

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Silylene	1
1.2	Metallosilylidene	7
1.3	Tetrylidinkomplexe	8
2	Zielsetzung	12
3	Diskussion	13
3.1	Synthese von kationischen Metallosilylidinen	13
3.2	Reaktivität der kationischen Metallosilylidine gegenüber ungesättigten Verbindungen	21
3.2.1	Reaktivität gegenüber Alkinen und Heteroalkinen	21
3.2.2	Reaktivität gegenüber Alkenen	44
3.2.3	Reaktivität gegenüber Dienen	52
3.2.4	Reaktivität gegenüber Heterokumulenen	55
3.3	Reaktivität des kationischen Chromsilylidins gegenüber Donor-Liganden	59
3.3.1	Substitution des NHCs im Chromsilylidin 1-Cr	59
3.3.2	Reaktivität gegenüber Isocyaniden	64
3.3.3	Umsetzung des Chromsilylidins mit Phosphanen	74
3.4	Synthese von kationischen Metallosilylenen	79
3.5	Reaktivität der Metallosilylene	88
3.5.1	Reaktivität des Chromsilylens gegenüber Donor-Liganden	89
3.5.2	Reaktivität des kationischen Chromsilylens gegenüber Alkinen	109
3.5.3	Reaktivität der Metallosilylene gegenüber Dienen	121
3.5.4	Reaktivität der Metallosilylene gegenüber Alkenen	138
3.5.5	Reaktivität des Chromsilylens gegenüber σ -H-X-Bindungen (X = H, N, O, S, Cl)	140
3.5.6	Oxidation des Chromsilylens 14-Cr mit Chalkogenen	152
3.6	Synthese und Reaktivität eines NHC-stabilisierten Arylbromosilylens	177
4	Zusammenfassung und Ausblick	187
4.1	Zusammenfassung	187
4.2	Ausblick	198
5	Experimenteller Teil	201
5.1	Allgemeine Arbeitstechniken	201
5.2	Analytische Methoden	202
5.2.1	NMR-Spektroskopie	202
5.2.2	Elementaranalysen	203
5.2.3	Schmelzpunktbestimmung	203
5.2.4	Röntgenbeugung an Einkristallen	204
5.2.5	Infrarotspektroskopie	204
5.2.6	Ramanspektroskopie	204
5.2.7	UV-Vis-Spektroskopie	205
5.3	Synthesen literaturbekannter Verbindungen	206

5.4	Kommerziell erworbene Substanzen	207
5.5	Synthesen	208
5.5.1	[Cp*(CO) ₂ Cr≡Si(Sidipp)][B(Ar ^F) ₄] (1-Cr)	208
5.5.2	[Cp*(CO) ₂ Mo≡Si(Sidipp)][B(Ar ^F) ₄] (1-Mo)	209
5.5.3	[Cp*(CO) ₂ W≡Si(Sidipp)][B(Ar ^F) ₄] (1-W)	211
5.5.4	[Cp*(CO) ₂ Cr{Si(H)(C≡CSiMe ₃)(Sidipp)}κ ³ Si, C ^{28,29}][B(Ar ^F) ₄] (2)	212
5.5.5	[Cp*(CO) ₂ Cr=Si(-C(H)=C(SiMe ₃)-)(Sidipp)][B(Ar ^F) ₄] (3)	214
5.5.6	[Cp*(CO) ₂ Cr=Si(Sidipp)N=C(<i>p</i> -Tol)][Al(OC(CF ₃) ₃) ₄] (4)	216
5.5.7	[Cp*(CO) ₂ Mo=Si(Sidipp)C(<i>t</i> Bu)=P][B(Ar ^F) ₄] (5)	217
5.5.8	[Cp*(CO) ₂ Mo{Si(Sidipp)=C(<i>t</i> Bu)P(CMe=CMe)}κ ² Si, P][B(Ar ^F) ₄] (6)	220
5.5.9	[Cp*(CO) ₂ Cr(η ² -CH ₂ =CH-CH ₂ -)Si(H)(Sidipp)][Al(OC(CF ₃) ₃) ₄] (7)	222
5.5.10	[Cp*(CO) ₂ Mo(η ² -CH(<i>t</i> Bu)=CH-)Si(H)(Sidipp)][B(Ar ^F) ₄] (8)	223
5.5.11	[Cp*(CO) ₂ Cr{η ³ -CHC(H)C(Me)CH ₂ SiH(Sidipp)}][Al(OC(CF ₃) ₃) ₄] (9-H)	225
5.5.12	[Cp*(CO) ₂ Cr{η ³ -CHC(Me)C(Me)CH ₂ SiH(Sidipp)}][Al(OC(CF ₃) ₃) ₄] (9-Me)	227
5.5.13	[Cp*(CO) ₂ Cr=Si((<i>i</i> Pr) ₂ Me ₂) ₂][B(Ar ^F) ₄] (10)	228
5.5.14	[Cp*(CO) ₂ (CN <i>t</i> Bu)CrSi(CN <i>t</i> Bu)(Sidipp)][B(Ar ^F) ₄] (11)	229
5.5.15	[Cp*(CO) ₂ (CN <i>t</i> Bu)CrSi(H)(CN)(Sidipp)][B(Ar ^F) ₄] (12)	232
5.5.16	[Cp*(CO) ₂ (PMe ₃)CrSi(Sidipp)][B(Ar ^F) ₄] (13)	234
5.5.17	[Cp*(CO) ₃ CrSi(Sidipp)][B(Ar ^F) ₄] (14-Cr)	236
5.5.18	[Cp*(CO) ₃ MoSi(Sidipp)][B(Ar ^F) ₄] (14-Mo)	238
5.5.19	[Cp*(CO) ₃ WSi(Sidipp)][B(Ar ^F) ₄] (14-W)	239
5.5.20	[Cp*(CO) ₃ CrSi(CN <i>t</i> Bu)(Sidipp)][B(Ar ^F) ₄] (15)	240
5.5.21	[Cp*(CO) ₃ CrSi(H)(CN)(Sidipp)][B(Ar ^F) ₄] (16)	242
5.5.22	[Cp*(CO) ₃ CrSi(N≡C-Mes)(Sidipp)][B(Ar ^F) ₄] (17)	243
5.5.23	[Cr(C ₅ (CH ₃) ₄ (CH ₂ C(Mes)=NSi(H)(Sidipp))}κ ⁵ Si, C ³⁸⁻⁴² -(CO) ₃][B(Ar ^F) ₄] (18)	246
5.5.24	[(η ⁵ -C ₅ Me ₄ CH ₂)(CO) ₃ CrSi(Sidipp)] (19)	248
5.5.25	[Cp*(CO) ₃ CrSi(H ₃ C-C=C-CH ₃)(Sidipp)][B(Ar ^F) ₄] (20)	251
5.5.26	[Cp*(CO) ₃ CrSi(HC=CSiMe ₃)(Sidipp)][B(Ar ^F) ₄] (21)	253
5.5.27	[Cp*(CO) ₃ CrSi(P=C <i>t</i> Bu)(Sidipp)][B(Ar ^F) ₄] (22)	256
5.5.28	[Cp*(CO) ₃ CrSi(-CH ₂ CH(H)CC=CH ₂)-)(Sidipp)][B(Ar ^F) ₄] (23)	258
5.5.29	[Cp*(CO) ₂ Cr≡CO-Si(-CH ₂ C(CH ₃)=CHCH ₂)-)(Sidipp)][B(Ar ^F) ₄] (24)	260
5.5.30	[Cp*(CO) ₂ Cr≡CO-Si(-CH ₂ CCH ₃ CCH ₃ CH ₂)-)(Sidipp)][B(Ar ^F) ₄] (25)	262
5.5.31	[Cp*(CO) ₃ MoSi(-CH ₂ CCH ₃ CCH ₃ CH ₂)-)(Sidipp)][B(Ar ^F) ₄] (26)	264
5.5.32	[Cp*(CO) ₃ CrSi(H) ₂ (Sidipp)][B(Ar ^F) ₄] (27)	265
5.5.33	[Cp*(CO) ₃ CrSiHCl(Sidipp)][B(Ar ^F) ₄] (28)	266
5.5.34	[Cp*(CO) ₃ CrSiH(OH)(Sidipp)][B(Ar ^F) ₄] (29)	268
5.5.35	[Cp*(CO) ₃ CrSiH(SH)(Sidipp)][B(Ar ^F) ₄] (30)	270
5.5.36	[Cp*(CO) ₃ CrSiH(NH ₂)(Sidipp)][B(Ar ^F) ₄] (31)	272
5.5.37	[Cp*(CO) ₃ CrSiH(OC(CH ₃)=CH ₂)(Sidipp)][B(Ar ^F) ₄] (32)	273

5.5.38	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{CrSi}(=\text{O})(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (33)	276
5.5.39	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{CrSi}(\text{OH})_2(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (34)	277
5.5.40	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{CrSi}(\text{OH})(\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (35)	279
5.5.41	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{CrSi}(=\text{S})(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (36)	280
5.5.42	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{CrSi}(\text{OH})(\text{SH})(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (39)	282
5.5.43	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{CrSi}(=\text{Se})(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (37)	283
5.5.44	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{CrSi}(=\text{Te})(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (38)	285
5.5.45	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{Cr-Si}(=\text{N-SiMe}_3)(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (40)	287
5.5.46	$\text{Ar}^{\text{Mes}}\text{SiH}(\text{OEt})_2$ (41)	290
5.5.47	$\text{Ar}^{\text{Mes}}\text{SiHBr}_2$ (42)	291
5.5.48	$[\text{Ar}^{\text{Mes}}\text{Si}(\text{H})(\text{IMe}_4)_2][\text{Br}]_2$ (43)	292
5.5.49	$[\text{Ar}^{\text{Mes}}\text{Si}(\text{Br})(\text{H})(\text{IPr}_2\text{Me}_2)][\text{Br}]$ (44)	293
5.5.50	$\text{Ar}^{\text{Mes}}\text{SiBr}(\text{IPr}_2\text{Me}_2)$ (45)	294
5.5.51	$[\text{Ar}^{\text{Mes}}\text{Si}(\text{IMe}_4)_2][\text{Br}]$ (46)	296
5.5.52	$[\text{Ar}^{\text{Mes}}\text{Si}(\text{IPr}_2\text{Me}_2)(\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3)][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (47)	297
5.6	Syntheseversuche	299
5.6.1	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}\{\eta^2-\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{Et})\text{CH}_2-\}\text{SiH}(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (V1)	299
5.6.2	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2(\text{PhNC})\text{CrSi}(=\text{S})(\text{Sidipp})][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (V2/V2-is)	299
6	Anhang	301
6.1	Kristallographische Daten sowie Parameter der Messungen und Strukturverfeinerungen	301
6.1.1	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}=\text{Si}(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4] \cdot 0.5(\text{C}_6\text{H}_5\text{F})$ (1-W)	301
6.1.2	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Cr}=\text{Si}(\text{H})(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (2)	301
6.1.3	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cr}=\text{Si}(-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{SiMe}_3)-)(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4] \cdot 0.5(\text{C}_6\text{H}_6)$ (3)	302
6.1.4	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cr}=\text{Si}(\text{Sidipp})\text{N}=\text{C}(\text{p-Tol})][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{F})$ (4)	303
6.1.5	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Si}(\text{Sidipp})\text{C}(\text{tBu})=\text{P}][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (5)	303
6.1.6	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}\{\text{Si}(\text{Sidipp})=\text{C}(\text{tBu})\text{P}(\text{CMe}=\text{CMe})\}\kappa^2\text{Si,P}][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (6)	304
6.1.7	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cr}\{\eta^2-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\}\text{Si}(\text{H})(\text{Sidipp})][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (7)	305
6.1.8	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^2-\text{CH}(\text{tBu})=\text{CH}-\text{Si}(\text{H})(\text{Sidipp}))][\text{B}(\text{Ar}^F)_4] \cdot 0.5(\text{C}_6\text{H}_5\text{F})$ (8)	306
6.1.9	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cr}\{\eta^3-\text{CHC}(\text{H})\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2\text{SiH}(\text{Sidipp})\}][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4] \cdot 0.5(\text{C}_6\text{H}_5\text{F})$ (9-H)	306
6.1.10	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cr}\{\eta^3-\text{CHC}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2\text{SiH}(\text{Sidipp})\}][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4] \cdot 0.5(\text{C}_6\text{H}_5\text{F})$ (9-Me)	307
6.1.11	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cr}=\text{Si}(\text{IPr}_2\text{Me}_2)_2][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (10)	308
6.1.12	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2(\text{CNtBu})\text{CrSi}(\text{CNtBu})(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14})$ (11)	308
6.1.13	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2(\text{CNtBu})\text{CrSi}(\text{H})(\text{CN})(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (12)	309
6.1.14	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{CrSi}(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (13)	310
6.1.15	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{CrSi}(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (14-Cr)	310
6.1.16	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{MoSi}(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (14-Mo)	311
6.1.17	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{MoSi}(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (14-W)	312
6.1.18	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{CrSi}(\text{CNtBu})(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (15)	312
6.1.19	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{CrSi}(\text{H})(\text{CN})(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (16)	313
6.1.20	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{CrSi}(\text{N}\equiv\text{C}-\text{Mes})(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4] \cdot 1.5(\text{C}_6\text{H}_{14})$ (17)	314

6.1.21	$[\text{Cr}\{\text{C}_5(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_2\text{C}(\text{Mes})=\text{NSi}(\text{H})(\text{Sidipp})\})\}_x\text{Si}, \text{C}^{38-42}(\text{CO})_3][\text{B}(\text{Ar}^F)_4] \cdot 0.5(\text{C}_6\text{H}_{14})$ (18)	314
6.1.22	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{CH}_2)(\text{CO})_3\text{CrSi}(\text{Sidipp})] \cdot 0.5(\text{C}_5\text{H}_{12})$ (19)	315
6.1.23	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{CrSi}(\text{CH}_3\text{C}=\text{CCH}_3)(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (20)	316
6.1.24	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{CrSi}(\text{HC}=\text{CSiMe}_3)(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4] \cdot 1.5(\text{C}_6\text{H}_5\text{F})$ (21)	317
6.1.25	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{CrSi}(\text{P}=\text{CtBu})(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{F})$ (22)	317
6.1.26	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{CrSi}(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{H}_3\text{CC}=\text{CH}_2)-)(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4] \cdot 0.5(\text{C}_6\text{H}_5\text{F})$ (23)	318
6.1.27	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cr}\equiv\text{CO-Si}(-\text{CH}_2\text{CCH}_3\text{CCH}_3\text{CH}_2-)(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (25)	319
6.1.28	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{MoSi}(-\text{CH}_2\text{CCH}_3\text{CCH}_3\text{CH}_2-)(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{F})$ (26)	319
6.1.29	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{CrSi}(\text{H})_2(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (27)	320
6.1.30	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{CrSiHCl}(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (28)	321
6.1.31	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{CrSiH}(\text{OH})(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (29)	321
6.1.32	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{CrSiH}(\text{SH})(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (30)	322
6.1.33	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{CrSiH}(\text{NH}_2)(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (31)	323
6.1.34	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{CrSiH}(\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4] \cdot 2.5(\text{C}_6\text{H}_5\text{F})$ (32)	323
6.1.35	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{CrSi}(=\text{O})(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (33)	324
6.1.36	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{CrSi}(\text{OH})_2(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4] \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{F}) \cdot 0.5(\text{C}_6\text{H}_{14})$ (34)	325
6.1.37	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{CrSi}(\text{OH})(\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (35)	326
6.1.38	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{CrSi}(=\text{S})(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (36)	326
6.1.39	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{CrSi}(\text{OH})(\text{SH})(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (39)	327
6.1.40	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{CrSi}(=\text{Se})(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (37)	328
6.1.41	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{CrSi}(=\text{Te})(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (38)	328
6.1.42	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{Cr-Si}(=\text{N-SiMe}_3)(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (40)	329
6.1.43	$\text{Ar}^{\text{Mes}}\text{SiHBr}_2$ (42)	330
6.1.44	$\text{Ar}^{\text{Mes}}\text{SiBr}(\text{IPr}_2\text{Me}_2)$ (45)	330
6.1.45	$[\text{Ar}^{\text{Mes}}\text{Si}(\text{IPr}_2\text{Me}_2)(\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3)][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (47)	331
6.1.46	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{Et})\text{CH}_2\text{-}\}\text{SiH}(\text{Sidipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (V1)	332
6.1.47	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2(\text{PhNC})\text{CrSi}(=\text{S})(\text{Sidipp})][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (V2)	332
6.2	Liste isolierter Verbindungen	334
6.3	Abkürzungsverzeichnis	340
6.4	Abbildungsverzeichnis	342
6.5	Schemataverzeichnis	345
6.6	Gleichungsverzeichnis	347
6.7	Tabellenverzeichnis	348
6.8	Wissenschaftliche Veröffentlichungen	349
6.8.1	Publikationen in wissenschaftlichen Fachzeitschriften	349
6.8.2	Posterbeiträge auf wissenschaftlichen Konferenzen	349
6.8.3	Öffentliche Vorträge	349
6.9	Lebenslauf	350
6.10	Erklärung zur Einhaltung der Grundsätze der wissenschaftlichen Redlichkeit	351
6.11	Literatur	353