung **55** reagieren (Schema 53). Es handelt sich um eine radikalische C-C Bindungsknüpfung. Die Reaktion ähnelt damit der McMurry-Reaktion, bei der durch niedervalente Titanverbindungen zwei Carbonyl-

Kohlenstoffe radikalisch verknüpft werden^{269, 270}. Eine ähnliche Silylen-vermittelte Verknüpfung zweier Carbonyl-C-Atome wurde schon zuvor von Jutzi *et al.*²⁷¹ beobachtet. Das RMS SOCME für **MECP2** ist mit 0.162 cm^{-1} noch kleiner als im Fall des **MECP1**. Nichtsdestotrotz ist auch hier durch den geringen Energieunterschied zwischen **56T** und **MECP2** die Wahrscheinlichkeit eines spinverbotenen Übergangs zu **55** ausreichend für eine schnelle Reaktion. Bezüglich **56T** beträgt ΔG_{MECP} $15.0 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die Bildung des Produktes **55** ist, wie schon zuvor beschrieben (Schema 51), stark exergon.

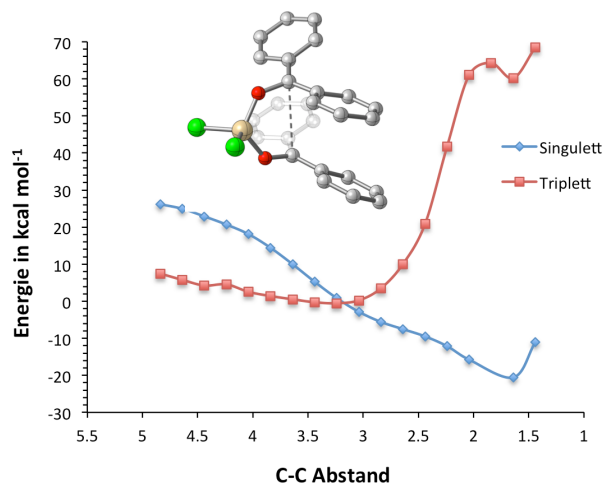


Abbildung 23: Energiekurven für Scans des Si-O Abstands (in Å) im Singulett- und im Triplet-Zustand ausgehend von **56/56T**. Energieskala relativ zu **56T** in kcal mol^{-1} .

In **Abbildung 23** ist die Energie für den Singulett und den Triplet-Zustand in Abhängigkeit des $\text{C}_{\text{Carbonyl}}\text{-C}_{\text{Carbonyl}}$ Abstands dargestellt.

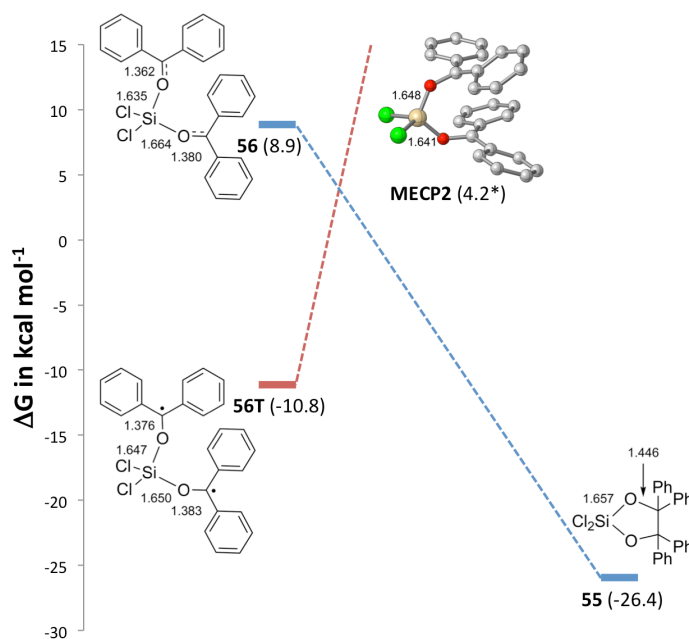
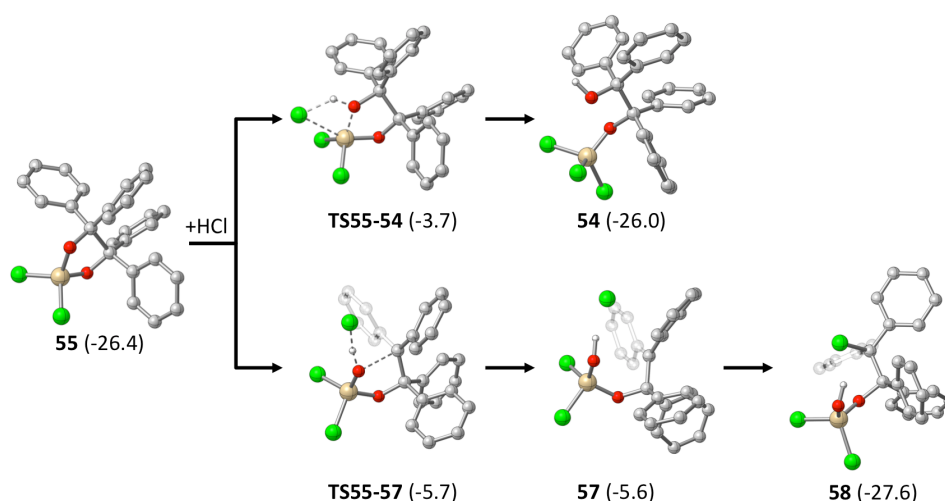


Abbildung 24: Schematische Darstellung der Singulett (blau) und Triplet (rot) Potentialhyperflächen um **MECP2**. Gekennzeichnet mit * ist die berechnete freie Enthalpie (300 K) des Minimum Energy Crossing Points (MECP) für ein RMS SOCME von 0.162 cm^{-1} . Alle Energien relativ zu **32**.

Die C-C-Bindungsknüpfung nach Übergang auf die Singulett Hyperfläche findet erwartungsgemäß ohne Barriere statt. Zudem liegt der MECP strukturell in der Nähe der Minimumsstruktur von **56T**. In Abbildung 24 ist der Reaktionsverlauf schematisch dargestellt.

Durch Addition eines weiteren Äquivalents HCl kann sowohl die O-Si (**TS55-54**) als auch die C-O-Bindung (**TS55-57**) gespalten werden (Schema 54). Die Barrieren für diese Reaktionen sind mit $22.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. $20.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ähnlich hoch, so dass wahrscheinlich beide Additionen stattfinden können. Ausgehend von **55** ist sowohl die Bildung von **54** (vgl. Schema 51) als auch die Bildung von **58** thermoneutral. Es handelt sich also in beiden Fällen um reversible Reaktionen.

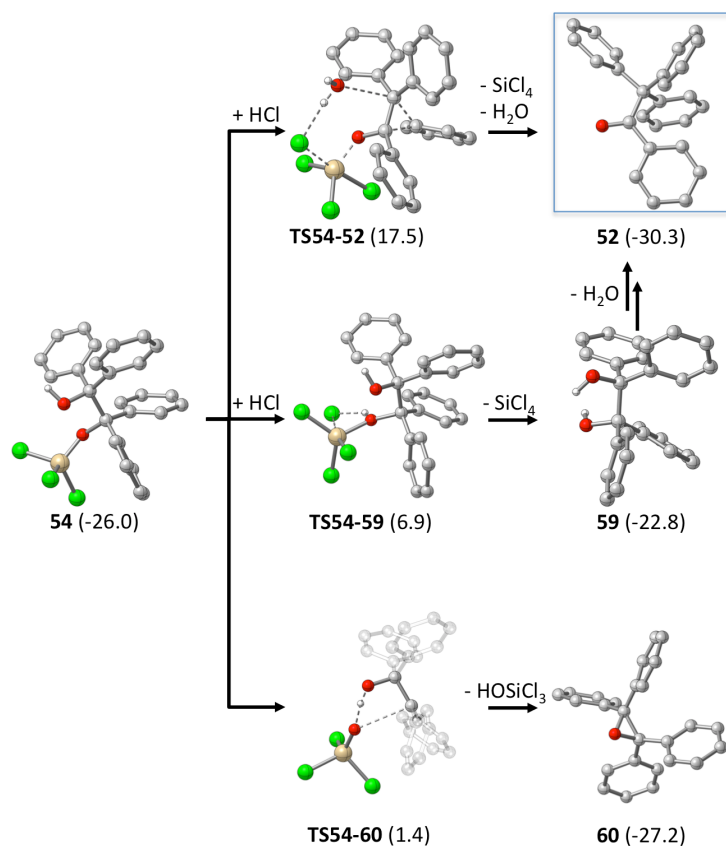


Schema 54: HCl-Additionen an **55**. $\Delta G(298 \text{ K})$ in kcal mol^{-1} berechnet mit B3LYP-D/SVP. Alle Energien relativ zu **32**.

Auffällig ist die geringe Stabilität des intermediären Ionenpaars **57**, das zwar als stationärer Punkt entlang des Reaktionspfades lokalisiert wurde, auf der freien Enthalpie-Hyperfläche aber oberhalb des vorangegangenen Übergangszustands liegt. Daher wird diese Struktur als Artefakt betrachtet und eine direkte Bildung von **58** nach Passage von **TS55-57** angenommen.

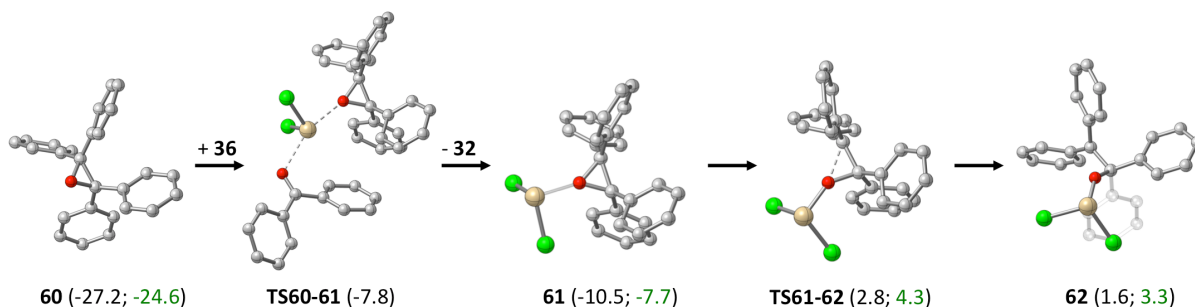
Ausgehend von **54** sind mehrere Reaktionen denkbar (Schema 55). Formal würde eine HCl-Addition und anschließende SiCl_4 und H_2O Eliminierung zum experimentell beobachteten Benzopinacolon (**52**) führen. Die konzertierte Reaktion über **TS54-52** ist mit einer Barriere von $43.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (relativ zu **55**) energetisch sehr ungünstig. Auch die schrittweise ablaufende HCl-Addition mit anschließender Pinacol-Umlagerung²⁷² (deren Mechanismus zuvor schon umfassend untersucht wurde²⁷³⁻²⁷⁵) zeigt schon im ersten Schritt (**TS54-59**) eine

hohe Barriere ($32.9 \text{ kcal mol}^{-1}$). **52** wird also sehr wahrscheinlich nicht auf diese Art und Weise gebildet. Die intramolekulare Umlagerung zum Epoxid **60** zeigt dagegen mit $27.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ eine wesentlich niedrigere Barriere. Bei dieser exergonen Reaktion wird neben dem Epoxid auch HOSiCl_3 gebildet. Dieses reagiert dann anschließend wahrscheinlich zu Perchlorsiloxanen weiter²⁷⁶.



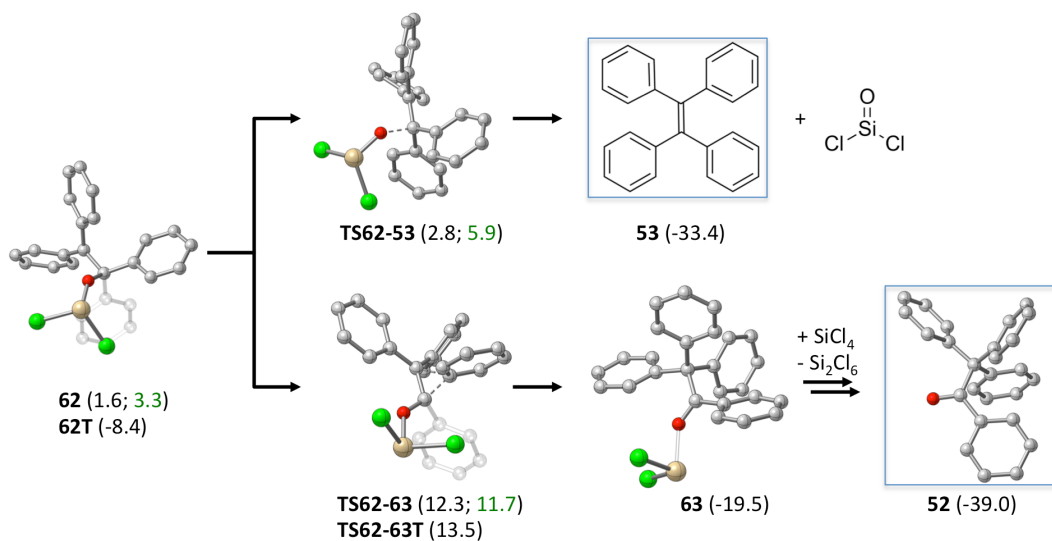
Schema 55: Si-Abspaltung aus **54**. $\Delta G(298 \text{ K})$ in kcal mol^{-1} berechnet mit B3LYP-D/SVP. Blau markiert: experimentell gefundenes Produkt. Alle Energien relativ zu **32**.

Ausgehend von Epoxid **60** konnte kein Übergangszustand einer Umlagerung zum Benzopinakolon (**52**) lokalisiert werden. Stattdessen kann jedoch über **TS60-61** ($-7.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) ein Silylen aus dem Addukt **36** übertragen werden. Die anschließende Ringöffnung unter Bildung des Zwitterions **62** eröffnet einen Pfad zur Bildung des Tetraphenylethylens (**53**) unter Abspaltung von Silaphosgen. Ausgehend von **62** ist die Reaktion exergon ($\Delta G_{\text{R}} = -6.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) und entlang der Sequenz **60** \rightarrow **62** \rightarrow **TS62-53** \rightarrow **53** tritt eine effektive Barriere von $\Delta G^{\ddagger} = 30.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ auf. Das gebildete Silaphosgen sollte, ähnlich wie das oben beschriebene HOSiCl_3 , zu Siloxanen weiterreagieren.²⁷⁷⁻²⁷⁹.



Schema 56: Reaktion von Oxiran **60** mit Silylen **36** zur weiteren Reduktion des Carbonyl-Kohlenstoffs. In schwarz: $\Delta G(298\text{ K})$ in kcal mol⁻¹ berechnet mit B3LYP-D/SVP; In grün: $\Delta G(298\text{ K})$ in kcal mol⁻¹ berechnet mit B3LYP-D/SVP in SMD(Benzol). Alle Energien relativ zu **32**.

Auch eine Phenylmigration zum Carbokation (**TS62-63**) ist ein gut bekannter Reaktionstyp (vgl. Pinacol-Umlagerung), so dass aus **62** ebenfalls Benzopinacolon entstehen könnte. Doch durch die geringe relative Stabilität von **62** ist der Übergangszustand für diese Migration mit einem ΔG^\ddagger von 39.5 kcal mol⁻¹ energetisch zu ungünstig, wenn man vom Epoxid **60** (-27.2 kcal mol⁻¹) als Edukt ausgeht.



Schema 57: Umlagerung von **62** und Eliminierung von SiCl₂. Blau markiert: experimentell gefundenes Produkt. In schwarz: $\Delta G(298\text{ K})$ in kcal mol⁻¹ berechnet mit B3LYP-D/SVP; In grün: $\Delta G(298\text{ K})$ in kcal mol⁻¹ berechnet mit B3LYP-D/SVP in SMD(Benzol). Alle Energien relativ zu **32**.

Die Berücksichtigung von Solvenseffekten führt zu keinen signifikanten Änderungen in den berechneten relativen Energien (Schema 56 und Schema 57 in grünen Ziffern). Für **62** ergaben die Rechnungen eine ausgeprägte Stabilisierung des Triplett- gegenüber dem Singulettzustand, so dass auch diese Reaktionssequenz hinsichtlich der Beteiligung einer Zwei-Zustandsreaktivität untersucht wurde.

Ein Scan der C-C-Bindungslänge zur Phenylmigration in **62** liefert Hinweise auf eine Singulett/Triplett-Kurvenkreuzung, allerdings liegt sie energetisch sehr nahe am Singulett-Übergangszustand **TS61-62**, so dass keine signifikante Verringerung der effektiven Barriere durch einen Spin-Übergang zu erwarten ist (Abbildung 25). Auf eine explizite Optimierung des entsprechenden MECPs wurde an dieser Stelle verzichtet.

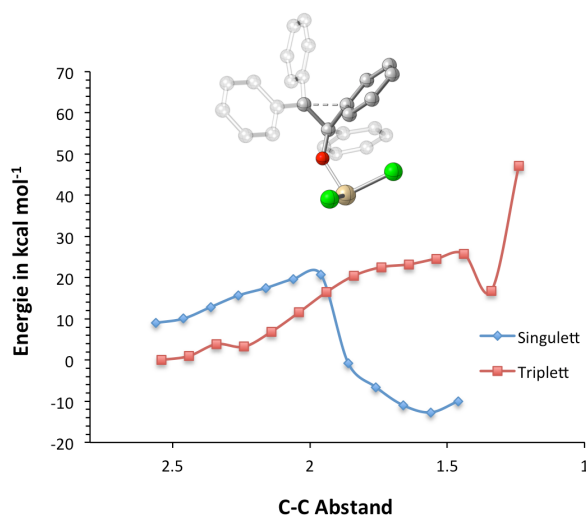
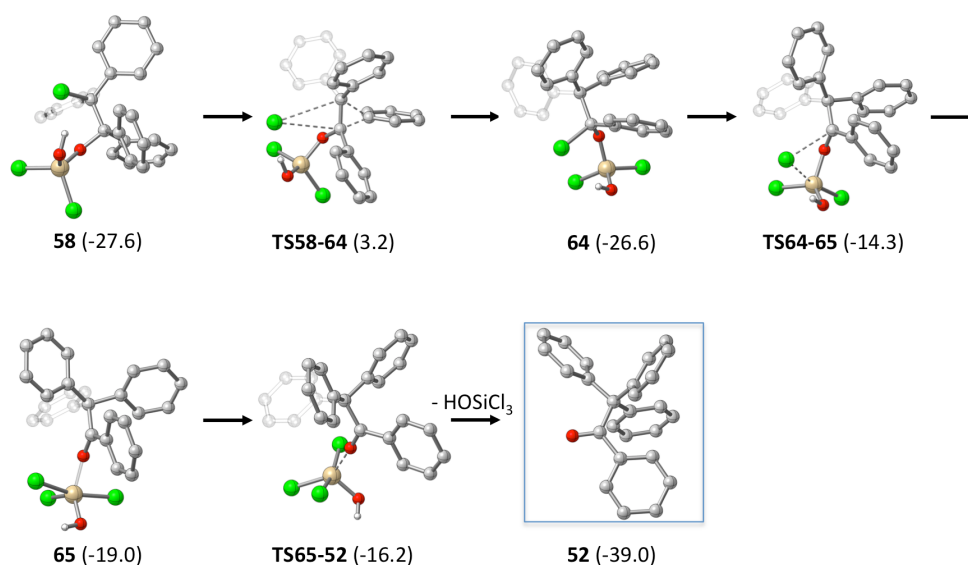


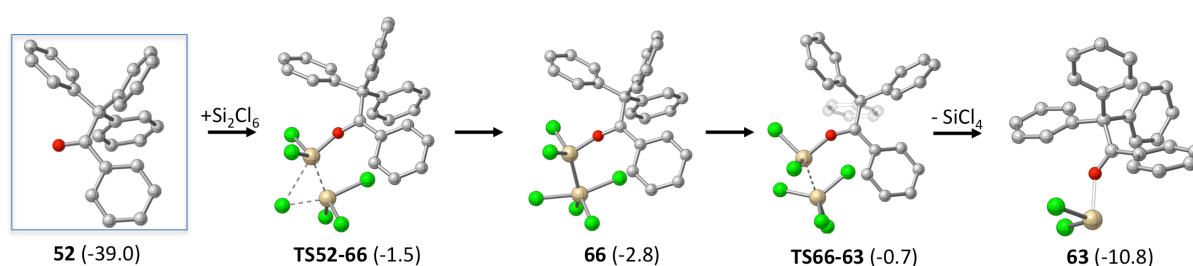
Abbildung 25: Energiekurven für Scans des $C_{\text{Phenyl}}-C$ Abstands (in Å) im Singulett- und im Triplet-Zustand ausgehend von **62/62T**. Energieskala relativ zu **62T** in kcal mol^{-1} .

Schema 58 zeigt einen alternativen Reaktionspfad, der von **58** unter Vermeidung der Ausbildung des Oxirans **60** verläuft. Ausgehend von **58** führt die Migration eines Phenylsubstituenten bei gleichzeitiger Chloridwanderung über **TS58-64** zu Verbindung **64**.



Schema 58: Reaktion zu Benzopinacolon aus **58**. Blau markiert: experimentell gefundenes Produkt. $\Delta G(298 \text{ K})$ in kcal mol^{-1} berechnet mit B3LYP-D/SVP. Alle Energien relativ zu **32**.

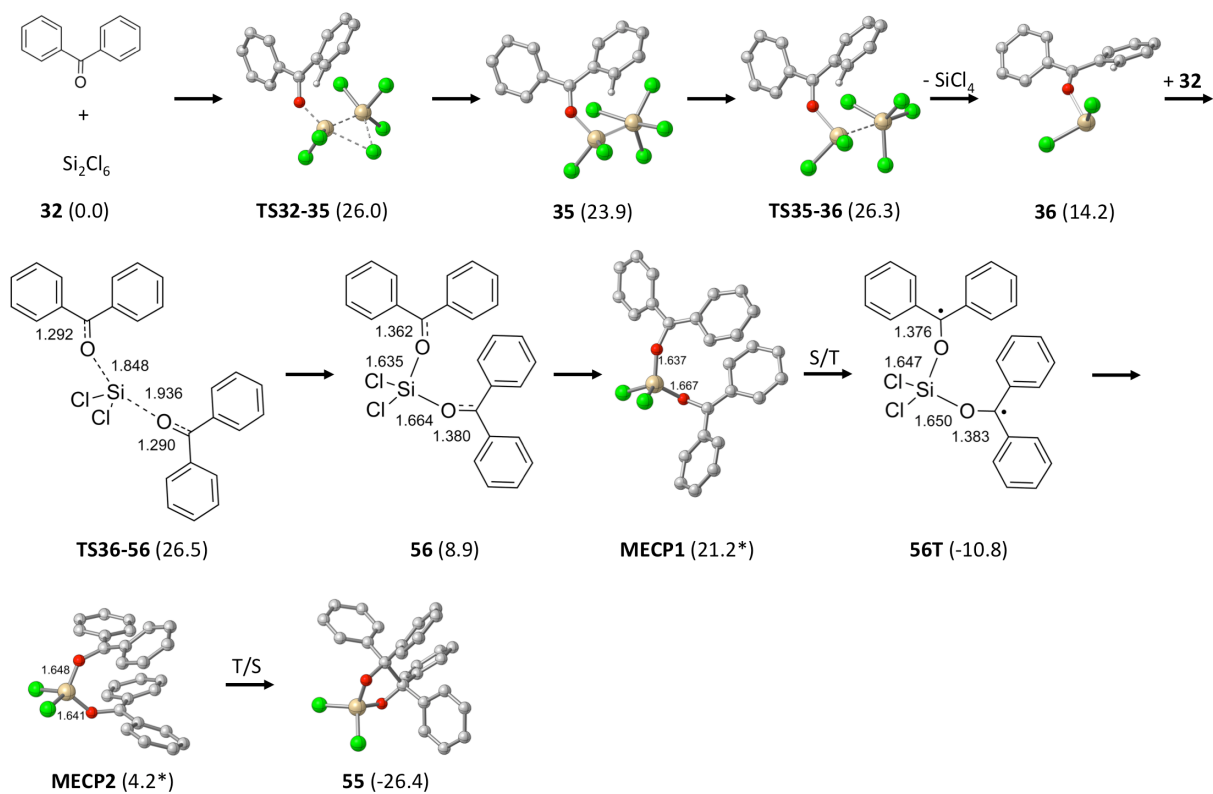
Es bildet sich also kein Carbokation als reaktives Intermediat, sondern es findet direkt eine Chloridübertragung statt. Die Barriere ist mit $30.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ recht hoch, sie stellt aber die niedrigste gefundene Barriere für die Bildung von **52** dar, die in den quantenchemischen Untersuchungen gefunden wurde. Da es sich um einen intramolekularen Prozess handelt, führt eine Temperaturerhöhung nicht zu einem Anstieg der Barriere. Die Reaktion zu **64** ist nahezu thermoneutral und die intermediäre Bildung von **65** ist nach einer weiteren Chlorid-Migration über **TS64-65** mit geringer Barriere möglich. Nach Abspaltung von HOSiCl_3 (**TS65-52**) entsteht so **52**. Die primäre Phenylmigration mit Chloridwanderung stellt in dieser Reaktionssequenz den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar.



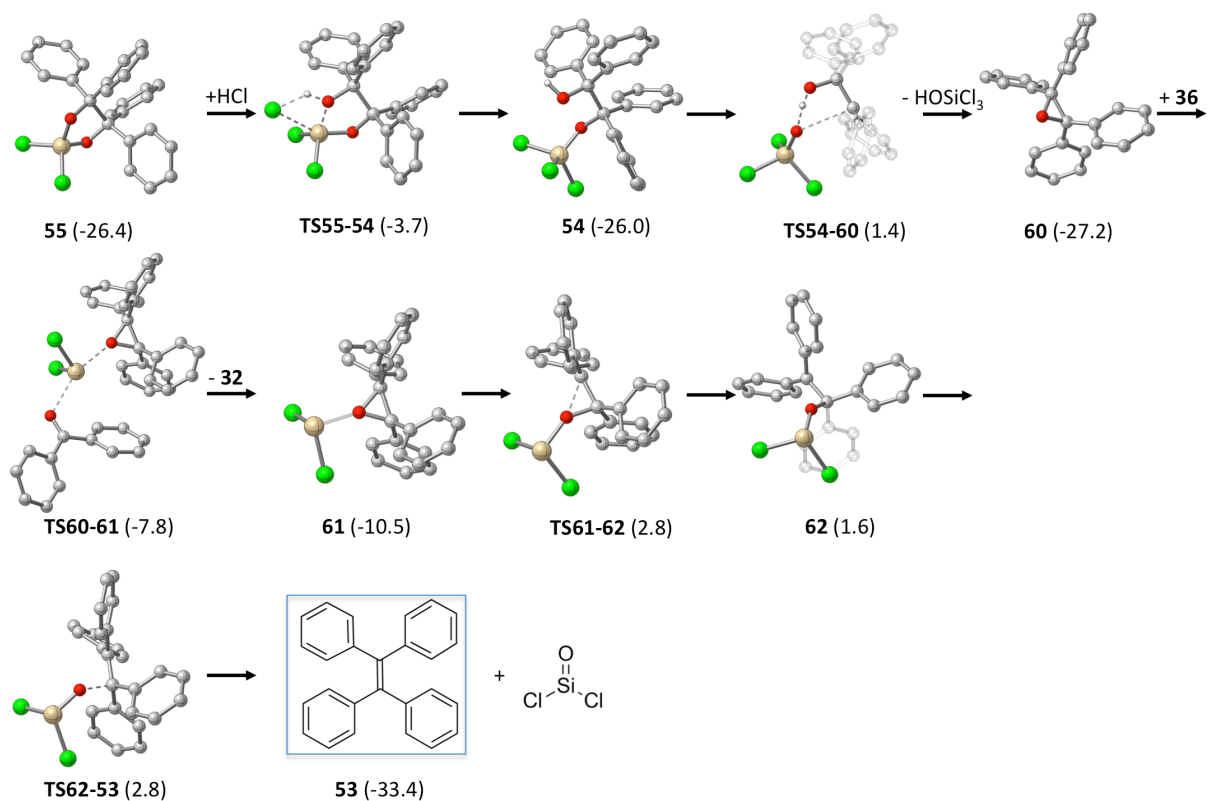
Schema 59: Reaktion von Benzopinacol mit Si_2Cl_6 . Blau markiert: experimentell gefundenes Produkt. $\Delta G(298 \text{ K})$ in kcal mol^{-1} berechnet mit B3LYP-D/SVP. Alle Energien relativ zu **32**.

In Analogie zur Silan-induzierten Reduktion von Benzophenon wurde untersucht, ob **52** im Gleichgewicht mit Si_2Cl_6 nicht auch eine ähnliche Deoxygenierung zum Tetraphenylethylen **53** durchläuft (Schema 59). Diese Reaktion zeigt jedoch schon im ersten Schritt eine prohibitiv hohe Barriere von $37.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (**TS52-66**) und ist somit irrelevant.

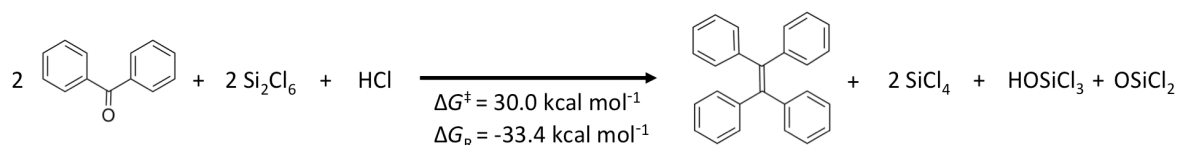
In Schema 60 und Schema 61 ist der Reaktionspfad zu Tetraphenylethylen zusammenfassend dargestellt. Ausgehend vom C-C-Kupplungsprodukt **55** führt ein thermoneutraler HCl-Additionsschritt unter Si-O-Bindungsspaltung zu **54**, das nach HOSiCl_3 Eliminierung schließlich das Epoxid **60** bildet. Nach Silylen-induzierter Ringöffnung des Epoxids entsteht im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt Zwitterion **62**. Eine solche Reaktion mit Lewis-Säuren ist für Epoxide bekannt²⁷². Die Reduktion zu **53** wird anschließend durch Silaphosgen-Abspaltung erreicht. Letzteres reagiert, wie auch HOSiCl_3 , weiter zu Perchlorsiloxanen mit unterschiedlicher Kettenlänge. In Schema 62 ist die Gleichung der Gesamtreaktion der Bildung von Tetraphenylethylen nach dem hier berechneten Mechanismus dargestellt. Die Reaktion ist mit $\Delta G_{\text{R}} = -33.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ exergon und weist eine effektive Barriere von $\Delta G^{\ddagger} = 30.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ auf.



Schema 60: Zusammenfassung der Reaktion von **32** zu **55**. $\Delta G(298\text{ K})$ in kcal mol^{-1} berechnet mit B3LYP-D/SVP. Gekennzeichnet mit * ist die berechnete freie Enthalpie (300 K) der Minimum Energy Crossing Points (MECPs). Alle Energien relativ zu **32**.

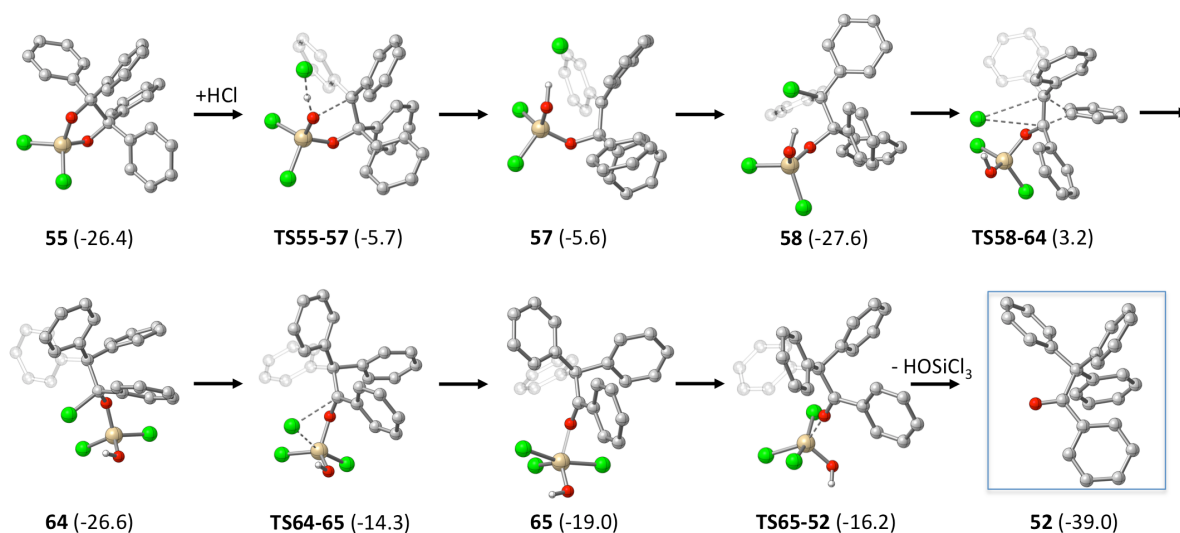


Schema 61: Zusammenfassung des Reaktionspfades von **55** zu **53**. $\Delta G(298\text{ K})$ in kcal mol^{-1} berechnet mit B3LYP-D/SVP. Alle Energien relativ zu **32**.



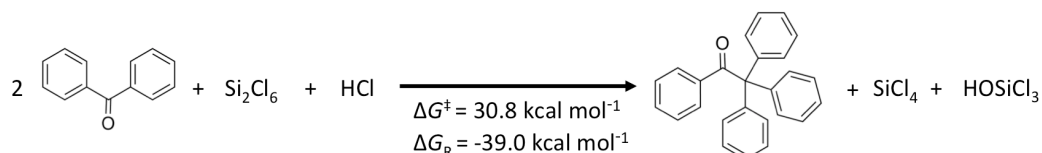
Schema 62: Gesamtreaktion für den hier betrachteten Reaktionspfad zu Tetraphenylethylen (**53**). ΔG bei 298 K.

Die Bildung von Benzopinakolon (**52**) beginnt als alternativer Reaktionspfad ebenfalls mit einer HCl-Addition an **55**, die hier unter C-O-Bindungsspaltung zur Bildung von **58** führt. **55** und **58** sind thermodynamisch etwa gleich stabil und können ein reversibles Vorgleichgewicht bilden. Den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bildet eine konzertierte Phenyl- und Chlorid-Migration über **TS58-64** ($\Delta G^{\ddagger} = 30.8 \text{ kcal mol}^{-1}$). Nach Chlorid-Migration auf das Silan (**TS64-65**) und HOSiCl₃ Abspaltung entsteht schließlich **52** (Schema 63 und Schema 64).



Schema 63: Zusammenfassung des Reaktionspfades von **55** zu **52**. $\Delta G(298 \text{ K})$ in kcal mol^{-1} berechnet mit B3LYP-D/SVP. Alle Energien relativ zu **32**.

Der Unterschied in der freien Enthalpie relativ zu den Edukten für die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte des Benzopinakolon und Tetraphenylethylen Reaktionspfades ist mit $3.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ (**TS58-64**) bzw. $2.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ (**TS61-62/TS62-53**) sehr ähnlich.

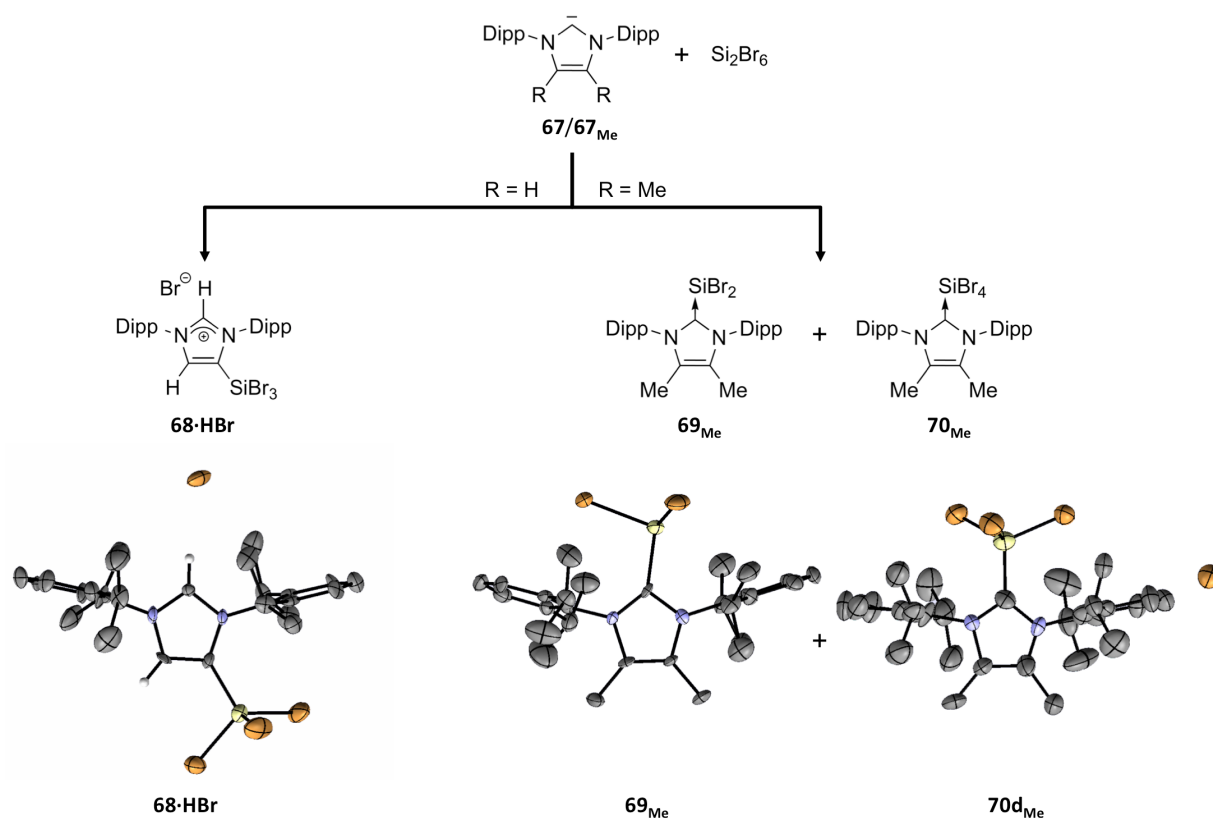


Schema 64: Gesamtreaktion für den hier betrachteten Reaktionspfad zu Benzopinakolon (**52**). ΔG bei 298 K.

Insgesamt lässt sich daher sagen, dass eine geringe Änderung der Reaktionsbedingungen, wie zum Beispiel andere Stöchiometrien, drastische Änderung der Produktverhältnisse zur Folge haben kann. Dies ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen²³⁵.

3.3. Reaktion von Si_2Br_6 mit *N*-heterocyclischen Carbenen

Wie schon in der Einleitung beschrieben, sind NHCs gut geeignet, um Silicium in niedrigen Oxidationsstufen in Form von relativ stabilen Addukten zu isolieren. In diesem Kapitel wird die NHC-katalysierte Disproportionierung von Si_2Br_6 betrachtet, die, abhängig vom eingesetzten NHC, auch zu unerwarteten Produkten führt. Die experimentellen Arbeiten zu den in diesem Abschnitt untersuchten Reaktionen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Norbert Auner durchgeführt^{280, 281}.



Schema 65: Experimentell beobachtete Produkte der Reaktion der beiden NHCs **67** bzw. **67_{Me}** mit Si_2Br_6 (Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl; Me = CH_3). Kristallstrukturen der Produkte **68·HBr**, **69_{Me}** und der dissoziierten Form⁸⁴ von **70_{Me}** (**70d_{Me}**).

Die Reaktion des am Rückgrat unsubstituierten NHCs **67** mit Si_2Br_6 ergibt bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol die Verbindung **68·HBr** (Schema 65). ^{29}Si -NMR, ^1H -NMR und ^{13}C -NMR Messungen zur Identifikation des Produkts und dessen Kristallstrukturanalyse wurden dagegen bei Raumtemperatur durchgeführt, so dass unklar bleibt, ob die Reaktion bereits bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ oder erst bei Raumtemperatur stattfindet. Die Bildung des am NHC-Rückgrat silylierten Produkts ist zunächst überraschend, da die Reaktion des gleichen Carbens mit Si_2Cl_6 zur Disproportionierung in SiCl_4 und dem Silylen-Addukt $\text{67}\cdot\text{SiCl}_2$ führt¹¹⁷. Zudem ist bekannt, dass die Alkalimetall-Reduktion des SiBr_4 -NHC-Addukts zum entsprechenden Dibromsilylen-Addukt $\text{67}\cdot\text{SiBr}_2$ führt⁸⁴. Wie schon in der Einleitung beschrieben, ist die Donor-Akzeptor

Wechselwirkung zwischen Carben und Silylen offenbar außergewöhnlich stark, was zur effizienten Dämpfung der Elektrophilie der Silylene führt, so dass sie kristallographisch charakterisiert werden können.

In der Tat bildet sich unter den gleichen Reaktionsbedingungen ebenfalls ein isolierbares Silylen (**69_{Me}**), wenn statt **67** das methylysubstituierte Carben **67_{Me}** verwendet wird²⁸⁰ (Schema 65). Auch von den Disproportionierungsprodukten konnten Kristallstrukturen bestimmt werden. Die Kristallisation wurde in einem polarerem Lösemittel (in CD₂Cl₂) durchgeführt als die Reaktion selbst (in Toluol). Im Kristall liegt die heterolytisch dissoziierte Form von **70_{Me}** vor (**70d_{Me}**), während in Lösung wahrscheinlich das intakte SiBr₄-Addukt **70_{Me}** vorliegt (vgl. Flippou *et al.*, Referenz 84 Fußnote 18). Durch die Methyl-Reste am NHC-Rückgrat wird offenbar eine Substitution an der C-C Doppelbindung zu **68** verhindert.

Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse von Benchmark-Rechnungen zur Identifikation einer hinreichend genauen Dichtefunktionalmethode vorgestellt. Danach werden vergleichende mechanistische Untersuchungen für die beiden NHCs **67** und **67_{Me}** beschrieben, um die Ursache der unterschiedlichen Reaktivität der beiden NHCs zu bestimmen. Dabei wird zunächst die Silylenbildung für beide NHCs betrachtet und anschließend der Mechanismus der NHC-Rückgrat-Substitution an **67** untersucht.

3.3.1. Benchmark-Rechnungen

DFT-Methoden zeigen oft stark systemabhängige Leistungen, daher werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse von Benchmark-Rechnungen an relevanten Modellsystemen vorgestellt, die wesentlichen Aspekte der Reaktivität von NHCs mit Si₂Br₆ erfassen. Als Referenzdaten wurden die Ergebnisse von CCSD(T)-Rechnungen am extrapolierten Basissatzlimit verwendet; in vergleichbaren Untersuchungen gilt diese Methode als „Goldstandard der Quantenchemie“^{282, 283}. Den CCSD(T)-Energieberechnungen liegen optimierte Strukturen zugrunde, die auf B3LYP-D/SVP-Niveau erhalten wurden.

Zur Extrapolation der CCSD(T)-Energien zum Basissatzlimit^c wurde auf automatisierte Routinen zurückgegriffen, wie sie im Programmpaket Orca implementiert sind¹⁴⁸. Um den unterschiedlichen Konvergenzverhalten²⁸⁴ der HF-Energie und der

^cDies entspricht der Energie, die bei Verwendung einer unendlich großen Atomorbitalbasis erhalten wird; englisch: complete basis set, CBS.

Korrelationsenergiebeiträge Rechnung zu tragen, werden zwei unterschiedliche Ansätze verwendet.

$$E_{\text{SCF}}^{(X)} = E_{\text{SCF}}^{(\infty)} + ae^{-\alpha\sqrt{X}} \quad (15)$$

Zur Extrapolation der HF-Energie wird ein Exponentialansatz verwendet (15)²⁸⁵⁻²⁸⁷. Dabei steht X für die jeweilige Kardinalzahl der verwendeten Basis (cc-pVDZ: 2, cc-pVTZ: 3, etc.), α ist eine Basissatztyp-abhängige, empirisch ermittelte Konstante und a ist eine systemabhängige Variable. Nach Bestimmung von $E_{\text{SCF}}^{(X)}$ für zwei Basissätze ergibt sich so die extrapolierte Energie am Basissatzlimit $E_{\text{SCF}}^{(\infty)}$. Zur Berechnung der Korrelationsenergie am Basissatzlimit ($E_{\text{corr}}^{(\infty)}$) wird der Ansatz nach Halkier *et al.*²⁸⁴ in modifizierter Form^{287, 288} verwendet:

$$E_{\text{corr}}^{(\infty)} = \frac{X^\beta E_{\text{corr}}^{(X)} - Y^\beta E_{\text{corr}}^{(Y)}}{X^\beta - Y^\beta} \quad (16)$$

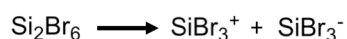
Hierin sind X und Y die Kardinalzahlen des kleineren und des größeren Basissatzes. β ist ein zweiter empirisch optimierter Parameter²⁸⁷. Für alle Referenzrechnungen wurden die korrelationskonsistenten Dunning-Basissätze (aug)-cc-pVXZ²⁸⁹⁻²⁹² verwendet. Eine Extrapolation mit den Basisätzen cc-pVDZ und cc-pVTZ auf CCSD(T)-Niveau wird im Folgenden mit CCSD(T)/CBS(2,3) abgekürzt. Diffus augmentierte Basissätze (aug-cc-pVXZ) werden durch ein vorangestelltes a gekennzeichnet (z.B. CCSD(T)/CBS(a2,a3)).

Zunächst wurden die in den vorherigen Kapiteln (3.1.: Acyclische Diaminocarbone und 3.2.: Dichlorsilylen-vermittelte C-C-Kupplungen von Benzophenon) verwendeten DFT-Methoden (B2GPPLYP-D bzw. B3LYP-D) auf ihre Genauigkeit hin evaluiert. Zudem wurde das dispersionskorrigierte GGA-Funktional PBE-D in die Untersuchungen mit einbezogen. Da in den betrachteten Reaktionsmechanismen ionische Intermediate auftreten, wurden auch Basissätze mit diffusen Funktionen untersucht (def2-TZVPPD²⁹³ und 6-31+G**). Letzterer wurde, um Rechenzeit zu sparen, mit dem LANL2DZdp^{182, 183} Basissatz mit effektivem Kernpotential (ECP) für Bromatome kombiniert; diese Kombination wird im Folgenden mit DZBS (double- ζ Basissatz) abgekürzt. Zusätzliche Rechnungen wurden mit den Basissätzen SVP, def2-TZVPP und def2-QZVPP durchgeführt. Außerdem wurde untersucht, ob sich die Ergebnisse durch eine Extrapolation der def2-SVP¹⁵⁴ und def2-TZVP¹⁵⁴-Basissätze zum Basissatzlimit (CBS(2,3,def2)) verbessern lassen.

Alle Geometrieoptimierungen wurden mit dem Programm Gaussian09¹⁷⁴ durchgeführt. Die CCSD(T) Referenzrechnungen und die meisten übrigen Einzelpunktenergierechnungen

wurden mit dem Programm ORCA (Version 3.0.0)¹⁴⁸ durchgeführt. Die Einzelpunktrechnungen zu Reaktionspfaden (Abschnitt 3.3.2. und 3.3.3.) wurden mithilfe des GAMESS US Programms durchgeführt, da das für spätere Rechnungen wichtige SMD Solvensmodell in der verwendeten ORCA Programmversion nicht implementiert war. Um eventuelle Unterschiede zwischen den Ergebnissen der beiden Programme auszuschließen, wurden Vergleichsrechnungen mit beiden Programmen durchgeführt^d.

Die erste untersuchte Modellreaktion ist die heterolytische Dissoziation von Si₂Br₆:



Schema 66: Heterolytische Spaltung von Si₂Br₆.

Die für diese Gleichung berechneten Reaktionsenergien (ΔE) und die Abweichungen von der Referenzrechnung ($\Delta\Delta E$) sind in Tabelle 5 dargestellt. Es zeigt sich, dass es unerheblich ist ($\Delta\Delta E = -0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$), ob die CCSD(T) Einzelpunktrechnung auf Grundlage einer B3LYP-D/SVP oder einer PBE-D/DZBS Struktur durchgeführt wird. Zudem bleibt der Fehler der Basissatzextrapolation mit den deutlich kleineren double- ζ /triple- ζ -Basissätzen (CCSD(T)/CBS(2,3)) mit $-1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ in einem akzeptablen Bereich. Dies ist vor allem für die größeren Modellsysteme von Bedeutung, da dort eine CCSD(T)/CBS(a3,a4) Extrapolation sehr aufwändig wäre. B3LYP-D/SVP selbst zeigt mit einem $\Delta\Delta E$ von $-0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ hier eine hohe Genauigkeit. Dagegen ist PBE-D/DZBS mit $-9.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ sehr ungenau. Wie erwartet zeigt die B2GPPLYP-D/def2-QZVPP Einzelpunktrechnung mit $-0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ eine sehr geringe Abweichung von der Referenz. Dies ist in Übereinstimmung mit der in dieser (Kapitel 3.1) und anderen Arbeiten^{70, 149, 162} beobachteten hohen Genauigkeit des B2GPPLYP-Funktionalis in Kombination mit großen Basissätzen. Auffällig ist der große Fehler ($1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) der Einzelpunktrechnung auf B2GPPLYP-D/CBS(2,3,def2)-Niveau. Diese Basissatzextrapolation trägt hier offenbar nicht zu einer höheren Genauigkeit bei. Zusätzliche diffuse Funktionen (def2-TZVPPD) führen zu einer genaueren Beschreibung der ionischen Produkte^{292, 294} als die Verwendung des analogen Basissatzes ohne diffuse Funktionen (def2-TZVPP). Das Ergebnis ist jedoch auch bei der Verwendung der def2-TZVPP-Basis für die Einzelpunktrechnungen hinreichend genau ($\Delta\Delta E = 0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. $0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$). Erwartungsgemäß unterscheiden sich die Ergebnisse der ORCA und der GAMESS US Rechnungen nicht wesentlich voneinander.

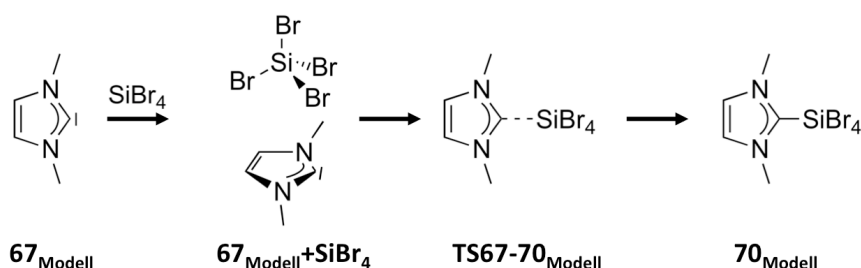
^dDas SMD Solvensmodell wurde im Benchmark-Teil nicht eingesetzt, da in diesem Abschnitt der Vergleich quantenchemischer Methoden untereinander im Vordergrund steht. Hierbei spielt der Bezug zu Lösungsbedingungen keine Rolle.

Tabelle 5: Benchmark-Ergebnisse für die heterolytische Spaltung von Si_2Br_6 . Reaktionsenergie (ΔE) und die Abweichung der übrigen Methoden von der Referenzenergie ($\Delta\Delta E$) in kcal mol^{-1} .

Referenzmethode	$\text{SiBr}_3^+ + \text{SiBr}_3^- (\Delta E)$
CCSD(T)/CBS(a3,a4)//B3LYP-D/SVP	180.2
Vergleichsmethoden	$\Delta\Delta E$
CCSD(T)/CBS(a3,a4)//PBE-D/DZBS	-0.1
CCSD(T)/CBS(2,3)//B3LYP-D/SVP	-1.0
B3LYP-D/SVP	-0.9
PBE-D/DZBS	-9.0
B2GPPLYP-D/def2-QZVPP//PBE-D/DZBS	-0.1
B2GPPLYP-D/CBS(2,3,def2)//PBE-D/DZBS	1.8
B2GPPLYP-D/def2-TZVPPD//PBE-D/DZBS	0.0
B2GPPLYP-D/def2-TZVPP//PBE-D/DZBS	0.7
B2GPPLYP-D/def2-TZVPP ^a //PBE-D/DZBS	0.6

^aMit GAMESS US berechnet.

Die zweite untersuchte Modellreaktion ist die Bildung eines SiBr_4 -NHC-Addukts (Schema 67). Solche Adduktbildungen kommen in nahezu allen Reaktionspfaden in diesem Kapitel vor und sind dementsprechend wichtig. Es zeigt sich, dass die B3LYP-D/SVP-Methode hier relativ große Abweichungen aufweist. Für das zugrundeliegende B3LYP-Funktional ist die schlechte Beschreibung dativer Bindungen ein bekanntes Fehlverhalten²⁹⁵, das hier offenbar, anders als in anderen Systemen²⁹⁶, nicht oder nicht vollständig durch die empirischen Dispersionskorrekturen ausgeglichen wird.



Schema 67: Reaktion von SiBr_4 mit NHC-Modellsystem.

Die berechneten Energien des Übergangszustandes (**TS67-70_{Modell}**) und des Produkts (**70_{Modell}**) liegen $4.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ unter der Referenzenergie. Die PBE-D/DZBS Energien weichen ähnlich stark von den Referenzwerten ab. Die Verwendung von

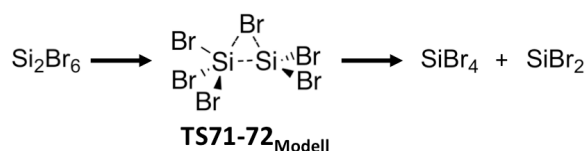
Doppelhybridfunktionalen verbessert die Genauigkeit jedoch erheblich. Die Rechnungen mit def2-QZVPP Basissatz stimmen mit Abweichungen von 0.6-0.7 kcal mol⁻¹ am besten mit der Referenz überein. Dabei ist es, wie zuvor, unerheblich, ob die Einzelpunktrechnungen auf einer auf B3LYP-D/SVP-Niveau oder auf PBE-D/DZBS-Niveau optimierten Struktur durchgeführt werden. Die Basissatzextrapolation für die Doppelhybrid-Einzelpunktrechnungen (B2GPPLYP-D/CBS(2,3,def2)) liefert auch hier mit Abweichungen von 1.5 kcal mol⁻¹ und 2.5 kcal mol⁻¹ gegenüber der Referenz schlechte Ergebnisse.

Tabelle 6: Benchmark-Ergebnisse für die Bildung eines SiBr₄-**67**_{Modell} Addukts. Reaktionsenergie (ΔE) und die Abweichung der übrigen Methoden von der Referenzenergie ($\Delta\Delta E$) in kcal mol⁻¹. Alle Energien relativ zu den separierten Edukten **67**_{Modell} und SiBr₄.

Referenzmethode	67 _{Modell} +SiBr ₄ (ΔE)	TS 67-70 _{Modell} (ΔE)	70 _{Modell} (ΔE)
CCSD(T)/CBS(2,3)//B3LYP-D/SVP	-5.5	-1.4	-22.9
Vergleichsmethoden	$\Delta\Delta E$	$\Delta\Delta E$	$\Delta\Delta E$
B3LYP-D/SVP	-0.2	-4.0	-3.0
PBE-D/DZBS//B3LYP-D/SVP	0.3	-1.9	-2.8
PBE-D/DZBS	-0.2	-2.0	-3.0
B2GPPLYP-D/def2-QZVPP//B3LYP-D/SVP		-0.7	-0.6
B2GPPLYP-D/def2-QZVPP//PBE-D/DZBS		-0.7	-0.7
B2GPPLYP-D/CBS(2,3,def2)//PBE-D/DZBS		-1.5	-2.5
B2GPPLYP-D/def2-TZVPPD//PBE-D/DZBS		-2.4	-3.1
B2GPPLYP-D/def2-TZVPP//PBE-D/DZBS		-1.2	-1.2
B2GPPLYP-D/def2-TZVPP ^a //PBE-D/DZBS		-1.1	-1.1

^aMit GAMESS US berechnet.

Im Gegensatz zur vorherigen Modellreaktion führt hier die Verwendung des def2-TZVPPD-Basissatzes zu ungenaueren Ergebnissen. Offenbar ist dieser Basissatz nicht oder nur eingeschränkt für die Beschreibung der hier untersuchten Systeme geeignet. Mit Abweichungen von 1.1 bzw. 1.2 kcal mol⁻¹ zeigt der def2-TZVPP Basissatz in Kombination mit dem B2GPPLYP-D Funktional auch hier eine akzeptable Genauigkeit.



Schema 68: Unkatalysierte Silylen-Extrusion aus Si_2Br_6 .

Als dritte Modellreaktion wurde die unkatalysierte Silylen-Extrusion aus Si_2Br_6 untersucht. Die Aktivierungsbarriere (**TS71-72_{Modell}**) wird mit der B3LYP-D/SVP-Methode bemerkenswert genau wiedergegeben ($\Delta\Delta E = -0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$), für die Reaktionsenergie ergibt sich jedoch mit $3.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ eine unbefriedigend hohe Abweichung. Die PBE-D/DZBS Ergebnisse zeigen für beide Vergleichswerte signifikante Abweichungen. Wie zuvor führt die Verwendung von Doppelhybrid-Einzelpunktrechnungen zu einer wesentlichen Verbesserung der Genauigkeit.

Tabelle 7: Benchmark-Ergebnisse für die unkatalysierte Silylen-Extrusion aus Si_2Br_6 . Reaktionsenergie (ΔE) und die Abweichung der übrigen Methoden von der Referenzenergie ($\Delta\Delta E$) in kcal mol^{-1} . Energien relativ zu Si_2Br_6 .

Referenzmethode	TS71-72_{Modell} (ΔE)	SiBr₄ + SiBr₂ (ΔE)
CCSD(T)/CBS(2,3)//B3LYP-D/SVP	47.4	38.4
Vergleichsmethoden	$\Delta\Delta E$	$\Delta\Delta E$
B3LYP-D/SVP	-0.1	-3.3
PBE-D/DZBS//B3LYP-D/SVP	-5.8	-2.3
PBE-D/DZBS	-5.5	-2.2
B2GPPLYP-D/def2-QZVPP//B3LYP-D/SVP	1.7	1.3
B2GPPLYP-D/def2-QZVPP//PBE-D/DZBS	1.2	1.0
B2GPPLYP-D/CBS(2,3,def2)//PBE-D/DZBS	0.2	2.5
B2GPPLYP-D/def2-TZVPPD//PBE-D/DZBS	0.9	2.0
B2GPPLYP-D/def2-TZVPP//PBE-D/DZBS	1.0	1.1
B2GPPLYP-D/def2-TZVPP ^a //PBE-D/DZBS	1.0	1.1

^aMit GAMESS US berechnet.

Anders als zuvor zeigen nun die def2-QZVPP- und def2-TZVPP-Ergebnisse etwa gleichgroße Abweichungen. Eine Basissatzextrapolation CBS(2,3,def2) oder zusätzliche diffuse Funktionen verbessern für diese Modellreaktion die Genauigkeit der Bestimmung der Aktivierungsbarriere, führen aber zu einer ungenaueren Beschreibung der Reaktionsenergie. Um schließlich eine starke Beeinflussung der relativen Energien durch relativistische Effekte auszuschließen, wurden nicht-relativistische CCSD(T)/cc-pVTZ-Ergebnisse mit Rechnungen

verglichen, in denen 10-Rumpfelektronen in den Bromatomen durch ein relativistisches Pseudopotential ersetzt wurden (cc-pVTZ-PP(10,MDF)²⁹⁷). Getestet wurden die Modellreaktionen mit dem höchsten Anteil an Bromatomen, also die heterolytische Dissoziation von Si₂Br₆ (Schema 66) und die Silylen-Extrusion aus Si₂Br₆ (Schema 68).

Tabelle 8: Vergleich der Energie der heterolytischen Dissoziation von Si₂Br₆ ohne (cc-pVTZ) und mit relativistischem ECP (cc-pVTZ-PP(10,MDF)) für die Bromatome.

	SiBr ₃ ⁺ + SiBr ₃ ⁻ (ΔE)
CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP-D/SVP	177.6
CCSD(T)/cc-pVTZ-PP(10,MDF)//B3LYP-D/SVP	178.3

Der Unterschied zwischen den erhaltenen Energien ist für den Fall der heterolytischen Dissoziation (Tabelle 8) mit 0.7 kcal mol⁻¹ etwas größer als für die Silylen-Extrusion (0.5 kcal mol⁻¹ bzw. 0.3 kcal mol⁻¹; Tabelle 9). In beiden Fällen bleibt er jedoch gering, so dass relativistische Effekte für die im Folgenden angestellten Untersuchungen keinen signifikanten Einfluss haben sollten.

Tabelle 9: Vergleich der Reaktionsenergien der Silylen-Extrusion aus Si₂Br₆ ohne (cc-pVTZ) und mit relativistischem ECP (cc-pVTZ-PP(10,MDF)) für die Bromatome.

	TS71-72 _{Modell} (ΔE)	SiBr ₄ + SiBr ₂ (ΔE)
CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP-D/SVP	47.6	35.8
CCSD(T)/cc-pVTZ-PP(10,MDF)//B3LYP-D/SVP	47.1	35.5

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Methodenkombination B2GPPLYP-D/def2-QZVPP//PBE-D/DZBS den genauesten Ansatz zur Beschreibung der hier untersuchten Systeme darstellt. Die Verwendung des wesentlich kleineren def2-TZVPP-Basissatzes liefert ähnlich genaue Ergebnisse. Zwischen den relativen Energieunterschieden, die mit den Programmen GAMESS US und ORCA berechnet wurden, zeigt sich kein nennenswerter Unterschied. Auch die Verwendung von relativistischen Pseudopotentialen führt zu keiner wesentlichen Änderung der Relativenergien. Auf Basis dieser Ergebnisse wurden die unten beschriebenen Untersuchungen mit der Methode B2GPPLYP-D/def2-TZVPP//PBE-D/DZBS durchgeführt. Diese Methode verspricht für die

betrachteten Systeme eine hinreichende Genauigkeit bei vertretbarem Rechenaufwand. Um Solvatationseffekte zu berücksichtigen, wurde zusätzlich das SMD-Solvensmodell (Lösungsmittel Toluol) verwendet.

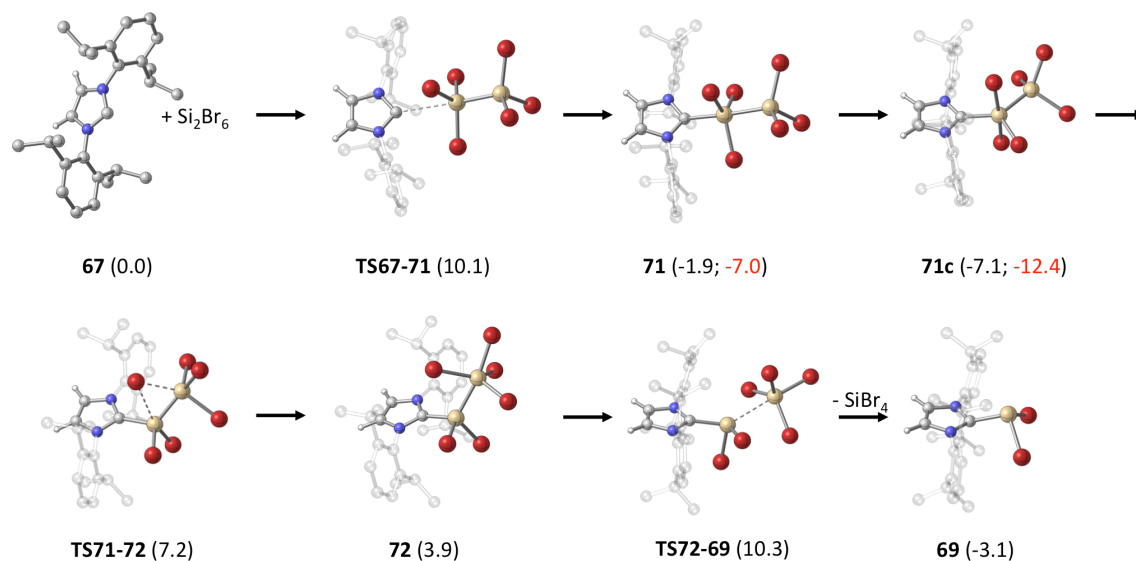
3.3.2. Silylenbildung

Für die Unterschiede in der Reaktivität von **67** (H-substituiertes NHC) und **67_{Me}** (Methyl-substituiertes NHC) mit Si₂Br₆ gibt es mehrere Erklärungsmöglichkeiten. Zum einen könnte der elektronische Einfluss der Methyl-Gruppen die Donoreigenschaften des NHCs stark verändern, so dass mithilfe von **67_{Me}** ein stabilisiertes Silylen gebildet werden kann, mithilfe von **67** dagegen nicht. Zum anderen könnte eine Konkurrenzreaktion von **67** günstiger sein als die Silylenbildung. Schließlich wäre auch denkbar, dass mit **67** zunächst ein Silylen gebildet wird, welches aber anschließend zu **68·HBr** weiterreagiert. Im Folgenden werden in dieser Reihenfolge alle drei Möglichkeiten untersucht. Zunächst wird die Silylenbildung mithilfe von **67** und **67_{Me}** betrachtet. Die Rechnungen wurden mit B2GPPLYP-D/def2-TZVPP//PBE-D/DZBS in SMD(Toluol) durchgeführt. Für die Einzelpunktrechnungen wurde das GAMESS US Programm, für die Strukturoptimierung das Programm Gaussian 09 verwendet.

3.3.2.1. H-substituiertes NHC (**67**)

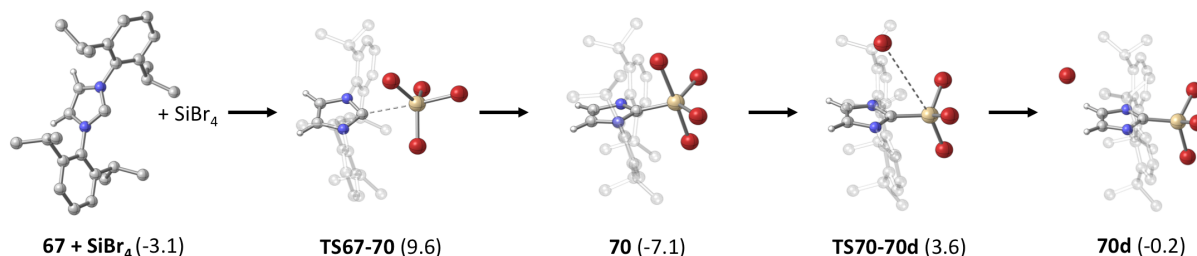
Schema 69 zeigt den berechneten Mechanismus der Bildung von **69**. Der Mechanismus ist dem der baseninduzierten Silylenextrusion aus Si₂Cl₆ sehr ähnlich¹¹⁶. Zunächst erfolgt die Anlagerung von Si₂Br₆ an das Carben **67**. Die Reaktion ist exergon und besitzt mit 10.1 kcal mol⁻¹ eine sehr niedrige Barriere. Durch eine Berry-Pseudorotation^{241, 242} entsteht anschließend **71c** (-7.1 kcal mol⁻¹), ein 5.2 kcal mol⁻¹ stabileres Isomer von **71**. Ähnliche Pseudorotationen an pentakoordinierten Silicium-Zentren wurden ausgiebig untersucht und zeigen meist sehr niedrige Barrieren^{116, 243, 244}. Durch eine Bromid-Migration über **TS71-72** (7.2 kcal mol⁻¹) bildet sich Verbindung **72** (3.9 kcal mol⁻¹). Hier ist das äußere Si-Zentrum pentakoordiniert, so dass SiBr₄ vorgebildet ist (vgl. Verbindung **35**). In der Tat könnte man diese Struktur auch als SiBr₄-Addukt an ein Carben-stabilisiertes Silylen verstehen. So kann durch SiBr₄-Abspaltung schließlich das stabilisierte Silylen **69** entstehen. Dieser letzte Schritt ist der energetisch höchste des gesamten Reaktionspfades. Startet man vom stabilsten Intermediat (**71c**) so beträgt die Barriere der Reaktion bei 298 K 17.4 kcal mol⁻¹. Damit würde

die Reaktion bei Raumtemperatur sehr schnell ablaufen. Bezogen auf **71c** ist die Bildung des Silylen-Addukts bis hierher endergon. Für die Gesamtreaktion muss jedoch auch die Weiterreaktion des frei werdenden SiBr_4 -Moleküls betrachtet werden.



Schema 69: Reaktionsmechanismus für die Entstehung von **69** aus Carben **67** und Si_2Br_6 . In schwarz: $\Delta G(298\text{ K})$ in kcal mol^{-1} berechnet mit B2GPPYLP-D/def2-TZVPP//PBE-D/DZBS in SMD(Toluol); In rot: $\Delta G(195\text{ K})$ in kcal mol^{-1} berechnet mit der gleichen Methode.

SiBr_4 bildet, wie Si_2Br_6 (und SiCl_4)⁸², ein stabiles Addukt mit Carben **67** (Schema 70). Wie zuvor zeigt diese Reaktion (**TS67-70**) eine niedrige Barriere ($12.7\text{ kcal mol}^{-1}$). Die gebildete Verbindung **70** ist genauso stabil wie **71c**. Durch die niedrigen Reaktionsbarrieren bleibt die gesamte Reaktion bei Raumtemperatur reversibel, so dass **69** und **70** im Gleichgewicht mit **71/71b/71c** nebeneinander vorliegen können. Im verwendeten unpolaren Modelllösemittel (Toluol) ist die Dissoziation eines Bromids aus **70** zu **70d** (vgl. gefundene Kristallstruktur **70d_{Me}**) endergon. Dies ist in Übereinstimmung mit der experimentellen Beobachtung, dass das NHC- SiBr_4 Addukt in CD_2Cl_2 dissoziiert (also als **70d**) kristallisiert und in Benzol undissoziiert (als **70**) vorliegt²⁹⁸.



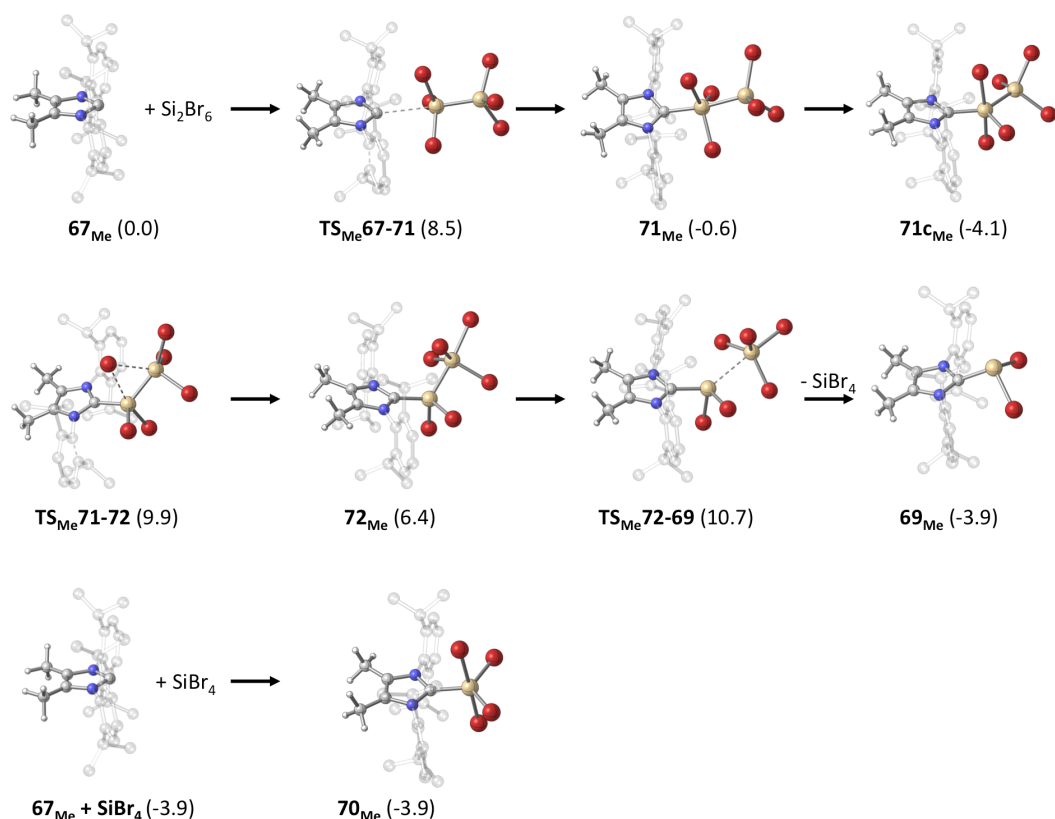
Schema 70: Reaktionsmechanismus für die Reaktion von SiBr_4 mit Carben **67**. $\Delta G(298\text{ K})$ in kcal mol^{-1} berechnet mit B2GPPYLP-D/def2-TZVPP//PBE-D/DZBS in SMD(Toluol). Alle Energien relativ zu **67**.

Der Mechanismus der Silylenbildung aus Si_2Br_6 mit einem NHC als Base ähnelt den zuvor beschriebenen Basen-katalysierten Silylenextrusionen (Kapitel 3.2.1.1. Schema 41; Referenz

¹¹⁵ und ¹¹⁶). Da sich die verwendeten Methoden und auch das eingesetzte Silan unterscheiden, lassen sich die relativen freien Reaktionsenthalpien nicht direkt vergleichen. Einige qualitative Aussagen sind im direkten Vergleich dennoch möglich: Anders als bei der Reaktion von Benzophenon mit Si_2Cl_6 bildet sich hier zunächst ein relativ stabiles, der Halogen-Migration vorgelagertes Addukt der Base an das Silan. Das ist identisch mit dem Reaktionsverlauf von NMe_3 mit Si_2Cl_6 ^{115, 116}. Dort ist jedoch, anders als hier, die Adduktbildung endergon ($7.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Sowohl im Fall von NMe_3 als auch für Benzophenon liegt die Barriere der Silylenbildung höher als im hier betrachteten System. Zudem ist auch das gebildete Silylen **69** im Vergleich zu den Edukten wesentlich stabiler. Alle drei Effekte sind auf die höhere Lewis-Basizität des NHCs zurückzuführen.

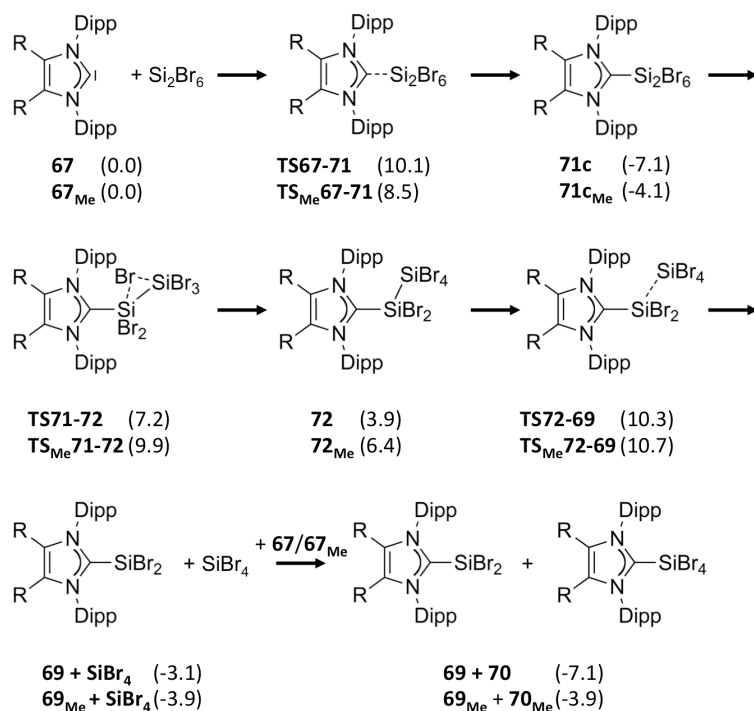
3.3.2.2 Me-substituiertes NHC (**67_{Me}**)

Erwartungsgemäß gleicht der Mechanismus der Silylen-Extrusion durch **67_{Me}** (Schema 71) stark dem oben beschriebenen Verlauf (Schema 69). Auch hier verläuft die Reaktion über eine Addukt-Bildung (**TS_{Me}67-71**: $8.5 \text{ kcal mol}^{-1}$), die in diesem Fall aber etwas weniger exergon ist (**71c_{Me}**: $-4.1 \text{ kcal mol}^{-1}$). Offenbar sind die durch die Methyl-Gruppen leicht veränderten Donor-Eigenschaften des Carbens hierfür verantwortlich. Das Imidazol-System sollte durch die zusätzlichen Methylgruppen elektronenreicher werden und das NHC ein stärkerer σ -Donor sein. Überraschenderweise sorgt dies hier für eine geringere Stabilität des Silan-Addukts. Eine denkbare Erklärung wäre eine auftretende Addukt-stabilisierende Rückbindung des Silans in das NHC, die durch ein elektronenreicheres NHC geschwächt würde. Nach einer Bromid-Migration (**TS_{Me}71-72**: $9.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) entsteht so das Silylen-SiBr₄ Addukt **72_{Me}**. Auch dieses Addukt ist, trotz nahezu identischer Struktur, etwas weniger stabil als die analoge Verbindung des unmethylierten NHCs (**72_{Me}**: $6.4 \text{ kcal mol}^{-1}$; **72**: $3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$). Nach SiBr₄ Abspaltung (**TS_{Me}72-69**: $10.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) bildet sich in insgesamt leicht exergoner Reaktion das experimentell gefundene Silylen **69_{Me}**. Die Reaktion zu **69_{Me}** ist im Vergleich zum Si₂Br₆ Addukt **71c_{Me}** thermoneutral und reversibel, so dass auch hier die beiden Verbindungen im Gleichgewicht vorliegen sollten. Im Gegensatz zu **67** wird SiBr₄ mit **67_{Me}** kaum stabilisiert.



Schema 71: Reaktionsmechanismus für die Entstehung von 69_{Me} aus Carben 67_{Me} und Si_2Br_6 . $\Delta G(298 \text{ K})$ in kcal mol^{-1} berechnet mit B2GPPYLP-D/def2-TZVPP//PBE-D/DZBS in SMD(Toluol).

Die Bildung der beiden beobachteten Produkte 69_{Me} und 70_{dMe} wird also wahrscheinlich hauptsächlich durch ihre Kristallisation, also einem Entzug aus dem Gleichgewicht, vorangetrieben.



Schema 72: Zusammenfassung der Reaktionen zu $69/69_{\text{Me}}$ und $70/70_{\text{Me}}$.

In Schema 72 ist die Zusammenfassung der in diesem Kapitel besprochenen Reaktionen dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Bildung des Silylens **69/69_{Me}** in beiden Fällen reversibel und thermoneutral ist. Erwartungsgemäß gibt es qualitativ keine Unterschiede zwischen den beiden Reaktionspfaden der hier bislang betrachteten Reaktivität. Die Methylgruppen im Imidazol-Rückgrat ändern also die Reaktivität des Carbens gegenüber Si_2Br_6 nicht grundsätzlich. Für die beobachtete Bildung von **68·HBr** (Schema 65) muss also ein anderer Reaktionspfad entscheidend sein.

3.3.3. Substitution am NHC-Rückgrat

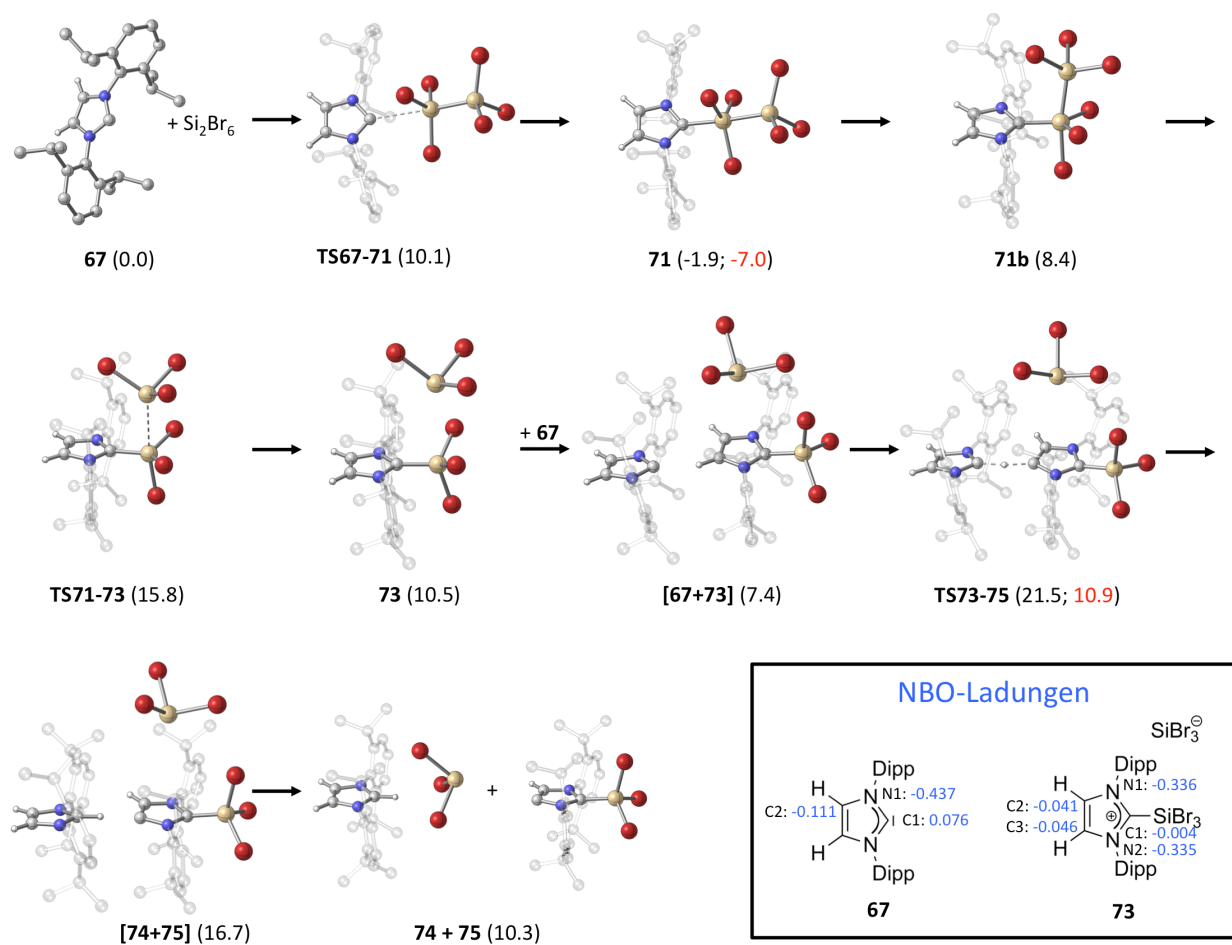
In diesem Abschnitt wird ein möglicher Mechanismus für die beobachtete Substitution am ungesättigten Rückgrat von **67** betrachtet. Für diese Reaktion sind verschiedene Mechanismen denkbar. Wie in Abschnitt 1.2.2. erläutert, können Silylene ähnlich wie Carbene in C-H Bindungen insertieren. Eine Silyleninsertion in eine C-H oder eine zuvor gebildete C-Br Bindung im NHC-Rückgrat würde die beobachtete Substitution mit einer möglichen Silylenentstehung verknüpfen. Auch eine direkte Reaktion von Si_2Br_6 oder SiBr_4 mit den C-H Bindungen im Rückgrat wurde untersucht. Eine heterolytische Spaltung der Si-Si Bindung, ähnlich wie bei anderen halogenierten Silanen²⁹⁹, wäre ebenfalls denkbar. Eine weitere Möglichkeit ist die Entstehung eines abnormalen Carbens (siehe Kapitel 1.1.1. Abbildung 4) durch eine Deprotonierung des Rückgrats. Durch eine darauffolgende Bromsilan-Addition könnte sich so das Substitutionsprodukt bilden. Ein abnormales Carben als Intermediat in einer solchen Substitution wurde schon von Arduengo *et al.* für die beobachtete Chlor-Substitution am NHC-Rückgrat durch CCl_4 angenommen³⁰⁰.

Im Folgenden wird zunächst ein möglicher Mechanismus über heterolytische Si-Si-Bindungsspaltungen und ein abnormales Carben betrachtet. Anschließend werden die oben aufgelisteten Alternativen mit diesem Mechanismus verglichen.

3.3.3.1. Bildung von **68** über ein abnormales Carben

Wie bei der Silylen-Extrusion startet auch die Entstehung des abnormalen Carbens **75** mit der Bildung des Si_2Br_6 -Addukts an **71** (Schema 73). Nach endergoner Pseudorotation (10.3 kcal mol⁻¹) von **71** zu **71b**, einem Isomer mit axialer Si-Si-Bindung, wird SiBr_3^- heterolytisch abgespalten (**TS71-73**: 15.8 kcal mol⁻¹). Im resultierenden Ionenpaar **73** (10.5 kcal mol⁻¹) ist

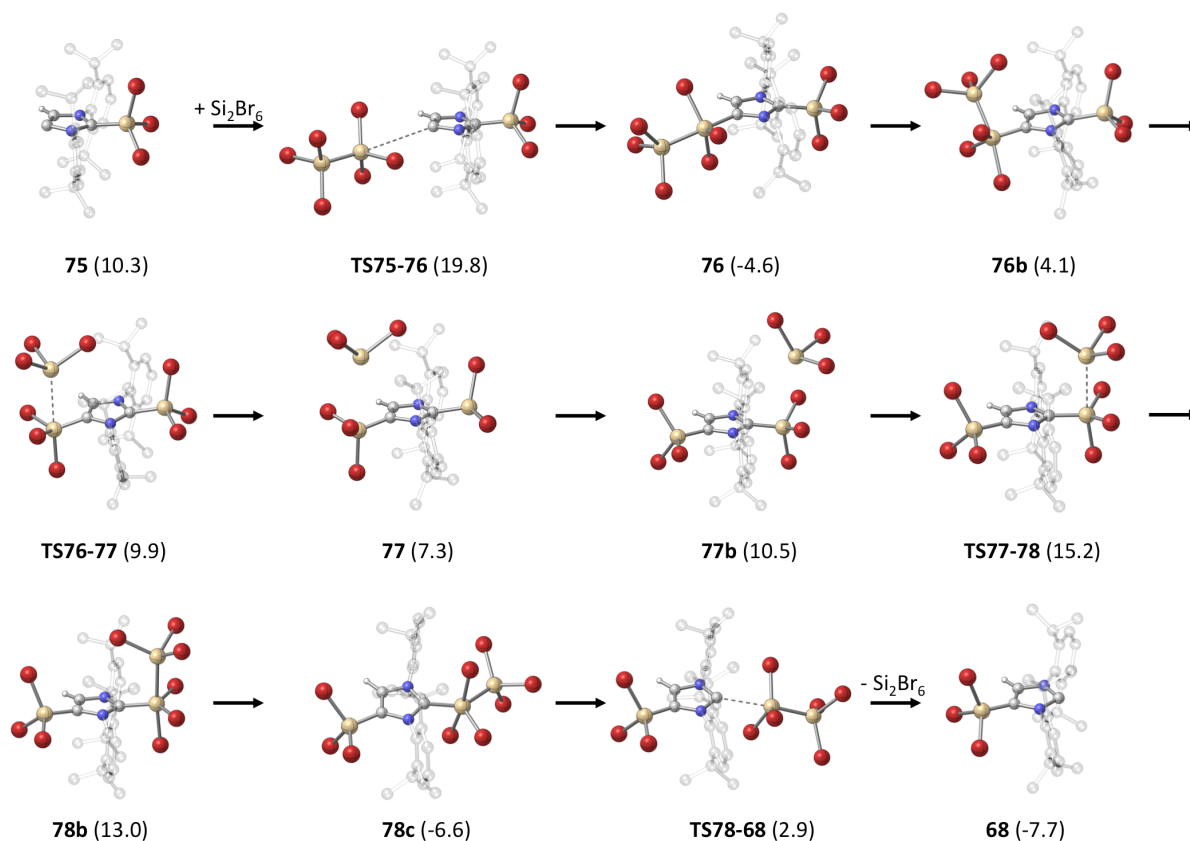
die positive Ladung im Imidazol-Ringsystem delokalisiert (Schema 73, NBO-Ladungen), wodurch sich die Azidität der Wasserstoff-Atome im NHC-Rückgrat erhöht.



Schema 73: Reaktionsmechanismus für die Entstehung des abnormalen Carbens **75** aus Carben **67** und Si_2Br_6 . In schwarz: $\Delta G(298\text{ K})$ in kcal mol^{-1} berechnet mit B2GPPYLP-D/def2-TZVPP//PBE-D/DZBS in SMD(Toluol); In rot: $\Delta G(195\text{ K})$ in kcal mol^{-1} berechnet mit der gleichen Methode. NBO-Ladungen (blau) wurden auf PBE-D/DZBS-Niveau bestimmt.

So kann ein weiteres Äquivalent **67**, nach Bildung eines van-der-Waals-Komplexes (**[67+73]**: 7.4 kcal mol^{-1}), Verbindung **73** deprotonieren. Eine solche Deprotonierung eines positiv geladenen Carben-Addukts durch ein weiteres Carben ist bei der Dimerisierung von Carbenen ebenfalls zu beobachten^{25, 30, 65}. Mit einer freien Enthalpie von $21.5\text{ kcal mol}^{-1}$ relativ zu den Edukten ist der dazugehörige Übergangszustand **TS73-75** der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion.

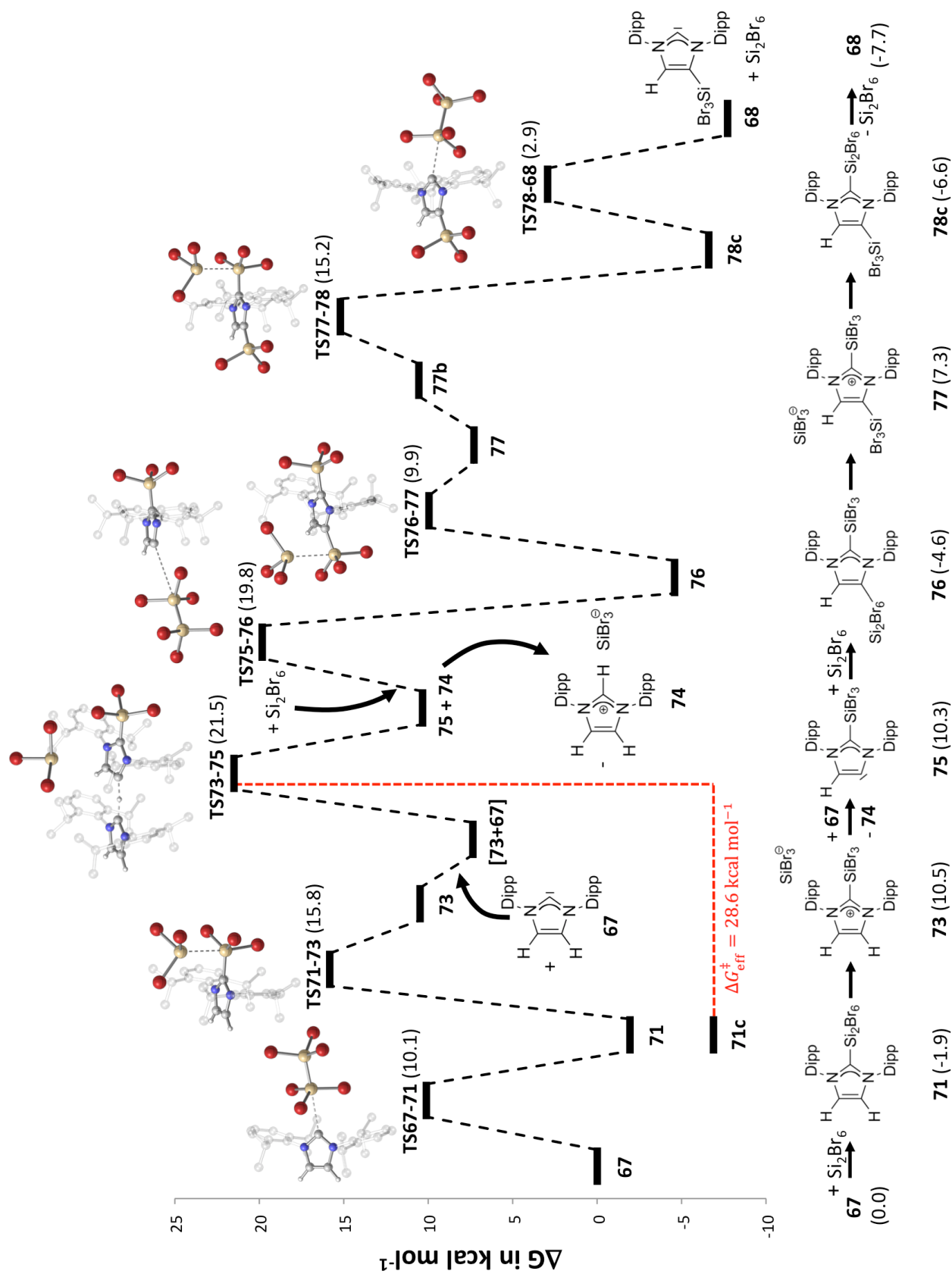
Aus der Reaktion resultiert ein Imidazolium-Kation/ SiBr_3^- Ionenpaar (**74**) und das abnormale Carben **75**. Es ist nicht überraschend, dass diese Kombination instabiler als die verwendeten Edukte ist ($10.3\text{ kcal mol}^{-1}$ gegenüber zweimal **67** und Si_2Br_6), das abnormale Carben **75** bleibt jedoch ein mögliches Intermediat.



Schema 74: Reaktionsmechanismus für die Entstehung von **68** aus dem abnormalen Carben **75**. $\Delta G(298\text{ K})$ in kcal mol⁻¹ berechnet mit B2GPPYLP-D/def2-TZVPP//PBE-D/DZBS in SMD(Toluol). Alle Energien relativ zu **67**.

In Schema 74 ist die Reaktion des abnormalen Carbens mit einem weiteren Äquivalent Si_2Br_6 dargestellt. Wie im Fall des Carbens **67** bildet sich über eine niedrige Barriere (**TS75-76**: 19.8 kcal mol⁻¹) ein stabiles Addukt (**76**: -4.6 kcal mol⁻¹). Isomerisierung zu **76b** und anschließende heterolytische Abspaltung von SiBr_3^- über **TS76-77** führt zur Bildung des Ionenpaares **77**, aus dem sich mit einer geringen Barriere über **TS77-78** das Si_2Br_6 -NHC-Addukt **78b** bilden kann. Dieses kann dann exergon über eine niedrige Barriere (**TS78-68**: 2.9 kcal mol⁻¹) zu Carben **68** (-7.7 kcal mol⁻¹) reagieren.

Wenn durch einen NHC Überschuss in der Lösung sämtliches Si_2Br_6 als NHC-Addukt (**71/71b/71c**) vorläge, würde **TS75-76** durch die daraus folgende höhere Stabilität der Edukte geschwindigkeitsbestimmend für die Gesamtreaktion werden. Auf dieser Arbeit aufbauende weitergehende Untersuchungen zeigen, dass dann die Anlagerung von SiBr_4 (aus der Silylenextrusion) an das abnormale Carben **75** den günstigeren Pfad darstellt³⁰¹.



Schema 75: Übersichtsschema für den Reaktionsmechanismus von Carben **67** und Si_2Br_6 zu Verbindung **68**. $\Delta G(298 \text{ K})$ in kcal mol^{-1} berechnet mit B2GPPYLP-D/def2-TZVPP//PBE-D/DZBS in SMD(Toluol). In rot ist die effektive Barriere der Reaktion von **67** zu **68** bei 298 K unter Berücksichtigung der hohen Stabilität des Isomers **71c** ($-7.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) dargestellt.

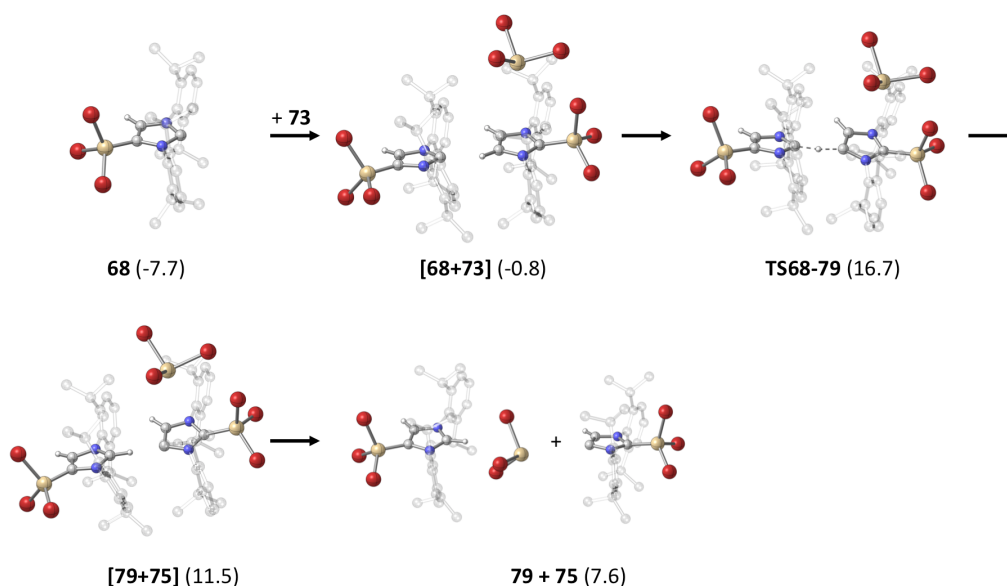
Offenbar wird durch die $-\text{SiBr}_3$ Substitution im Rückgrat von **68** die Donorfähigkeit des Carbens soweit verringert, dass das Addukt **78c** überraschenderweise weniger stabil ist als das freie Carben **68**. Folglich weisen die Folgereaktionen nach der Entstehung des abnormalen Carbens vergleichsweise niedrige Barrieren auf und die Gesamtreaktion zu **68** ist exergon.

In Schema 75 sind die wichtigsten Schritte in der Entstehung von **68** aus **67** und Si_2Br_6 in einem Energieprofil zusammenfassend dargestellt. Nach Bildung des Si_2Br_6 Addukts findet eine heterolytische Si-Si-Spaltung statt. Das resultierende Imidazolinium-Kation wird durch ein weiteres Carben im Rückgrat deprotoniert und das entstehende abnormale Carben bildet mit Si_2Br_6 ein Addukt. Nach einer darauffolgenden SiBr_3^- -Umlagerung kann Si_2Br_6 abgespalten werden und so ein normales Carben entstehen. In diesem Szenario stellt die Deprotonierung im Rückgrat über **TS73-75** den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar und die gesamte Reaktion ist exergon. Berücksichtigt man das stabilste Si_2Br_6 -NHC-Addukt **71c** ($-7.1 \text{ kcal mol}^{-1}$; Schema 69), so liegt die Gesamtbarriere der Reaktion zum abnormalen Carben mit $28.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ recht hoch für die verwendeten Bedingungen. Betrachtet man jedoch die freien Enthalpien für $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ (in Schema 69 und Schema 73 in rot) sinkt durch den geringer werdenden Einfluss der Entropie die Barriere auf $23.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ab. Da aber auch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit sinkender Temperatur abnimmt (vgl. Gleichung (4)), findet die Deprotonierung wahrscheinlich zwischen $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ und Raumtemperatur statt. Das ist in Übereinstimmung mit den verwendeten Reaktionsbedingungen.

Beim Betrachten der Gesamtreaktion fällt auf, dass viele Reaktionsschritte über den Austausch von SiBr_3^- verlaufen. Ein solcher Austausch halogenierter Silanide zur Knüpfung neuer Si-Si-Bindungen bei Anwesenheit einer Lewis-Base ist schon mehrfach beschrieben worden^{244, 299}.

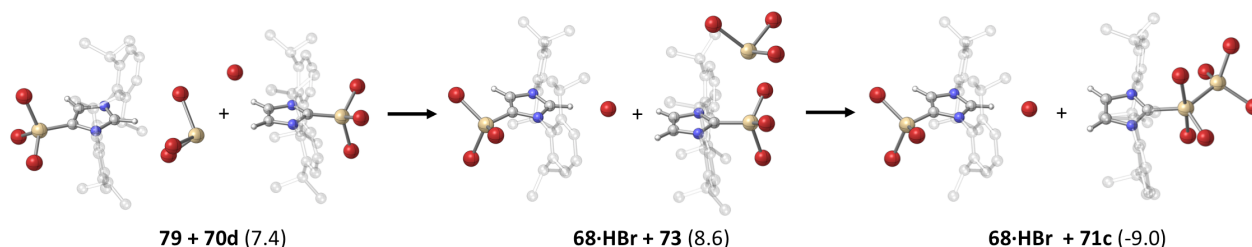
68 ist die deprotonierte Form der experimentell identifizierten Verbindung **68·HBr**. Eine offensichtliche Möglichkeit für die Protonierung von **68** wäre eine Reaktion mit HBr. Es ist jedoch nicht klar, ob HBr in der Lösung vorliegt.

Es wäre jedoch auch denkbar, dass die Protonierung von **68** durch die Reaktion mit **73** stattfindet (Schema 76). Das Produkt der Reaktion würde also gleichzeitig ein Edukt für die Reaktion bilden und damit autokatalytisch wirken. Bezogen auf **71c** und **68** ist die effektive Barriere für diese Deprotonierung (**TS68-79**) bei 298 K mit $31.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ jedoch höher die der vergleichbaren Deprotonierung mit Carben **67** ($\Delta G_{\text{eff}}^\ddagger = 28.6 \text{ kcal mol}^{-1}$).



Schema 76: Möglicher Reaktionsmechanismus für die Protonierung von **68**. $\Delta G(298\text{ K})$ in kcal mol^{-1} berechnet mit B2GPPYLP-D/def2-TZVPP//PBE-D/DZBS in SMD(Toluol). Alle Energien relativ zu **67**.

Es resultiert Verbindung **79**, die sich von **68·HBr** nur durch ihr Gegenion unterscheidet (SiBr_3^- statt Br^-). Durch einen Austausch des Gegenions mit **70d** kann **68·HBr** gebildet werden (Schema 77). Die in dieser exergonen Reaktion ebenfalls entstehende Verbindung **71c** ist ein Edukt für die Bildung von **68**, so dass auch dieses Produkt autokatalytisch wirken kann.



Schema 77: Austausch der Gegenionen in **79** und **70d** (SiBr_3^- und Br^-) zu **68·HBr** und **71c**. $\Delta G(298\text{ K})$ in kcal mol^{-1} berechnet mit B2GPPYLP-D/def2-TZVPP//PBE-D/DZBS in SMD(Toluol). Alle Energien relativ zu **67**.

Vergleicht man die freie Reaktionsenthalpie für Bildung des Silylens **69** ($-7.1\text{ kcal mol}^{-1}$; Kapitel 3.3.2.1, Schema 72) mit der freien Reaktionsenthalpie für die Bildung von **68·HBr**, so stellt man fest, dass letztere mit $-9.0\text{ kcal mol}^{-1}$ thermodynamisch günstiger ist. Die Silylen-Extrusion zeigt dagegen wesentlich kleinere Barrieren, ist also kinetisch bevorzugt. Sie bleibt jedoch reversibel und so kann sich das thermodynamisch bevorzugte und experimentell beobachtete Produkt **68·HBr** bilden.

3.3.3.2. Denkbare alternative Reaktionspfade

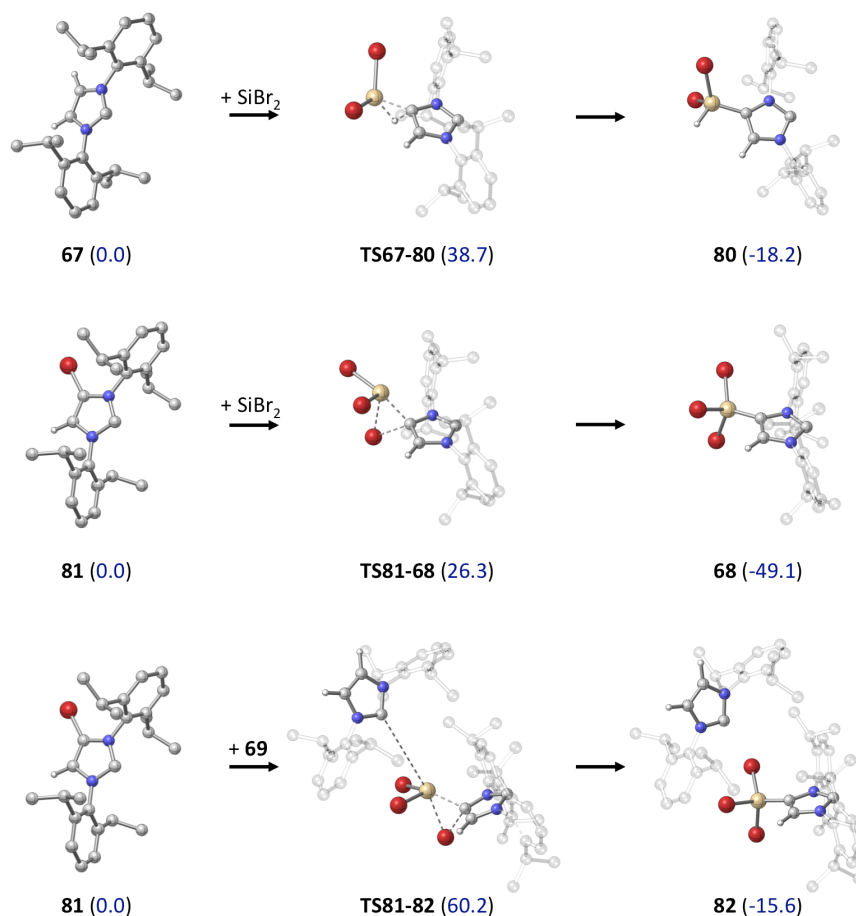
Einige denkbare alternative Reaktionspfade wurden ebenfalls untersucht. Hierbei wurde auf die aufwendigen Doppelhybrid-Einzelpunktrechnungen verzichtet, da GGAs (wie PBE) tendenziell Übergangszustände energetisch unterschätzen^{140, 302}. Der Vergleich mit einigen grundlegenden Reaktionen in diesem Kapitel bestätigt, dass die mit PBE-D/DZBS berechneten Barrieren entweder energetisch gleich hoch oder niedriger liegen als die Werte für B2GPPLYP-D/def2-TZVPP//PBE-D/DZBS (Tabelle 10). Daher wird davon ausgegangen, dass die im Folgenden betrachteten Übergangszustände durch B2GPPLYP-D/def2-TZVPP Einzelpunktrechnungen nicht dramatisch stabiler beschrieben würden.

Tabelle 10: Reaktionsbarrieren berechnet mit PBE-D/DZBS (GGA) in SMD(Toluol) und B2GPPLYP-D/def2-TZVPP (Doppelhybrid-Energien auf GGA-Strukturen) in SMD(Toluol). ΔG^\ddagger im Vergleich zum jeweiligen Edukt in kcal mol⁻¹.

	PBE-D/DZBS	B2GPPLYP-D/def2-TZVPP //PBE-D/DZBS
ΔG^\ddagger TS67-71	10.2	10.1
ΔG^\ddagger TS71-73	4.6	7.4
ΔG^\ddagger TS73-75	10.7	14.1

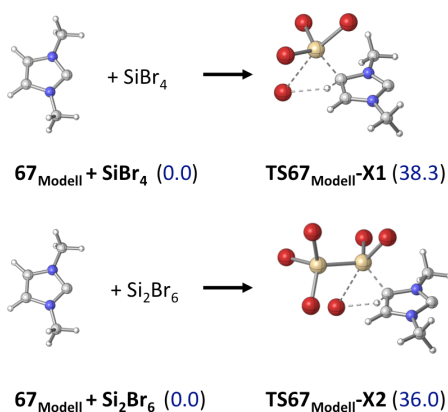
In Schema 78 sind Insertionen in C-H und C-Br Bindungen im Rückgrat eines NHCs dargestellt. Eine Silyleninsertion wäre ein denkbarer erster Schritt in einer Substitution, da dies Silylen-typische Reaktionen sind. Durch eine solche Reaktion könnten die in **68·HBr** beobachteten Silyl-Gruppen im NHC-Rückgrat eingeführt werden. Es zeigt sich jedoch, dass selbst die C-H Insertion eines nicht stabilisierten Silylens mit 38.7 kcal mol⁻¹ (**TS67-80**) eine sehr hohe Barriere aufweist. Eine Insertion eines NHC-stabilisierten Silylens (**69**) konnte nicht gefunden werden. Es ist aber wahrscheinlich, dass eine solche Reaktion aufgrund der höheren Edukt-Stabilität eine noch höhere Barriere aufweist. Setzt man voraus, dass über einen unbekanntem Reaktionsweg im Rückgrat des NHCs ein Wasserstoff-Atom durch ein Bromid substituiert wird (Verbindung **81**), ist auch eine Silyleninsertion in die schwächere C-Br Bindung möglich. In der Tat ist die Barriere für die Insertion eines freien Silylens in die C-Br Bindung mit 26.3 kcal mol⁻¹ (**TS81-68**) wesentlich niedriger. Protoniert ergibt das gebildete **68** die experimentell gefundene Verbindung **68·HBr**. Da das sehr instabile freie Silylen SiBr₂ in Lösung nicht vorkommen wird, ist der Übergangszustand **TS81-68** jedoch nicht sehr

aussagekräftig. Durch die raumgreifenden Diisopropylphenyl-Gruppen in **67** ist die Annäherung zweier Carbene energetisch ungünstig. Ein Übergangszustand eines Carbenstabilisierten Silylens an einem zweiten NHC ist durch die sterische Hinderung stark benachteiligt. Betrachtet man die Reaktion von **81** mit dem stabilisierten Silylen **69** (TS**81-82**), dann zeigt sich mit $60.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ eine viel zu hohe Barriere für die verwendeten Reaktionsbedingungen. Offensichtlich ist eine Silyleninsertion als Grund für die Bildung von **68**•HBr also ausgeschlossen.



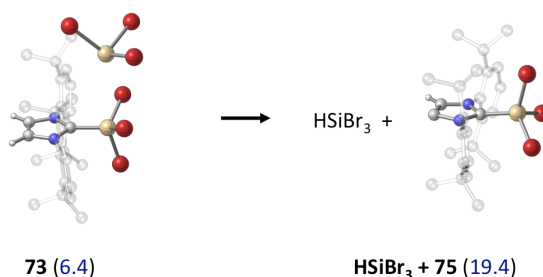
Schema 78: Silyleninsertionen in die C-H oder C-Br Bindung im Rückgrat von **67** bzw. **81**. $\Delta G(298 \text{ K})$ in kcal mol⁻¹ berechnet mit PBE-D/DZBS in SMD(Toluol).

Zu beachten ist zudem die unterschiedliche Ausrichtung des Silylens bei der Insertion in die C-H- und die C-Br-Bindung. Beim Angriff auf die C-H-Bindung ist das freie Elektronenpaar des Silylens auf das positiv polarisierte Wasserstoffatom ausgerichtet während das formal leere p-Orbital auf das Kohlenstoffatom zeigt. Wegen der umgekehrten Ladungs- und Elektronendichteverteilung ist es bei der Insertion in die C-Br Bindung genau umgekehrt. Das leere p-Orbital ist auf das partiell negativ geladene Bromatom ausgerichtet und das freie Elektronenpaar auf das Kohlenstoffatom. Übergangszustände mit der jeweils anderen Ausrichtung zeigen höhere Barrieren und sind daher nicht relevant.



Schema 79: Angriff von SiBr_4 auf das Rückgrat von 67_{Modell} . $\Delta G(298 \text{ K})$ in kcal mol^{-1} berechnet mit PBE-D/DZBS in SMD(Toluol).

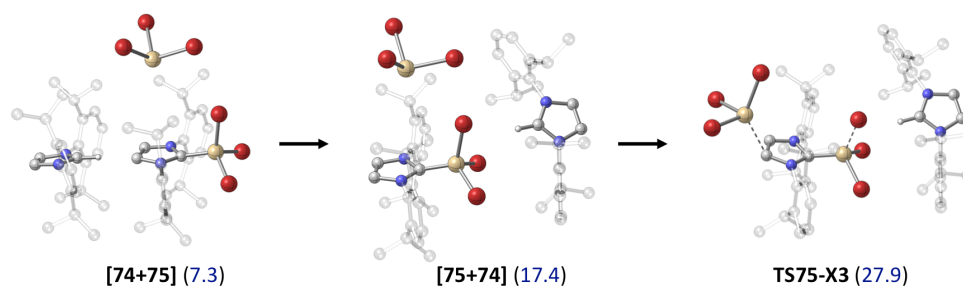
Eine mögliche direkte Reaktion von Si_2Br_6 oder SiBr_4 mit dem NHC-Rückgrat wurde ebenfalls untersucht (Schema 79). Es zeigt sich schon im Modellcarben (67_{Modell}), dass ein viergliedriger Übergangszustand unter HBr Abspaltung hohe Barrieren ergibt. Sowohl die Reaktion mit SiBr_4 ($\text{TS67}_{\text{Modell-X1}}$: $38.3 \text{ kcal mol}^{-1}$), als auch die Reaktion mit Si_2Br_6 ($\text{TS67}_{\text{Modell-X2}}$: $36.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) ist für die verwendeten Bedingungen energetisch zu ungünstig.



Schema 80: Deprotonierung von 73 durch SiBr_3^- . $\Delta G(298 \text{ K})$ in kcal mol^{-1} berechnet mit PBE-D/DZBS in SMD(Toluol). Alle Energien relativ zu 67 .

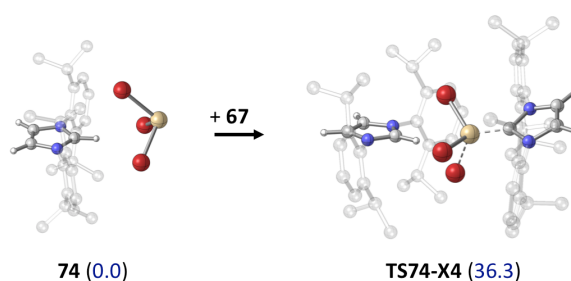
In Schema 80 ist die Deprotonierung des Imidazolinium-Kations in 73 durch SiBr_3^- dargestellt. Der Vergleich zur Deprotonierung durch ein weiteres NHC zeigt, dass SiBr_3^- die schwächere Base darstellt. Während erstere exergon ist (PBE-D/DZBS: $\Delta G(73 + 67 \rightarrow 74 + 75) = -1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$), ist die Reaktion von 73 mit SiBr_3^- stark endergon (13 kcal mol^{-1}). Damit ist eine solche Deprotonierung zu HSiBr_3 und dem abnormalen Carben 75 sehr unwahrscheinlich.

Eine weitere Reaktionsmöglichkeit von SiBr_3^- wäre der Angriff auf das formal leere p-Orbital des abnormalen Carbens 75 (Schema 81). Nach Umorientierung des Imidazolinium-Kations (von $[74+75]$ zu $[75+74]$) könnte ein Angriff auf das NHC-Rückgrat von 75 durch ein SiBr_3^- -Ion erfolgen. Aber auch eine solche Reaktion zeigt mit $27.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ für den Übergangszustand TS75-X3 eine wesentlich höhere freie Enthalpie als die Konkurrenzreaktion der Anlagerung von Si_2Br_6 an das abnormale Carben (TS75-76 auf PBE-D/DZBS-Niveau: $13.2 \text{ kcal mol}^{-1}$).



Schema 81: Angriff von SiBr_3^- auf abnormales Carben **75**. $\Delta G(298\text{ K})$ in kcal mol^{-1} berechnet mit PBE-D/DZBS in SMD(Toluol). Alle Energien relativ zu **67**.

Neben diesen Möglichkeiten wäre auch die Bildung eines stabilisierten Silylens aus SiBr_3^- denkbar (Schema 82). Dabei wird Br^- aus SiBr_3^- abgespalten und das entstehende Silylen durch ein NHC stabilisiert. Wiederum ist jedoch die Barriere mit $36.3\text{ kcal mol}^{-1}$ (**TS74-X4**) für die verwendeten Reaktionsbedingungen zu hoch.



Schema 82: Carben vermittelte Reaktion von SiBr_3^- zu NHC-stabilisiertem- SiBr_2 und Br^- . $\Delta G(298\text{ K})$ in kcal mol^{-1} berechnet mit PBE-D/DZBS in SMD(Toluol).

Zusammenfassend sei hier festgehalten, dass das Produkt der Reaktion von **67** mit Si_2Br_6 , **68·HBr**, thermodynamisch kontrolliert gebildet wird. Der Mechanismus verläuft nach Deprotonierung im Rückgrat des NHCs über ein daraus resultierendes abnormales Carben. Wird die Deprotonierung durch eine Methyl-Substitution verhindert (**67_{Me}**), findet wie erwartet eine Basen-induzierte Disproportionierung von Si_2Br_6 statt. Diese führt zu den experimentell beobachteten SiBr_2^- - und SiBr_4^- -Carbenaddukten **69_{Me}** bzw. **70_{Me}**.

3.4. Reaktion von Dimethyltitanocen mit *neo*-Si₅H₁₂

Zur Herstellung von Oligo- und Polysilanen^e gibt es mehrere Möglichkeiten. Die bisher am häufigsten verwendete Methode ist Wurtz-artige Kupplung von Dichlorosilanen mit stöchiometrischen Mengen eines Alkali-Metalls³⁰³⁻³⁰⁵. Bei dieser Methode treten jedoch einige Probleme auf. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über Silyl-Radikal-, Silyl-Anionen- und Silyl-Radikalanionen-Spezies, welche alle zur unselektiven Kettenverlängerung beitragen. Der sehr komplexe Reaktionsmechanismus lässt eine systematische Verbesserung der Reaktionsergebnisse kaum zu. Zudem müssen meist drastische Reaktionsbedingungen verwendet werden, so dass häufig Produktmischungen^{305, 306} entstehen und die Reaktion mit vielen funktionellen Gruppen nicht kompatibel ist³⁰⁷.

Um diese Probleme zu umgehen gibt es seit geraumer Zeit Ansätze für eine katalytische Polymerisation von Silanen bei Raumtemperatur. Im Jahr 1984 fanden J.F. Harrod und Mitarbeiter, dass sich Phenylsilan mit Dimethyltitanocen (Cp₂TiMe₂) als Katalysator in hohen Ausbeuten polymerisieren lässt³⁰⁸. Dabei wurden Kettenlängen von 8 bis 13 Silicium-Einheiten erreicht³⁰⁹. Neben Dimethyltitanocen zeigen auch andere Metallocene der Gruppe 4 eine ähnliche katalytische Aktivität³¹⁰⁻³¹⁴. Auch Komplexe anderer Übergangsmetalle können verwendet werden, um über unterschiedliche Mechanismen solche Kupplungen durchzuführen^{310, 315, 316}.

Als Mechanismus der dehydrogenierenden Kupplung von Silanen mit Übergangsmetallen aus der Gruppe 4 wird in den meisten Publikationen die von Tilley und Mitarbeitern vorgeschlagene σ -Bindungsmetathese akzeptiert^{312, 317-320}. Der vorgeschlagene Mechanismus ist in Übereinstimmung mit vielen experimentellen Beobachtungen wie der geringeren Reaktivität von sekundären und tertiären Silanen^{310, 320} oder dem schrittweisen Kettenwachstum in der Reaktionslösung^{317, 321, 322}. Die Aktivierung des Präkatalysators oder gefundene Verzweigungen in den Produkten³²³ können mit der σ -Bindungsmetathese jedoch nicht erklärt werden.

Neben der σ -Bindungsmetathese gibt es auch noch weitere vorgeschlagene Mechanismen für die betrachtete Reaktion. So wurde eine Polymerisation durch freie Silylene^{323, 324} oder Silylen-Metallkomplexe^{309, 323} vorgeschlagen. Während ersteres durch die Instabilität³²⁵⁻³²⁷ der angedachten Intermediate sehr unwahrscheinlich erscheint, wird die Möglichkeit eines

^eIn diesem Abschnitt werden hauptsächlich hydrierte Silane betrachtet. Die Verbindungen werden hier IUPAC-konform „Silane“ genannt, ohne gesondert zu erwähnen, dass es sich um hydrierte Silane handelt.

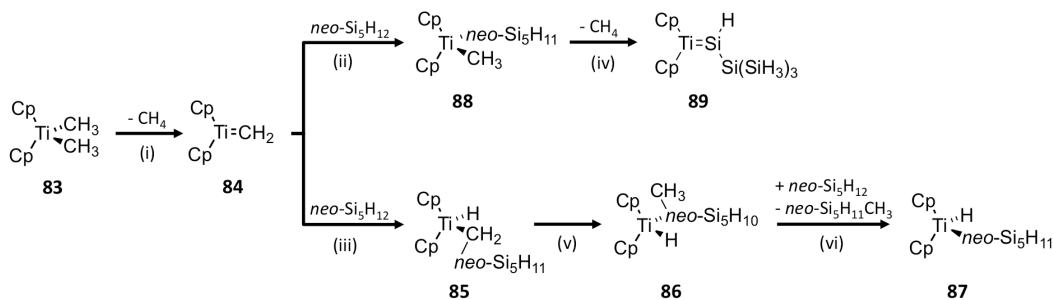
Silylen-Metallkomplexes als aktive Spezies durch eine frühe quantenchemische Untersuchung unterstützt³²⁸. Der dort vorgeschlagene Mechanismus steht jedoch im Widerspruch zu einigen experimentellen Ergebnissen wie dem schrittweisen Wachstum des Polymers^{317, 321}.

Experimentell ist die Aufklärung durch die hohe Reaktivität der Intermediate stark erschwert³²⁹. In einer Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Andreas Terfort im Rahmen des NanoBiC Verbundprojektes wurde mit experimentellen^{330, 331} und quantenchemischen³³² Methoden der Mechanismus der katalytischen dehydrogenierenden Kupplung von Silanen mit Cp_2TiMe_2 untersucht und ein alternativer Reaktionsmechanismus gefunden. Dieser ist in guter Übereinstimmung mit den beschriebenen experimentellen Ergebnissen. Dabei wird der Präkatalysator über eine Titan-Carben-Spezies aktiviert. Wie schon zuvor von Harrod und Mitarbeitern postuliert, stellt nach dieser Untersuchung eine Titan-Silylen-Spezies ein Schlüsselintermediat für die Si-Si Bindungsknüpfung dar.

In der zuvor durchgeführten Studie wurden alle Strukturen auf B3LYP/LANL2DZ-Niveau berechnet. Es ist wahrscheinlich, dass die unzureichende Beschreibung von dispersiven Wechselwirkungen durch diese Methode vor allem bei größeren Komplexen zu erheblichen Fehlern führt. Daher wurden die Strukturen auf dem ermittelten Reaktionspfad erneut optimiert, diesmal auf B97-D/SVP-Niveau. Anschließend wurden Einzelpunktrechnungen auf B2GPPLYP-D/def2-TZVPP-Niveau durchgeführt, da sich diese Methode zuvor als verlässlich in der Beschreibung von Silylen- und Carbenverbindungen gezeigt hat (Kapitel 3.1. und Kapitel 3.3.). Neben der Überprüfung des zuvor berechneten Reaktionsverlaufs mit einer veränderten Methode, sollte in diesem Kapitel untersucht werden, ob durch leichte Veränderungen im Titanocen-Katalysator die dehydrogenierende Silan-Kupplung besser kontrolliert werden kann. Dabei wäre für eine spätere Verwendung die Herstellung diskreter Oligomere wünschenswert³³⁰.

3.4.1. Dehydrogenierende Kupplung

Katalytische Mengen an Cp_2TiMe_2 kuppeln *neo*- Si_5H_{12} nach kurzer Erwärmung auf 50 °C unter Gasentwicklung zu einem unlöslichen Feststoff³³⁰. Es kann also davon ausgegangen werden, dass unter diesen Bedingungen eine schnelle Polymerisation stattfindet. In Schema 83 ist die Aktivierung des Präkatalysators gezeigt. Die dazugehörigen Reaktionsenergien sind in Tabelle 11 zu finden, während die Übergangszustandsstrukturen in Abbildung 26 dargestellt sind.



Schema 83: Aktivierung des Präkatalysators Dimethyltitanocen (**83**). Die Reaktionsenergien i-vi sind in der nachfolgenden Tabelle zu finden.

Die Aktivierung von **83** verläuft über eine Methan-Abspaltung zum Titan-Carben-Komplex **84**. Für den sehr ähnlichen Titankomplex Cp*₂TiMe₂ (Cp* \triangleq η^5 -C₅(CH₃)₅) ist eine solche Reaktion bereits lange bekannt³³³. Die experimentell bestimmte freie Aktivierungsenthalpie (für 298 K) für die Methaneliminierung aus Cp*₂TiMe₂ liegt bei 28.49 (49) kcal mol⁻¹. Der Wert ist nah an der berechneten Barriere für die Aktivierung der analogen Verbindung **83** (25.6 kcal mol⁻¹; Tabelle 11). Die etwas niedrigere Barriere passt gut mit der experimentellen Beobachtung der höheren Stabilität von Cp*₂TiMe₂ gegenüber Cp₂TiMe₂ zusammen. Tatsächlich war die relative Stabilität von Cp*₂TiMe₂ (quantitative Zersetzung erst über 110 °C) der Grund warum die kinetische Studie mit dieser Verbindung und nicht mit Dimethyltitanocen durchgeführt wurde³³³.

Tabelle 11: Freie Aktivierungsenthalpien (ΔG^\ddagger) und freie Reaktionsenthalpien (ΔG_R) für die Cp₂TiMe₂ katalysierte dehydrogenierende Kupplung von *neo*-Si₅H₁₂. Energien in kcal mol⁻¹ berechnet mit B2GPPLYP-D/def2-TZVPP//B97-D/SVP (bzw. B97-D/SVP in Klammern).

Reaktion	ΔG^\ddagger	ΔG_R
i	25.6 (27.9)	5.3 (11.1)
ii	- ^a	-24.8 (-27.1)
iii	- ^a	-21.2 (-22.8)
iv	15.4 (19.3)	-8.0 (-1.8)
v	7.6 (7.6)	-9.3 (-7.3)
vi	2.3 (1.5)	-6.2 (-5.8)
vii	- ^a	-10.6 (-12.9)
viii	- ^a	-13.2 (-16.8)
ix	- ^b	-2.6 (-3.9)
x	12.4 (12.6)	3.0 (2.2)
xi	7.6 (6.9)	7.4 (11.7)

^abarrierefrei

^bÜbergangszustand konnte nicht lokalisiert werden

Betrachtet man Tabelle 11 wird offensichtlich, dass die Aktivierung des Katalysators den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Gesamtreaktion darstellt. Alle darauffolgenden

Reaktionen zeigen wesentlich niedrigere Barrieren. Die in Abbildung 26 dargestellte Übergangszustandsstruktur **TS83-84** zeigt die Titanocenvermittelte H-Übertragung zur Methaneliminierung aus Dimethyltitanocen. Eine Beteiligung des Übergangsmetalls bei der H-Übertragung lässt sich am kurzen Ti-H Abstand erkennen (1.785 Å gegenüber etwa 1.69 Å in einer Ti-H Bindung). Die Bildung des Titan-Carben-Komplexes **84** ist mit 5.5 kcal mol⁻¹ leicht endergon.

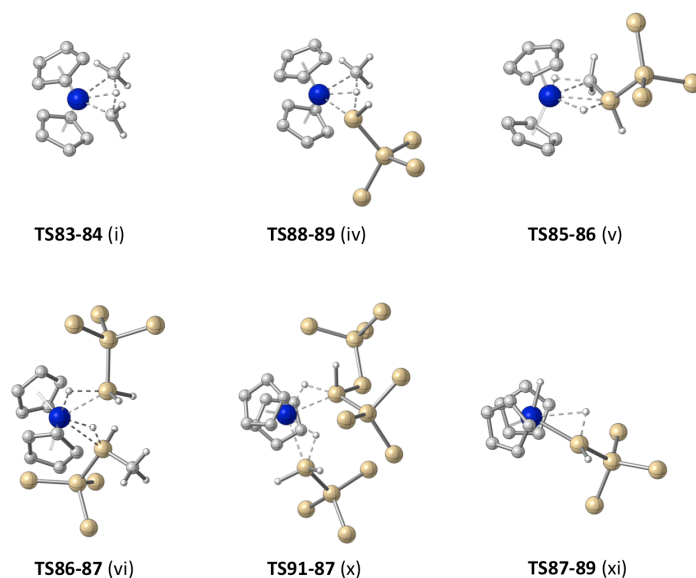
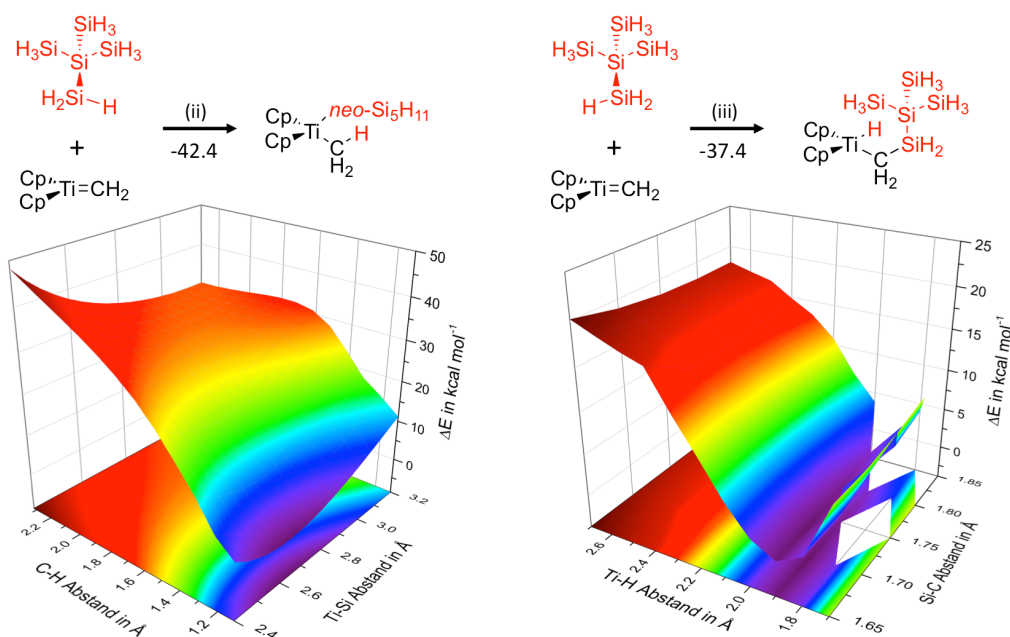


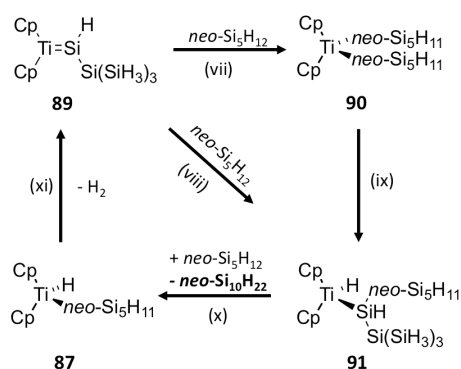
Abbildung 26: Strukturen der Übergangszustände der Reaktionen i, iv, v, vi, x und xi berechnet mit B97-D/SVP.

84 bildet ein reaktives Intermediat, das barrierefrei und konzertiert an die Si-H-Bindungen von *neo*-Si₅H₁₂ addieren kann. Dieser Schritt wurde in einem 2-dimensionalen relaxierten Potentialflächenscan eingehend untersucht. Dazu wurden für Reaktion ii der Ti-Si und der C-H_{Silan} Abstand systematisch variiert, während für Reaktion iii der Ti-H_{Silan} und der C-Si Abstand variiert wurden. Die resultierenden Ausschnitte der jeweiligen Potentialflächen sind in Schema 84 dargestellt. In beiden Fällen tritt keine Barriere auf, stattdessen fällt die Energie des Systems, ausgehend von einem flachen Bereich bei maximaler Entfernung, kontinuierlich ab. Wie schon im Kapitel 3.3.3.2. erwähnt sind GGAs (wie B97-D/SVP) dafür bekannt, die Energie von Übergangszuständen zu unterschätzen. Es ist also möglich, dass die Energie hier so stark unterschätzt wird, dass ein eventuell vorhandener Übergangszustand artifiziell verschwindet. In jedem Fall treten in diesem Bereich des Reaktionspfades keine kinetisch signifikanten Barrieren auf.



Schema 84: Relaxierte 2D-Potentialflächenscans der Reaktionen ii und iii zu den Verbindungen **88** bzw. **85**. ΔE berechnet mit B97-D/SVP in kcal mol⁻¹ bezogen auf Energie der Minimumsstruktur.

Aus den barrierefreien Additionen ii und iii resultieren die Verbindungen **88** und **85**. Beide Reaktionen sind mit -24.8 kcal mol⁻¹ bzw. -21.2 kcal mol⁻¹ stark exergon. Nach einer weiteren CH₄-Eliminierung (iv, **TS88-89**, $\Delta G^\ddagger = 15.4$ kcal mol⁻¹) kann aus **88** der Titan-Silylen-Komplex **89** entstehen. Die Reaktion ist mit -8.0 kcal mol⁻¹ ebenfalls exergon. Die zweite Möglichkeit des Einstiegs in den Katalysezyklus beginnt bei Struktur **85**. Nach einer Isomerisierung mit einer niedrigen Barriere von 7.6 kcal mol⁻¹ (v, **TS85-86**) bildet sich exergon ($\Delta G_R = -9.3$ kcal mol⁻¹) Struktur **86**.

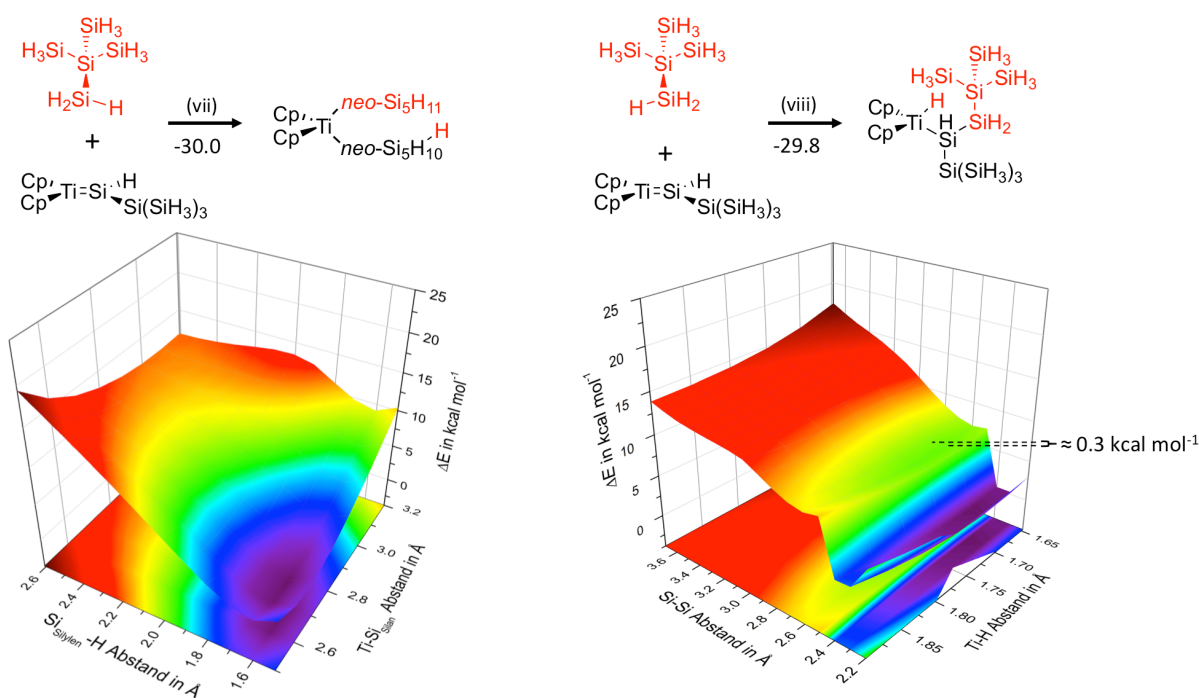


Schema 85: Katalysezyklus der Si-Si Bindungsknüpfung. Die Reaktionsenergien vii-xi sind in der nachfolgenden Tabelle zu finden.

Anschließend findet gleichzeitig eine oxidative Addition von *neo*-Si₅H₁₂ und eine reduktive Eliminierung eines methylierten Silans statt. Da die Addition und die Eliminierung konzertiert stattfinden, ändert sich die Oxidationsstufe des Titanatoms nicht. Diese Reaktion (vi, **TS86-**

87) hat eine sehr niedrige Barriere von $2.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ und ist ebenfalls exergon ($-6.2 \text{ kcal mol}^{-1}$). Sie führt zu Struktur **87**, die zum Katalysezyklus gehört. Ein analoges methyliertes Silan wird auch experimentell beobachtet bei der Reaktion von PhSiH_3 mit Cp_2TiMe_2 ³³⁴ oder $(\text{dmpe})_2\text{TiMe}_2$ ³³⁵ ($\text{dmpe} \triangleq 1,2\text{-Bis(dimethylphosphino)ethan}$).

Der Katalysezyklus selbst ist in Schema 85 dargestellt. Auch der Titan-Silylen-Komplex **89** kann, wie **84**, barrierefrei Si-H-Bindungen addieren. Die 2D-Potentialflächenscans der korrespondierenden Reaktionen vii und viii sind in Schema 86 abgebildet. Es zeigt sich ein ähnliches Bild wie für die Si-H Additionen von **84**. Für Reaktion viii lässt sich eine vernachlässigbar kleine Barriere von etwa $0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ erkennen. Die Additionen führen exergon zu **90** (vii, $\Delta G_R = -10.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) und **91** (viii, $\Delta G_R = -13.2 \text{ kcal mol}^{-1}$). Aufgrund der höheren relativen Stabilität von **91** kann davon ausgegangen werden, dass hauptsächlich diese Struktur gebildet wird. Mit diesem Schritt findet also die Si-Si-Bindungsknüpfung statt.



Schema 86: Relaxierte 2D-Potentialflächenscans der Reaktionen vii und viii. zu den Verbindungen **90** bzw. **91**. ΔE berechnet mit B97-D/SVP in kcal mol^{-1} bezogen auf Energie der Minimumsstruktur.

In einer konzertierten oxidativen Addition von $\text{neo-Si}_5\text{H}_{12}$ und reduktiven Eliminierung von $\text{Si}_{10}\text{H}_{22}$ (x , **TS91-87**, $\Delta G^\ddagger = 12.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) wird **87** gebildet. Diese Reaktion ist mit $3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ schwach endergon. Aus **87** kann nun H_2 eliminiert und der Silylenkomplex **89** zurückgebildet werden. Über **TS87-89** wird dabei zunächst mit einer Barriere von $7.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ein intermediärer Komplex mit einer agostischen Ti-H-Si Wechselwirkung gebildet. Aus diesem kann über eine sehr niedrige Barriere ein H_2 -Addukt-Komplex gebildet werden. Nach H_2 -Eliminierung kann dann mit **89** eine weitere Si-Si-Kupplung erfolgen.

Betrachtet man den gesamten Katalysezyklus, dann ist dieser mit $-2.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ exergon. Es wird H_2 freigesetzt und die Silicium-Kupplung erfolgt schrittweise. Zudem treten nach der Bildung vom Titan-Carben-Komplex **84** keine hohen Barrieren mehr auf. Alle diese Punkte sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen: Nach der Überschreitung der Aktivierungsbarriere zur Bildung des Carben-Komplexes findet eine sehr schnelle und nicht kontrollierbare Bildung eines unlöslichen Polymers statt.

3.4.2. Ansätze zur Kontrolle der Reaktion

Wie zuvor schon erwähnt, ist es wünschenswert, diskrete Oligomere aus *neo*- Si_5H_{12} -Monomeren herzustellen. Um das sofortige Entstehen eines unlöslichen polymeren Feststoffs zu verhindern, ist es notwendig, die Polymerisation von *neo*- Si_5H_{12} zu verlangsamen. Betrachtet man den gefundenen Mechanismus gibt es zwei grundsätzliche Möglichkeiten um die Reaktionsgeschwindigkeit der Silicium-Kupplung zu verringern. Zum einen könnte die Barriere der Aktivierung des Präkatalysators Cp_2TiMe_2 (Reaktion i) soweit gesenkt werden, dass dieser Schritt nicht mehr geschwindigkeitsbestimmend ist. Damit könnte die Reaktion bei einer niedrigeren Temperatur durchgeführt werden, wodurch eine kinetische Kontrolle der dehydrogenierenden Si-Si-Kupplung möglich werden würde. Ein zweiter Ansatz ist die Erhöhung der Barriere für die Si-Si-Kupplung im Katalysezyklus. Eine optimale Modifikation des Präkatalysators würde beide Reaktionsbarrieren in die gewünschte Richtung verändern, ohne den Reaktionsverlauf grundsätzlich zu ändern. Da die Cyclopentadienyl-Liganden am oben untersuchten Reaktionsmechanismus nur indirekt durch ihren sterischen und elektronischen Einfluss beteiligt sind, wurde untersucht, ob Substitutionen an den Cp-Liganden des Präkatalysators die Barrieren wie gewünscht verändern können.

Die Aktivierung des Präkatalysators zum Titan-Carben-Komplex (i) ist eine intramolekulare, sterisch wenig anspruchsvolle Methaneliminierung. Der sterische Anspruch der Cp-Substituenten hat daher voraussichtlich keinen oder nur einen geringen Einfluss auf die Barriere dieser Reaktion. Dagegen ist aber wahrscheinlich, dass ein modifizierter elektronischer Einfluss der Cp-Substituenten die Barrierenhöhe verändert. Betrachtet man die Abspaltung der verknüpften Neopentasilane in **91** durch eine gleichzeitige oxidative Addition und reduktive Eliminierung (Reaktion x, **TS91-87**, Abbildung 26), so wird offensichtlich, dass es sich um einen sterisch überladenen Übergangszustand handelt.

Sterisch anspruchsvolle Cp-Substituenten sollten also zu einer höheren Barriere für die Si-Si Kupplung im Katalysezyklus führen.

Es ist also denkbar, dass die beiden Reaktionsbarrieren von i und x unabhängig voneinander beeinflusst werden können. Die Reaktion i durch den elektronischen Einfluss und die Reaktion x durch den sterischen Einfluss von Cp-Substituenten.

Um diese Idee zu überprüfen, wurden die Barrieren für die Reaktionen i und x mit neun verschiedenen Cp-Substitutionsmustern (**83_{A-J}**) gerechnet (Tabelle 12). Für die Barriere von i zeigt sich kein einfacher Trend des elektronischen Einflusses der Substituenten. So ist es für die Barriere scheinbar unerheblich, ob das Cyclopentadien permethyliert (**83_A**) oder perfluoriert (**83_B**) ist. Die Barriere wird sowohl durch elektronenziehende -CF₃-Gruppen (**83_C**) als auch durch elektronenschiebende -SiH₃ (**83_D**) Gruppen gegenüber **83** gesenkt. Offenbar spielen hier verschiedene, teilweise gegensätzliche Effekte eine Rolle. Für die Substitutionsmuster mit einer niedrigen Aktivierungsbarriere für die Methaneliminierung (**83_E**, **83_G** und **83_H**) wurde der Übergangszustand für die Reaktion x ebenfalls bestimmt. Es ist zu erkennen, dass nur für die Verbindung mit jeweils zwei *t*-Bu Substituenten am Cp, **83_H**, eine wesentlich höhere Barriere für die Si-Kupplung aufweist.

Tabelle 12: Freie Aktivierungsenthalpien für die Reaktionen i und x mit unterschiedlichen Cp-Substituenten (Cp^R₂TiMe₂ (**83_(A-J)**) als Katalysator). Energien in kcal mol⁻¹ berechnet mit B2GPPLYP-D/def2-TZVPP//B97-D/SVP (bzw. B97-D/SVP in Klammern).

Katalysator	Cp ^R	ΔG [‡] (i)	ΔG [‡] (x)
83	η ⁵ -C ₅ H ₅	25.6 (27.9)	12.4 (12.6)
83_A	η ⁵ -C ₅ Me ₅	27.2 (29.4)	- ^a
83_B	η ⁵ -C ₅ F ₅	27.9 (30.3)	- ^{ab}
83_C	η ⁵ -C ₅ (CF ₃) ₅	12.3 (20.0)	- ^b
83_D	η ⁵ -C ₅ (SiH ₃) ₅	21.1 (24.9)	- ^b
83_E	η ⁵ -C ₅ H ₄ (SiMe ₃)	24.8 (27.1)	13.6 (13.1)
83_F	η ⁵ -C ₅ H ₄ (CPh ₃)	20.2 (20.0)	- ^c
83_G	η ⁵ -C ₅ H ₄ Ph	26.6 (29.0)	10.0 (10.6)
83_H	η ⁵ -C ₅ H ₃ (<i>t</i> -Bu) ₂	22.7 (25.9)	28.0 (25.3)
83_I	η ⁵ -C ₅ H ₂ (<i>t</i> -Bu) ₃	26.1 (28.7)	- ^a
83_J	η ⁵ -C ₅ (<i>i</i> -Pr) ₅	22.2 (26.7)	- ^c

^aNicht bestimmt, da ΔG[‡](i) zu hoch.

^bNicht bestimmt, da wahrscheinlich nicht inert.

^cÜbergangszustand konnte nicht bestimmt werden.

Unglücklicherweise führt die Verwendung der Verbindung **83_H** als Katalysator im Experiment³³¹ jedoch nicht zu der gewünschten Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit, oder auch nur einer Herabsetzung der nötigen Reaktionstemperatur. Stattdessen reagiert

der zunächst entstehende Titan-Carben-Komplex offenbar bevorzugt mit den *t*-Bu-Gruppen am Cp, so dass Metallacyclen entstehen. Um diese aufzuspalten, benötigt man hohe Temperaturen (80 °C), so dass im Folgenden die Si-Kupplung wieder schnell zu einem unlöslichen Feststoff führt und die Reaktion nicht kontrolliert werden kann.

Durch die reaktiven Carben- und Silylen-Intermediate ist die Reaktionskontrolle durch Cp-Substituenten also erheblich erschwert, wenn nicht sogar ausgeschlossen.

3.4.3. Mögliche Nebenreaktionen

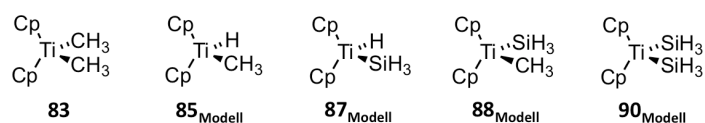


Abbildung 27: Strukturen die hinsichtlich einer möglichen reduktiven Eliminierung untersucht wurden.

Eine denkbare Nebenreaktion für alle betrachteten Intermediate (und auch des Edukts **83**) wäre eine reduktive Eliminierung der Substituenten (ausgenommen die Cp-Liganden). Zusammen mit einer anschließenden oxidativen Addition, könnte dies auch ein Teil des Pfades für eine Silicium-Polymerisation sein. Das durch eine reduktive Eliminierung entstehende Titanocen ist im Triplettzustand stabiler als im Singulettzustand^{326, 336}. Daher ist es wichtig, sowohl die Singulett- als auch die Triplett-Potentialhyperfläche bei einer reduktiven Eliminierung zu betrachten. In Abbildung 28 sind die Scans für die Singulett- und Triplettpotentialflächen der Verbindungen **83**, **85_{Modell}**, **87_{Modell}**, **88_{Modell}** und **90_{Modell}** dargestellt. Offenbar schneiden sich bei jeder Verbindung die beiden Potentialflächen bei einer reduktiven Eliminierung. Die relative Energie der Schnittpunkte unterscheidet sich jedoch stark. Die Bestimmung der MECPs (siehe Kapitel 3.2.2.1.) zeigt ebenfalls, dass sich die verschiedenen reduktiven Eliminierungen energetisch stark unterscheiden (Tabelle 13). Es wurden zwar zum Teil nur Modellsysteme betrachtet, aber der Vergleich mit dem oben berechneten Reaktionspfad zeigt, dass unabhängig von der Übergangswahrscheinlichkeit eine reduktive Eliminierung nur für die Verbindungen **85**, **87** und **90** möglich wäre. Für **85** und **87** ist das Auftreten einer solchen Nebenreaktion aufgrund der niedrigen relativen Energie des MECPs sogar wahrscheinlich. Die gleiche Reaktion wird für **90** nur auftreten, wenn die simultane Addition/Eliminierung (z. B. durch sterisch anspruchsvolle Substituenten) gehindert ist.

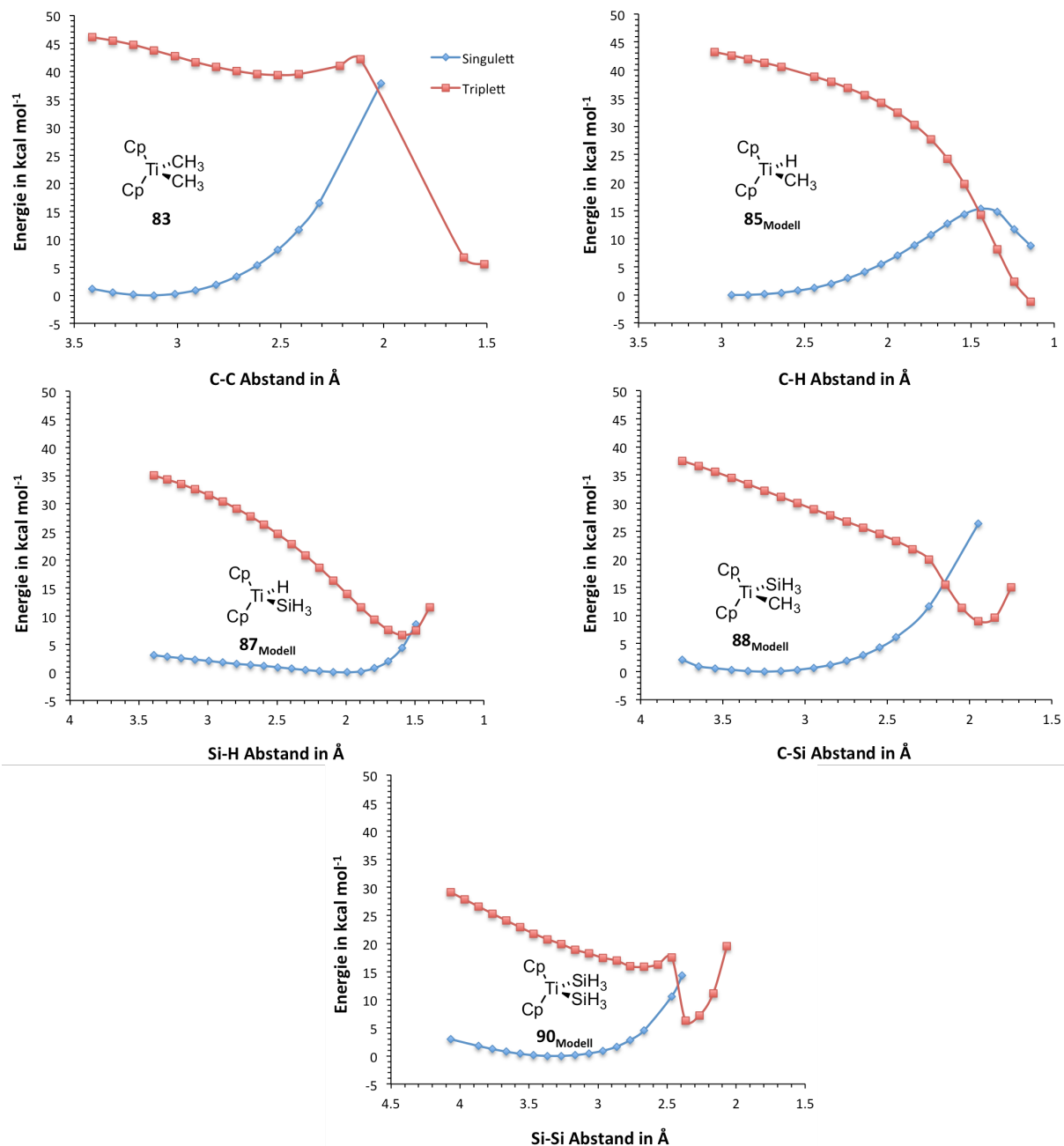


Abbildung 28 Energiekurven für Scans von reduktiven Eliminierungen/oxidativen Additionen im Singulett- und im Triplett-Zustand ausgehend von jeweiligen Singulett Minimum. Abstände in Å, Energieskala relativ zur jeweiligen Singulettstruktur berechnet mit B97-D/SVP in kcal mol⁻¹.

Ein Hinweis auf das Vorkommen von freiem Titanocen gibt das experimentell beobachtete Auftreten von cyclischen Ti(III)-Nebenprodukten während der Cp₂TiMe₂ katalysierten dehydrogenierenden Kupplung von Silanen. Die Bildung dieser Spezies wird mit dem Vorhandensein von freiem Titanocen in Verbindung gebracht³²³.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass Beeinflussung der Reaktion durch Substituenten an den Cp-Resten auch durch mögliche reduktiven Eliminierungen und freie Titanocene erschwert wird. Wichtige Reaktionsschritte wie die Si-Si-Bindungsknüpfung können auch durch freie Titanocene stattfinden. Diese alternativen Reaktionspfade

verkomplizieren die Kontrolle der Reaktion wesentlich, da sich das System der kinetischen Kontrolle einzelner Reaktionsschritte entziehen könnte. Die Kontrolle der Reaktion allein durch Substitutionen an den Cyclopentadienyl-Liganden scheint somit ausgeschlossen.

Tabelle 13: Relative Energien der minimum energy crossing points (MECPs) für die reduktiven Eliminierungsreaktionen in Strukturen/Modellstrukturen. ΔE berechnet mit B97-D/SVP in kcal mol⁻¹.

Verbindung	MECP (ΔE)
83 (C-C)	40.3
85_{Modell} (C-H)	8.9
87_{Modell} (Si-H)	7.4
88_{Modell} (C-Si)	21.3
90_{Modell} (Si-Si)	16.1

4. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden mehrere, teils sehr unterschiedliche Carben- und Silylenreaktionen untersucht. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf kinetische und thermodynamische Aspekte der Reaktionsmechanismen gelegt. Komplexe ionische- und nicht-ionische-Systeme und Reaktionen wurden zum Teil in Lösemittelmodellen simuliert, wodurch detaillierte Erklärungen für ungewöhnliche Reaktivitäten entwickelt werden konnten. In mehreren Zusammenhängen ergaben die Rechnungen Hinweise auf Multiplizitätswechsel im Zuge der untersuchten Reaktionsverläufe. Solche spinverbotenen Reaktionen wurden mit Hilfe der nicht-adiabatischen Übergangszustandstheorie weitergehend untersucht. Für einige Reaktionen wurden NBO-Methoden verwendet, um die ungewöhnliche und Produkt-verändernde Stabilität bestimmter Konformere umfassend zu untersuchen. Insgesamt zeigt sich, dass dispersionskorrigierte Doppelhybrid-Einzelpunktrechnungen auf dispersionskorrigierten GGA-Strukturen für die betrachteten Aspekte effizient Ergebnisse liefern, die sehr gut mit experimentellen Beobachtungen übereinstimmen.

Im Kapitel 3.1.1. wurde die intramolekulare Zersetzung des Alder Carbens **1** und der asymmetrisch substituierten Diaminocarbene **6** und **9** diskutiert. Den Rechnungen zufolge verläuft diese Reaktion über eine konzertierte β -Fragmentierung, einer eher unüblichen Reaktion für solche Carbene³⁰. Die Ergebnisse erklären aber überzeugend alle experimentellen Befunde. Das unterschiedliche Fragmentierungsverhalten der asymmetrischen Carbene **6** und **9** ist über einen relativ stark ausgeprägten anomeren Effekt in Verbindung **6** zu erklären. Auch hier stimmen die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen gut mit den experimentellen Befunden überein.

Anschließend wurde die Reaktion verschiedener acyclischer Diaminocarbene mit CO untersucht (Kapitel 3.1.2.). Ausgehend von einem intermediär auftretenden Keten eröffnen sich zwei verschiedene Produktbildungskanäle. Sterisch anspruchsvolle Reste verhindern eine intermolekulare Reaktion zum Betain-Produkt, so dass intramolekulare Umlagerungen zu β -Lactamen stattfinden können. Die Rechnungen ergaben klare Hinweise darauf, dass schon kleine Änderungen im sterischen Anspruch der Stickstoff-Substituenten signifikante Reaktivitätsunterschiede zur Folge haben. So wurden in Verbindung **21** gegenüber **1** zwei *i*-Pr-Gruppen durch Phenyl-Gruppen ersetzt, was den Reaktionsverlauf in Richtung der Betainbildung verschiebt.

Für eine mögliche Anwendung interessant ist die Reaktion von **6** mit CO, die diastereoselektiv zu einem bicyclischen β -Lactam führt. Die resultierende Verbindung *cis-29^{ax}* ist antibiotisch wirksam und behält diese Wirksamkeit gegenüber MRSA unverändert bei. Im Vergleich zu bekannten Antibiotika (Amoxicillin oder Penicillin G) ist die Wirkung von *cis-29^{ax}* jedoch etwa zwei Größenordnungen geringer. Eine Optimierung der antibiotischen Wirkung wäre also wünschenswert, wobei der signifikante Einfluss sterischer Effekte auf den Reaktionsverlauf berücksichtigt werden muss. Die vorliegende Arbeit liefert hierzu wichtige mechanistische Voraussetzungen. Damit eröffnet die untersuchte Reaktion der acyclischen Diaminocarbone mit Kohlenmonoxid einen prototypischen neuen Zugang zu antibiotisch wirksamen Substanzen.

Kapitel 3.2. beschäftigt sich mit der ungewöhnlichen, Chlorsilan-vermittelten C-C Kupplung von Benzophenon. Experimentell entstehen zwei Klassen unterschiedlicher Produkte. Die in 3.2.1. untersuchte Bildung von komplexen Ringsystemen verläuft über eine intramolekulare Addition eines Benzophenon-stabilisierten Silylens. Die daraus resultierende azide Verbindung **40** kann durch ein weiteres Äquivalent Benzophenon deprotoniert werden. Gleichzeitig mit der Deprotonierung findet so eine C-C-Bindungsknüpfung der beiden Carbonyl-Kohlenstoffe statt. Nach HCl-Abspaltung bildet sich die Käfigstruktur **47**, die durch Dimerisierung die verschiedenen beobachteten 10-Ringe bildet.

Neben diesem ionischen Mechanismus der C-C-Knüpfung kann auch eine radikalische Kupplung stattfinden (Kapitel 3.2.2.). Durch eine Anlagerung eines zweiten Benzophenon Moleküls an das elektrophile Silylenaddukt **36** kreuzen sich die Singulett- und Triplett-Potentialhyperflächen des Systems, so dass ein Biradikal zugänglich wird, das durch Delokalisation der Spindichte in die Phenyl-Reste stabilisiert wird. Nach Durchlaufen einer weiteren Kurvenkreuzung rekombinieren die beiden Radikalzentren unter Bildung von Verbindung **55**. Ausgehend von dieser Struktur kann durch HCl-Addition und einigen kinetisch nicht entscheidenden Umlagerungsschritten Benzopinacolon entstehen. Mit einem zweiten Silylen-Äquivalent ist zudem über ein Epoxid die Bildung von Tetraphenylethylen möglich.

Eine Beeinflussung in Richtung eines gewünschten Produkts ist denkbar, auch wenn die Reaktivität des instabilen und ambiphilen Silylens **36** schwer zu kontrollieren ist. Mit großer Wahrscheinlichkeit besteht die Möglichkeit, durch eine geschickte Wahl der

Reaktionsbedingungen mit großer Selektivität Tetraphenylethylen oder Benzopinacolon zu synthetisieren.

In Kapitel 3.3. wird die ungewöhnliche Rückgrat-Silylierung am *N*-heterocyclischen Carben **67** durch Si_2Br_6 untersucht. Die Erwartung war, dass bei der Reaktion eines Halodisilans (Si_2Br_6) mit einer Lewis-Base (**67**) ein Silylen gebildet werden würde. Das experimentell beobachtete Produkt ist jedoch nicht mit einem Silylen-Intermediat zu erklären. Eine umfassende quantenchemische Untersuchung zeigte, dass die Reaktion zum Carben stabilisierten Silylen **69** kinetisch nicht gehemmt ist. Es zeigte sich jedoch auch, dass alle Reaktionsschritte in diesem Pfad reversibel bleiben und die ionische Konkurrenzreaktion zum Substitutionsprodukt **68** thermodynamisch günstiger ist.

Wird eine Rückgrat-Deprotonierung durch Methyl-Gruppen blockiert (**67_{Me}**), dann verläuft die Disproportionierungsreaktion erwartungsgemäß zum SiBr_2 -NHC-Addukt. Ist dies nicht der Fall, findet eine heterolytische Si-Si-Bindungspaltung am primären Si_2Br_6 -NHC-Addukt statt. Diese führt zu einer positiven Ladung im Imidazol-Ring, so dass eine Deprotonierung durch ein weiteres Carben-Molekül ermöglicht wird, die zum abnormalen Carben (**75**) führt. Auch an dieses Carben lagert sich Si_2Br_6 an und wird in der Folge heterolytisch gespalten. So ergibt sich nach Umlagerung und Protonierung das beobachtete Produkt, das eine $-\text{SiBr}_3$ -Gruppe am ungesättigten NHC-Rückgrat trägt. In dieser Reaktion konkurriert also ein ionischer Reaktionspfad mit der Bildung eines Silylens. In Übereinstimmung mit der experimentellen Beobachtung bildet sich, falls es nicht durch Substituenten verhindert wird, das thermodynamisch stabilere Produkt über den ionischen Pfad.

Der schon zuvor entwickelte³³² Mechanismus der Titan-vermittelten dehydrogenierenden Kupplung von Silanen wurde in dieser Arbeit mit genaueren quantenchemischen Methoden überprüft (Kapitel 3.4.). Qualitativ zeigten sich die gleichen Ergebnisse, es stellte sich jedoch heraus, dass die vorkommenden Titan-Carben- und Titan-Silylen-Intermediate noch reaktiver sind und barrierefrei mit einem Silan reagieren. Die hohe Reaktivität dieser Intermediate ist auch ein sehr wichtiger Grund für die Schwierigkeiten bei der Kontrolle der Reaktion. An den Cp-Substituenten eingeführte Alkylreste reagieren sehr leicht mit den Carben- und Silylen-Intermediaten. Ein weiteres Problem für eine Reaktionskontrolle ist das mögliche Auftreten von reduktiven Eliminierungen und anschließenden oxidativen Additionen. Durch diese können die sonst geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritte umgangen werden.

Offenbar ist eine Reaktionskontrolle mit einem nur wenig veränderten Dimethyltitanocen-Katalysator sehr schwierig, wenn nicht sogar unmöglich.

Betrachtet man alle vier untersuchten Reaktionssysteme (Kapitel 3.1.-3.4.), so fällt in jedem auf, dass die hohe Reaktivität der einzelnen Carben- und Silylenverbindungen sowohl für ihre nützlichen Reaktionen, als auch für Schwierigkeiten in der Produktkontrolle sorgen. Daher ist die genaue Kenntnis des Reaktionspfades von enormen Vorteil, um das Ziel einer selektiven Produktsynthese zu erreichen. Wie hier gezeigt wurde, können quantenchemische Methoden in Kombination mit experimentellen Ergebnissen sehr viel zum Verständnis der Reaktionsmechanismen reaktiver Carben- und Silylenverbindungen beitragen. Es können neue Erkenntnisse gewonnen werden, die sonst nur schwer oder auch gar nicht zugänglich wären. Vorhersagen über Reaktionsverlaufsveränderungen nach Systemmodifikationen stellen ohne experimentelle Daten jedoch noch immer eine sehr ambitionierte Herausforderung dar.

5. Literatur

- 1 P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1929, **123**, 714.
- 2 A. J. Arduengo und R. Krafczyk, *Chem. Unserer Zeit*, 1998, **32**, 6.
- 3 E. Buchner und T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1885, **18**, 2377.
- 4 H. Staudinger und O. Kupfer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1912, **45**, 501.
- 5 D. Gerbig und D. Ley, *WIREs: Comput. Mol. Sci.*, 2013, **3**, 242.
- 6 K. Hirai, T. Itoh und H. Tomioka, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3275.
- 7 F. A. Carey und R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry: Part B: Reaction and Synthesis*, Springer, New York, 2007, 903ff.
- 8 D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai und G. Bertrand, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 39.
- 9 R. Gleiter und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5457.
- 10 R. Hoffmann, G. D. Zeiss und G. W. Van Dine, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 1485.
- 11 J. Clayden, N. Greeves, S. Warren und P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 2001, 1053ff.
- 12 F. Arndt, *Org. Synth.*, 1935, **15**, 3.
- 13 N. J. Turro, Y. Cha, I. R. Gould, A. Padwa, J. R. Gasdaska und M. Tomas, *J. Org. Chem.*, 1985, **50**, 4415.
- 14 J. Hine, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 2438.
- 15 J. Hine und A. M. Dowell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 2688.
- 16 M. T. Nguyen, M. R. Hajnal und L. G. Vanquickenborne, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1994, 169.
- 17 G. G. H. Qiao, W. Meutermans, M. W. Wong, M. Traubel und C. Wentrup, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 3852.
- 18 T. Nguyen Minh, M. R. Hajnal, T. K. Ha, L. G. Vanquickenborne und C. Wentrup, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 4387.
- 19 C. Wentrup, H. Bibas, A. Kuhn, U. Mitschke und M. C. McMills, *J. Org. Chem.*, 2013, **78**, 10705.
- 20 H. W. Wanzlick und E. Schikora, *Angew. Chem.*, 1960, **72**, 494.
- 21 D. M. Lemal, R. A. Lovald und K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 2518.
- 22 M. K. Denk, K. Hatano und M. Ma, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 2057.
- 23 Y. Liu und D. M. Lemal, *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 599.
- 24 W. Kirmse, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 8798.
- 25 R. W. Alder, M. E. Blake, L. Chaker, J. N. Harvey, F. Paolini und J. Schutz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 5896.
- 26 A. J. Arduengo, R. L. Harlow und M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 361.
- 27 A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo und G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 6463.
- 28 G. Bertrand und R. Reed, *Coord. Chem. Rev.*, 1994, **137**, 323.
- 29 A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier und G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1989, **28**, 621.
- 30 J. Vignolle, X. Cattoen und D. Bourissou, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3333.
- 31 R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray und A. G. Orpen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1996, **35**, 1121.
- 32 X. Cattoën, K. Miqueu, H. Gornitzka, D. Bourissou und G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 3292.
- 33 T. Schulz, M. Leibold, C. Farber, M. Maurer, T. Porsch, M. C. Holthausen und U. Siemeling, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9123.
- 34 K. K. Irikura, W. A. Goddard und J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 48.
- 35 J. F. Harrison, R. C. Liedtke und J. F. Liebman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 7162.

- 36 J. F. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 4112.
- 37 V. Lavallo, J. Mafhouz, Y. Canac, B. Donnadiou, W. W. Schoeller und G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 8670.
- 38 E. Despagne, H. Gornitzka, A. B. Rozhenko, W. W. Schoeller, D. Bourissou und G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 2835.
- 39 S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller und R. H. Crabtree, *Chem. Commun.*, 2001, 2274.
- 40 V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou und G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 5705.
- 41 M. Melaimi, M. Soleilhavoup und G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 8810.
- 42 E. Aldeco-Perez, A. J. Rosenthal, B. Donnadiou, P. Parameswaran, G. Frenking und G. Bertrand, *Science*, 2009, **326**, 556.
- 43 F. Ford, T. Yuzawa, M. S. Platz, S. Matzinger und M. Fülscher, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 4430.
- 44 A. E. Keating, M. A. Garcia-Garibay und K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 10805.
- 45 A. Nickon, *Acc. Chem. Res.*, 1993, **26**, 84.
- 46 S. Solé, H. Gornitzka, O. Guerret und G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 9100.
- 47 G. A. McGibbon, C. Heinemann, D. J. Lavorato und H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, **36**, 1478.
- 48 S. Henkel, Y. a. Huynh, P. Neuhaus, M. Winkler und W. Sander, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 13204.
- 49 P. R. Schreiner, H. P. Reisenauer, D. Ley, D. Gerbig, C.-H. Wu und W. D. Allen, *Science*, 2011, **332**, 1300.
- 50 P. R. Schreiner, H. P. Reisenauer, F. C. Pickard IV, A. C. Simmonett, W. D. Allen, E. Matyus und A. G. Csaszar, *Nature*, 2008, **453**, 906.
- 51 C. Buron, H. Gornitzka, V. Romanenko und G. Bertrand, *Science*, 2000, **288**, 834.
- 52 X. Cattoën, S. Solé, C. Pradel, H. Gornitzka, K. Miqueu, D. Bourissou und G. Bertrand, *J. Org. Chem.*, 2002, **68**, 911.
- 53 E. A. Carter und W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 998.
- 54 E. A. Carter und W. A. Goddard, *J. Chem. Phys.*, 1988, **88**, 1752.
- 55 S. Gronert, J. R. Keeffe und R. A. More O'Ferrall, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 3381.
- 56 C. Heinemann und W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **217**, 11.
- 57 M. Otto, S. Conejero, Y. Canac, V. D. Romanenko, V. Rudzevitch und G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 1016.
- 58 H. Jacobsen und T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 3667.
- 59 J. P. Malrieu und G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 5916.
- 60 G. Trinquier und J. P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 5303.
- 61 R. Hoffmann, R. Gleiter und F. B. Mallory, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1460.
- 62 R. W. Alder, M. E. Blake, C. Bortolotti, S. Bufali, C. P. Butts, E. Linehan, J. M. Oliva, A. G. Orpen und M. J. Quayle, *Chem. Commun.*, 1999, 241.
- 63 R. W. Alder, M. E. Blake und J. M. Oliva, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 11200.
- 64 R. W. Alder, L. Chaker und F. P. V. Paolini, *Chem. Commun.*, 2004, 2172.
- 65 Y. T. Chen und F. Jordan, *J. Org. Chem.*, 1991, **56**, 5029.
- 66 W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, 2 edn., Academic Press, New York, 1971,
- 67 B. Zurawski und W. Kutzelnigg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 2654.
- 68 T. Schulz, C. Farber, M. Leibold, C. Bruhn, P. Prochnow, J. E. Bandow, T. Schneider, T. Porsch, M. C. Holthausen und U. Siemeling, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 2341.

- 69 T. Schulz, C. Färber, M. Leibold, C. Bruhn, W. Baumann, D. Selent, T. Porsch, M. C. Holthausen und U. Siemeling, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 6834.
- 70 S. Kozuch und J. M. L. Martin, *J. Comput. Chem.*, 2013, **34**, 2327.
- 71 V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadiou, W. W. Schoeller und G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 3488.
- 72 U. Siemeling, C. Färber, C. Bruhn, M. Leibold, D. Selent, W. Baumann, M. von Hopffgarten, C. Goedecke und G. Frenking, *Chem. Sci.*, 2010, **1**, 697.
- 73 G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiou, W. W. Schoeller und G. Bertrand, *Science*, 2007, **316**, 439.
- 74 U. Siemeling, C. Färber, M. Leibold, C. Bruhn, P. Mücke, R. F. Winter, B. Sarkar, M. von Hopffgarten und G. Frenking, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, **2009**, 4607.
- 75 U. Siemeling, C. Färber und C. Bruhn, *Chem. Commun.*, 2009, 98.
- 76 D. M. Khramov, E. L. Rosen, V. M. Lynch und C. W. Bielawski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 2267.
- 77 C. Goedecke, M. Leibold, U. Siemeling und G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 3557.
- 78 D. Martin, M. Soleilhavoup und G. Bertrand, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 389.
- 79 G. Herzberg und K. P. Huber, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV: Constants of diatomic molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979, 158ff.
- 80 Y. Wang und G. H. Robinson, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 12326.
- 81 M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler und F. Glorius, *Nature*, 2014, **510**, 485.
- 82 Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer und G. H. Robinson, *Science*, 2008, **321**, 1069.
- 83 R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn und D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 5683.
- 84 A. C. Filippou, O. Chernov und G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 5687.
- 85 K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, I. Tkach, H. Wolf, D. Kratzert, R. Herbst-Irmer, B. Niepötter und D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 1801.
- 86 E. O. Fischer und A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1964, **3**, 580.
- 87 R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 5th edn., John Wiley & Sons, Hoboken, 2009, 296ff.
- 88 R. R. Schrock, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 145.
- 89 F. N. Tebbe, G. W. Parshall und G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 3611.
- 90 N. A. Petasis und E. I. Bzowej, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 6392.
- 91 N. Petasis, S.-P. Lu, E. Bzowej, D.-K. Fu, J. Staszewski, I. Akritopoulou-Zanze, M. Patane und Y.-H. Hu, *Pure Appl. Chem.*, 1996, **68**, 667.
- 92 D. L. Hughes, J. F. Payack, D. Cai, T. R. Verhoeven und P. J. Reider, *Organometallics*, 1996, **15**, 663.
- 93 T. M. Trnka und R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 18.
- 94 C. K. Chung und R. H. Grubbs, *Org. Lett.*, 2008, **10**, 2693.
- 95 R. Schwarz und G. Pietsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1937, **232**, 249.
- 96 R. K. Asundi, M. Karim und R. Samuel, *Proc. Phys. Soc.*, 1938, **50**, 581.
- 97 Y. Mizuhata, T. Sasamori und N. Tokitoh, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3479.
- 98 P. L. Timms, R. A. Kent, T. C. Ehlert und J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 2824.
- 99 H. Bürger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1973, **12**, 474.
- 100 R. Becerra und R. Walsh, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 9217.

- 101 D. H. Pae, M. Xiao, M. Y. Chiang und P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 1281.
- 102 M. Kosa, M. Karni und Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 9032.
- 103 M. Drieß, *Chem. Unserer Zeit*, 1993, **27**, 141.
- 104 W. Kutzelnigg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1984, **23**, 272.
- 105 J. Huheey, E. Keiter und R. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, Berlin, 2012, 1045ff.
- 106 Y. Apeloig, R. Pauncz, M. Karni, R. West, W. Steiner und D. Chapman, *Organometallics*, 2003, **22**, 3250.
- 107 R. Janoschek, *Chem. Unserer Zeit*, 1988, **22**, 128.
- 108 A. F. Holleman, E. Wiberg und N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1995, 886ff.
- 109 W. H. Atwell und D. R. Weyenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1969, **8**, 469.
- 110 C. J. Wilkins, *J. Chem. Soc. (Resumed)*, 1953, 3409.
- 111 A. Kaczmarczyk und G. Urry, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 751.
- 112 G. D. Cooper und A. R. Gilbert, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 5042.
- 113 G. Urry, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1964, **26**, 409.
- 114 G. Urry, *Acc. Chem. Res.*, 1970, **3**, 306.
- 115 F. Meyer-Wegner, A. Nadj, M. Bolte, N. Auner, M. Wagner, M. C. Holthausen und H.-W. Lerner, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 4715.
- 116 J. I. Schweizer, L. Meyer, A. Nadj, M. Diefenbach und M. C. Holthausen, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 14328.
- 117 R. S. Ghadwal, K. Pröpper, B. Dittrich, P. G. Jones und H. W. Roesky, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 358.
- 118 M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner und N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 2691.
- 119 H. Schmidbaur, *Chem. Unserer Zeit*, 1967, **1**, 184.
- 120 C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig und H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 2023.
- 121 M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto und C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 9722.
- 122 J. M. Jasinski, R. Becerra und R. Walsh, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 1203.
- 123 A. G. Moiseev und W. J. Leigh, *Organometallics*, 2007, **26**, 6277.
- 124 R. Becerra und R. Walsh, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 2817.
- 125 B. H. Boo und P. P. Gaspar, *Organometallics*, 1986, **5**, 698.
- 126 P. Jiang, D. Trieber und P. P. Gaspar, *Organometallics*, 2003, **22**, 2233.
- 127 P. Jiang und P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 8622.
- 128 N. Tokitoh und R. Okazaki, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **210**, 251.
- 129 W. Ando, M. Ikeno und A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 6447.
- 130 S. Ishida, T. Iwamoto und M. Kira, *Organometallics*, 2010, **29**, 5526.
- 131 R. Waterman, P. G. Hayes und T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 712.
- 132 C. Zybill und G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1987, **26**, 669.
- 133 D. A. Straus, T. D. Tilley, A. L. Rheingold und S. J. Geib, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 5872.
- 134 T. R. Cundari und M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 631.
- 135 V. Y. Lee, S. Aoki, T. Yokoyama, S. Horiguchi, A. Sekiguchi, H. Gornitzka, J.-D. Guo und S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 2987.
- 136 N. Nakata, T. Fujita und A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 16024.
- 137 A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, New York, 1996,

- 138 W. Koch und M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2 edn., Wiley-VCH, Weinheim, 2001,
- 139 P. W. Atkins und R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 4 edn., Oxford University Press, Oxford, 2005,
- 140 F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2 edn., John Wiley & Sons Ltd., 2007, 259.
- 141 Gaussian 09, Revision A.02, 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. J. A. Montgomery, J. E. Peralta und M. B. F. Ogliaro, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. 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, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- 142 S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, 2006, **27**, 1787.
- 143 A. Schäfer, H. Horn und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 2571.
- 144 B. I. Dunlap, *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**, 3140.
- 145 B. I. Dunlap, *J. Mol. Struct. Theochem*, 2000, **529**, 37.
- 146 K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Häser und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **240**, 283.
- 147 K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler und R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.*, 1997, **97**, 119.
- 148 F. Neese, *WIREs: Comput. Mol. Sci.*, 2012, **2**, 73.
- 149 A. Karton, A. Tarnopolsky, J. F. Lamere, G. C. Schatz und J. M. L. Martin, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 12868.
- 150 T. Schwabe und S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 4398.
- 151 S. Grimme, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**.
- 152 Y. Zhao, B. J. Lynch und D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 43.
- 153 Y. Zhao, B. J. Lynch und D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 4786.
- 154 F. Weigend und R. Ahlrichs, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, **7**, 3297.
- 155 S. Kossmann und F. Neese, *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **481**, 240.
- 156 R. Izsak und F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 144105.
- 157 F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen und U. Becker, *Chem. Phys.*, 2009, **356**, 98.
- 158 F. Weigend, *J. Comput. Chem.*, 2008, **29**, 167.
- 159 F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 1057.
- 160 C. Hättig, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 59.
- 161 S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich und H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 154104.
- 162 L. Goerigk und S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.*, 2011, **7**, 291.
- 163 NBO 5.9, E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales und F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI; <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>, 2009.
- 164 A. V. Marenich, C. J. Cramer und D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 6378.
- 165 Gaussian 09, Revision C.01, 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. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. 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 und D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- 166 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
- 167 P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski und M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 11623.
- 168 C. Lee, W. Yang und R. G. Parr, *Physical Review B*, 1988, **37**, 785.
- 169 S. H. Vosko, L. Wilk und M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 1980, **58**, 1200.
- 170 J. N. Harvey und M. Aschi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, **1**, 5555.
- 171 K. L. Gannon, M. A. Blitz, C.-H. Liang, M. J. Pilling, P. W. Seakins, D. R. Glowacki und J. N. Harvey, *Faraday Discuss.*, 2010, **147**, 173.
- 172 D. R. Glowacki, University of Bristol, persönliche Mitteilung, 2014.
- 173 D. R. Glowacki, C.-H. Liang, C. Morley, M. J. Pilling und S. H. Robertson, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 9545.
- 174 Gaussian 09, Revision D.01, 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. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. 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 und D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- 175 J. P. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865.
- 176 J. P. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**, 1396.
- 177 M. J. Frisch, J. A. Pople und J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, 3265.
- 178 T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel und P. v. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.*, 1983, **4**, 294.
- 179 M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, 3654.
- 180 P. C. Hariharan und J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta*, 1973, **28**, 213.
- 181 W. J. Hehre, R. Ditchfield und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 2257.
- 182 C. E. Check, T. O. Faust, J. M. Bailey, B. J. Wright, T. M. Gilbert und L. S. Sunderlin, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 8111.
- 183 W. R. Wadt und P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 284.
- 184 T. H. Dunning und P. J. Hay, in *Modern Theoretical Chemistry*, ed. H. F. Schaefer, Plenum, New York, 1976, vol. 3, pp. 1.

- 185 M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis und J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, 1993, **14**, 1347.
- 186 M. Katouda und S. Nagase, *Int. J. Quantum Chem.*, 2009, **109**, 2121.
- 187 F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **294**, 143.
- 188 K. Fukui, *Acc. Chem. Res.*, 1981, **14**, 363.
- 189 ChemCraft (Version 1.6, <http://www.chemcraftprog.com>), G. A. Andrienko, 2012.
- 190 Persistence of Vision Raytracer (Version 3.6, <http://www.povray.org>), Persistence of Vision Pty. Ltd., Williamstown, Victoria, Australia, 2004.
- 191 Persistence of Vision Raytracer (Version 3.7, <http://www.povray.org>), Persistence of Vision Pty. Ltd., Williamstown, Victoria, Australia, 2013.
- 192 C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek und P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.*, 2008, **41**, 466.
- 193 Origin (Version 8.5), OriginLab, Northampton, 2010.
- 194 G. R. Jenness, O. Karalti und K. D. Jordan, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 6375.
- 195 J.-D. Chai und M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 6615.
- 196 R. H. Kang, H. Chen, S. Shaik und J. N. Yao, *J. Chem. Theory Comput.*, 2011, **7**, 4002.
- 197 T. Schulz, Dissertation, Universität Kassel, 2014.
- 198 C. Czeslik, H. Seemann und R. Winter, *Basiswissen Physikalische Chemie*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2010, 298ff.
- 199 C. F. Wilcox, Y. X. Zhang und S. H. Bauer, *J. Mol. Struct. Theochem*, 2000, **528**, 95.
- 200 Y. X. Zhang, C. L. Yu und S. H. Bauer, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1998, **30**, 185.
- 201 P. R. Schreiner, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 15276.
- 202 F. Neese, *J. Phys. Chem. Solids*, 2004, **65**, 781.
- 203 F. Neese, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 526.
- 204 G. D. Frey, Dissertation, Technische Universität München, 2005.
- 205 G. D. Frey und W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 5876.
- 206 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 87th edn., CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 2006,
- 207 H. Booth und J. R. Everett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1976, 278.
- 208 A. J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer-Verlag, Berlin, 1983,
- 209 I. V. Alabugin, K. M. Gilmore und P. W. Peterson, *WIREs: Comput. Mol. Sci.*, 2011, **1**, 109.
- 210 I. Fleming, *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions*, 1. edn., John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2010, 96ff.
- 211 N. D. Erxleben, G. S. Kedziora und J. J. Urban, *Theor. Chem. Acc.*, 2014, **133**, 1.
- 212 M. Riediker und W. Graf, *Helv. Chim. Acta*, 1979, **62**, 2053.
- 213 U. Salzner und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 10231.
- 214 E. L. Eliel, *Angew. Chem.*, 1972, **84**, 779.
- 215 Y. Mo, *Nat. Chem.*, 2010, **2**, 666.
- 216 M. P. Freitas, *Org. Biomol. Chem.*, 2013, **11**, 2885.
- 217 E. J. Cocinero, P. Carcabal, T. D. Vaden, J. P. Simons und B. G. Davis, *Nature*, 2011, **469**, 76.
- 218 C. Romers, C. Altona, H. R. Buys und E. Havinga, *Top. Stereochem.*, 1967, **4**, 39.
- 219 E. D. Glendening, C. R. Landis und F. Weinhold, *WIREs: Comput. Mol. Sci.*, 2012, **2**, 1.
- 220 A. E. Reed, L. A. Curtiss und F. Weinhold, *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 899.
- 221 A. E. Reed und F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**, 1736.

- 222 J. P. Foster und F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 7211.
223 http://nbo6.chem.wisc.edu/webnbo_css.htm.
- 224 S. Conejero, Y. Canac, F. S. Tham und G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 4089.
- 225 T. T. Tidwell, *Ketenes*, 2 edn., John Wiley & Sons, Hoboken, 2006, 39ff.
- 226 P. E. B. Butler, D. R. Eaton und H. W. Thompson, *Spectrochim. Acta*, 1958, **13**, 223.
- 227 S. France, A. Weatherwax, A. E. Taggi und T. Lectka, *Acc. Chem. Res.*, 2004, **37**, 592.
- 228 J. F. Fisher, S. O. Meroueh und S. Mobashery, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 395.
- 229 J. M. Berg, J. L. Tymoczko und L. Stryer, *Biochemie*, 6. Aufl., Elsevier, München, 2007, 1147f.
- 230 R. P. Elander, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2003, **61**, 385.
- 231 M. S. Wilke, A. L. Lovering und N. C. J. Strynadka, *Curr. Opin. Microbiol.*, 2005, **8**, 525.
- 232 C. E. Garrett und K. Prasad, *Adv. Synth. Catal.*, 2004, **346**, 889.
- 233 J. Tillmann, Goethe-Universität Frankfurt, persönliche Mitteilung, 2012.
- 234 J. Tillmann, Diplomarbeit, Goethe-Universität Frankfurt, 2012.
- 235 M. Moxter, Masterarbeit, Goethe-Universität Frankfurt, 2013.
- 236 M. Moxter, J. Tillmann, M. Füser, M. Bolte, H.-W. Lerner und M. Wagner, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 16028.
- 237 J. M. L. Martin und G. de Oliveira, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 1843.
- 238 J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski und G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 2822.
- 239 J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski und G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 6532.
- 240 P. Muller, in *Pure and Applied Chemistry*, 1994, vol. 66, p. 1077.
- 241 R. S. Berry, *J. Chem. Phys.*, 1960, **32**, 933.
- 242 K. Mislow, *Acc. Chem. Res.*, 1970, **3**, 321.
- 243 T. L. Windus, M. S. Gordon, L. P. Davis und L. W. Burggraf, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 3568.
- 244 J. Tillmann, L. Meyer, J. I. Schweizer, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner und M. C. Holthausen, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 9234.
- 245 W. Raml und E. Hengge, *Monatsh. Chem.*, 1980, **111**, 29.
- 246 I. Grübner, Bachelorarbeit, Goethe-Universität Frankfurt, 2013.
- 247 D. Schröder, S. Shaik und H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.*, 2000, **33**, 139.
- 248 N. Koga und K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **119**, 371.
- 249 M. J. Bearpark, M. A. Robb und H. B. Schlegel, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **223**, 269.
- 250 J. N. Harvey, M. Aschi, H. Schwarz und W. Koch, *Theor. Chem. Acc.*, 1998, **99**, 95.
- 251 R. Poli und J. N. Harvey, *Chem. Soc. Rev.*, 2003, **32**, 1.
- 252 J. N. Harvey, *WIREs: Comput. Mol. Sci.*, 2014, **4**, 1.
- 253 M. Aschi, J. N. Harvey, C. A. Schalley, D. Schroder und H. Schwarz, *Chem. Commun.*, 1998, 531.
- 254 M. Besora und J. N. Harvey, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 044303.
- 255 W. H. Miller, N. C. Handy und J. E. Adams, *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 99.
- 256 G. E. Zahr, R. K. Preston und W. H. Miller, *J. Chem. Phys.*, 1975, **62**, 1127.
- 257 J. C. Lorquet und B. Leyh-Nihant, *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**, 4778.
- 258 Q. Cui, K. Morokuma, J. M. Bowman und S. J. Klippenstein, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 9469.
- 259 J. N. Harvey und M. Aschi, *Faraday Discuss.*, 2003, **124**, 129.
- 260 C. Zener, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1932, 696.
- 261 M. Douglas und N. M. Kroll, *Ann. Phys.*, 1974, **82**, 89.

- 262 B. Hess, *Phys. Rev. A*, 1985, **32**, 756.
- 263 B. Hess, *Phys. Rev. A*, 1986, **33**, 3742.
- 264 G. Jansen und B. Hess, *Phys. Rev. A*, 1989, **39**, 6016.
- 265 A. Wolf, M. Reiher und B. A. Hess, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 9215.
- 266 D. A. Pantazis, X.-Y. Chen, C. R. Landis und F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, **4**, 908.
- 267 B. H. Brandow, *Rev. Mod. Phys.*, 1967, **39**, 771.
- 268 J. N. Harvey, University of Bristol, persönliche Mitteilung, 2014.
- 269 J. E. McMurry, *Chem. Rev.*, 1989, **89**, 1513.
- 270 C. Villiers und M. Ephritikhine, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, **36**, 2380.
- 271 P. Jutzi, D. Eikenberg, E.-A. Bunte, A. Möhrke, B. Neumann und H.-G. Stammler, *Organometallics*, 1996, **15**, 1930.
- 272 M. B. Smith, *March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure*, 7th edn., John Wiley & Sons, Hoboken, 2013, 1342f.
- 273 K. Nakamura und Y. Osamura, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 9112.
- 274 W. B. Smith, *J. Phys. Org. Chem.*, 1999, **12**, 741.
- 275 S. Itoh und H. Yamataka, *J. Phys. Org. Chem.*, 2010, **23**, 789.
- 276 A. F. Holleman, E. Wiberg und N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1995, 908.
- 277 T. Kudo und S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 2589.
- 278 M. Junker, A. Wilkening, M. Binnewies und H. Schnöckel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, **1999**, 1531.
- 279 M. Binnewies und K. Jug, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000, 1127.
- 280 M. Berger, Goethe-Universität Frankfurt, persönliche Mitteilung, 2014.
- 281 M. Berger, Dissertation, Goethe-Universität Frankfurt, 2016.
- 282 T. Schwabe und S. Grimme, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 569.
- 283 N. D. Yilmazer und M. Korth, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 8075.
- 284 A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen und A. K. Wilson, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **286**, 243.
- 285 A. Karton und J. M. L. Martin, *Theor. Chem. Acc.*, 2006, **115**, 330.
- 286 S. Zhong, E. C. Barnes und G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**.
- 287 F. Neese und E. F. Valeev, *J. Chem. Theory Comput.*, 2011, **7**, 33.
- 288 D. G. Truhlar, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **294**, 45.
- 289 T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 1007.
- 290 D. E. Woon und T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 1358.
- 291 A. K. Wilson, D. E. Woon, K. A. Peterson und T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 7667.
- 292 R. A. Kendall, T. H. Dunning und R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 6796.
- 293 D. Rappoport und F. Furche, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**.
- 294 G. W. Spitznagel, T. Clark, J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.*, 1982, **3**, 363.
- 295 T. M. Gilbert, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 2550.
- 296 J. R. Rakow, S. Tüllmann und M. C. Holthausen, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 12035.
- 297 K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll und M. Dolg, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 11113.
- 298 A. C. Filippou, O. Chernov und G. Schnakenburg, *Angew. Chem.*, 2009, **121**, 5797.
- 299 J. I. Schweizer, M. G. Scheibel, M. Diefenbach, F. Neumeyer, C. Würtele, N. Kulminskaya, R. Linser, N. Auner, S. Schneider und M. C. Holthausen, *Angew. Chem.*, 2016, **128**, 1814.

- 300 A. J. Arduengo, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall und T. K. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 12742.
- 301 J. I. Schweizer, Goethe-Universität Frankfurt, persönliche Mitteilung, 2018.
- 302 X. Xu, I. M. Alecu und D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.*, 2011, **7**, 1667.
- 303 F. S. Kipping und J. E. Sands, *J. Chem. Soc., Trans.*, 1921, **119**, 830.
- 304 F. S. Kipping, *J. Chem. Soc., Trans.*, 1924, **125**, 2291.
- 305 R. G. Jones und S. J. Holder, *Polym. Int.*, 2006, **55**, 711.
- 306 S. Gauthier und D. J. Worsfold, *Macromolecules*, 1989, **22**, 2213.
- 307 J. Koe, *Polym. Int.*, 2009, **58**, 255.
- 308 C. Aitken, J. F. Harrod und E. Samuel, *J. Organomet. Chem.*, 1985, **279**, C11.
- 309 C. Aitken, J. F. Harrod und U. S. Gill, *Can. J. Chem.*, 1987, **65**, 1804.
- 310 J. Y. Corey, in *Advances in Organometallic Chemistry*, Academic Press Inc, San Diego, 2004, vol. 51, pp. 1.
- 311 T. Imori und T. D. Tilley, *Polyhedron*, 1994, **13**, 2231.
- 312 H. G. Woo, R. H. Heyn und T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 5698.
- 313 H. Li, F. Gauvin und J. F. Harrod, *Organometallics*, 1993, **12**, 575.
- 314 C. Aitken, J. P. Barry, F. Gauvin, J. F. Harrod, A. Malek und D. Rousseau, *Organometallics*, 1989, **8**, 1732.
- 315 J. Y. Corey, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 863.
- 316 R. Waterman, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 5629.
- 317 H. G. Woo und T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 8043.
- 318 T. D. Tilley, *Comments Inorg. Chem.*, 1990, **10**, 37.
- 319 H. G. Woo, J. F. Walzer und T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 7047.
- 320 T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.*, 1993, **26**, 22.
- 321 J. F. Harrod, Y. Mu und E. Samuel, *Polyhedron*, 1991, **10**, 1239.
- 322 V. K. Dioumaev, K. Rahimian, F. Gauvin und J. F. Harrod, *Organometallics*, 1999, **18**, 2249.
- 323 E. Hengge und M. Weinberger, *J. Organomet. Chem.*, 1993, **443**, 167.
- 324 C. T. Aitken, J. F. Harrod und E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 4059.
- 325 P. B. Hitchcock, F. M. Kerton und G. A. Lawless, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 10264.
- 326 M. Polasek und J. Kubista, *J. Organomet. Chem.*, 2007, **692**, 4073.
- 327 N. J. Hill und R. West, *J. Organomet. Chem.*, 2004, **689**, 4165.
- 328 J. F. Harrod, T. Ziegler und V. Tschinke, *Organometallics*, 1990, **9**, 897.
- 329 F. Gauvin, J. F. Harrod und H. G. Woo, in *Advances in Organometallic Chemistry*, 1998, vol. 42, pp. 363.
- 330 B. Kämpgen, Diplomarbeit, Goethe-Universität Frankfurt, 2010.
- 331 T. Abu-Husein, Diplomarbeit, Goethe-Universität Frankfurt, 2012.
- 332 T. Porsch, Masterarbeit, Goethe-Universität Frankfurt, 2010.
- 333 C. McDade, J. C. Green und J. E. Bercaw, *Organometallics*, 1982, **1**, 1629.
- 334 J. F. Harrod, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **206**, 493.
- 335 M. D. Spencer, Q. D. Shelby und G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 1860.
- 336 P. J. Chirik, *Organometallics*, 2010, **29**, 1500.