

Dr. Kristine Mütter

## **Abstract zur Dissertation**

### **„Erzeugung, Struktur und Reaktivität metallocenstabilisierter Silyliumionen“**

Silyliumionen, darunter versteht man formal dreifach koordinierte kationische Siliciumverbindungen, erwiesen sich in der Vergangenheit als äußerst starke Lewis-Säuren, die sogar in der Lage sind, mit bis dahin als nicht koordinierend geltenden Molekülen ein Lewis-Säure/Base-Addukt auszubilden. Diese hohe Reaktivität machte *freie* Silyliumionen – also Kationen ohne Wechselwirkungen zu anderen Lewis-Basen – lange Zeit zu nicht isolierbaren Spezies in kondensierter Phase. Eine Möglichkeit zur gezielten Stabilisierung dieser reaktiven Siliciumverbindungen bietet die Einführung einer intramolekular verfügbaren Lewis-Base. Eine solche Stabilisierung kann beispielweise durch einen geeigneten Metallocenylsubstituenten erreicht werden.

In Kristine Müthers Dissertation stand die Synthese, Struktur und Reaktivität solcher metallocenstabilisierter Silyliumionen im Vordergrund. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, durch die geschickte Auswahl des Gegenanions zum ersten Mal Kristalle einer dieser hochreaktiven Verbindungen zu erhalten und somit mittels Röntgenstrukturanalyse ihre Struktur aufzuklären. Die Molekülstruktur offenbarte eine extreme Abwinkelung des Siliciumatoms aus der Ebene des Cyclopentadienylliganden in Richtung des Eisenatoms des Ferrocengerüsts. Die Bindungssituation kann durch zwei 3-Zentren-2-Elektronen-Wechselwirkungen beschrieben werden, die sowohl das Siliciumatom, das Eisenatom als auch die *ipso*-Kohlenstoffatome der Cyclopentadienylringe einschließen. Dieses Strukturmotiv unterscheidet das untersuchte ferrocenstabilisierte Silyliumion von analogen Carbeniumionen und Boranen, die durch einen wesentlich kleineren Neigungswinkel charakterisiert sind und keine Wechselwirkung mit dem unteren Cyclopentadienylring aufweisen.

Nach erfolgreicher Strukturaufklärung eines ferrocenstabilisierten Silyliumions wurden weitere Derivate mit unterschiedlichem Substitutionsmuster am Siliciumatom und am Ferrocengerüst sowie ein erstes ruthenocenstabilisiertes Kation synthetisiert. Die neuartigen Silyliumionen wurden durch ihre chemischen Verschiebungen im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum charakterisiert und hinsichtlich ihrer Lewis-Acidität untersucht. Dabei wurde für sterisch wenig anspruchsvolle Substituenten am Siliciumatom eine Ligandenaustauschreaktion beobachtet.

Des Weiteren wurde der Einsatz von ferrocenstabilisierten Silyliumionen als Katalysatoren in der organischen Synthesechemie untersucht. Die Leistungsfähigkeit der Silyliumionen in der Katalyse wurde anhand von silyliumionvermittelten Hydrosilylierungsreaktionen demonstriert. Sowohl Ketone als auch Imine wurden als geeignete Substrate umgesetzt, wobei die Reaktivität dabei entscheidend durch die Hydridaffinität intermediärer Silylcarboxonium- bzw. Silyliminiumionen beeinflusst wurde.