

# Stabilisierung von heterodiatomarem SiC durch Donorliganden – theoretische Untersuchung von $\text{SiC}(\text{L})_2$ ( $\text{L} = \text{NHC}^{\text{Me}}$ , $\text{CAAC}^{\text{Me}}$ , $\text{PMe}_3$ )\*

Diego M. Andrada\* und Gernot Frenking\*

**Abstract:** Quantenchemische Rechnungen von  $\text{SiC}(\text{L})_2$  mit  $\text{L} = \text{NHC}^{\text{Me}}$ ,  $\text{CAAC}^{\text{Me}}$ ,  $\text{PMe}_3$  wurden auf dem Niveau BP86/TZ2P+ durchgeführt. Die optimierten Strukturen zeigen eine trans-Anordnung der Liganden an SiC mit einer planaren Koordination für  $\text{L} = \text{NHC}^{\text{Me}}$  und  $\text{PMe}_3$ , während für  $\text{L} = \text{CAAC}^{\text{Me}}$  eine verdrehte Konformation berechnet wurde. Der L-Si-C-Winkel ist signifikant kleiner als der L-C-Si-Winkel. Beide Winkel werden größer in der Reihenfolge  $\text{PMe}_3 < \text{NHC}^{\text{Me}} < \text{CAAC}^{\text{Me}}$ . Dieser Trend wird auch für die Bindungsdissoziationsenergie der Reaktion  $\text{SiC}(\text{L})_2 \rightarrow \text{SiC} + 2\text{L}$  gefunden. Die Bindungsdissoziationsenergien liegen zwischen  $D_e = 98$  und  $163 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Die Rechnungen zeigen an, dass die Verbindungen  $\text{SiC}(\text{L})_2$  eine sehr hohe erste und zweite Protonenaffinität aufweisen. Die Protonierung findet am zentralen Kohlenstoff- bzw. Siliciumatom statt. Energiedekompositionsanalysen zeigen, dass die Bindungssituation in  $\text{SiC}(\text{L})_2$  am besten als cumulenartige Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung mit einer dativen Kohlenstoff-Silicium-Bindung  $\text{L}=\text{C}=\text{Si} \leftarrow \text{L}$  beschrieben wird.

Die Chemie niedervalenter Hauptgruppenelemente hat in den letzten Jahren dank der Verwendung von  $\sigma$ -Donorliganden (L) wie Phosphinen ( $\text{PR}_3$ ), N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) und cyclischen (Alkyl)aminocarbenen (CAACs) als Stabilisatoren signifikante Fortschritte gemacht.<sup>[1]</sup> Die Vielfalt verfügbarer Liganden sowie deren modifizierbare chemische Eigenschaften wie der  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptorcharakter und der Singulett-Triplett-Abstand haben sich als enorm nützlich erwiesen, um neue Verbindungen zu synthetisieren. Experimentelle Arbeiten geben zahlreiche Beispiele für isolierte Moleküle, in denen monoatomare und homodiatomare Spezies in Komplexen  $\text{L} \rightarrow \text{E}_n \leftarrow \text{L}$  ( $n = 1, 2$ ) mit  $\text{E}_n = \text{C}_1$ ,<sup>[2]</sup>  $\text{Si}_1$ ,<sup>[3]</sup>  $\text{Ge}_1$ ,<sup>[4]</sup>  $\text{B}_2$ ,<sup>[5]</sup>  $\text{C}_2$ ,<sup>[6]</sup>  $\text{Si}_2$ ,<sup>[7]</sup>  $\text{Ge}_2$ ,<sup>[8]</sup>  $\text{Sn}_2$ ,<sup>[9]</sup>  $\text{P}_2$ <sup>[10]</sup> und  $\text{As}_2$ <sup>[11]</sup> stabilisiert wurden. Eine kürzlich veröffentlichte theoretische

Studie von Triphenylphosphinazin, das ursprünglich mit der Formel  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}=\text{N}=\text{PPh}_3$ <sup>[12]</sup> skizziert wurde, zeigt, dass dieses Molekül besser als Komplex  $\text{Ph}_3\text{P} \rightarrow \text{N}_2 \leftarrow \text{PPh}_3$  beschrieben wird, in dem sich das  $\text{N}_2$ -Fragment im hoch angeregten elektronischen Zustand  $^1\Gamma_g$  befindet.<sup>[13]</sup> Es gibt nur ein Beispiel, bei dem ein heterodiatomares Molekül, und zwar PN, in einem Komplex  $\text{NHC}^{\text{Dipp}} \rightarrow \text{PN} \leftarrow \text{CAAC}^{\text{Dipp}}$  ( $\text{Dipp} = 2,6$ -Diisopropylphenyl) isoliert werden konnte.<sup>[14]</sup> Viele Untersuchungen waren von kooperativer theoretischer und experimenteller Art, und die Synthese einiger Verbindungen wurde durch vorangegangene quantenchemische Rechnungen angeregt. Beispiele dafür sind die Carbodicarbene  $\text{C}(\text{NHC})_2$ ,<sup>[2,15]</sup> die Silylone  $\text{SiL}_2$ <sup>[3,16]</sup> und Germylone  $\text{GeL}_2$ <sup>[4,16b,c]</sup> sowie das erste Molekül mit einer Bor-Bor-Dreifachbindung:  $\text{B}_2(\text{NHC})_2$ .<sup>[5,17]</sup>

Hier berichten wir über quantenchemische Rechnungen<sup>[18]</sup> zum heterodiatomaren Molekül SiC, das durch Liganden als  $\text{SiC}(\text{L})_2$  mit  $\text{L} = \text{NHC}^{\text{Me}}$ ,  $\text{CAAC}^{\text{Me}}$ ,  $\text{PMe}_3$  stabilisiert wird ( $\text{Me} = \text{Methyl}$ ). Das homodiatomare Disilicium wurde 2008 von Robinson et al. als Komplex  $\text{Si}_2(\text{NHC}^{\text{R}})_2$  isoliert, wobei R eine sterisch anspruchsvolle Gruppe ist.<sup>[7a]</sup> Der verwandte Komplex  $\text{Si}_2(\text{CAAC}^{\text{R}})_2$  wurde kürzlich synthetisiert.<sup>[7b]</sup> Beide Disiliciumkomplexe  $\text{L} \rightarrow \text{Si}_2 \leftarrow \text{L}$  weisen eine Geometrie mit einer antiperiplanaren Anordnung der Carbenliganden auf. Der Si-Si-C-Winkel liegt zwischen  $93.4^\circ$  ( $\text{L} = \text{NHC}^{\text{R}}$ ) und  $101.2$ – $105.1^\circ$  ( $\text{L} = \text{CAAC}^{\text{R}}$ ).<sup>[7]</sup> Die Struktur und Bindungssituation in den Komplexen  $\text{Si}_2(\text{L})_2$  ( $\text{L} = \text{NHC}^{\text{Me}}$ ,  $\text{CAAC}^{\text{Me}}$ ) konnten als Ergebnis von Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen  $\text{Si}_2$  im angeregten  $^1\Delta_g$ -Zustand und den Donorliganden L erklärt werden.<sup>[19]</sup> Rechnungen sagen voraus, dass der analoge Kohlenstoffkomplex  $\text{C}_2(\text{NHC}^{\text{Me}})_2$  eine nahezu lineare Struktur mit einem C-C-C( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )-Winkel von  $172.4^\circ$  aufweist, was auf eine cumulenartige Bindungssituation schließen lässt.<sup>[20]</sup> Für den Phosphin-stabilisierten Komplex  $\text{C}_2(\text{PMe}_3)_2$  wurde ein kleinerer C-C-P-Winkel von  $116.2^\circ$  berechnet. Alle experimentellen Versuche zur Synthese von  $\text{C}_2(\text{NHC}^{\text{R}})_2$  sind bis jetzt fehlgeschlagen,<sup>[21]</sup> jedoch wurde kürzlich der verwandte Komplex  $\text{C}_2(\text{CAAC}^{\text{R}})_2$  von zwei Gruppen isoliert.<sup>[6]</sup> Das Molekül  $\text{C}_2(\text{CAAC}^{\text{R}})_2$  weist eine nahezu lineare Anordnung der Liganden an der zentralen  $\text{C}_2$ -Einheit auf, wobei der C-C-C( $\text{CAAC}^{\text{R}}$ )-Winkel zwischen  $177.7^\circ$  und  $178.9^\circ$  liegt. Eine detaillierte Bindungsanalyse von  $\text{C}_2(\text{NHC}^{\text{Me}})_2$  und  $\text{C}_2(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2$  zeigt an, dass die Verbindungen als Donor-Akzeptor-Komplexe  $\text{L} \rightarrow \text{C}_2 \leftarrow \text{L}$  von  $\text{C}_2$  im angeregten Zustand  $^1\Delta_g$  beschrieben werden können.<sup>[21]</sup> Dies erklärt die Abweichung von der perfekt linearen Geometrie, die von einem echten Cumulen zu erwarten wäre.

[\*] Dr. D. M. Andrada, Prof. G. Frenking  
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg  
35032 Marburg (Deutschland)  
E-Mail: diego.andrada@staff.uni-marburg.de  
frenking@chemie.uni-marburg.de

Prof. G. Frenking  
Donostia International Physics Center (DIPC)  
P.K. 1072, 20080 Donostia (Spain)

[\*\*] Diese Arbeit wurde finanziell von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. D.M.A. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Postdoktoranden-Stipendium.  
 $\text{NHC} = \text{N-heterocyclisches Carben}$ ,  $\text{CAAC} = \text{cyclisches (Alkyl)aminocarben}$ .

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201502450> zu finden.

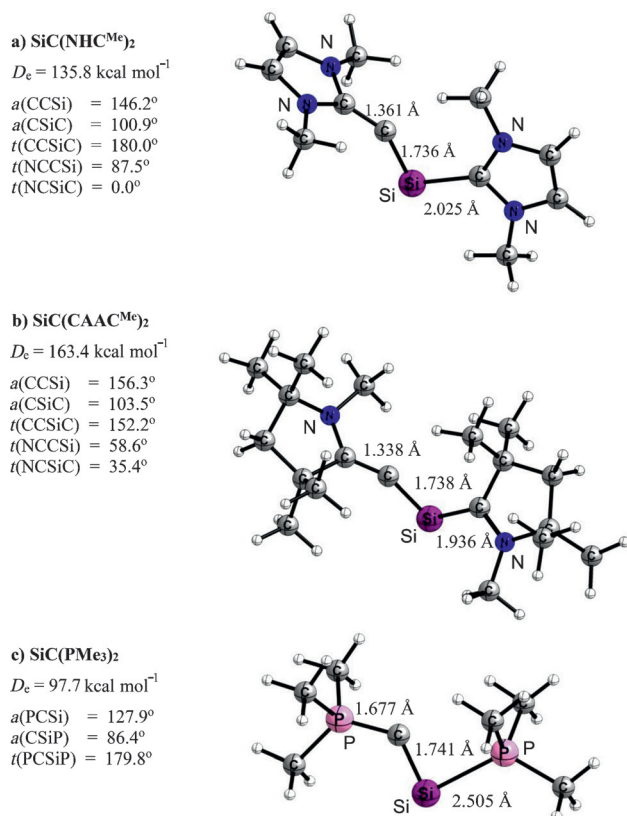
Wir berichten über die theoretisch vorhergesagten Strukturen von  $\text{SiC}(\text{L})_2$  mit  $\text{L} = \text{NHC}^{\text{Me}}$ ,  $\text{CAAC}^{\text{Me}}$ ,  $\text{PMe}_3$ . Das zweiatomige  $\text{SiC}$  wurde bisher nur in der Gasphase beobachtet und 1988 spektroskopisch identifiziert.<sup>[22]</sup> Experimentelle und theoretische Studien zeigen, dass  $\text{SiC}$  einen  $\text{X}^3\Pi$ -Grundzustand hat.<sup>[22–24]</sup> Ab-initio-Rechnungen ergeben, dass die beiden am niedrigsten liegenden elektronischen Zustände  $\text{A}^3\Sigma^-$  ( $T_e = 11.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) und  $\text{a}^1\Sigma^+$  ( $T_e = 14.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) sind.<sup>[24]</sup> Wir haben auch die Protonenaffinität der Moleküle  $\text{SiC}(\text{L})_2$  berechnet, was wichtige Hinweise für die Synthese aus protonierten Vorstufenmolekülen liefert. Außerdem präsentieren wir eine detaillierte Bindungsanalyse der elektronischen Struktur der Moleküle.

Abbildung 1 zeigt die optimierten Strukturen der drei Spezies  $\text{SiC}(\text{L})_2$ . Die berechneten Si-C-Abstände sind nur geringfügig größer als im  $\text{X}^3\Pi$ -Zustand von  $\text{SiC}$  ( $1.730 \text{ \AA}$ ). Der Ligand am Siliciumatom hat in den drei Molekülen einen recht kleinen Winkel C-Si-L zwischen  $86.4^\circ$  ( $\text{L} = \text{PMe}_3$ ) und  $103.5^\circ$  ( $\text{L} = \text{CAAC}^{\text{Me}}$ ). Der Si-C-L-Winkel ist beträchtlich größer und liegt zwischen  $127.9^\circ$  ( $\text{L} = \text{PMe}_3$ ) und  $156.3^\circ$  ( $\text{L} = \text{CAAC}^{\text{Me}}$ ). Die L-Si-Abstände in  $\text{SiC}(\text{L})_2$  sind größer als in den Disiliciumkomplexen  $\text{Si}_2(\text{L})_2$  (siehe auch Tabelle S2 in den Hintergrundinformationen). Die L-C-Bindungslänge in  $\text{SiC}(\text{L})_2$  hat für  $\text{L} = \text{NHC}^{\text{Me}}$  und  $\text{CAAC}^{\text{Me}}$  ähnliche Werte wie in  $\text{C}_2(\text{L})_2$ , während für  $\text{L} = \text{PMe}_3$  die Bindung um  $\text{SiC}(\text{L})_2$  deutlich kürzer ist als in  $\text{C}_2(\text{L})_2$ . Die auf dem gleichen Niveau (BP86/def2-TZVPP) berechneten Werte für die Si-L-Bin-

dung in  $\text{Si}_2(\text{L})_2$  sind  $1.931 \text{ \AA}$  ( $\text{L} = \text{NHC}^{\text{Me}}$ ),  $1.880 \text{ \AA}$  ( $\text{L} = \text{CAAC}^{\text{Me}}$ ) und  $2.310 \text{ \AA}$  ( $\text{L} = \text{PMe}_3$ ). Die theoretischen Werte für die C-L-Bindungslänge in  $\text{C}_2(\text{L})_2$  betragen  $1.348 \text{ \AA}$  ( $\text{L} = \text{NHC}^{\text{Me}}$ ),  $1.339 \text{ \AA}$  ( $\text{L} = \text{CAAC}^{\text{Me}}$ ) und  $1.753 \text{ \AA}$  ( $\text{L} = \text{PMe}_3$ ).

Es sei angemerkt, dass die Ebene des  $\text{NHC}^{\text{Me}}$ -Liganden, der am Kohlenstoffatom gebunden ist, nahezu senkrecht zur C-C-Si-Ebene liegt [ $t(\text{NCCSi}) = 87.5^\circ$ ], während der am Siliciumatom gebundene  $\text{NHC}^{\text{Me}}$ -Ligand nahezu koplanar zur C-Si-C-Ebene ist [ $t(\text{NCSiC}) = 0.0^\circ$ ]. Dies lässt auf unterschiedliche Orbitalwechselwirkungen zwischen den  $\text{NHC}^{\text{Me}}$ -Liganden und dem C- bzw. Si-Atom von  $\text{SiC}$  schließen. Beide  $\text{CAAC}^{\text{Me}}$ -Liganden in  $\text{SiC}(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2$  sind gegenüber der C-C-Si- und der C-Si-C-Ebene verdreht. Der Torsionswinkel beträgt  $d(\text{NCCSi}) = 58.6^\circ$  für den am Kohlenstoffatom gebundenen Liganden und  $t(\text{NCSiC}) = 35.4^\circ$  für den Liganden am Siliciumzentrum. Auffällig ist, dass der Torsionswinkel  $t(\text{CCSiC}) = 152.2^\circ$  signifikant vom planaren Wert in  $\text{C}(\text{NHC}^{\text{Me}})_2$  abweicht. Eine Erklärung könnte in der stärkeren sterischen Wechselwirkung der größeren  $(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2$ -Liganden liegen. In Abbildung 1 sind auch die Bindungsdissoziationsenergien (BDE) für die beiden Bindungen zwischen  $\text{SiC}$  und  $\text{L}$  angegeben. Die BDE-Werte ergeben die Reihenfolge  $\text{CAAC}^{\text{Me}}$  ( $D_e = 163.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) >  $\text{NHC}^{\text{Me}}$  ( $D_e = 135.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) >  $\text{PMe}_3$  ( $D_e = 97.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Dieselbe Reihenfolge wurde in vorigen theoretischen Studien für  $\text{Si}_2(\text{L})_2$  und  $\text{C}_2(\text{L})_2$  berechnet.<sup>[19,20]</sup>

Vorliegende Untersuchungen zeigen eine hohe Basizität der Dicarbone  $\text{C}_2(\text{NHC}^{\text{R}})_2$  und  $\text{C}_2(\text{CAAC}^{\text{R}})_2$  sowie die schnelle Addition von einem und zwei Protonen an. Dies ist wahrscheinlich der Grund dafür, dass die experimentellen Versuche zur Isolierung von  $\text{C}_2(\text{NHC}^{\text{R}})_2$  via Deprotonierung von  $[\text{C}_2\text{H}_2(\text{NHC}^{\text{R}})_2]^{2+}$  noch nicht zum Ziel führten, während die weniger basische Verbindung  $\text{C}_2(\text{CAAC}^{\text{R}})_2$  aus dem protonierten Vorstufenmolekül isoliert werden konnte.<sup>[6]</sup> Die berechneten Werte der ersten und zweiten Protonenaffinität (PA) für  $\text{C}_2(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2$  (1. PA =  $285 \text{ kcal mol}^{-1}$ ; 2. PA =  $269 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) sind deutlich niedriger als für  $\text{C}_2(\text{NHC}^{\text{Me}})_2$  (1. PA =  $313 \text{ kcal mol}^{-1}$ ; 2. PA =  $290 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).<sup>[21]</sup> In Tabelle 1 sind die numerischen Werte der von uns berechneten



**Abbildung 1.** Optimierte Strukturen (BP86/def2-TZVPP) und Dissoziationsenergien (BP86/TZ2P + //BP86/def2-TZVPP) von  $\text{SiC}(\text{NHC}^{\text{Me}})_2$ ,  $\text{SiC}(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2$  und  $\text{SiC}(\text{PMe}_3)_2$ .

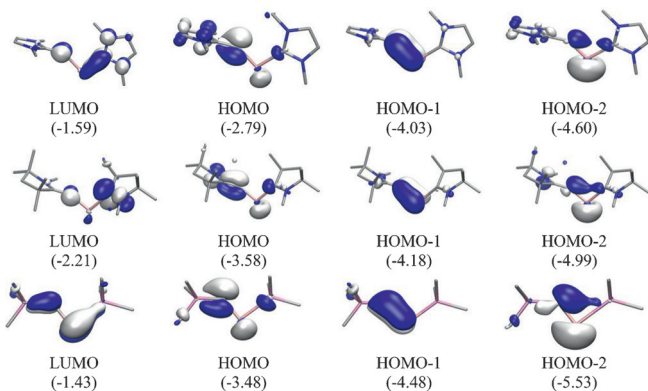
**Tabelle 1:** Berechnete erste und zweite Protonenaffinitäten auf dem Niveau BP86/def2-TZVPP. Energien in  $\text{kcal mol}^{-1}$ .

	1. PA (C)	1. PA (Si)	2. PA
$\text{SiC}(\text{NHC}^{\text{Me}})_2$	292.6	268.5	169.4
$\text{SiC}(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2$	283.2	267.0	169.0
$\text{SiC}(\text{PMe}_3)_2$	283.5	255.2	154.8

ersten und zweiten PA von  $\text{SiC}(\text{L})_2$  aufgeführt. Die berechneten Strukturen des Kations  $[\text{SiCH}(\text{L})_2]^+$  sowie des Dikations  $[\text{SiCH}_2(\text{L})_2]^{2+}$  sind in den Hintergrundinformationen hinterlegt (Abbildung S10). Die erste Protonierung geschieht am Kohlenstoffatom von  $\text{SiC}$ , die zweite am Siliciumatom. Vergleichsrechnungen zeigen, dass die Protonierung am Stickstoffatom energetisch ungünstiger ist. Die berechnete 1. PA von  $\text{SiC}(\text{NHC}^{\text{Me}})_2$  ( $292.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) ist kleiner als die 1. PA von  $\text{C}_2(\text{NHC}^{\text{Me}})_2$ , während die 1. PA von  $\text{SiC}(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2$  ( $283.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) etwas kleiner ist als die 1. PA von

$C_2(CAAC^{Me})_2$ . Diese Ergebnisse zeigen, dass das neutrale  $SiC(CAAC^{Me})_2$  und eventuell auch  $SiC(NHC^{Me})_2$  durch Deprotonierung von geeigneten Vorstufenmolekülen isoliert werden könnten.

Wir haben die elektronische Struktur der Moleküle  $SiC(L)_2$  analysiert, um deren Bindungssituation besser zu verstehen. Dafür betrachteten wir zunächst die energetisch am höchsten liegenden besetzten Molekülorbitale (HOMO) und das niedrigstliegende unbesetzte Molekülorbital (LUMO). Abbildung 2 zeigt, dass die Form von HOMO,



**Abbildung 2.** LUMO sowie die drei energetisch am höchsten liegenden Molekülorbitale von  $SiC(NHC^{Me})_2$  (oben),  $SiC(CAAC^{Me})_2$  (mittig) und  $SiC(PMe_3)_2$  (unten). Orbitaleigenwerte in eV.

HOMO–1 und HOMO–2 von  $SiC(L)_2$  nahezu unabhängig vom Liganden ist, was auf sehr ähnliche Bindungen zwischen  $SiC$  und den Liganden  $NHC^{Me}$ ,  $CAAC^{Me}$  und  $PMe_3$  schließen lässt. Das HOMO–1 ist das Si–C– $\pi$ -bindende Molekülorbital mit nur kleinen Koeffizienten an den Liganden. Das HOMO–2 ist im Wesentlichen ein freies Elektronenpaar am Siliciumatom, bei dem der innenständige, kleinere Orbitalappen eine bindende Wechselwirkung mit den benachbarten Atomen anzeigt. Das HOMO hat den größten Koeffizienten am Kohlenstoffatom der  $SiC$ -Einheit mit leicht bindendem Anteil in Richtung der Liganden sowie einem kleinen Koeffizienten am Siliciumatom. Es hat  $\sigma$ -Symmetrie, wenn die L–C–Si–L-Ebene als Spiegelebene definiert wird.

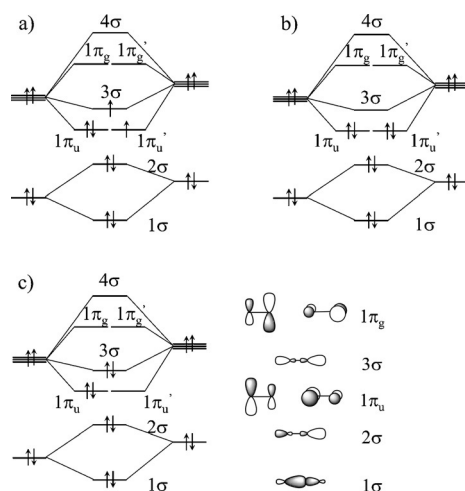
Tabelle 2 zeigt einige relevante Natural-Bond-Orbital-(NBO)-Ladungen der Atome und Wiberg-Bindungsindizes für freies  $SiC$  und die Komplexe  $SiC(L)_2$ . Die positive Ladung am Siliciumatom bleibt in allen Komplexen etwa gleich, aber die negative Ladung des Kohlenstoffatoms wird in  $SiC(L)_2$  deutlich größer als im freien  $SiC$ , was besonders für den Phosphinkomplex gilt. Die Bindungsordnung  $P(C-L)$  weist auf einen signifikanten Doppelbindungscharakter hin, der in

**Tabelle 2:** Berechnete NBO-Ladungen  $q$  und Wiberg-Bindungsordnungen  $P$  auf dem Niveau BP86/def2-TZVPP.

	$q(C)$	$q(Si)$	$P(C-Si)$	$P(C-L)$	$P(Si-L)$
$CSi(c^1\Delta)$	–0.53	+0.53	1.86		
$[(NHC)_2SiC]$	–0.94	+0.48	1.56	1.56	0.71
$[(CAAC)_2SiC]$	–0.71	+0.58	1.54	1.75	0.92
$[(PMe_3)_2SiC]$	–1.56	+0.49	1.57	1.33	0.57

der Reihenfolge  $PMe_3 < NHC^{Me} < CAAC^{Me}$  zunimmt. Der Anstieg der Bindungsordnung kann mit der zunehmenden  $\pi$ -Rückbindung  $L \leftarrow CSi(L)$  begründet werden, was in Einklang mit den Partialladungen  $q(C)$  ist. Die Bindungsordnungen für die Si–L-Bindungen lassen auf Einfachbindungen mit einem kleinen  $\pi$ -Bindungsanteil schließen. Die Bindungsordnung für die C–Si-Bindung ist mit relativ einheitlichen Werten in den Komplexen von 1.54–1.57 kleiner als im freien  $SiC$ . Dies deutet darauf hin, dass der Elektronenfluss von  $\sigma$ -Donierung und  $\pi$ -Rückdonierung etwa gleich groß ist.

Eine detaillierte Beschreibung der Bindungsverhältnisse zwischen  $SiC$  und den Liganden  $L$  ergibt sich aus der Energy Decomposition Analysis (EDA)<sup>[25]</sup> in Verbindung mit Natural Orbitals for Chemical Valence (NOCV).<sup>[26]</sup> Details zu den Methoden und neuere Beispiele für ihre Anwendung können der Literatur entnommen werden.<sup>[13,27]</sup> Ein wichtiger Faktor für die EDA-NOCV ist die Wahl der wechselwirkenden Fragmente. Abbildung 3 zeigt schematisch das MO-Diagramm für den  $X^3\Pi$ -Grundzustand sowie die am nied-



**Abbildung 3.** MO-Diagramm von  $SiC$  im a)  $X^3\Pi$ -Grundzustand; b) angeregten  $a^1\Sigma^+$ -Zustand; c) angeregten  $c^1\Delta$ -Zustand. Die Größe der Orbitale zeigt qualitativ die relative Gewichtung von C- und Si-Atomorbitalbeiträgen.

rigsten liegenden angeregten Singulettzustände  $a^1\Sigma^+$  und  $c^1\Delta$  von  $SiC$ , die für eine Donierung von Elektronendichte aus den Liganden  $L \rightarrow SiC \leftarrow L$  infrage kommen.<sup>[28]</sup> Im  $a^1\Sigma^+$ -Zustand sind die  $3\sigma$ - und  $1\pi_g$ -Orbitale unbesetzt, während im  $c^1\Delta$ -Zustand die leeren Orbitale  $1\pi_u$  und  $1\pi_g$  sind. Die Orbitale des  $c^1\Delta$ -Zustands bieten sich für eine gewinkelte Struktur an, die leere  $\pi$ -Orbitale an  $SiC$  für Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen benötigt. Der  $a^1\Sigma^+$ -Zustand wiederum scheint besser geeignet, um Elektronendichte aus einem  $\sigma$ -Donororbital und einem  $\pi$ -Donororbital aufzunehmen.

Wir haben EDA-NOCV-Rechnungen für die Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen im  $SiC(L)_2$  zwischen den Liganden  $L$  und  $SiC$  in den beiden elektronischen Zuständen  $a^1\Sigma^+$  und  $c^1\Delta$  durchgeführt. In der Tabelle 3 sind die numerischen Ergebnisse aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass der  $a^1\Sigma^+$ -Zustand der passende Referenzzustand für die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung  $L \rightarrow SiC \leftarrow L$  für  $L = NHC^{Me}$  und



**Tabelle 3:** EDA-NOCV-Ergebnisse der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung von  $[(L)_2SiC]$  ( $L = NHC^{Me}$ ,  $CAAC^{Me}$ ,  $PMe_3$ ) auf dem Niveau BP86/TZ2P+. Die gewählten Fragmente sind  $(L)_2$  und  $SiC$  in den elektronischen Zuständen  $c^1\Delta$  und  $a^1\Sigma^+$ . Energiewerte in  $kcal\ mol^{-1}$ .

	$c^1\Delta$			$a^1\Sigma^+$		
	$NHC^{Me}$	$CAAC^{Me}$	$PMe_3$	$NHC^{Me}$	$CAAC^{Me}$	$PMe_3$
$\Delta E_{int}$	-182.0	-220.1	-140.4	-168.8	-207.2	-127.9
$\Delta E_{Pauli}$	990.6	1187.9	565.1	787.6	831.8	613.2
$\Delta E_{elstat}^{[a]}$	-460.4 (39.3 %)	-538.9 (38.3 %)	-296.7 (42.1 %)	-383.7 (40.1 %)	-417.2 (40.2 %)	-301.7 (40.7 %)
$\Delta E_{orb}^{[a]}$	-712.2 (60.7 %)	-869.1 (61.7 %)	-408.7 (57.9 %)	-572.7 (59.9 %)	-621.8 (59.8 %)	-439.4 (59.3 %)
$\Delta E_1\ L \rightarrow SiC \leftarrow L(+, -)\text{-}\sigma\text{-Donierung}^{[b]}$	-541.6 (76.0 %)	-648.7 (74.6 %)	-297.1 (72.7 %)	-350.7 (61.2 %)	-354.7 (57.0 %)	-302.4 (68.8 %)
$\Delta E_2\ L \rightarrow SiC \leftarrow L(+, +)\text{-}\sigma\text{-Donierung}^{[b]}$	-72.5 (10.2 %)	-103.3 (11.9 %)	-47.4 (11.6 %)	-144.9 (25.3 %)	-165.8 (26.7 %)	-87.9 (20.0 %)
$\Delta E_3\ L \leftarrow SiC \rightarrow L\text{-}\pi\text{-Rückdonierung}^{[b]}$	-52.3 (7.3 %)	-54.0 (6.2 %)	-30.2 (7.4 %)	-20.0 (3.5 %)	-39.1 (6.3 %)	-21.3 (4.8 %)
$\Delta E_4\ L \leftarrow SiC \rightarrow L\text{-}\pi\text{-Rückdonierung}^{[b]}$	-19.3 (2.7 %)	-28.8 (3.3 %)	-20.3 (5.0 %)	-22.2 (3.9 %)	-25.0 (4.0 %)	-9.5 (2.2 %)
$\Delta E_{rest}$	-26.5 (3.7 %)	-34.3 (3.9 %)	-13.7 (3.3 %)	-34.9 (6.1 %)	-37.2 (6.0 %)	-18.3 (4.2 %)
$\Delta E_{prep\ CSi}$	38.8	38.6	38.4	25.6	25.7	25.9
$\Delta E_{prep\ L}$	7.4	18.1	4.3	7.4	18.1	4.3
$\Delta E_{prep\ total}$	46.2	56.7	42.7	33.0	43.8	30.2
$-D_e$	-135.8	-163.4	-97.7	-135.8	-163.4	-97.7

[a] Die Werte in Klammern geben den prozentualen Anteil an den stabilisierenden Wechselwirkungen  $\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$  an. [b] Die Werte in Klammern geben den prozentualen Anteil an der Orbitalwechselwirkung  $\Delta E_{orb}$  an.

$CAAC^{Me}$  darstellt, während der  $c^1\Delta$ -Zustand die Bindungsverhältnisse für  $L = PMe_3$  besser beschreibt. Dies ergibt sich aus dem Wert für  $\Delta E_{orb}$ , der ein Maß für die Änderung in der elektronischen Struktur der wechselwirkenden Fragmente während der Bindungsbildung ist.<sup>[15b]</sup> Ein kleinerer Wert für  $\Delta E_{orb}$  für  $SiC(NHC^{Me})_2$  ( $-572.7\ kcal\ mol^{-1}$ ) und  $SiC(CAAC^{Me})_2$  ( $-621.8\ kcal\ mol^{-1}$ ) taucht bei der Rechnung im  $a^1\Sigma^+$ -Zustand des  $SiC$ -Fragments auf, während bei  $SiC(PMe_3)_2$  der kleinere Wert für  $\Delta E_{orb}$  ( $-408.7\ kcal\ mol^{-1}$ ) bei Verwendung des  $c^1\Delta$ -Zustands erhalten wird. Unabhängig vom gewählten elektronischen Referenzzustand des  $SiC$ -Fragments ergibt sich für die Wechselwirkungsenergie  $\Delta E_{int}$  zwischen den Fragmenten mit festgehaltener Geometrie die relative Stabilität  $PMe_3 < NHC^{Me} < CAAC^{Me}$ , die auch dem Trend der Bindungsdissoziationsenergie  $D_e$  folgt.

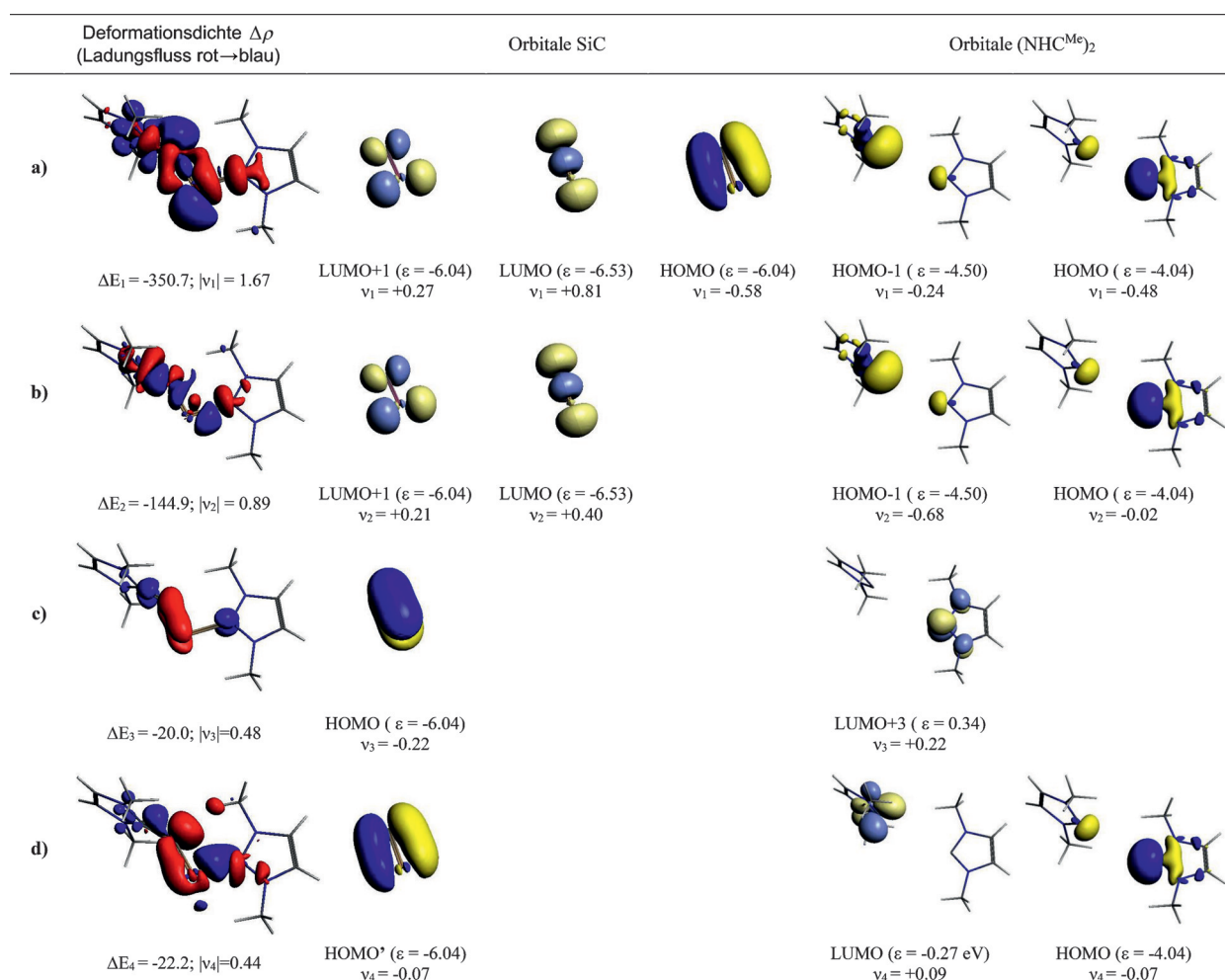
Das Zerlegen des  $\Delta E_{orb}$ -Terms in die wichtigsten paarweisen Wechselwirkungen ergibt (Tabelle 3), dass der Beitrag der  $L \leftarrow SiC \rightarrow L\text{-}\pi$ -Rückbindung klein ist. Dies scheint im Widerspruch zum Doppelbindungscharakter zu stehen, der sich aus der Bindungsordnung  $P(L-C)$  ergibt (Tabelle 2). Die Betrachtung der vier wichtigsten paarweisen Beiträge zu  $\Delta E_{orb}$  zeigt jedoch, dass die Ergebnisse der EDA-NOCV mit der Bindungsordnung übereinstimmen und einen sehr genauen Einblick in die Orbitalwechselwirkungen ermöglichen. Abbildung 4 führt die Deformationsdichten  $\Delta\rho_1 - \Delta\rho_4$  auf, die den Ladungsfluss anzeigen, sowie die wichtigsten Fragmentorbitale, die an der paarweisen Donor-Akzeptor-Wechselwirkung in  $SiC(NHC^{Me})_2$  beteiligt sind. Die Ergebnisse für die Systeme  $SiC(CAAC^{Me})_2$  und  $SiC(PMe_3)_2$  sind sehr ähnlich und werden daher in den Hintergrundinformationen gezeigt.

Abbildung 4a zufolge rührt der größte Teil der Orbitalwechselwirkung  $\Delta E_1$  [ $L \rightarrow SiC \leftarrow L(+, -)\text{-}\sigma$ -Donierung in Tabelle 3] von der Polarisierung der Orbitale des  $SiC$ , die in der Ebene liegen, her. Dies umfasst in  $SiC(NHC^{Me})_2$  einen Ladungstransfer innerhalb des Fragments  $SiC$  vom HOMO ( $v_1 = -0.58\ e$ ) in das LUMO ( $v_1 = +0.81\ e$ ). Die Donierung durch die Liganden kommt von der  $(+, -)$ -Kombination der  $\sigma$ -artigen freien Elektronenpaare der  $NHC^{Me}$ -Liganden, die durch das HOMO ( $v_1 = -0.48\ e$ ) beschrieben wird, und der

zweiten, schwächeren  $(+, +)$ -Donierung, die durch das HOMO-1 dargestellt wird ( $v_1 = -0.24\ e$ ). Außer dem LUMO von  $SiC$  kann auch das LUMO + 1, das  $\pi$ -symmetrisch zu den Liganden steht, Elektronendichte aufnehmen ( $v_1 = +0.27\ e$ ). Die Symmetriezuordnungen  $\sigma$  und  $\pi$  in Tabelle 3 beziehen sich auf die Spiegelebene  $L-Si-C-L$ . Der Elektronenfluss der Deformationsdichte  $\Delta\rho_1$  (rot  $\rightarrow$  blau) zeigt eine starke Donierung des am Siliciumzentrum gebundenen  $NHC^{Me}$ -Liganden (rechte Seite) und eine schwache Donierung  $NHC^{Me} \rightarrow C$  (linke Seite), was mit einer Umverteilung von Ladung am  $SiC$ -Fragment verbunden ist. Die Form von  $\Delta\rho_1$  zeigt schön die Anhäufung von  $\sigma$ -förmiger Elektronendichte am Kohlenstoff- und Siliciumatom von  $SiC$ .

Die restlichen drei Deformationsdichten können analog erklärt werden. Abbildung 4b zeigt, dass die zweitstärkste Orbitalwechselwirkung  $\Delta E_2$  [ $L \rightarrow SiC \leftarrow L(+, +)\text{-}\sigma$ -Donierung in Tabelle 3] hauptsächlich von der Donierung des HOMO-1 von  $(NHC^{Me})_2$  ( $v_1 = -0.68\ e$ ) in das LUMO ( $v_1 = +0.40\ e$ ) und LUMO + 1 ( $v_1 = +0.21\ e$ ) von  $SiC$  herrührt. Die wesentlich schwächeren Orbitalwechselwirkungen  $\Delta E_3$  ( $L \leftarrow SiC \rightarrow L\text{-}\pi\text{-Rückdonierung}$ ) und  $\Delta E_4$  ( $L \leftarrow SiC \rightarrow L\text{-}\pi\text{-Rückdonierung}$ ) kommen von der Donierung des entarteten  $\pi$ -HOMO von  $SiC$  in leere Orbitale von  $(NHC^{Me})_2$ . Die beiden Liganden liegen in einer verdrehten Konformation vor. Daher ist das Akzeptororbital der  $NHC^{Me}$ -Einheit, die nicht in der gewählten Ebene liegt, eine Mischung mehrerer Molekülorbitale, deren Koeffizienten kleiner sind als der für die Darstellung gewählte Grenzwert ( $0.05\ e$ ).

Aber ist es überhaupt vernünftig und angemessen, die Verbindung  $SiC(L)_2$  mit Donor-Akzeptor-Bindungen  $L \leftarrow SiC \rightarrow L$  zu beschreiben?<sup>[29]</sup> Wir haben ergänzende EDA-NOCV-Rechnungen von  $SiC(NHC^{Me})_2$  durchgeführt, wobei wir die  $NHC^{Me}-SiC(NHC^{Me})$ -Bindung und die  $NHC^{Me}-CSi(NHC^{Me})$ -Bindungen getrennt untersucht haben. Diese Rechnungen erfolgten zum einen mit Fragmenten im Singulettzustand, die zur Bildung von dativen Bindungen führen, und zum anderen mit Fragmenten im Triplettzustand, die normale kovalente Doppelbindungen ergeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Es ist offensichtlich,



**Abbildung 4.** Die linke Spalte zeigt die grafische Darstellung der Deformationsdichten  $\Delta\rho$  der paarweisen Orbitalwechselwirkungen in  $\text{CSi}(\text{NHC}^{\text{Me}})_2$  zwischen  $\text{SiC}$  in seinem  $a^1\Sigma^+$ -Zustand und  $(\text{NHC}^{\text{Me}})_2$  mit der zugehörigen Wechselwirkungsenergie  $\Delta E$  (in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) und dem Eigenwert des Ladungstransfers (in e). Der Elektronenfluss ist rot→blau. Die weiteren Spalten zeigen die Form der wichtigsten besetzten und unbesetzten Orbitale der Fragmente sowie deren Energieeigenwerte  $\epsilon$  (in eV). Die Ladungseigenwerte  $v$  geben die Menge an donierender (negativer Wert) und akzeptierender (positiver Wert) Elektronendichte an.

**Tabelle 4:** EDA-NOCV-Ergebnisse der  $\text{NHC}^{\text{Me}}\text{-Si-}$  und  $\text{NHC}^{\text{Me}}\text{-C-}$ Bindungen von  $\text{SiC}(\text{NHC})_2$  auf dem Niveau BP86/TZ2P+. Energiewerte in  $\text{kcal mol}^{-1}$ .

	$\text{NHC}^{\text{Me}} + \text{CSi}(\text{NHC}^{\text{Me}})$		$\text{NHC}^{\text{Me}} + \text{SiC}(\text{NHC}^{\text{Me}})$	
	Singulett	Triplett	Singulett	Triplett
$\Delta E_{\text{int}}$	-105.7	-196.6	-23.4	-175.7
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	930.7	333.5	227.0	168.0
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-375.8 (36.4%)	-202.5 (38.2%)	-136.7 (55.6%)	-124.5 (36.2%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-655.7 (63.6%)	-327.6 (61.8%)	-109.2 (44.4%)	-219.3 (63.8%)
$\Delta E_{\sigma}$ $\sigma$ -Donierung <sup>[b]</sup>	-579.3 (88.3%)	-133.0 (40.6%)	-84.7 (77.6%)	-171.9 (78.4%)
$\Delta E_{\pi}$ $\pi$ -Rückdonierung <sup>[b]</sup>	-54.4 (8.3%)	-157.7 (48.1%)	-5.5 (5.0%)	-31.0 (14.1%)
$\Delta E_{\text{rest}}$	-22.0 (3.4%)	-36.9 (11.3%)	-19.0 (17.3%)	-16.4 (7.5%)

[a] Die Werte in Klammern geben den prozentualen Anteil an den attraktiven Wechselwirkungen  $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$  an. [b] Die Werte in Klammern geben den prozentualen Anteil an der Orbitalwechselwirkung  $\Delta E_{\text{orb}}$  an.

dass die  $\text{NHC}^{\text{Me}}\text{-SiC}(\text{NHC}^{\text{Me}})$ -Bindung besser durch die Wechselwirkung zwischen geschlossenschaligen Fragmenten (dative Bindung) und die  $\text{NHC}^{\text{Me}}\text{-CSi}(\text{NHC}^{\text{Me}})$ -Bindung durch normale kovalente Bindungen beschrieben wird. Dies

ergibt sich aus der relativen Stärke der Orbitalwechselwirkung  $\Delta E_{\text{orb}}$  bei Verwendung von Singulett- und Triplettfragmenten. Demnach wird nach den Ergebnissen der EDA-NOCV-Rechnungen die Bindungsbeschreibung  $\text{NHC}^{\text{Me}} \rightarrow \text{SiC} = \text{NHC}^{\text{Me}}$  favorisiert. Rechnungen für  $\text{SiC}(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2$  scheiterten an Konvergenzproblemen, da aber der Singulett-Triplett-Abstand von CAAC kleiner ist als für NHC,<sup>[30]</sup> ist es wahrscheinlich, dass die gleiche Bindungsbeschreibung auch für dieses Molekül gilt. Berechnungen von  $\text{SiC}(\text{PMe}_3)_2$  zeigen eine analoge Situation wie für  $\text{SiC}(\text{NHC}^{\text{Me}})_2$ . Das heißt, dass für die  $\text{Me}_3\text{P-CSi}(\text{PMe}_3)$ -Bindung Triplettfragmente kleinere Orbitalwechselwirkungen ergeben als Singulettfragmente, während für die  $\text{Me}_3\text{P-SiC}(\text{PMe}_3)$ -Bindung die Orbitalwechselwirkung

bei Verwendung von Triplettfragmenten geringer ist (Tabelle S6 in den Hintergrundinformationen). Die beste Beschreibung der Bindungssituation von  $\text{SiC}(\text{L}_2)$  ist also  $\text{L} \rightarrow \text{SiC}=\text{L}$ .

Die EDA-NOCV-Ergebnisse in Tabelle 4 zeigen, dass die  $\text{NHC}^{\text{Me}} \rightarrow \text{SiC}(\text{NHC}^{\text{Me}})$ -Donor-Akzeptor-Bindung nicht sehr stark ist. Die Wechselwirkungsenergie  $\Delta E_{\text{int}}$  beträgt lediglich  $-23.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ , während die normale kovalente  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\text{SiC}=\text{NHC}^{\text{Me}}$ -Bindung wesentlich stärker ist. Dies erklärt die Ergebnisse, die wir erhielten, als wir die Geometrien der Moleküle  $\text{SiC}(\text{L})_2$  mit sterisch anspruchsvolleren Liganden  $\text{L} = \text{NHC}^{\text{Dipp}}$ ,  $\text{CAAC}^{\text{Dipp}}$  und  $\text{PPh}_3$  optimierten. Die Strukturen der Verbindungen  $\text{SiC}(\text{NHC}^{\text{Dipp}})_2$  und  $\text{SiC}(\text{CAAC}^{\text{Dipp}})_2$  haben sehr ähnliche Bindungslängen sowie etwas größere Winkel  $\text{L-Si-C}$  und  $\text{Si-C-L}$  im Vergleich zu  $\text{SiC}(\text{NHC}^{\text{Me}})_2$  und  $\text{SiC}(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2$ . Dies kann auf die größere sterische Abstoßung sowie den kleineren Basissatz, den wir für die sterisch anspruchsvolleren Moleküle verwendet haben, zurückgeführt werden. Die berechneten Strukturen von  $\text{SiC}(\text{NHC}^{\text{Dipp}})_2$  und  $\text{SiC}(\text{CAAC}^{\text{Dipp}})_2$  sind in den Hintergrundinformationen zu sehen (Abbildung S11). Im Unterschied dazu kam es während der Strukturoptimierung von  $\text{SiC}(\text{PPh}_3)_2$  zum Bindungsbruch der  $\text{Ph}_3\text{P} \rightarrow \text{SiC}(\text{PPh}_3)$ -Donor-Akzeptor-Bindung. Als Produkt der Optimierung wurden freies  $\text{PPh}_3$  und  $\text{SiC}(\text{PPh}_3)$  erhalten. Wir werden in weiteren Studien dieses Ergebnis detaillierter untersuchen.

**Stichwörter:** Bindungsanalyse · Dichtefunktionalrechnungen · Donor-Akzeptor-Wechselwirkung · Silakohlenstoffkomplex

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12319–12324  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12494–12500

- [1] a) M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 256–266; b) G. Frenking, R. Tonner, S. Klein, N. Takagi, T. Shimizu, A. Krapp, K. K. Pandey, P. Parameswaran, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5106–5139; c) Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11815–11832; d) D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13626–13637; e) Y. Wang, G. H. Robinson, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 337–345.
- [2] a) C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3206–3209; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3250–3253; b) A. Fürstner, M. Alcarazo, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3210–3214; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3254–3258; c) M. Alcarazo, C. W. Lehmann, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 295–301.
- [3] a) Y. Xiong, S. Yao, S. Inoue, J. D. Epping, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7147–7150; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7287–7291; b) B. Niepötter, R. Herbst-Irmer, D. Kratzert, P. P. Samuel, K. C. Mondal, H. W. Roesky, P. Jerabek, G. Frenking, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2766–2770; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2806–2811; c) K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, B. Niepötter, H. Wolf, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2963–2967; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3036–3040.
- [4] a) Y. Xiong, S. Yao, G. Tan, S. Inoue, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5004–5007; b) Y. Li, K. C. Mondal, H. W. Roesky, H. Zhu, P. Stollberg, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, D. M. Andrada, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12422–12428; c) T. Chu, L. Belding, A. van der Est, T. Dudding, I. Korobkov, G. I. Nikonov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2711–2715; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2749–2753.
- [5] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.
- [6] a) Y. Li, K. C. Mondal, P. P. Samuel, H. Zhu, C. M. Orben, S. Panneerselvam, B. Ditttrich, B. Schwederski, W. Kaim, T. Mondal, D. Koley, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4168–4172; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4252–4256; b) L. Jin, M. Melaimi, L. Liu, G. Bertrand, *Org. Chem. Front.* **2014**, *1*, 351–354.
- [7] a) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069–1071; b) K. C. Mondal, P. P. Samuel, H. W. Roesky, R. R. Aysin, L. A. Leites, S. Neudeck, J. Luebben, B. Ditttrich, N. Holzmann, M. Hermann, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8919–8922.
- [8] A. Sidiropoulos, C. Jones, A. Stasch, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9701–9704; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9881–9884.
- [9] C. Jones, A. Sidiropoulos, N. Holzmann, G. Frenking, A. Stasch, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9955–9957.
- [10] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14970–14971.
- [11] M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 432–435.
- [12] R. Appel, R. Schöllhorn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 805–805; *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 991–992.
- [13] N. Holzmann, D. Dange, C. Jones, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3004–3008; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3078–3082.
- [14] R. Kinjo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5930–5933; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6066–6069.
- [15] a) R. Tonner, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8695; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8850; b) Carbodicarbene  $\text{C}(\text{NHC})_2$  gehören zur allgemeinen Klasse der  $\text{C}^0$ -Verbindungen  $\text{CL}_2$ , für die der Name Carbone geprägt wurde (Lit. [16c]): R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3260–3272; c) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3273–3289.
- [16] a) N. Takagi, T. Shimizu, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3448–3456; b) N. Takagi, T. Shimizu, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8593–8604; c) die Bezeichnung der Verbindungsklassen wurde vorgeschlagen in: G. Frenking, R. Tonner, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 597–614.
- [17] a) N. Holzmann, A. Stasch, C. Jones, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13517–13525; b) G. Frenking, N. Holzmann, *Science* **2012**, *336*, 1394–1395; c) N. Holzmann, M. Hermann, G. Frenking, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4089–4094.
- [18] Für die Beschreibung der theoretischen Methoden verweisen wir auf die Hintergrundinformationen.
- [19] N. Holzmann, D. M. Andrada, G. Frenking, *J. Organomet. Chem.* **2015**, DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.03.029.
- [20] a) J. L. Dutton, D. J. D. Wilson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1477–1480; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1506–1509; b) D. J. D. Wilson, S. A. Couchman, J. L. Dutton, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7657–7668.
- [21] D. C. Georgiou, B. D. Stringer, C. F. Hogan, P. J. Barnard, D. J. D. Wilson, N. Holzmann, G. Frenking, J. L. Dutton, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3377–3386.
- [22] a) P. F. Bernath, S. A. Rogers, L. C. O'Brien, C. R. Brazier, A. D. McLean, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *60*, 197–199; b) C. R. Brazier, L. C. O'Brien, P. F. Bernath, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 7384–7386; c) M. Ebben, M. Drabbels, J. J. ter Meulen, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 2292–2298; d) T. J. Butenhoff, E. A. Rohlfing, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3939–3943.
- [23] a) B. L. Lutz, J. A. Ryan, *Astrophys. J.* **1974**, *194*, 753–756; b) P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5437–5445; c) M. Larsson, *J. Phys. B* **1986**, *19*, L261–L265; d) C. M. Rohlfing, R. L. Martin, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2043–2046;

- e) C. W. Bauschlicher, S. R. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 2919–2924; f) S. R. Langhoff, C. W. Bauschlicher, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 42–44; g) W. Trinder, E. A. Reinsch, P. Rosmus, *Z. Naturforsch. A* **1993**, *48*, 895–898.
- [24] A. C. Borin, J. P. Gobbo, R. de Souza Batista, L. G. M. de Macedo, *Chem. Phys.* **2005**, *312*, 213–222.
- [25] a) K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236–1244; b) T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1–10.
- [26] a) M. Mitoraj, A. Michalak, *Organometallics* **2007**, *26*, 6576–6580; b) M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 962–975.
- [27] a) G. Frenking, F. M. Bickelhaupt, *The Chemical Bond. 1. Fundamental Aspects of Chemical Bonding* (Hrsg.: G. Frenking, S. Shaik), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, S. 121–158; b) M. Chen, Q. Zhang, M. Zhou, D. M. Andrada, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 124–128; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 126–130.
- [28] Der  $b^1\Pi$ -Zustand ist offensichtlich und daher nicht für Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen geeignet.
- [29] Für eine aufschlussreiche Kontroverse über die Verwendung der dativen Bindung in Hauptgruppenverbindungen verweisen wir auf: a) D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 370–374; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 378–382; b) G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6040–6046; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6152–6158; c) D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6047–6048; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6159–6160.
- [30] K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, S. Neudeck, I. Tkach, H. Wolf, D. Kratzert, R. Herbst-Irmer, B. Niepötter, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1801–1805; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1845–1850.

Eingegangen am 16. März 2015,  
veränderte Fassung am 4. Juni 2015  
Online veröffentlicht am 17. Juli 2015