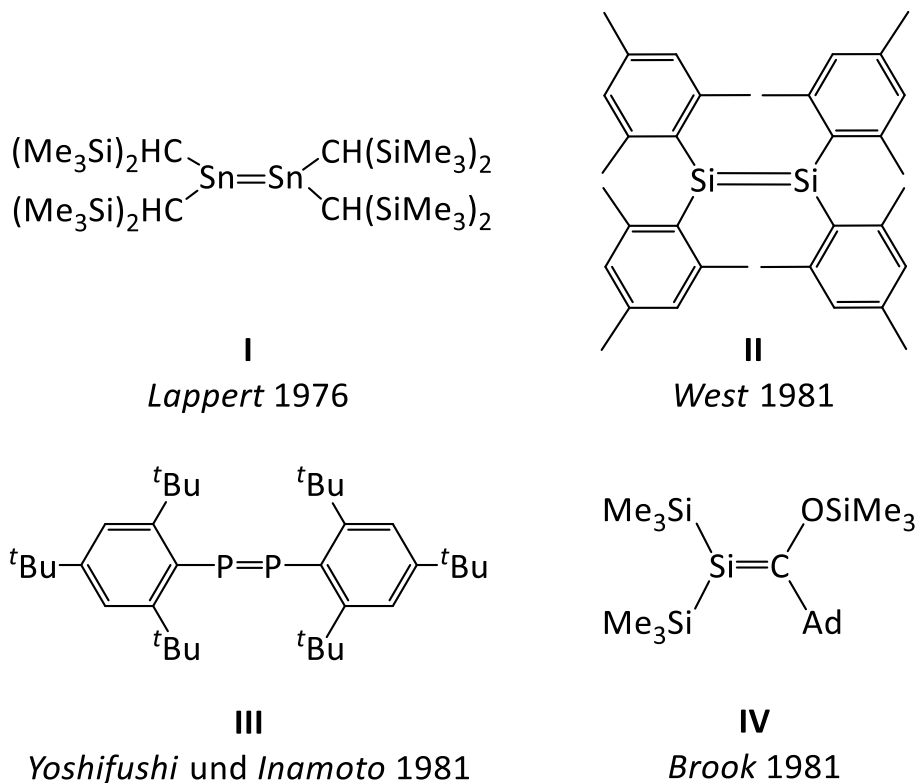


1 Einleitung

Zwischen 85 und 90% aller Produkte der chemischen Industrie werden in katalytischen Prozessen hergestellt. Katalysatoren finden unter anderem in der Synthese von Treibstoffen, Grund- und Feinchemikalien sowie in der Abgasreinigung Anwendung. Sie eröffnen einen alternativen, energetisch günstigeren Mechanismus im Vergleich zur nicht-katalysierten Reaktion und ermöglichen so die Durchführung von Prozessen unter industriell ausführbaren Druck- und Temperaturbedingungen.^[1] Grundlegende Reaktionsschritte in homogenen Katalysezyklen sind unter anderem oxidative Additionen, reduktive Eliminierungen oder Insertionen. Bis zum Ende des 20. Jahrhunderts wurden ausschließlich Übergangsmetallbasierte Katalysatoren in der Umsetzung von kleinen Molekülen wie H₂, CO, NH₃ oder C₂H₄ eingesetzt. Bis dato waren keine vergleichbaren Reaktionen unter Beteiligung von Hauptgruppenverbindungen bekannt.^[2] Seither wurden jedoch zunehmend Anstrengungen unternommen, Verbindungen von Hauptgruppenelementen darzustellen, die ein vergleichbares chemisches Verhalten zeigen.^[3–8] Dies liegt unter anderem daran, dass Hauptgruppenelementverbindungen meist weniger toxisch sind und auf Elemente wie Silizium oder Aluminium ein großer Massenanteil der Erdkruste entfällt.^[9,10] Historisch gesehen stellte die Synthese von Verbindungen mit Mehrfachbindungen zwischen zwei schweren Hauptgruppenelementen einen wichtigen Meilenstein in der Entwicklung der Hauptgruppenchemie dar. Hier sind neben Isolierung des ersten Distannens **I** durch *Lappert* und *Thomas*^[11] sowie der Darstellung des ersten Disilens **II** durch *West et al.*^[12] auch die Isolierung von Verbindungen mit einer P=P- (**III**) bzw. einer Si=C-Doppelbindung (**IV**) durch die Arbeitskreise um *Yoshifuji* und *Inamoto*^[13] bzw. *Brook*^[14] zu nennen (siehe Schema 1.1).

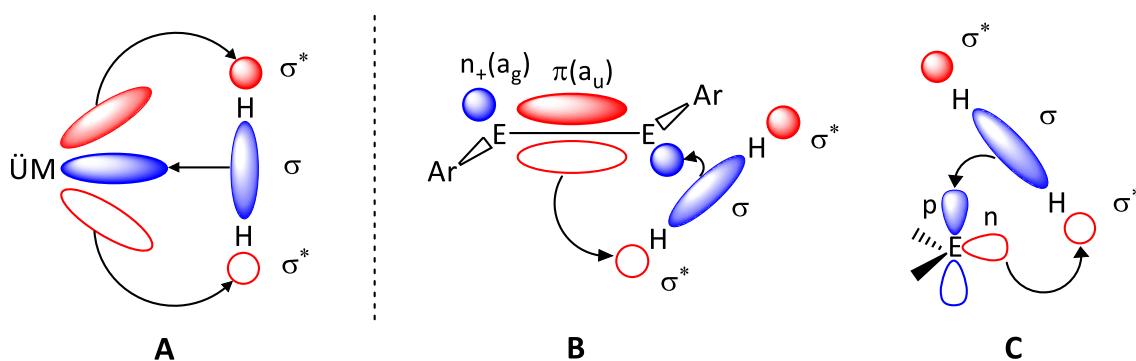
Im Jahr 2005 konnten *Power* und Mitarbeiter zeigen, dass ein Digermin stöchiometrisch mit H₂ reagiert.^[5] In dem Schema 1.2 sind die relevanten Orbitalwechselwirkungen zwischen H₂ und einem Übergangsmetallfragment, einem schweren Alkinanalogon und einem Tetrylen zu erkennen. Dabei wird deutlich, dass die Orbitalinteraktionen in dem Übergangsmetallkomplex (**A**) ihre Ent-



Schema 1.1: Übersicht ausgewählter Verbindungen, die von besonderer Bedeutung für die Entwicklung der Hauptgruppenchemie waren.^[3,12-15] Ad steht für Adamantyl.

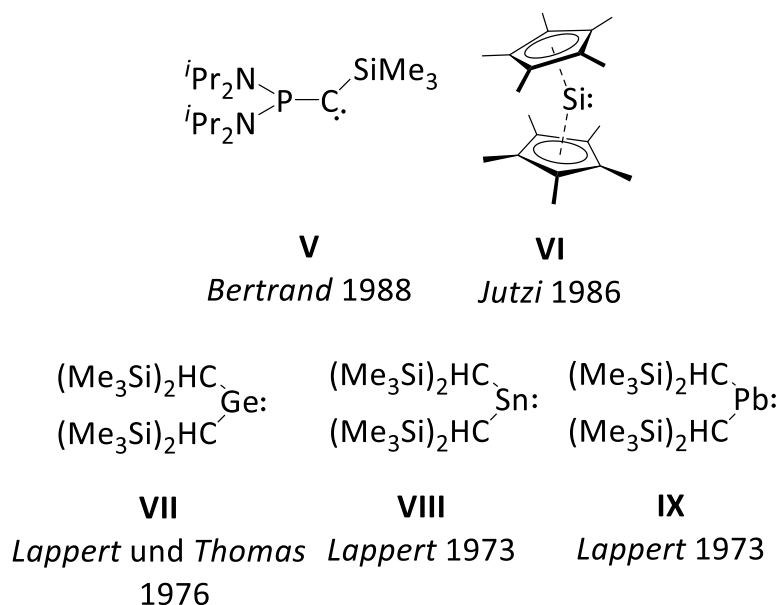
sprechungen bei den Hauptgruppenelementverbindungen (**B** und **C**) finden. In dem Fall **A** erfolgt die σ -Hinbindung aus dem bindenden σ -Orbital von H_2 in ein unbesetztes d-Orbital des Übergangsmetalls und die π -Rückbindung aus einem besetzten d-Orbital des Metalls in das antibindende σ^* -Orbital von H_2 . Bei **B** wird analog Elektronendichte in das energetisch niedrig liegende, unbesetzte Orbital n_+ (a_g) übertragen. Die Rückbindung findet über das $\pi(a_u)$ -Orbital statt. Bei den Tetrylenen (**C**) erfolgt die Hinbindung in ein leeres p-Orbital des Tetrelatoms, während bei der Rückbindung Elektronendichte aus einem nicht-bindenden Orbital des Tetrelements in die σ^* -Bindung von H_2 übertragen wird.

Die Isolierung der ersten Tetrylene gelang *Lappert* 1973 mit dem Stannylen **VIII** bzw. dem Plumbylen **IX** (siehe Schema 1.3).^[3] Drei Jahre später berichteten *Lappert* und *Thomas* über das erste Germylen **VII**.^[11] In den drei Tetrylenen



Schema 1.2: Darstellung der Wechselwirkungen der Grenzorbitale von Diwasserstoff und einem Übergangsmetallfragment (A), einer Verbindung mit einer Hauptgruppen-Hauptgruppen-Mehrfachbindung (B) sowie einem Tetrylen (C). Gezeigt ist eine modifizierte Wiedergabe in Anlehnung an *Power, Driess und Inoue*.^[2,9,16] Die unterschiedlichen Vorzeichen der Wellenfunktion wurden durch Schattierungen angedeutet.

VII - IX wurden jeweils Bis(trimethylsilyl)methyl-Liganden zur Stabilisierung der Verbindungen eingesetzt. Im Jahr 1986 isolierten *Jutzi et al.* mit dem Bis(pentamethylcyclopentadienyl)silicocen **VI** die erste divalente Siliziumverbindung.^[17] Zwei Jahre später stellte *Bertrand* mit dem ersten Carben **V** das letzte



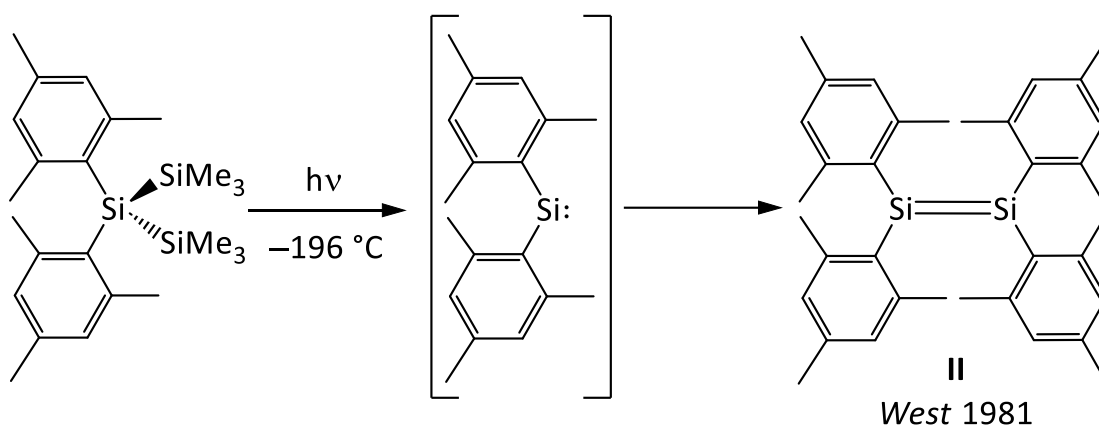
Schema 1.3: Übersicht über die ersten dargestellten Tetrylene.^[3,11,17,18] *Lappert* gelang 1973 die Isolierung des ersten Stannylen **VIII** bzw. Plumbylen **IX**.^[3] Drei Jahre später berichteten *Lappert* und *Thomas* über das erste Germylen **VII**.^[11] Nach der Isolierung des Bis(pentamethylcyclopentadienyl)silicocens **VI** durch *Jutzi et al.* im Jahr 1986^[17] vervollständigte *Bertrand* mit der Darstellung des ersten Carbens **V** zwei Jahre später die Reihe der Tetrylene.^[18]

noch fehlende Homolog der Tetrylene dar.^[18] Insbesondere die Carbene besitzen in der Chemie eine herausragende Bedeutung. Sie werden unter anderem als Liganden und in der Katalyse eingesetzt.^[19–25]

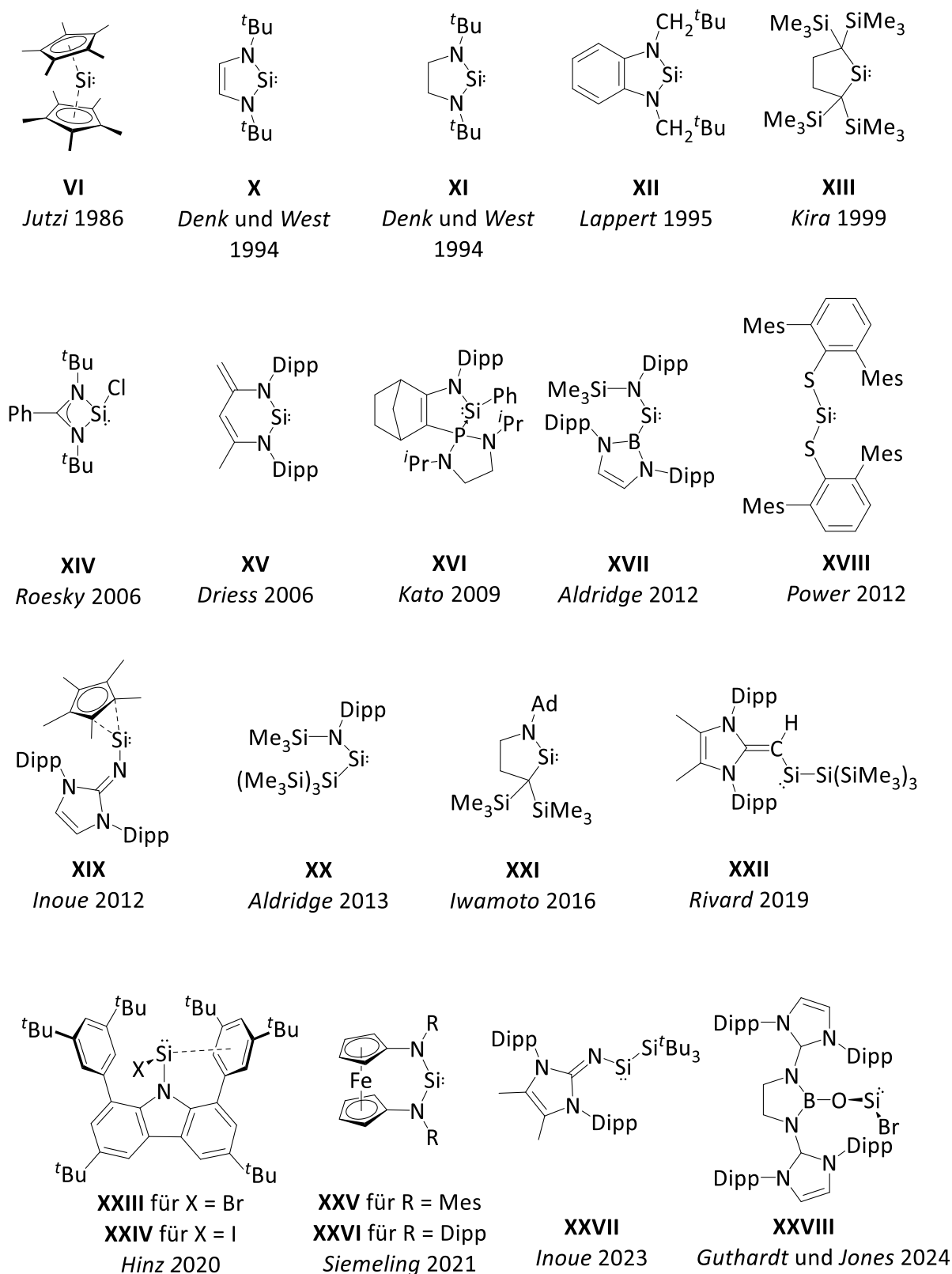
In der jüngeren Vergangenheit hat sich zunehmend ein Interesse an den subvalenten Siliziumverbindungen entwickelt. Nach dem Prinzip der Isolobalanalogie ist zu erwarten, dass Carbene und Silylene vergleichbare Reaktionsmuster zeigen.^[26] Allgemein werden zwei Fragmente als isolobal bezeichnet, wenn sie sich in der Anzahl, Symmetrie, energetischen Lage und Gestalt der Grenzorbitale sowie der Elektronenanzahl untereinander ähneln.^[27]

1.1 Synthese von Silylenen

Zur erfolgreichen Darstellung stabiler Silylene ist es notwendig, diese zu stabilisieren. Dies kann kinetisch durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Liganden oder elektronisch durch elektronenziehende Gruppen (negativer induktiver Effekt) bzw. Substituenten mit freien Elektronenpaaren (positiver mesomerer Effekt) erfolgen.^[28] Andernfalls neigen Silylene zu Dimerisierungen unter Ausbildung von Si–Si-Mehrfachbindungen. Als Beispiel lässt sich die Bildung des Disilens **II** durch Bestrahlung von 2,2'-Dimesitylhexamethyltrisilan nennen (siehe Schema 1.4).^[12] Durch die photochemische Behandlung werden die Si–Si-Einfachbindungen in dem Trisilan gebrochen. Das intermediär gebildete Silylen dimerisiert anschließend aufgrund der fehlenden Stabilisierung.^[12]



Schema 1.4: Darstellung des Tetramesityldisilens **II**. Das postulierte Silylen tritt dabei als Intermediat auf und lässt sich nur in der Matrix beobachten.^[12]



Schema 1.5: Übersicht ausgewählter cyclischer und acyclischer Silylene.^[17,29–45] Dipp und Mes stehen für 2,6-Diisopropylphenyl bzw. 2,4,6-Trimethylphenyl.

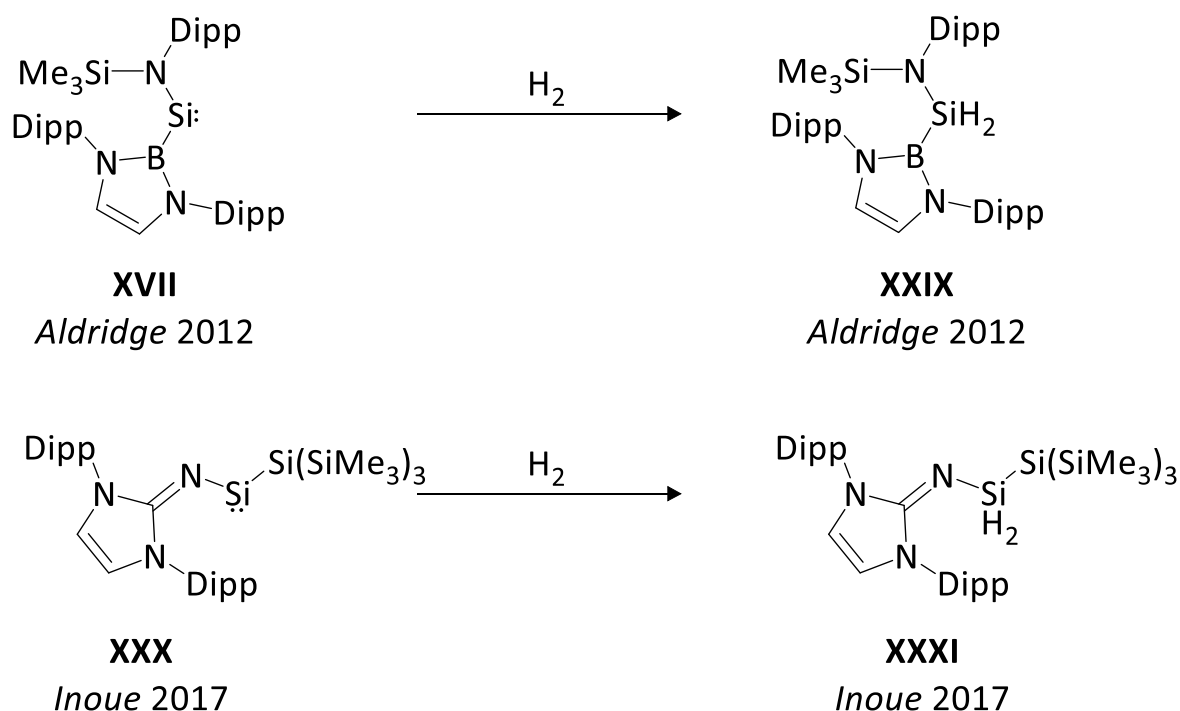
Unter anderem die Übersichtsartikel von *Kira*,^[46] *Inoue*,^[9] *Jones*,^[16] und *Nikonov*^[47] geben einen umfangreichen Überblick über die literaturbekannten Silylene und deren Reaktivität.

In dem Schema 1.5 ist eine Übersicht ausgewählter cyclischer und acyclischer Silylene gezeigt. Das erste Silylen wurde von *Jutzi et al.* im Jahr 1986 isoliert. Die Darstellung des Bis(pentamethylcyclopentadienyl)silicocens **VI** erfolgte durch Reduktion des entsprechenden Dibromosilans mit Kaliumanthracenid. Durch die ungewöhnliche η^5 -Koordination der Liganden wird die starke Abschirmung des Siliziumatomkerns erklärt ($\delta(^{29}\text{Si}) = -398 \text{ ppm}$).^[48] *Denk* und *West* berichteten 1994 über die Synthese der zweifach-koordinierten N-heterocyclischen Silylene **X** und **XI**, die als Kongenere der von *Arduengo et al.*^[49] dargestellten Carbene aufgefasst werden können.^[29,38] Ein Jahr später erweiterte *Lappert* das Substratspektrum der Silylene um kondensierte Ringsysteme (**XII**).^[39] Das erste Dialkylsilylen **XIII** wurde von *Kira et al.* im Jahr 1999 dargestellt. Diese Verbindung zeichnet sich dadurch aus, dass der Siliziumatomkern die stärkste Entschirmung ($\delta(^{29}\text{Si}) = 567 \text{ ppm}$) aller bis dato bekannten Silylene aufweist.^[40,50] Nach der Isolierung der N-heterocyclischen Silylene **XIV** und **XV** durch *Roesky* bzw. *Driess* im Jahr 2006,^[41,42] berichtete *Kato* 2009 über die Isolierung des Phosphoniumsilylens **XVI**.^[43] Von dem Bis(pentamethylcyclopentadienyl)silicocen **VI** abgesehen, haben die bisher erwähnte Silylene **X** - **XVI** gemeinsam, dass ihnen ein cyclischer Aufbau zugrunde liegt. In den Jahren 2012 und 2013 stellten die Arbeitsgruppen um *Aldridge*^[31,44] (**XVII** und **XX**), *Power*^[45] (**XVIII**) und *Inoue*^[30] (**XIX**) unabhängig voneinander die Synthese und Charakterisierung neuartiger acyclischer Silylene vor. Nachdem im Jahr 2005 erstmals von cyclischen Alkyl(amino)carbenen (CAACs) berichtet wurde,^[51] übertrug *Iwamoto* 2016 dieses Strukturmotiv auf das Silylen **XXI**.^[32] Die chemische Verschiebung in dem ^{29}Si -Kernresonanz-Spektrum (*engl.* **Nuclear Magnetic Resonance**) liegt mit 275 ppm wie erwartet zwischen den strukturell verwandten Silylenen **XI** (119 ppm) und **XIII** (567 ppm).^[32] *Rivard* zeigte 2019, dass ein N-heterocyclischer Olefin-Ligand zur Stabilisierung des Silylens **XXII** eingesetzt werden kann.^[33] Ein Jahr später berichtete *Hinz* von der Darstellung der acyclischen und basenfreien Carbazolylhalosilylene **XXIII** und **XXIV**.^[34] Im Jahr 2021

zeigten *Siemeling et al.* auf, dass sich Diaminosilylene durch ein 1,1'-Ferrocenylrückgrat funktionalisieren lassen (**XXV** und **XXVI**).^[35] Das von *Inoue* dargestellte Imino(silyl)silylen **XXVII** unterscheidet sich von dem Silylen **XXII** im Wesentlichen durch den Austausch des zentralen CH-Fragments durch eine Iminofunktion.^[36] *Guthardt* und *Jones* berichteten 2024 über die Synthese und Charakterisierung des Boryloxysilylens **XXVIII**.^[37]

1.2 Reaktivität von Silylenen

Nach der Zusammenstellung ausgewählter Silylene wird im Folgenden das typische Reaktionsverhalten dieser Verbindungen näher beleuchtet.^[9,46,47] Nur wenige Silylene zeigen ohne Zugabe eines Katalysators eine Addition von Diwasserstoff (siehe Schema 1.6).



Schema 1.6: Beispiele für die Insertion eines Silylens in die σ -Bindung von Diwasserstoff.^[44,46,52] Es ist jeweils ein Beispiel von *Aldridge* (oben)^[44] und *Inoue* (unten)^[52] gezeigt. Die Verbindung **XXX** steht in einem chemischen Gleichgewicht mit einem Silacycloheptatrien, das durch eine intramolekulare Insertion des Silizium(II)-Atoms in eine C–C-Bindung einer der Phenylringe gebildet wird. Dieses Silacycloheptatrien wird nach *Inoue* auch als „maskiertes Silylen“ bezeichnet.^[52] Dipp steht für 2,6-Diisopropylphenyl.