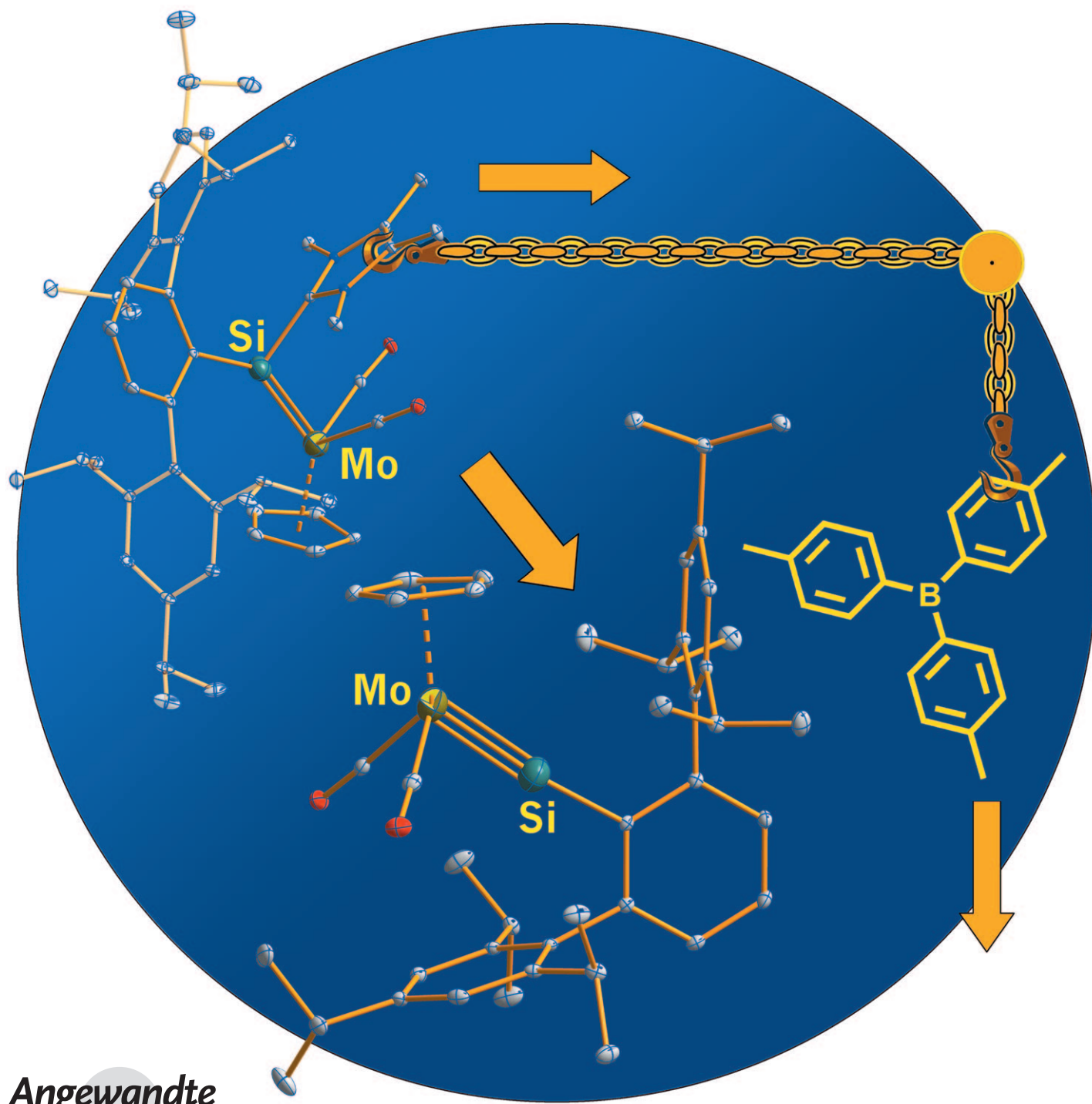


Metall-Silicium-Dreifachbindungen: Synthese und Charakterisierung des Silylidin-Komplexes $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo} \equiv \text{Si-R}]^{**}$

Alexander C. Filippou,* Oleg Chernov, Kai W. Stumpf und Gregor Schnakenburg



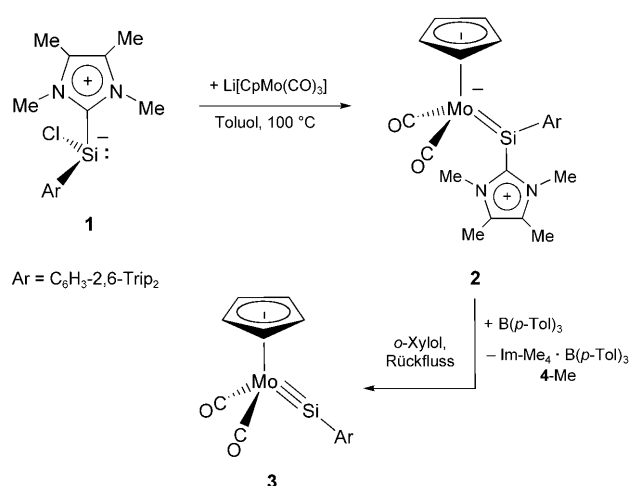
Angewandte
Chemie

Übergangsmetall-Alkylidin-Komplexe gehören zu den wichtigsten Verbindungsklassen der Organometallchemie. Der große Nutzen dieser Verbindungen für die Organometall- und die organische Chemie wurde von E. O. Fischer und R. R. Schrock in ihren Nobelpreis-Vorträgen herausgestellt.^[1,2] Eine Vielzahl stöchiometrischer und katalytischer Umsetzungen^[3] wurde mit diesen Komplexen seit ihrer Entdeckung im Jahr 1973^[4] durchgeführt. Silicium-Analoga der Alkylidin-Komplexe sind hingegen bislang unbekannt.^[5,6] Diese Tatsache zeigt den deutlichen Unterschied zwischen Silicium und Kohlenstoff bei der Bildung von Mehrfachbindungen. Eine Serie neuer Verbindungen mit Metall-Germanium-, Metall-Zinn- oder Metall-Blei-Dreifachbindungen konnte durch die Reaktionen von Carbonylmetallaten^[7] oder Distickstoff-Komplexen und homoleptischen Phosphan-Komplexen des Molybdäns und Wolframs^[8] mit Organotetrel(II)-halogeniden^[9] erhalten werden. Die Übertragung dieser effizienten Methodik auf die Siliciumchemie scheiterte aber bislang mangels geeigneter Organosilicium(II)-halogenide als Vorstufen. In der Tat stellt die Isolierung von Übergangsmetall-Silylidin-Komplexen eines der anspruchvollsten und bislang unerreichten Ziele der Organosiliciumchemie dar.

Neuere Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe haben ergeben, dass N-heterocyclische Carbene in der Lage sind, Arylsilicium(II)-chloride zu stabilisieren.^[10] Das Potenzial dieser Verbindungen für die Synthese wird in dieser Arbeit durch die Isolierung des ersten Komplexes mit einer Metall-Silicium-Dreifachbindung demonstriert.

Wird eine Toluol-Lösung von $\text{SiRCl}(\text{Im-Me}_4)$ (**1**: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2$, $\text{Im-Me}_4 = \text{Tetramethylimidazol-2-yliden}$)^[10] mit $\text{Li}[\text{CpMo}(\text{CO})_3]$ ^[11] auf 100°C erhitzt, so findet ein Farbwechsel von Gelb über Braungrün nach Braun statt. Die IR-spektroskopische Reaktionsverfolgung zeigte eine schnelle Umsetzung von **1** zu dem Silyliden-Komplex **2**, der nach Umkristallisation aus einem Toluol-Hexan-Gemisch als dunkelbrauner luftempfindlicher Feststoff in 51 % Ausbeute erhalten wurde (Schema 1).^[12]

Verbindung **2** wurde vollständig charakterisiert, und ihre Molekülstruktur wurde durch Röntgenstrahlenbeugung an Einkristallen bestimmt (Abbildung 1).^[13,14] In dem Halbsandwich-Komplex liegt eine Mo-Si-Doppelbindung vor, die mit einer Bindungslänge von 2.345 Å im Bereich für bisher beschriebene Molybdän-Arylsilyliden-Komplexe liegt ($d(\text{Mo-Si}) = 2.288(2)\text{--}2.3872(7)\text{ Å}$).^[5b,15,16] Der Silyliden-Ligand enthält ein trigonal-planar koordiniertes Silicium-Zentrum



Schema 1. Synthese des Silylidin-Komplexes **3**.

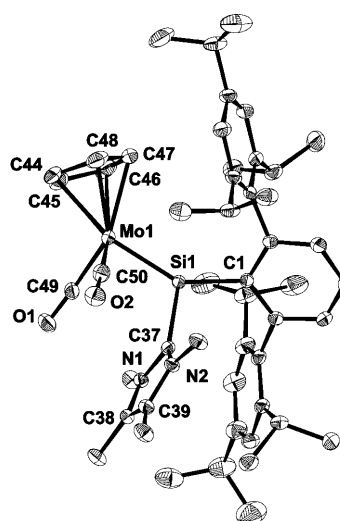



Abbildung 1. DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur des Silyliden-Komplexes **2** (ohne Wasserstoffatome). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] (die Werte in eckigen Klammern sind von dem zweiten unabhängigen Molekül von **2** in der asymmetrischen Einheit): Mo1–Si1 2.3474(6) [2.3430(6)], Mo1–C49 1.917(2) [1.906(2)], Mo1–C50 1.936(2) [1.938(3)], Si1–C1 1.918(2) [1.922(2)], Si1–C37 1.943(2) [1.945(2)], Mo–Si–C1 145.71(6) [144.92(6)], Mo–Si1–C37 111.08(6) [111.58(6)], C1–Si–C37 99.64(8) [101.12(8)], Si1–Mo1–C49 90.67(6) [91.36(7)], Si1–Mo1–C50 82.43(7) [82.53(8)], C49–Mo1–C50 78.80(9) [80.2(1)].

(Winkelsumme um das Si-Atom: 357.0°) und nimmt eine aufrechte Konformation ein, in welcher der *m*-Terphenyl-Substituent dem Cyclopentadienyl-Ring zugewandt ist.^[17] Die Bindungswinkel um das Silicium-Atom unterscheiden sich deutlich voneinander. Der Mo-Si-C_{Ar}-Winkel ist aufgrund des hohen Raumbedarfs des *m*-Terphenyl-Substituenten auf 145.3° aufgeweitet, während der auf 100.4° verkleinerte C_{Ar}-Si-C_{Carben}-Winkel die verminderte Tendenz des Siliciums zur Hybridisierung widerspiegelt.^[18] Die Si-C_{Carben}-Bindungslänge in **2** (1.944 Å) entspricht in etwa der in **1** (1.963(2) Å)^[10] und ist nur geringfügig größer als für die Si-C_{Ar}-Bindungen in **2**

[*] Prof. Dr. A. C. Filippou, O. Chernov, K. W. Stumpf,
Dr. G. Schnakenburg
Institut für Anorganische Chemie, Universität Bonn
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)
E-Mail: filippou@uni-bonn.de
Homepage: <http://www.filippou.chemie.uni-bonn.de>

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Unser Dank gilt ebenfalls C. Schmidt, K. Prochnicki und H. Spitz für die Messung der NMR-Spektren in Lösung und A. Martens für die Durchführung der Elementaranalysen. Cp = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; R = $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2$, Trip = 2,4,6-triisopropylphenyl.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201000837> zu finden.

(1.920 Å) und **1** (1.937(2) Å). Sie weist auf eine recht starke $C_{\text{Carben}}\text{-Si-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung}$ hin.^[19]

Zusätzliche Strukturinformationen können den IR- und NMR-Spektren entnommen werden. Das IR-Spektrum von **2** in Toluol zeigt zwei $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden, die bei wesentlich niedrigeren Wellenzahlen (1859 und 1785 cm^{-1}) auftreten als die entsprechenden Banden für **3** (1937 und 1875 cm^{-1} in Toluol). Sie zeigen, dass der Silyliden-Ligand in **2** ein wesentlich schwächerer π -Akzeptor ist als der Silylidin-Ligand in **3**. Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren belegen eine C_s -symmetrische Struktur des Silyliden-Komplexes in Lösung und zeigen darüber hinaus, dass die Rotation des *m*-Terphenyl-Substituenten um die Si- C_{Ar} -Bindung bei Raumtemperatur auf der NMR-Zeitskala schnell erfolgt. Das markanteste Signal von **2** im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist das Signal für das Silicium-gebundene C_{Carben} -Atom bei $\delta = 165.3$ ppm, das bei deutlich höherem Feld erscheint als das von Im-Me₄ ($\delta = 212.7$ ppm),^[20] jedoch in einer ähnlichen Lage wie das von **1** ($\delta = 166.7$ ppm) gefunden wird.^[10] Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** zeigt schließlich ein charakteristisches, tieffeldverschobenes Signal bei $\delta = 201.8$ ppm, das gut mit den für die Molybdän-Arylsilyliden-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{dmpe})\text{Mo}(\text{H})\{\text{Si}(\text{R})\text{Ar}\}]$ (R = H, Cl, Me; Ar = Ph, Mes) gefundenen Werten ($\delta = 182\text{--}250$ ppm)^[5b, 15a] übereinstimmt.

Alle spektroskopischen Daten und Bindungsparameter deuten bei **2** auf einen neuen Typ von Silyliden-Komplexen, der am besten durch die in Schema 1 dargestellte, zwitterionische Formel beschrieben wird. Die Bindungsdissoziationenthalpie $D^0(0)$ und die Gibbs-Energie $\Delta G_D^0(298)$ wurden berechnet, die zur Spaltung der Si- C_{Carben} -Bindung in **2** benötigt werden; sie betragen jeweils 62.1 und 1.2 kJ mol^{-1} .^[21, 22] Beide Werte sind kleiner als die entsprechenden Werte für **1** ($D^0(0) = 94.3$ kJ mol^{-1} ; $\Delta G_D^0(298) = 28.1$ kJ mol^{-1}).^[10] Dies ließ uns vermuten, dass eine Abspaltung des N-heterocyclischen Carbens Im-Me₄ aus **2** zu einem gewissen Umfang bei höheren Temperaturen erfolgen könnte und in Gegenwart eines geeigneten Carben-Abfangreagenzes zu dem Silylidin-Komplex **3** führen könnte. Tatsächlich ergab die Reaktion von **2** mit einem Äquivalent des Triarylborans $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})_3$ in siedendem *o*-Xylol selektiv den Silylidin-Komplex **3** und das Carben-Boran-Addukt Im-Me₄ $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})_3$ (**4-Me**, Schema 1).^[12] Der Komplex **3** konnte von dem Addukt **4-Me** durch fraktionierte Kristallisation aus Pentan leicht abgetrennt werden und wurde als ziegelroter luftempfindlicher Feststoff in 53 % Ausbeute isoliert.

Die Molekülstruktur von **3** wurde durch Röntgenstrahlenbeugung an Einkristallen bestimmt (Abbildung 2).^[13] Der annähernd C_s -symmetrische Halbsandwich-Komplex^[23] ist isostrukturell zu dem Germanium-Analogon $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo} \equiv \text{Ge-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2]$.^[7b] Die Struktur zeigt ein annähernd linear koordiniertes Silicium-Zentrum ($\text{Mo-Si-C}_{\text{Ar}} = 173.49(8)^\circ$) und eine sehr kurze Mo-Si-Bindung (2.2241(7) Å), die 12 pm kürzer ist als die Mo-Si-Doppelbindung in **2**. Die Mo-Si-Bindungslänge stimmt gut mit den berechneten Mo-Si-Bindungslängen der hypothetischen Silylidin-Komplexe $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo} \equiv \text{Si-R}]$ (R = H: 2.213 Å; R = Me: 2.229 Å)^[24] und der Mo-Si-Bindungslänge von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{dmpe})(\text{H})\text{MoSiMes}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (2.219(2) Å)^[5b] überein.

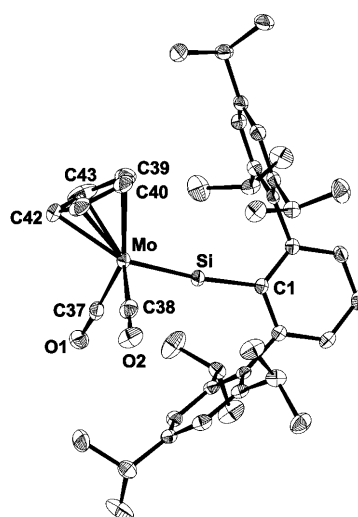


Abbildung 2. DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur des Silylidin-Komplexes **3** (ohne Wasserstoffatome). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Mo-Si 2.2241(7), Mo-C37 1.968(3), Mo-C38 1.973(3), Si-C1 1.859(2); Mo-Si-C1 173.49(8), Si-Mo-C37 90.56(7), Si-Mo-C38 89.63(8), C37-Mo-C38 87.0(1).

Die IR- und NMR-Spektren bestätigen die Struktur von Komplex **3**. So zeigt das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** ein charakteristisches Resonanzsignal bei deutlich tieferem Feld ($\delta = 320.1$ ppm) als das von **2** ($\delta = 201.8$ ppm). Das IR-Spektrum von **3** in Toluol zeigt zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden (1937 und 1875 cm^{-1}), die fast an derselben Stelle erscheinen wie die des Germyliden-Komplexes $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo} \equiv \text{Ge-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2]$ (1930 und 1875 cm^{-1} in Nujol),^[7a] jedoch bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen als die des Alkyliden-Komplexes $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo} \equiv \text{C-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Me}_2]$ (1992 und 1919 cm^{-1} in CH_2Cl_2) auftreten.^[25] Diese Befunde zeigen, dass die Metall-Carbonyl-Rückbindung in den Komplexen $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo} \equiv \text{E-R}]$ (E = Si, Ge) stärker ist, und deuten desweiteren darauf hin, dass Silylidin- und Germyliden-Liganden ein ähnliches σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis aufweisen, das jedoch größer ist als das von Alkyliden-Liganden. Einen weiteren Beleg für die stärkere Metall-Carbonyl-Rückbindung in $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo} \equiv \text{E-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2]$ (E = Si, Ge) liefern die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der Carbonyl-Liganden (E = Si (**3**): $\delta = 231.1$ ppm; E = Ge: $\delta = 231.4$ ppm^[7b]), die im Vergleich zu dem Signal von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo} \equiv \text{C-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Me}_2]$ ($\delta = 228.7$ ppm)^[25] tieffeldverschoben sind.

Die thermochemischen Parameter der Carben-Transferreaktion von **2** mit dem Boran $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})_3$ zu den Produkten **3** und **4-Me** wurden berechnet.^[21, 22] Die Bildung des Silylidin-Komplexes **3** ist ein exergonischer Prozess ($\Delta G_R^0(298) = -39.0$ kJ mol^{-1}), der sowohl durch die Reaktionsenthalpie ($\Delta H_R^0(298) = -21.8$ kJ mol^{-1}) als auch durch die Reaktionsentropie ($\Delta S_R^0(298) = 57.7$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) begünstigt wird. Die negative Reaktionsenthalpie resultiert aus der höheren Bindungsdissoziationsenergie $D^0(0)$ des Carben-Boran-Addukts **4-Me** (88.4 kJ mol^{-1}) verglichen mit der von **2** (62.1 kJ mol^{-1}) und legt den Schluss nahe, dass Triarylborane wie $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})_3$ wegen der Bildung einer recht starken B-

C_{Carben} -Bindung gute Reagentien zur Abstraktion N-heterocyclischer Carbene sind.

Die Isolierung des Silylidin-Komplexes **3** veranschaulicht das Potenzial des Carben-Addukts **1** als Quelle neuer Verbindungen mit Silicium-Mehrfachbindungen. Zurzeit laufen Untersuchungen, um dieses Potenzial und die Chemie des Silylidin-Komplexes **3** zu erkunden.

Eingegangen am 10. Februar 2010

Stichwörter: Dreifachbindungen · Molybdän · Silicium · Silyliden-Komplexe · Silylidin-Komplexe

- [1] E. O. Fischer, Nobelpreis-Vorlesung, 11. Dezember 1973 (<http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1973/fischer-lecture.pdf>); siehe auch E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 651.
- [2] R. R. Schrock, Nobelpreis-Vortrag, 8. Dezember 2005 (<http://nobelprize.org/chemistry/laureates/2005/schrock-lecture.pdf>); siehe auch R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3748.
- [3] Ausgewählte Monographien und Übersichten zu Alkylidinen-Komplexen: a) E. O. Fischer, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, 14, 1; b) F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 89; c) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 342; d) H. P. Kim, R. J. Angelici, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, 27, 51; e) H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim, **1988**; f) A. Mayr, H. Hoffmeister, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 227; g) R. R. Schrock, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 145.
- [4] E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 564.
- [5] Bisher wurden nur ein donorstabilisierter Silylidin-Komplex des Rutheniums mit einem vierfach koordinierten, einfach gebundenen Silicium-Atom und ein Molybdän-Komplex mit merklichem Silylidin-Charakter isoliert: a) S. D. Grumbine, R. K. Chadha, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1518; b) B. V. Mork, T. Don Tilley, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 371; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 357.
- [6] Die Bildung des Silylidin-Komplexes $H_3Mo \equiv Si-H$ wurde kürzlich für die Reaktion von Laser-ablatierten Mo-Atomen mit SiH_4 in einer Ar-Matrix vorgeschlagen: X. Wang, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6766.
- [7] a) R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11966; b) L. Pu, B. Twamley, S. T. Haubrich, M. M. Olmstead, B. V. Mork, R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 650.
- [8] a) A. C. Filippou, A. I. Philippopoulos, P. Portius, D. U. Neumann, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2881; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2778; b) A. C. Filippou, P. Portius, A. I. Philippopoulos, *Organometallics* **2002**, 21, 653; c) A. C. Filippou, P. Portius, A. I. Philippopoulos, H. Rohde, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 445; d) A. C. Filippou, A. I. Philippopoulos, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2003**, 22, 3339; e) A. C. Filippou, H. Rohde, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2293; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2243; f) A. C. Filippou, N. Weidemann, G. Schnakenburg, H. Rohde, A. I. Philippopoulos, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6674; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6512; g) A. C. Filippou, A. I. Philippopoulos, P. Portius, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2004**, 23, 4503; h) A. C. Filippou, G. Schnakenburg, A. I. Philippopoulos, N. Weidemann, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6133; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5979; i) A. C. Filippou, N. Weidemann, A. I. Philippopoulos, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6133; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5987; j) A. C. Filippou, N. Weidemann, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5883; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5799.
- [9] Eine Übersicht über die neuesten Entwicklungen in der Chemie von Verbindungen, die Dreifachbindungen zwischen Übergangsmetallen und den schweren Elementen der Gruppen 14 und 15 enthalten: G. Balázs, L. J. Gregoriades, M. Scheer, *Organometallics* **2007**, 26, 3058.
- [10] A. C. Filippou, O. Chernov, B. Blom, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 2866.
- [11] A. C. Filippou, J. G. Winter, G. Kociok-Köhn, I. Hinz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2029.
- [12] Die Hintergrundinformationen enthalten die Syntheseverfahren und die analytischen und spektroskopischen Daten der Komplexe **2**, **3** und der Carben-Boran-Addukte $Im-Me_4B(C_6H_4-4-R)_3$ ($R = H$ (**4-H**), $R = Me$ (**4-Me**)).
- [13] Braune Einkristalle von **2**-Toluol wurden aus einer übersättigten Toluol-Lösung bei Raumtemperatur erhalten. Orangerote Einkristalle von **3**-*n*-Pentan wurden durch Abkühlen einer *n*-Pentan-Lösung von Raumtemperatur auf $-60^\circ C$ und farblose Einkristalle von **4-H** durch Verdunsten einer konzentrierten Toluol-Lösung bei Raumtemperatur gezüchtet. CCDC-760807-(**2**-Toluol), -760808(**3**-*n*-Pentan) und -764217 (**4-H**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [14] Zwei unabhängige Moleküle von **2** mit sehr ähnlichen geometrischen Parametern wurden in der asymmetrischen Einheit von **2**-Toluol gefunden. Die Durchschnittswerte x_m der Bindungsparameter von beiden Molekülen wurden zur Diskussion der Struktur herangezogen. Die individuellen Bindungsparameter sind in der Legende von Abbildung 1 und in den Hintergrundinformationen angegeben.
- [15] a) B. V. Mork, T. D. Tilley, A. J. Schultz, J. A. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10428; b) M. Hirotsu, T. Nunokawa, K. Ueno, *Organometallics* **2006**, 25, 1554.
- [16] Einige Molybdän-Diaminosilyliden-Komplexe wurden ebenfalls beschrieben. Die Mo-Si-Bindungen in diesen Verbindungen sind wegen der schwächeren Metall-Ligand- π -Rückbindung deutlich länger als die in Aryl- oder Alkylsilyliden-Komplexen und liegen im Bereich zwischen 2.413 und 2.480 Å: a) S. H. A. Petri, D. Eikenberg, B. Neumann, H.-G. Stammler, P. Jutzi, *Organometallics* **1999**, 18, 2615; b) M. Haaf, T. A. Schmedake, R. West, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 704; c) S. B. Clendenning, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, D. F. Moser, J. F. Nixon, R. West, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 484.
- [17] Die aufrechte Konformation des Silyliden-Liganden in **2** kann durch den Diederwinkel von 10.9° zwischen der Ebene des Silyliden-Liganden (beste Ebene durch die Atome Mo, Si, C_{Ar} und C_{Carben}) und der durch die Atome Si, Mo und C_g definierten Ebene verdeutlicht werden. C_g bezeichnet hierbei den Schwerpunkt des Cyclopentadienyl-Rings. In einigen isolobalen Metall-Cyclopentadienyl-Carben-Komplexen findet man ebenfalls eine aufrechte Konformation des Carben-Liganden: a) A. C. Filippou, D. Wössner, G. Kociok-Köhn, I. Hinz, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 541, 333, zit. Lit.
- [18] Verschiedene Metall-Tetrellyliden-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[L_nM=E(Ar)X]$ (L_n = Ligandensphäre; $M = Fe, Mo, W, Re, Pt$; $E = Si, Ge, Sn$; $Ar = C_6H_3-2,6-Mes_2, C_6H_3-2,6-Trip_2$; $X =$ einfach gebundener Substituent) mit trigonal-planar koordinierten Tetrel-Zentren wurden in unserer Arbeitsgruppe isoliert. In allen Fällen liegen die durch Einkristallröntgenstrukturanalysen ermittelten Werte für die $C_{Ar}-E-X$ -Winkel zwischen 85° und 100° und sind somit deutlich kleiner als 120° . Die kleinen $C_{Ar}-E-X$ -Winkel deuten darauf hin, dass die Tetrel-Atome Hybridorbitale mit hohem p-Charakter für die Bindung zu den Substituenten Ar und X heranziehen.

- [19] Der Diederwinkel von 74.0° , den die Imidazol-2-yliden-Ringebene zur Ebene des Silyliden-Liganden einnimmt (Lit. [17]), zeigt, dass der Im-Me₄-Substituent annähernd orthogonal zu der Koordinationsebene des Siliciums angeordnet ist. Der *m*-Terphenyl-Substituent ist dagegen leicht verkippt, um die intramolekulare Abstoßung zwischen den peripheren Trip-Gruppen einerseits und der Cp- und der Im-Me₄-Gruppe andererseits zu minimieren. Die Verdrehung zeigt sich in einem Diederwinkel von 38.6° zwischen der Ebene des zentralen Aryl-Rings des *m*-Terphenyl-Substituenten und der Ebene des Silyliden-Liganden.
- [20] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561.
- [21] Alle quantenmechanischen Rechnungen wurden auf dem B3LYP-Niveau ausgeführt. Der TZVPP-Basissatz wurde für die Mo- und Si-Atome und der 6-31G*-Basissatz für alle anderen Atome benutzt. Details der verwendeten Rechenmethoden, Tabellen mit ausgewählten berechneten und experimentellen Bindungsparametern von **2**, **3**, **4-H** und **4-Me**, Abbildungen der berechneten Strukturen von **2**, **3** und **4-Me** und die entsprechenden kartesischen Atom-Koordinaten sind in den Hintergrundinformationen angegeben.
- [22] $D^\circ(0)$ ist die Enthalpie bei 0 K für die Dissoziation von **2** oder **4-Me**, die jeweils zu den Produkten **3** und Im-Me₄ oder B(C₆H₄-4-Me)₃ und Im-Me₄ führt, und beinhaltet die Korrektur um die Nullpunktsschwingungsenergien. $\Delta G_D^\circ(298)$ ist die Gibbs-Energie der Dissoziation von **2** oder **4-Me**, die jeweils zur Bildung von **3** und Im-Me₄ oder B(C₆H₄-4-Me)₃ und Im-Me₄ bei 298 K führt. $\Delta G_R^\circ(298)$ ist die Gibbs-Energie und $\Delta H_R^\circ(298)$ die Reaktionsenthalpie der Umsetzung von **2** mit B(C₆H₄-4-Me)₃ zu den Produkten **3** und **4-Me** bei 298 K. $\Delta G_R^\circ(298) = \Delta G_D^\circ(298)(\mathbf{2}) - \Delta G_D^\circ(298)(\mathbf{4-Me})$. Für $\Delta G_D^\circ(298)(\mathbf{2})$ und $\Delta G_D^\circ(298)(\mathbf{4-Me})$ wurden Werte von 1.2 bzw. 40.2 kJ mol⁻¹ berechnet. $\Delta H_R^\circ(298) = D^\circ(298)(\mathbf{2}) - D^\circ(298)(\mathbf{4-Me})$. $D^\circ(298)(\mathbf{2})$ ist hierbei die Enthalpie für die Dissoziation von **2** zu den Produkten **3** und Im-Me₄ bei 298 K, und $D^\circ(298)(\mathbf{4-Me})$ ist die Enthalpie für die Dissoziation von **4-Me** zu den Produkten B(C₆H₄-4-Me)₃ und Im-Me₄ bei 298 K. Für $D^\circ(298)(\mathbf{2})$ und $D^\circ(298)(\mathbf{4-Me})$ wurden Werte von 60.7 bzw. 82.5 kJ mol⁻¹ berechnet.
- [23] Der Silylidin-Ligand nimmt eine aufrechte Konformation ein, in der der Diederwinkel zwischen der Ebene des zentralen Aryl-Rings des *m*-Terphenyl-Substituenten und der durch die Atome Si, Mo und C_g (Schwerpunkt des Cp-Rings) verlaufenden Ebene 6.4° beträgt.
- [24] a) N. Takagi, K. Yamazaki, S. Nagase, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, 24, 832; b) K. K. Pandey, A. Lledós, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2748.
- [25] S. J. Dossett, A. F. Hill, J. C. Jeffery, F. Marken, P. Sherwood, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2453.