

Der **Chemie-Preis 2016** wurde PROF. DR. SHIGEYOSHI INOUE, München, in Anerkennung seiner herausragenden und originellen Forschungsarbeiten zur Chemie niedervalenter Verbindungen der Hauptgruppenelemente, insbesondere des Siliciums, verliehen.

Shigeyoshi Inoue

## Anwendungen von N-Heterocyclischen Carbenen und N-Heterocyclischen Iminen in der Hauptgruppenchemie



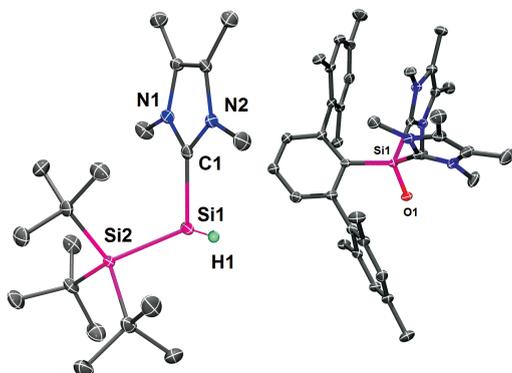
Prof. Dr. Shigeyoshi Inoue, Institut für Siliciumchemie, TU München, Träger des Chemie-Preises 2016

Seit einigen Jahren beschäftigen wir uns mit anorganischer Molekülchemie, der Chemie der Hauptgruppenelemente und im Speziellen mit Siliciumchemie. Insbesondere liegt unser Forschungsinteresse im Bereich der reaktiven Siliciumzwischenstufen (Kationen, Radikale, Anionen und Silylene). Wir untersuchen deren grundlegende Reaktivität und zeigen Anwendungen in der Synthese und Katalyse auf. Die Isolierung von ligandenstabilisierten Analoga zu reaktiven Zwischenstufen liefert in der Hauptgruppenchemie wichtige Einblicke in die räumliche und elektronische Struktur von schwer zu greifenden Spezies und gibt wichtige Hinweise auf ihr

chemisches Verhalten. Die Unterschiede zwischen Kohlenstoff und den schwereren Elementen der Gruppe 14, wie Silicium, zu verstehen, ist eine der fundamentalen Aufgaben der Chemie. Daher konzipieren, synthetisieren und charakterisieren wir neuartige niedervalente Siliciumverbindungen und untersuchen deren Reaktivität mit Hinblick auf Anwendungen im Bereich der Bindungsaktivierung und Katalyse. Das Ziel dieser Studien ist es, die Zwischenstufen – zumeist hochreaktive Moleküle – in stabilere Verbindungen zu überführen, um diese dann zu isolieren und weiter auf ihre potenziellen chemischen Fähigkeiten hin zu überprüfen. Ohne den Einsatz solcher chemischer „Tricks“ zerfallen derartige schlüpfrige Intermediate unter Standardbedingungen und sind bisher z. B. nur durch theoretische Rechnungen oder in Tieftemperatur-Matrizen untersucht worden. Aber es ist uns möglich, diese Spezies kinetisch sowie thermodynamisch zu stabilisieren, indem wir Liganden einführen, die in ihren sterischen und elektronischen Eigenschaften entsprechend angepasst sind. In diesem Sinne, verwenden wir N-heterocyclische Carbene (NHC) und N-Heterocyclische Imine (NHI), um schwer zu greifende Siliciumverbindungen zunächst in beständigere Formen umzuwandeln, anschließend zu isolieren und am Ende deren Struktur zu analysieren. Die isolierbare Spezies kann nun unter gut definierten Bedingungen

ausgiebigen Untersuchungen hinsichtlich ihrer Reaktivität unterworfen werden. Die mechanistische Aufklärung der für die Stoffumwandlungen maßgeblichen Prozesse wird durch Rückschlüsse aus den experimentellen Befunden sowie mittels theoretischer Methoden vorangetrieben. Da wir natürlich sehr daran interessiert sind, neue Anwendungen zu finden, ist es wichtig nicht jegliche Reaktivität dieser schwer fassbaren Spezies „abzutöten“, sondern sie nur kontrolliert „einzufangen“. Die benannten NHCs und NHIs erweisen sich hierfür als geeignete Werkzeuge; d. h. die isolierte Form behält meist ihre intrinsische chemische Funktionalität.

Es ist bemerkenswert, wie sich NHCs aufgrund ihrer thermischen Stabilität und ihrer einfachen Synthese in großen Maßstäben in den letzten Jahren zu Standardreagenzien entwickelt haben. NHCs werden nicht nur als vielseitige Liganden gegenüber Übergangsmetallen verwendet, sondern finden sich auch in der Organokatalyse wegen ihrer Nukleophilie gegenüber den Carbonylgruppen vieler organischer Verbindungen in zahlreichen Anwendungen. Darüber hinaus haben sich NHCs als außerordentlich hilfreich bei der Stabilisierung von reaktiven Spezies erwiesen. Ein anfängliches Ziel unserer Arbeit im Bereich der Organosiliciumchemie mit NHCs war die Synthese und Isolierung eines neuen Akzeptor-freien Hydrosilylens welches durch einen starken NHC-Donor stabilisiert wird. Wir konnten erfolgreich das Hydrosilylen  $[t\text{Bu}_3\text{Si}(\text{NHC})(\text{H})\text{Si}\cdot]$  (**1**) mit einer terminalen Si–H-Einheit und einem nicht-bindenden Elektronenpaar am Siliciumatom unter Verwendung von NHC als Elektronendonator stabilisieren und isolieren (Abbildung 1, links).<sup>[1]</sup> Unter Verwendung dieses Akzeptor-freien Hydrosilylens (**1**) isolierten wir den ersten Dihydrodisilen-Nickelkomplex  $[\{t\text{Bu}_3\text{Si}(\text{H})\text{Si}\}_2\text{Ni}(\text{NHC})_2]$  (**2**). Weiterhin haben wir auch die Reaktivität von **1** mit Alkinen untersucht und im Ergebnis mit dem Silol  $[(t\text{Bu}_3\text{Si})(\text{H})\text{SiC}_4\text{Ph}_4]$  (**3**) ein außergewöhnliches [2 +2 +1] Cycloadditionsprodukt des Silylens erhalten.<sup>[2]</sup> In unseren weiteren Untersuchungen hat sich erwiesen, dass diese stabilisierten Hydrosilylene eine interessante Reaktivität gegenüber Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) zeigen. Dieses vielbeachtete Treibhausgas konnte mit dem Hydrosilylen **1** in Abwesenheit eines Katalysators zu Kohlenmonoxid CO reduziert werden und im Zuge der Umwandlung bildete sich das Trisiloxan  $[\{t\text{Bu}_3\text{Si}(\text{H})\text{SiO}\}_3]$  (**4**).<sup>[3]</sup>

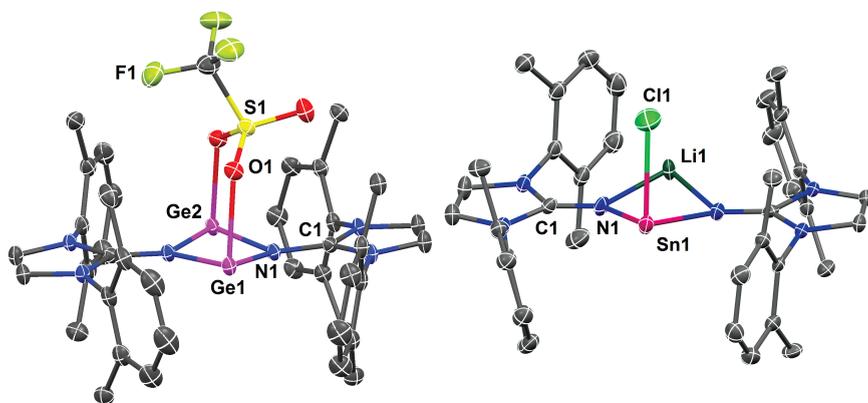


**Abb. 1:** Molekülstruktur von **1** (links) und **6** (rechts) im Festkörper. Die Wasserstoffatome mit Ausnahme von H1 in Verbindung **1** sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet

Unsere nächste Zielverbindung aus dem Feld der reaktiven Siliciumzwischenstufen, die durch den Einsatz von NHCs isoliert werden konnte, ist das Silyliumylidenion  $[\text{RSi:}]^+$ . Man könnte sagen, dass dieser Verbindungstyp die besten kombinierten Eigenschaften von Silyliumionen  $[\text{R}_3\text{Si}]^+$  und Silylenen  $[\text{R}_2\text{Si:}]$  aufweist. Zum Beispiel ist die Elektrophilie von Silyliumylidenen im Vergleich zum höher koordinierten Silyliumion stärker ausgeprägt, da das Siliziumzentrum vier Valenzelektronen (ein bindendes und ein nicht-bindendes Elektronenpaar) sowie zwei unbesetzte Orbitale besitzt. Infolgedessen ist die Isolierung von Silyliumylidenen hochgradig erschwert. Aber wir haben durch den Einsatz von NHCs den direkten Zugang zum neuen Silyliumylidenion  $[\text{TerphSi}(\text{NHC})_2]^+$  (**5**; Terph = 2,6-Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, Mes = 2,4,6-trimethylphenyl) gefunden.<sup>[4]</sup> Hierbei wurde die günstige direkte Umsetzung von stabilem Terphenylchlorsilan mit N-heterocyclischen Carbenen angewendet und **5** bildet sich durch eine Dehydrochlorierung unter gleichzeitiger Eliminierung des entsprechenden Imidazoliumsalzes. Darüber hinaus reagiert das Silyliumylidenion **5** mit Kohlendioxid, was zum Erhalt des Silaacyliumions  $[\text{Terph}(\text{NHC})_2\text{Si}=\text{O}]^+$  (**6**) mit einer Silicium-Sauerstoff Doppelbindung unter Freisetzung von Kohlenmonoxid führt (Abbildung 1, rechts).<sup>[5]</sup> Hingegen resultiert die Hydrolyse von Silaacyliumion **6** in dem Disiloxan  $[(\text{Terph})_2\text{Si}_2\text{O}_4]^{2-} \cdot 2[(\text{NHC})\text{H}]^+$  (**7**), das als ligandenstabilisiertes cyclisches Kondensat der Dikiesel-säure angesehen werden kann.

Generell gewinnt die Wahl des Liganden oder des Substituenten am koordinativen Zentrum der Hauptgruppenelemente fortlaufend an Gewicht. Dies gilt vor allem für die Isolierung von schwer fassbaren Spezies. NHIs ähneln strukturell den NHCs und besitzen ein exocyclisches Iminostickstoffatom, das an eine Lewis-Säure binden kann. Auf Grundlage ihrer mesomeren Grenzstrukturen besitzen

NHIs starken  $\sigma$ - sowie  $\pi$ -elektronendonierenden Charakter.<sup>[6]</sup> Deshalb können NHI-Liganden als geeignete sperrige und elektronenspendende Gruppen für neuartige niedervalente Hauptgruppenmetallverbindungen herangezogen werden. Während die Anwendung von NHIs im Bereich der Übergangsmetallkomplexe bereits gut erforscht ist, finden sich Anwendungen in der Hauptgruppenchemie eher selten. Bei Beginn unserer Arbeit auf diesem Gebiet waren nur wenige Beispiele bekannt. Wir konnten unterschiedliche außergewöhnliche Verbindungen mit niedervalentem Silicium unter Verwendung von NHIs darstellen und isolieren. Zum Beispiel wurden das neue Imino-substituierte Silylen  $[\text{NHI}(\text{Cp}^*)\text{Si}]$  (**8**;  $\text{Cp}^* = \text{Pentamethylcyclopentaedieryl}$ ) sowie das Silyliumion  $[\text{NHI}_2\text{Si}_2\text{Me}_4]^{2+}$  (**9**) erhalten und umfangreich charakterisiert.<sup>[7][8]</sup> Außerdem gelang uns die erfolgreiche Synthese von verschiedenen beispiellosen Hauptgruppenmetallkomplexen mit Germanium und Zinn wie das Bis(germyliumyliden)ion  $[\text{NHI}_2\text{Ge}_2(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]^+$  (**10**) (Abbildung 2, links), das Germyliumylidenion  $[\text{NHI}(\text{Me}_2\text{Si})(\text{Me}_3\text{SiN})\text{Ge}]^+$  (**11**), das Stannylumylidenion  $[\text{NHI}(\text{Me}_2\text{Si})(\text{Me}_3\text{SiN})\text{Sn}]^+$  (**12**) und das Lithiumstannulenoid  $[\text{NHI}_2(\text{Li})\text{SnCl}]$  (**13**) (Abbildung 2, rechts) und diese Verbindungen wurden tiefgreifend untersucht.<sup>[9][10][11][12]</sup>



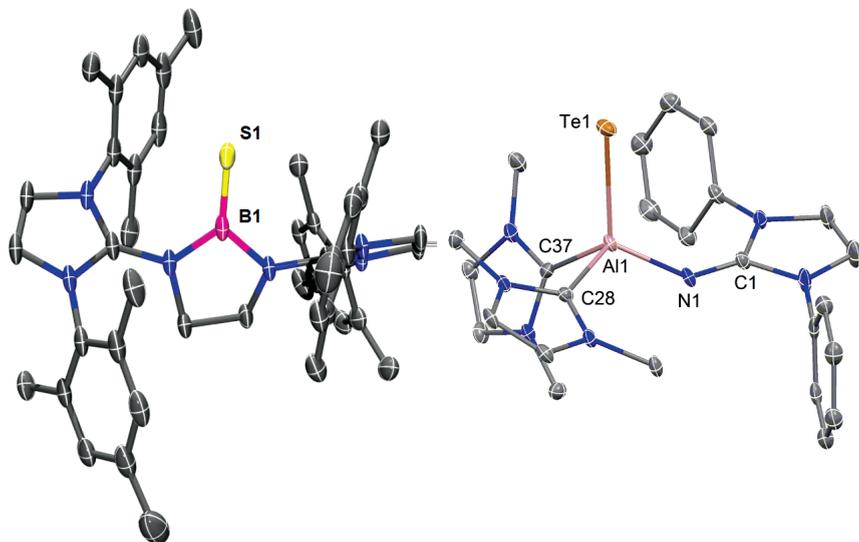
**Abb. 2:** Molekülstruktur von **10** (links) und **13** (rechts) im Festkörper. Die Wasserstoffatome und die Methylgruppen der Isopropylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet

Das Stannulenoid **13** entspricht einem schweren Analogon von Carbenoiden und reagiert aufgrund seines ambiphilen Charakters nicht nur mit Nucleophilen, sondern auch mit Elektrophilen.

Das Augenmerk unserer Forschung liegt nicht nur auf den Elementen Silicium, Germanium und Zinn sondern gilt auch anderen Hauptgruppenelementen. Weitere Themen werden durch Arbeiten auf dem Feld der Bor- und Alumi-

niumchemie ergänzt, da bei diesen Elementen eine große Querschnittsfläche hinsichtlich der Anwendungsgebiete vorliegt. Insbesondere haben wir uns Zielverbindungen im Bereich der Gruppe 13 Metallhydride gesetzt. Metallhydride haben in letzter Zeit verstärkt an Aufmerksamkeit durch ihre Anwendungen in der organischen Synthese und auch in den Materialwissenschaften gewonnen. Zum Beispiel können diese Verbindungen aufgrund der großen Elektronegativitätsdifferenz zwischen dem Metall- und Wasserstoffatom für Hydrometallierungen sowie als Reagenzien für Hydridtransfer eingesetzt werden. Die Verwendung eines geeigneten Ligandensystems, um die Eigenschaften und die Reaktivität eines Hauptgruppenmetallhydrids zu kontrollieren, ist ein unverzichtbarer Teil dieser Chemie und damit ein wichtiges Forschungsziel. Auf dieser Basis haben wir beschlossen, neue Aluminium- sowie Borhydride mit dem NHI-Liganden zu synthetisieren. Dies führte zum Erhalt des NHI-substituierten Dihydridoborans  $[\text{NHI}(\text{NHC})\text{BH}_2]$  (**14**) sowie des  $[\text{Bis}(\text{NHI})\text{BH}_2]^+$  (**15**).<sup>[13][14]</sup> Diese Borverbindungen eignen sich für die C–N- und S–S-Bindungsaktivierung. Wenn man Verbindung **14** auf 70 °C erhitzt, wird nahezu quantitativ die Umwandlung in einen sechsgliedrigen Boracyclus **16** beobachtet. Diese Ringerweiterungsreaktion beginnt mit einer Hydridwanderung vom Boratom auf das Carbenzentrum und anschließender C–N-Insertion des Bor-Zentrums. Die Migration des zweiten Wasserstoffatoms vom Borzentrum auf das Kohlenstoffatom ergibt das Produkt der Ringerweiterung. Interessanterweise reagiert das Boroniumkation **15** mit gelbem Schwefel in hoher Ausbeute zum kationischen Thioxoboran  $[\text{Bis}(\text{NHI})\text{B}=\text{S}]^+$  (**17**) mit einer seltenen Bor-Schwefel-Doppelbindung (Abbildung 3, links). Das Bis(NHI) kann demnach eine reaktive, monomerische B=S Funktionalität stabilisieren und nach unseren Erkenntnissen entspricht die Bor-Schwefel-Bindung in **17** der kürzesten Distanz zwischen Bor und Schwefel, die je für einen molekularen Komplex berichtet wurde.

Außerdem haben wir auch das dimere Dihydridoalan  $[\text{NHAlH}_2]_2$  (**18**) hergestellt.<sup>[15]</sup> Die Umsetzung von **18** mit einem Viertel oder einem halben Äquivalent *gelben Schwefels* ( $\text{S}_8$ ) ergibt den Monothiol-Komplex  $[\text{NHAl}(\text{SH})\text{H}]_2$  (**19**) beziehungsweise den Bisthiol-Komplex  $[\text{NHAl}(\text{SH})_2]_2$  (**20**); beide liegen ebenfalls in dimerer Form vor.<sup>[16]</sup>



**Abb. 3:** Molekülstruktur von **17** (links) und **21** (rechts) im Festkörper. Die Wasserstoffatome, Isopropylgruppen, Terminalmethyl der Ethylgruppe und Methylgruppe des NHC-Rückgrats sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet

Bemerkenswerterweise laufen diese Transformationen in Abwesenheit eines Katalysators ab. Darüber hinaus gewährte das Aluminiumdihydrid **18** den Zugang zu einer Verbindung mit der Formel  $[\text{NHI}(\text{NHC})_2\text{Al}=\text{Te}]$  (**21**), die sich durch eine Aluminium-Tellur-Doppelbindung auszeichnet (Abbildung 3, rechts).<sup>[17]</sup> Durch die Kombination von NHC und NHI haben wir es also geschafft, das erste molekulare Aluminiumtellurid **21** mit einem terminalen Chalkogenatom zu isolieren. Wenn wir **21** auf bis zu 80 °C erhitzen, bildete sich durch Abspaltung von einer NHC-Gruppe dimeres Aluminiumtellurid  $[\text{NHI}(\text{NHC})\text{AlTe}]_2$  (**22**), welches wir ebenfalls erfolgreich isolieren und charakterisieren konnten. Das System aus **21** und **22** umfasst folglich ein metallorganisches, molekulares Modell für die initiale Aggregation von Aluminium- und Telluratomen, wie sie bei der Ausbildung von rein anorganischen Phasen ablaufen könnte. In weiterführenden Studien konnten wir die katalytische Aktivität von NHI-stabilisierten Aluminiumverbindungen zur Hydroborierung von Carbonylgruppen oder terminalen Alkinen mit Pinakolboran unter Beweis stellen.<sup>[18]</sup>

## Literatur

- [1] S. Inoue, C. Eisenhut, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18315.
- [2] C. Eisenhut, T. Szilvási, N. Breit, S. Inoue, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1949.
- [3] C. Eisenhut, T. Szilvási, N. Breit, S. Inoue, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2696.
- [4] S. U. Ahmad, T. Szilvási, S. Inoue, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12619.
- [5] S. U. Ahmad, T. Szilvási, E. Irran, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5828.
- [6] T. Ochiai, D. Franz, S. Inoue, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 6327.
- [7] S. Inoue, K. Leszszczyńska, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8589.
- [8] T. Ochiai, T. Szilvási, S. Inoue, *Molecules* **2016**, *21*, 1155
- [9] T. Ochiai, T. Szilvási, D. Franz, E. Irran, S. Inoue, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11619.
- [10] T. Ochiai, D. Franz, X.-N. Wu, S. Inoue, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 10952.
- [11] T. Ochiai, D. Franz, E. Irran, S. Inoue, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6704.
- [12] T. Ochiai, D. Franz, X.-N. Wu, E. Irran, S. Inoue, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6983.
- [13] D. Franz, S. Inoue, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 2083.
- [14] D. Franz, E. Irran, S. Inoue, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14264.
- [15] D. Franz, E. Irran, S. Inoue, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4451.
- [16] D. Franz, S. Inoue, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 10645.
- [17] D. Franz, T. Szilvási, E. Irran, S. Inoue, *Nat. Comm.* **2015**, *6*, 10037.
- [18] D. Franz, L. Sirtl, A. Pöthig, S. Inoue, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, *642*, 1245.