



Umwandlung eines Singulett-Silylens in ein stabiles Biradikal**

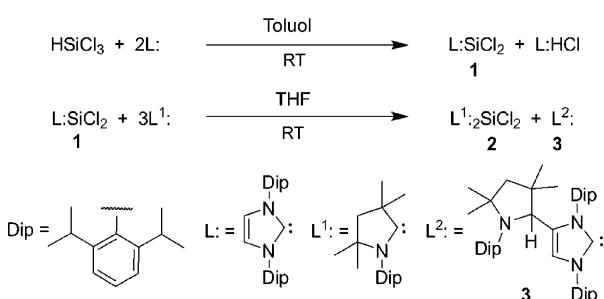
Kartik Chandra Mondal, Herbert W. Roesky,* Martin C. Schwarzer, Gernot Frenking,*
Igor Tkach,* Hilke Wolf, Daniel Kratzert, Regine Herbst-Irmer, Benedikt Niepötter und
Dietmar Stalke*

Professor Heribert Offermanns zum 75. Geburtstag gewidmet

Radikale bilden sowohl in der organischen Chemie als auch in der Biologie die wohl wichtigsten reaktiven Spezies.^[1] Das Sauerstoffmolekül ist mit seinen zwei Radikalzentren das bekannteste Beispiel. Die geringe Reaktivität beruht dabei auf der verbotenen Spinumkehr zwischen Triplet- und Singulett-Zustand. Niecke,^[2] Power,^[3] Lappert,^[4] Bertrand^[5] und Sekiguchi^[6] berichteten bereits über Singulett-Biradikale von Hauptgruppenelementen. Diese lokalisierten Singulett-Biradikale bestehen zumeist aus einem viergliedrigen Ring, der hauptsächlich ein nicht kohlenstoffhaltiges Grundgerüst enthält. Dagegen sind stabile Triplet-Biradikale von Hauptgruppenelementen relativ selten. Kürzlich berichteten Sekiguchi et al.^[7] über die Synthese eines Triplet-Biradikals mit zwei Siliciumatomen unter Verwendung eines *meta*-substituierten Bissilylphenylringes durch Reduktion mit KC₈. Übersichtsartikel über langlebige freie Radikale von Elementen der Gruppe 14 wurden von Power^[8] sowie von Lee et al.^[9] veröffentlicht. Grützmacher et al.^[10] berichteten über Radikale von Hauptgruppenelementen. Rajca et al.^[11] beschrieben Singulett-Triplet-Bistabilitäten und Roques et al.^[12] untersuchten den Austausch in silolverbrückten Biradikalen. Studien über die Bindungs- und Raumwechselwirkungen zwischen Radikalpaaren wurden von Neese et al.^[13] veröffentlicht. Berichte über stabile Biradikale, die durch Reaktion aus

einem N-heterocyclischen Carben stabilisierten Singulett-Silylen entstehen, sind unseres Wissens bisher nicht bekannt. Biradikale bleiben somit aufgrund ihrer hohen Reaktivität sowie ihrer vielversprechenden physikalischen Eigenschaften eines der zentralen noch zu untersuchenden Themen.

In diesem Beitrag berichten wir über die Reaktion von L:SiCl₂ (**1**)^[14] hergestellt aus NHC (L: = N-heterocyclisches Carben, :C[N(2,6-*i*Pr₂C₆H₃)CH]₂) und HSiCl₃ (Schema 1), mit



Schema 1. Synthese von L^{1:2}SiCl₂ (**2**) aus **1** und dem Liganden L^{1:}.

L^{1:} (L^{1:} = :C(CH₂)(CMe₂)₂N-2,6-*i*Pr₂C₆H₃)^[15] in THF zum dunkelblauen L^{1:2}SiCl₂ (**2**). Die Reaktion verläuft dabei exotherm. Verbindung **2** konnte in Abhängigkeit von den Kristallisierungsbedingungen als zwei verschiedene Polymorphe (I und II) isoliert werden. Die Reaktionen von L:SiCl₂ (**1**) mit L^{1:} in den molaren Verhältnissen 1:1 sowie 1:2 bei Raumtemperatur führten zur Isolierung des Polymorphs II von **2** in 35 % bzw. 78 % Ausbeute unter Bildung der Nebenprodukte NHC und L^{2:} (**3**). Die Bildung von **3** wurde hingegen nicht beobachtet, wenn L: direkt mit L^{1:} zusammengebracht wurde. Daraus lässt sich schließen, dass es zu einer langsamen Reaktion von L: mit **2** kommt. Bei der Verwendung von drei Äquivalenten L: wurde diese Reaktion ebenfalls beobachtet. Das stöchiometrische Verhältnis von 3:1, wie es im Schema 1 angegeben ist, ist dabei unerlässlich, um die hohe Ausbeute von 91 % **2** zu erhalten, da das Nebenprodukt **3** durch C-H-Aktivierung und C-C-Bindungsknüpfung entsteht (für die Strukturuntersuchungen an **3** siehe die Hintergrundinformationen). Nach der Abscheidung von **2** durch Filtration zeigt die Mutterlauge weiterhin die blaue Färbung, die jedoch langsam in blaugrün übergeht. Nach einer Woche ist die Lösung schließlich hellgelb. Hieraus wurden prismenförmige Kristalle erhalten und als **3** identifiziert. Alle oben erwähnten Zusammensetzungen folgen diesen gemeinsamen Beobachtungen. Wird die Mutterlauge getrocknet, zeigt der feste

[*] Dr. K. C. Mondal, Prof. Dr. H. W. Roesky, H. Wolf, D. Kratzert, Dr. R. Herbst-Irmer, B. Niepötter, Prof. Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie, Georg-August-Universität Tammanstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)
E-Mail: hroesky@gwdg.de
dstalke@chemie.uni-goettingen.de

M. C. Schwarzer, Prof. Dr. G. Frenking
Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)
E-Mail: frenking@chemie.uni-marburg.de

Dr. I. Tkach
Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie
Am Faßberg 11, 37077 Göttingen (Deutschland)
E-Mail: igor.tkach@mpibpc.mpg.de

[**] H.W.R. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung (RO 224/60-1). D.S. dankt dem DLR geförderten „Centre of Materials Crystallography“ sowie dem durch das Land Niedersachsen bereitgestellten Promotionsprogramm „Catalysis for Sustainable Synthesis“. Weiterhin danken wir Prof. Marina Bennati für die EPR-Untersuchungen sowie Prof. F. Meyer und Dr. S. Demeshko für magnetische und S. Neudeck für die UV/Vis-Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201204487> zu finden.

Rückstand nach 3–4 Tagen ebenfalls eine Gelbfärbung (siehe die Hintergrundinformationen).

Verbindung **2** bildet zwei tiefblaue kristalline Polymorphe (I und II), die sich lediglich in der Größe der Elementarzelle unterscheiden. Die Geometrie der Moleküle von **2** in den beiden Polymorphen ist jedoch nahezu identisch. Auch unterscheiden sich die beiden Polymorphe nicht in ihrer Synthese. Lagert man die blaue Lösung der Reaktion bei 0°C, bilden sich zunächst Kristalle des Polymorphs II. Wird der Rundkolben nach 2–3 Tagen vorsichtig gedreht, sodass die Mutterlauge langsam auf die andere Seite fließt, erhält man nach ein bis zwei Wochen einige etwas hellere Kristalle des Polymorphs I, während die Kristalle des Polymorphs II unverändert bleiben.

Aufgrund ihrer geringen Größe war eine mechanische Trennung der Kristalle des Polymorphs I von denen des Polymorphs II nicht vollständig möglich. Abhängig von den Kristallisierungsbedingungen variiert jedoch das Verhältnis von I und II (siehe die Hintergrundinformationen). Polymorph I kann somit lediglich aus der bei 0°C gelagerten Lösung erhalten werden. Polymorph II kristallisiert darüber hinaus auch aus der bei Raumtemperatur gelagerten Lösung. Neben ihrer leicht unterschiedlichen Färbung unterscheiden sich die beiden Polymorphe deutlich in ihrer Stabilität. Während die Kristalle des Polymorphs II unter Lufteinwirkung zirka eine Woche lang stabil sind und das Pulver des Polymorphs II 2–3 Tage lang luftstabil ist, sind die Kristalle von Polymorph I lediglich in Lösung bei 0°C einige Wochen lang stabil. Bei Raumtemperatur zerfallen sie in inerter Atmosphäre nach 2–3 Tagen zu einem farblosen Feststoff. Ein solcher Zerfall wird nicht beobachtet, wenn man Polymorph I bei 0 bis –32°C im Kühlschrank aufbewahrt. Kristalle des Polymorphs II überstehen sogar 3–4 Monate bei Raumtemperatur unter inerter Atmosphäre.

Die THF Lösung beider Polymorphe ist jedoch extrem instabil bei Luftkontakt. Sie zeigt eine schnelle Verfärbung ins Gelbe, wobei das $\text{L}^{\cdot}\text{H}^{+}\text{Cl}^{-}$ Salz entsteht. Dieses wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Messungen charakterisiert. Die Überführung von Polymorph I zu Polymorph II oder umgekehrt konnte bisher nicht eindeutig gezeigt werden.

Beide Polymorphe wurden röntgenstrukturanalytisch untersucht und zeigten innerhalb der dreifachen Standardabweichungen nur geringe Unterschiede (siehe die Hintergrundinformationen). Polymorph II von **2** schmilzt im Bereich von 179–181°C und zerfällt bei 185–186°C. Die gemessene UV-Absorption bei 569 nm kann mit der von *tert*-Butylnitroxiden (450 nm)^[12] oder mit der des Bissilylphenyl-Biradikals (555 nm)^[7] verglichen werden. Das Pulver des mit Polymorph I angereicherten **2** schmilzt bei 167–168°C und zerfällt bei 172–173°C.

Die beiden $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren des Polymorphs II und des angereicherten Polymorphs I sind identisch. Es zeigten sich Linienverbreiterungen der drei Resonanzen ($\delta = 73.5, 67.7, 58.4 \text{ ppm}$) des fünfgliedrigen Rings (die entsprechenden Resonanzen von L^{\cdot} : sind $\delta = 82.5, 57.7, 50.3 \text{ ppm}$). Die Resonanz bei $\delta = 210 \text{ ppm}$ lässt sich dem Carben-Kohlenstoffatom von L^{\cdot} : zuordnen. Sie ist gegenüber dem freien Liganden L^{\cdot} : ($\delta = 304.2 \text{ ppm}$)^[15] hochfeldverschoben. In einigen Fällen taucht diese Resonanz mit einer geringeren Intensität auf (siehe die

Hintergrundinformationen). Das $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum von **2** zeigt eine Resonanz bei $\delta = 4.13 \text{ ppm}$ jedoch nur in verdünnter Lösung. Bemerkenswerterweise enthält **2** anders als im Triplet-Zustand zwei lokalisierte^[10] ungepaarte Elektronen. Die Resonanz ist im Vergleich mit der Ausgangssubstanz **1** ($\delta = 19.06 \text{ ppm}$)^[14] hochfeldverschoben. Diese Beobachtungen zeigen deutlich, dass die intermolekularen Kräfte in **2** ausschlaggebend für das Unterdrücken der NMR-Resonanz sind, was ein Anzeichen für die radikalische Natur dieser Substanz ist.

Alle folgenden kristallographischen Beschreibungen und Daten beziehen sich auf einen Datensatz eines bei 0°C gewachsenen Kristalls des Polymorphs I. **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Es enthält ein vierfach koordiniertes Siliciumatom (Abbildung 1). Im Unterschied zum

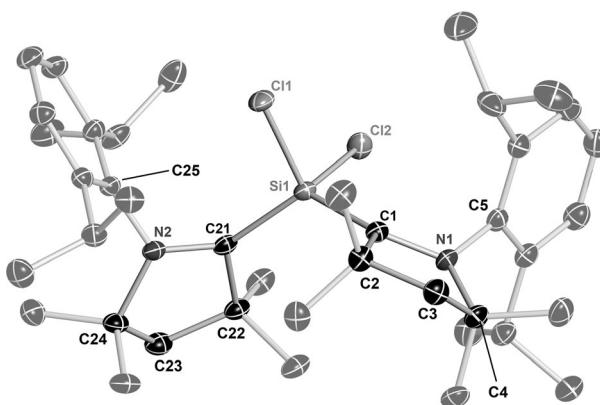


Abbildung 1. Molekülstruktur des Polymorphs I von **2**. Die Auslenkungsparameter zeigen die 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [$^\circ$] [in Klammern: für das Triplet-Biradikal auf M05-2X/SVP-Niveau berechnete Werte]: Si1-Cl1 206.62(7) [210.9], Si1-Cl2 206.90(8) [210.9], Si1-C1 184.55(16) [184.9], Si1-C21 184.82(17) [184.9], C1-N1 139.94(19) [139.2], N2-C21 139.5(2) [139.2]; Cl1-Si1-Cl2 105.51(3) [102.2], C1-Si1-C21 122.99(7) [118.8], C-Si-Cl 106.31(5) – 107.33(5) [107.3].

bereits bekannten Triplet-Biradikal^[7] enthält es jedoch lediglich dieses eine Siliciumatom, welches zudem völlig anders koordiniert ist. Die Siliciumdichlorideinheit koordiniert an zwei cyclischen Alkyl(amino)carben-Liganden (L^{\cdot}) und weist ein verzerrt tetraedrisch umgebenes Si-Zentrum auf. Folglich ist der C1-Si1-C21-Bindungswinkel aufgrund von sterischen Effekten auf 122.99(7)° geweitet, während die C-Si-Cl-Bindungswinkel im Vergleich zu Tetraederwinkeln leicht verringert sind (106.31(5) bis 107.33(5)°). Die Si-C_{Carben}-Bindungslängen betragen 184.55(16) (Si1-C1) bzw. 184.82(17) pm (Si1-C21) und sind somit um etwa 14 pm kürzer als die im dreifach koordinierten $\text{L}^{\cdot}\text{SiCl}_2$ (**1**; Si-C = 198.5(4) pm).^[14]

Die Si-C-Bindungen in **2** sind ebenfalls kürzer als typische Si-C_{Aryl}-Einfachbindungen (187.9 pm),^[16] jedoch etwas länger als die Si-C-Bindung (181.74(14) pm) im 3,6-Bis[bis(di-*tert*-butylmethylsilyl)silylidene]cyclohexa-1,4-dien.^[7] Verglichen mit einer Si-C-Doppelbindung (170.2–177.5 pm)^[17] ist sie hingegen deutlich länger. Der Cl1-Si1-Cl2-Bindungswinkel in **2** (105.51(3)°) ist größer als in **1** (97.25(6)°), was durch das

nicht stereochemisch aktive Elektronenpaar in **1** erklärt werden kann. Die C-N-Bindungen (C1-N1 und N2-C21) in **2** sind mit 139.94(19) und 139.5(2) pm deutlich länger als die in ähnlich gebauten freien Carbenen (131.2 und 131.5 pm).^[18,19] Gegenüber den Bindungslängen in der äquivalenten Borverbindung sind sie jedoch nur wenig vergrößert (137.72(13) pm).^[20]

Die N-C_{Carben}-C-Bindungswinkel (N1-C1-C2 = 108.69(12) $^{\circ}$ und N2-C21-C22 = 109.10(13) $^{\circ}$) sind größer als in den ähnlich gebauten freien Carbenen (106.38 $^{\circ}$, 106.75 $^{\circ}$), was sich jedoch durch die, verglichen mit den Dimethylgruppen in **2**, wesentlich größeren Adamantyl- bzw. Methyl(isopropyl)cyclohexyl-Substituenten in den freien Carbenen erklären lässt. Die Winkelsumme am Stickstoffatom in **2** (355.5 $^{\circ}$) weicht deutlich von 360 $^{\circ}$ (für eine planare Umgebung) in den ähnlich gebauten freien Carbenen ab. In der äquivalenten Borverbindung ist die Winkelsumme auch deutlich größer (359.1 $^{\circ}$). Dies lässt darauf schließen, dass die Bindung zwischen Carben-Kohlenstoffatom und Stickstoffatom in **2** einen geringeren Doppelbindungscharakter aufweist als im freien Carben und folglich die Delokalisierung des freien Elektronenpaares geringer ausfällt. Eine überlagerte Darstellung der Strukturen beider Polymorphe und ihrer Elementarzellen sowie weitere Bindungslängen und -winkel sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

Die SQUID-magnetische Suszeptibilitätsmessung einer frisch hergestellten Probe des Polymorphs II zeigte, dass die Kristalle der Reaktionen in den molaren Verhältnissen von 1:2 und 1:3 (**1** zu L¹:) zu 0.45 % pro Mol das paramagnetische Polymorph I enthalten. Das Produkt χT (0.011 cm³K mol⁻¹) ist im Temperaturbereich von 300 bis 2 K annähernd konstant. Der theoretisch berechnete Wert hierfür beträgt 0.75 cm³K mol⁻¹ mit zwei nicht gekoppelten $S=1/2$ und $g=2.0$.^[21,22] Dies bestätigt, dass das Polymorph II von **2** einen diamagnetischen Spingrundzustand mit einer geschlossenen Schale aufweist und zwei entgegengesetzt gerichtete Spins besitzt. Eine ausführliche Erklärung hierzu wird in den Hintergrundinformationen gegeben. Die antiferromagnetische Wechselwirkung im Polymorph II von **2** ist stärker als diejenigen des Biradikals Bis(*tert*-butylnitroxid),^[12] welches zwei Radikalzentren enthält, die über eine molekulare Brücke miteinander verbunden sind.

Die leichte Veränderung im Torsionswinkel kann eine Störung der Spingrundzustandes hervorrufen.^[23] Dies könnte für das Polymorph I von **2** der Fall sein. Das Produkt χT für angereichertes Polymorph I beträgt 0.05 cm³K mol⁻¹ bei Raumtemperatur und liegt somit weitauß unter dem Wert für zwei ungepaarte $S=1/2$ -Spins. Die Werte für χT steigen sehr langsam im Bereich von 300–113 K bis auf 0.08 cm³K mol⁻¹ bei 113 K an. χT erreicht 0.128 cm³K mol⁻¹ bei 83 K und bleibt konstant bis 10 K. Danach steigt es wiederum leicht auf einen Wert von 0.123 cm³K mol⁻¹ bei 2 K. Dieser leichte Anstieg von χT bei geringer Temperatur lässt auf eine schwache ferromagnetische Wechselwirkung schließen. Die Angleichung der experimentellen Daten des mit Polymorph I angereicherten **2** unterhalb von 83 K ergab einen paramagnetischen Beitrag von 16.4 % pro Mol (siehe die Hintergrundinformationen). Dieses lässt auf eine leichte ferromagnetische Spinpolarisation und/oder eine Wechselwirkung im

mit Polymorph I angereicherten **2** schließen. Wie aus dem Vergleich der Kristallstrukturen ersichtlich ist, bestehen leichte Unterschiede in den Strukturen von Polymorph I und II. Dies kann für die Unterschiede in Stabilität und Reaktivität der Polymorphe verantwortlich sein.

X-Band EPR-Spektren wurden für beide Polymorphe von **2** aufgenommen (siehe die Hintergrundinformationen). Hierbei ist davon auszugehen, dass das EPR-Signal der Messung des Polymorphs II auf einen geringen Anteil des Polymorphs I in der Probe zurückzuführen ist.

Das Resonanzsignal von Polymorph I ist bei niedriger Energie gespalten und man sieht eine Hyperfeinstruktur mit sechs Linien in verdünnter C₆D₆-Lösung (siehe die Hintergrundinformationen). Das Signal zeigt eine Verbreiterung beim Abkühlen auf 200 K.^[12] Wird die EPR-Intensität gegen T^{-1} aufgetragen, so entsteht eine Gerade sowohl für die Lösung als auch für die feste Phase, wobei die Signalintensität mit abnehmender Temperatur sinkt. Dies ist ein Anzeichen für eine schwache Kopplung zwischen zwei Spins im Polymorph I von **2**. Da Polymorph II im Bereich von 300 bis 2 K diamagnetisch ist, zeigt es keine EPR-Resonanz. Somit kommt lediglich Polymorph I als Quelle des EPR-Signals von **2** in Frage. Für Verbindungen dieser Art steigt die EPR-Intensität generell bei abnehmender Temperatur, da durch die Kühlung die thermische Molekularbewegung geringer wird (siehe die Hintergrundinformationen).

Es wurden zudem DFT-Rechnungen auf dem M05-2X/SVP-Niveau vorgenommen um die elektronische Struktur von **2** aufzuklären. Die berechnete Geometrie des Triplett-Zustands von **2** zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (Abbildung 1). Die Optimierung des Singulett-Zustandes von **2** ergab eine Struktur mit einer 7.5 kcal mol⁻¹ höheren Energie verglichen mit dem Triplett. Die Bindungslängen dieses Zustandes zeigen auch größere Abweichungen zu den experimentellen Daten als dies beim Triplett der Fall ist (siehe die Hintergrundinformationen). Weitere Rechnungen mit dem B3LYP-Funktional ergaben eine geringere Energiedifferenz (2.2 kcal mol⁻¹), zeigten jedoch weiterhin die Bevorzugung des Triplets. Theoretische Untersuchungen an Rotameren mit allen anderen Konformationen ergaben Strukturen mit höheren Energien.

Berechnungen der Spindichte des Triplett-Zustands von **2** zeigten, dass die ungepaarten Elektronen hauptsächlich an den Kohlenstoff-Donoratomen der Liganden L¹ und zu einem geringeren Anteil an den Stickstoffatomen lokalisiert sind (Abbildung 2). Die Spindichte am Siliciumatom ist vernachlässigbar. Die Bindungsverhältnisse in **2** und die Bevorzugung des Triplett-Zustandes können somit wie folgt erklärt werden. Die C–Si-Bindung im NHC-Komplex L:SiCl₂ (**1**) führt her von der Donoreigenschaft des Elektronenpaares am Carben-Kohlenstoffatom in das unbesetzte Akzeptor-Orbital des SiCl₂ (Abbildung 3a). Dagegen teilen sich in den C-Si-Bindungen von **2** die Triplett-Zustände des SiCl₂ und des Liganden L¹: die Elektronen („electron-sharing bonds“). Hierbei bilden sich Elektronenpaare aus den ungepaarten Elektronen der einfach besetzten σ -Orbitale der Carbenkohlenstoffatome mit den ungepaarten Elektronen des SiCl₂ (Abbildung 3b). Folglich bleibt je ein ungepaartes Elektron an jedem der Carbenkohlenstoffatome der Liganden L¹: zurück.

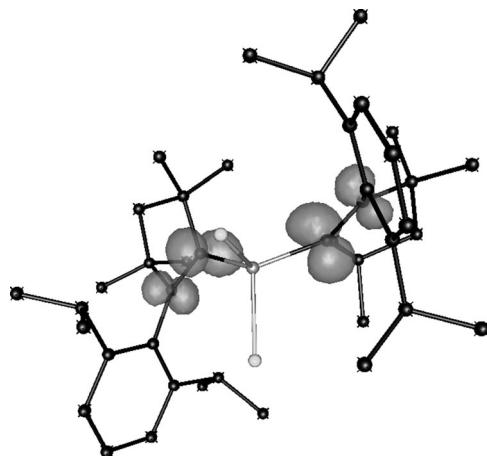


Abbildung 2. Auf M05-2X/SVP-Niveau berechnete Spindichte von **2**.

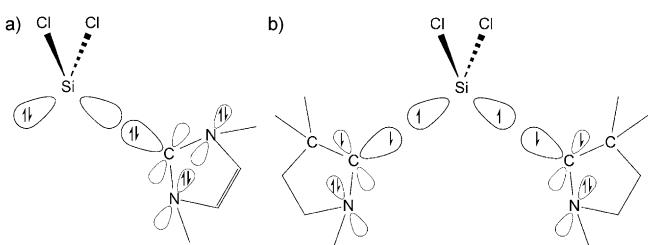
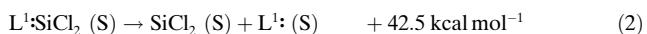
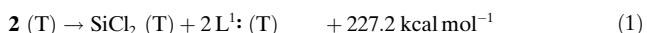


Abbildung 3. a) Donor-Akzeptor-Bindung im $L:\text{SiCl}_2$ (**1**) und b) Elektronenpaarbindung im $(L^1):\text{SiCl}_2$ (**2**).

Dieses koppelt mit dem Orbital des freien Elektronenpaares am benachbarten Stickstoffatom. Dies erklärt, wieso ein Teil der Spindichte am Stickstoffatom lokalisiert ist.

Elektronenpaarbindungen C-Si sind stärker und kürzer als Donor-Akzeptor-Bindungen C→Si, was die deutlich kürzeren C-Si-Bindungen in **2** gegenüber denjenigen in **1** erklärt. Die treibende Kraft für die Bildung der zwei C-Si-Elektronenpaarbindungen in **2**, die eine formale Anregung der Fragmente SiCl_2 und $L^1:$ vom Singulett- in den Triplett-Zustand erfordern, ist ihre wesentlich höhere C-Si-Bindungsenergie (113.6 kcal mol⁻¹ pro Bindung) im Vergleich mit der C→Si-Donor-Akzeptor-Bindung im $L^1:\text{SiCl}_2$ (42.5 kcal mol⁻¹) [Gleichung (1)–(3)].



Die berechnete Bindungsdissoziationsenergie (BDE) von **2** (227.2 kcal mol⁻¹) reicht somit aus, um die für den Singulett-Triplett-Übergang benötigte Energie des SiCl_2 (60.1 kcal mol⁻¹) und zweier $L^1:$ -Liganden ($2 \times 49.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) zu kompensieren. Die Netto-Energiedifferenz von 67.3 kcal mol⁻¹ ist größer als die BDE von $L^1:\text{SiCl}_2$ (42.5 kcal mol⁻¹), was bedeutet, dass **2** thermodynamisch stabil ist gegenüber der Bildung des Singulett-Komplexes. Dagegen weist der

Ligand $L:$ mit zwei Stickstoff-Donoratomen am Carben-Kohlenstoffatom (Schema 1, Abbildung 3) eine wesentlich größere Singulett-Triplett-Energiedifferenz (88.9 kcal mol⁻¹) auf als der Ligand $L^1:$ Dies erklärt, wieso es nicht zur Bildung eines Triplett-Zustands beim $(L^1:\text{SiCl}_2)$ kommt.

Auch wenn die Rechnungen zeigen, dass der Triplett-Zustand von **2** eine niedrigere Energie aufweist als der Singulett-Zustand mit geschlossener Schale, so impliziert dies keineswegs, dass ein Biradikal mit zwei Elektronen unterschiedlichen Spins nicht möglicherweise noch stabiler ist als die Triplett-Spezies mit gleichgeartetem Spin der Elektronen. In diesem Fall verliert das Bindungsmodell, das in Abbildung 3b gezeigt ist, keineswegs seine Gültigkeit, jedoch hätten die ungepaarten Elektronen entgegengesetzte Spins. Die experimentellen Befunde lassen den Schluss zu, dass die Reaktion zu zwei biradikalischen Spezies von **2** führt. Die Hauptkomponente ist dabei ein Singulett-Biradikal. Zudem bildet sich als weitere Komponente ein Biradikal mit ungepaarten Elektronen. Hierbei ist zu beachten, dass die Spindichte des Triplets (Abbildung 2) darauf hinweist, dass die ungepaarten Elektronen an unterschiedlichen $L^1:$ -Liganden lokalisiert sind. Es wurden deshalb weitere Rechnungen durchgeführt, die die experimentellen Beobachtungen stützen.

Zunächst optimierten wir den Singulett-Biradikalzustand mit gebrochener Symmetrie von **2** auf UM05-2X/SVP-Niveau mit Gaussian09.^[31] Dies ergab eine Spezies, die eine um 2.6 kcal mol⁻¹ geringere Energie hat als der Triplett-Zustand (3.2 kcal mol⁻¹ mit UM05-2X/TZVPP//UM05-2X/SVP). Dabei gilt es zu beachten, dass die Dissoziation des Singulett-Biradikals von **2** in seine Singulett-Fragmente eine endergische Reaktion (70.5 kcal mol⁻¹) darstellt. Die geometrieeoptimierte Struktur des Singulett-Biradikals zeigt nur geringe Unterschiede zur Struktur des Triplets (siehe die Hintergrundinformationen). Des Weiteren verwendeten wir unterschiedliche Funktionale um auszuschließen, dass es sich bei den Ergebnissen um Artefakte der theoretischen Methode handelt. Die Geometrieeoptimierung von **2** mit B3LYP/SVP ergibt für das Triplett eine um 2.6 kcal mol⁻¹ niedrigere Energie als für das Singulett mit geschlossener Schale (2.0 kcal mol⁻¹ mit dem größeren TZVPP-Basisatz). Die weitere Berechnung des biradikalischen Singulett-Zustands unter Verwendung der Spin-Flip-Methode in Turbomole ergab mit B3LYP/SVP eine Struktur mit einer um 3.3 kcal mol⁻¹ geringeren Energie im Vergleich zum Triplett (3.5 kcal mol⁻¹ mit dem größeren TZVPP-Basisatz). Ähnliche Ergebnisse wurden mit dem PBE0-Funktional erhalten. Hier ergaben sich für das Triplett mit dem SVP-Basisatz eine um 4.5 kcal mol⁻¹ geringere Energie als für das Singulett mit geschlossener Schale (4.1 kcal mol⁻¹ mit dem größeren TZVPP-Basisatz). Das Singulett-Biradikal ist wiederum 3.1 kcal mol⁻¹ stabiler als der Triplett-Zustand (3.2 kcal mol⁻¹ mit dem TZVPP-Basisatz). Die optimierten Geometrien der berechneten Zustände weichen nur geringfügig von den M05-2X-Geometrien ab. Die Koordinaten sind den Hintergrundinformationen zu entnehmen.

Abschließend optimierten wir die Geometrie von **2** im Singulett-Zustand auf CASSCF(2,2)/SVP-Niveau. Die optimierte Wellenfunktion zeigt, dass eine offensichtliche Singu-

lett-Spezies vorliegt. Die Koeffizienten der drei Singulett-Komponenten betragen 0.80 (2/0), -0.60 (1/1), 0.0 (0.2). Die Schlussfolgerung der Rechnungen ist somit, dass es sich bei **2** um ein Biradikal handelt, in dem die Spezies mit zwei ungepaarten Elektronen mit unterschiedlichem Spin (geschlossensenschaliges Singulett) eine etwas geringere Energie als das Triplet aufweist.

Zusammenfassend konnten wir erstmals aus einem NHC-basierten Singulett-Silylen ein stabiles Biradikal (**2**) unter Verwendung eines cyclischen Alkyl(amino)carbens herstellen. Zudem konnten wir über die Bildung des substituierten NHC (**3**) unter C-H-Bindungsaktivierung und C-C-Bindungsknüpfung bei Raumtemperatur berichten. **2** kann dabei in zwei Polymorphen erhalten werden (I und II). Diese wurden durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität und EPR-Spektroskopie untersucht. Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität bestätigen die diamagnetische Elektronenkonfiguration mit geschlossener Schale des Polymorphs II von **2** mit einem sehr geringen Anteil (0.45 %) des paramagnetischen Polymorphs I. Des Weiteren zeigen die Messungen der magnetischen Suszeptibilität, dass **2** auf bis zu 16.4 % mit Polymorph I angereichert werden kann, welches schwach koppelnde ungepaarte Elektronen aufweist und folglich EPR-Resonanz zeigt. Darüber hinaus lassen quantenchemische Rechnungen am $L^1\ddot{S}iCl_2$ -Molekül des Polymorphs I darauf schließen, dass es in **2** zur Bildung einer Elektronenpaarbindung zwischen den Carben-Kohlenstoffatomen und dem zentralen Siliciumatom kommt und nicht zur Bildung der üblichen Donor-Akzeptor-Bindung C→Si. Polymorph I stellt ein ungepaartes Biradikal dar. Weitere theoretische Rechnungen auf unterschiedlichen Niveaus zeigen, dass das Singulett-Biradikal $L^1\ddot{S}iCl_2$ (**2**) mit geschlossener Schale die stabilste Spezies ist (Polymorph II). **2** ist somit ein Beispiel für eine zuvor unbekannte Bindungssituation zwischen einem Carben und einem Akzeptor. Dieses Bindungsmodell kann bei der Suche nach weiteren Biradikalspezies des Typs $L^x\ddot{S}EX_2$ nützlich sein. Zudem eröffnet der einfache Zugang, die hohe Ausbeute sowie die relativ große Stabilität ein großes Feld für die weitere Chemie dieses Biradikals.

Experimentelles

Synthese des Polymorphs II von **2**: Eine Mischung im Molverhältnis 3:1 von L^1 (6 mmol) und $L\ddot{S}iCl_2$ (**1**) (2 mmol) wurde in einen 50-mL-Rundkolben gegeben. Nach Zugabe von THF (10 mL) zu der farblosen Mischung bei Raumtemperatur wurde eine sofortige Farbänderung zu dunkelblau beobachtet. Es wurde weitere zwei bis fünf Minuten gerührt, woraufhin sich mikrokristalline blau-schwarze Kristalle des Polymorphs II von **2** bildeten. Aus dem Filtrat entstanden nach einer Woche Lagerung der Lösung im Kühlschrank dunkle blau-schwarze blockartige Kristalle von **2**. Die Ausbeute betrug 91 %. ^{13}C -NMR: $\delta = 210.0$ ppm (Carben-Kohlenstoffatom, siehe die Hintergrundinformationen); ^{29}Si -NMR: $\delta = 4.13$ ppm; Schmelzpunkt 179–181 °C; Zersetzungspunkt 185–186 °C; UV: $\lambda_{ab} = 569$ nm.

Für die Röntgenstrukturuntersuchungen geeignete Einkristalle von **2** und **3** wurden unter Argon-Atmosphäre bei tiefer Temperatur und in perfluoriertem Öl unter Verwendung der X-Temp2-Apparatur^[24] montiert. Die Daten wurden auf einem Bruker-D8-Dreikreisdiffraktometer mit einem SMART APEX II CCD Detektor und einer INCOATEC-Mo-Mikrofokus Quelle mit INCOATEC-Quazar-Spie-

geloptik (**2**) und einer Bruker-TXSMO-Drehanode mit INCOATEC-Helios-Spiegeloptik (**3**) aufgenommen.^[25] Die Daten wurden mit dem Programm SAINT^[26] integriert. Eine semi-empirische Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm SADABS^[27] durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELXS-97) gelöst und gegen alle Daten unter Verwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 (SHELXL-97) verfeinert.^[28] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf geometrisch ideale Positionen berechnet und mit dem Reitermodell verfeinert. Die U_{iso} -Werte wurden auf den 1.5-fachen Wert des U_{eq} -Wertes des zugehörigen Kohlenstoffatoms bei Methylgruppen und den 1.2-fachen für alle übrigen Kohlenstoffatome gesetzt.

2: $M = 669.91 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 3435.2(10)$, $b = 984.4(3)$, $c = 2294.7(7)$ pm, $\beta = 101.02(2)$ °, $V = 7.62(1)$ nm³, $Z = 8$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.231$ mm⁻¹, $T = 173(2)$ K, 132336 Reflexe gemessen, 8123 äquivalente Reflexe, $R_{int} = 0.0659$, 422 Parameter verfeinert, $R1$ (alle Daten) = 0.0449, $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0374$, $wR2$ (alle Daten) = 0.0990, $wR2[I > 2\sigma(I)] = 0.0949$, GOF = 1.104, Differenzelektronendichte 0.562×10^3 und -0.270×10^3 e nm⁻³.

3: $M = 679.04 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1307.8(2)$, $b = 1482.2(2)$, $c = 2186.6(3)$ pm, $\beta = 104.810(10)$ °, $V = 4.0977(10)$ nm³, $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.063$ mm⁻¹, $T = 111(2)$ K, 101802 Reflexe gemessen, 8403 äquivalente Reflexe, $R_{int} = 0.0781$, 485 Parameter verfeinert, $R1$ (alle Daten) = 0.0606, $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0418$, $wR2$ (alle Daten) = 0.1064, $wR2[I > 2\sigma(I)] = 0.0958$, GOF = 1.023, Differenzelektronendichte 0.287×10^3 und -0.274×10^3 e nm⁻³. CCDC-885692 (**2**) und -885693 (**3**) 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.

Die Geometrieoptimierung der Moleküle erfolgte durch DFT-Rechnungen mit den Funktionalen M05-2X,^[29a] B3LYP^[29b,c] und PBE0^[29d] und auf CASSCF(2,2)-Niveau mit def2-SVP-Basisätzen.^[30a] Die optimierten Geometrien wurden durch Analyse der berechneten Schwingungsfrequenzen als Minima auf den Potentialflächen verifiziert. Verbesserte Energien wurden unter Verwendung verschiedener Funktionalen mit den größeren def2-TZVPP^[30b]-Basisätzen auf der Grundlage der mit def2-SVP optimierten Geometrien berechnet. Die Rechnungen wurden mit den Programmpaketen Gaussian09^[31] und Turbomole^[32] durchgeführt.

Eingegangen am 9. Juni 2012,
veränderte Fassung am 10. Oktober 2012
Online veröffentlicht am 20. Dezember 2012

Stichwörter: Biradikale · EPR-Spektroskopie · N-heterocyclische Carbene · Singulett-Silylene · Cyclische Alkyl(amino)carbene

- [1] M. B. Smith, J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, 2001.
- [2] E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 640–642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 555–557.
- [3] C. Cui, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6510–6511.
- [4] H. Cox, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Pierssens, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4600–4604; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4500–4504.
- [5] J.-B. Bourg, A. Rodriguez, D. Scheschkeiwitz, H. Gornitzka, D. Bourissou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5843–5847; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5741–5745.
- [6] K. Takeuchi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12478–12481.

- [7] T. Nozawa, M. Nagata, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5773–5775.
- [8] P. P. Power, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 789–810.
- [9] V. Ya. Lee, A. Sekiguchi, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 410–419.
- [10] H. Grützmacher, F. Breher, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4178–4184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4006–4011.
- [11] A. Rajca, K. Lu, S. Rajca, C. R. Ross II, *Chem. Commun.* **1999**, 1249–1250.
- [12] N. Roques, P. Gerbier, U. Schatzschneider, J.-P. Sutter, P. Guionneau, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, E. Rentschler, C. Guérin, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5547–5562.
- [13] C. Riplinger, J. P. Y. Kao, G. M. Rosen, V. Kathirvelu, G. R. Eaton, S. S. Eaton, A. Kutateladze, F. Neese, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10092–10106.
- [14] a) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5793–5796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683–5686; b) S. S. Sen, S. Khan, P. P. Samuel, H. W. Roesky, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 659–682; c) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, K. Pröpper, B. Dittrich, S. Klein, G. A. Frenking, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5486–5490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5374–5378.
- [15] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851–5855; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709.
- [16] M. Kaftory, M. Kapon, M. Botoshansky in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2, Part 1 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, Kap. 5.
- [17] V. Ya. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb: From Phantom Species to Stable Compounds*, Wiley, Chichester, **2010**, Kap. 5.
- [18] V. Lavallo, G. D. Frey, S. Kousar, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 13569–13573.
- [19] J. A. Berson in *Reactive Intermediate Chemistry* (Hrsg.: R. A. Moss, M. S. Platz, M. Jones), Wiley, Hoboken, **2004**, Kap. 5.
- [20] R. Kinjo, B. Donnadieu, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613.
- [21] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [22] F. E. Mabbs, D. J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes*, Chapman and Hall, London, **1973**.
- [23] C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, A. Prescimone, P. A. Wood, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6547–6561.
- [24] a) D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 171–178; b) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615–619.
- [25] T. Schulz, K. Meindl, D. Leusser, D. Stern, J. Graf, C. Michaelson, M. Ruf, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 885–891.
- [26] SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin (USA) **2000**.
- [27] G. M. Sheldrick, *SADABS*, Universität Göttingen, Germany, **2000**.
- [28] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [29] a) Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 161103–161111; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377; c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; d) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [30] a) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577; b) F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–149.
- [31] Gaussian09, Revision A.1, M. J. Frisch et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**. Das vollständige Zitat ist in den Hintergrundinformationen angegeben.
- [32] a) Turbomole 6.3, COSMOLOGIC GmbH, Leverkusen; b) R. Ahlrichs, M. Baer, M. Haeser, H. Horn, C. Koelman, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.