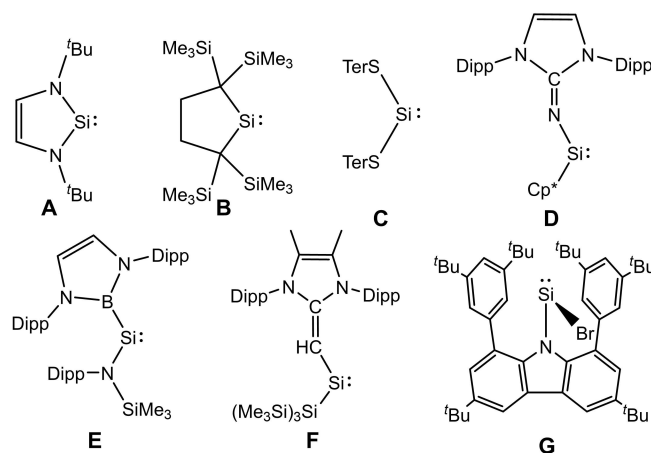




Silylene mit kleinen Chalcogenolato-Substituenten: Variation der Grenzorbitalenergien von O bis Te

Maximilian P. Müller und Alexander Hinz*

Abstract: Die Synthesen der heteroleptischen, acyclischen Silylene $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{SiE}^{16}\text{R}]$, die neben dem sterisch anspruchsvollen Carbazolyl-Liganden $^{\text{dtbp}}\text{Cbz}$ einen Chalcogenolato-Substituenten der Art $\text{E}^{16}\text{R}=\text{O}^{\text{tBu}}$, SEt , SePh oder TePh tragen, werden detailliert beschrieben. Dabei ist es möglich, Chalcogenolato-Einheiten einzusetzen, die nur einen geringen sterischen Anspruch aufweisen sowie durch die Wahl des Chalcogenolato-Substituenten die elektronischen Eigenschaften der Silylene zu variieren. Die daraus resultierenden Effekte werden in den NMR- und UV/Vis-Spektren deutlich. Erste Reaktivitätsstudien der schweren Chalcogenolato-silylene wurden durch Umsetzung mit Trimethylphosphan-selenid bzw. mit einem Terphenylazid TerN_3 , ($\text{Ter}=2,6$ -Dimesitylphenyl) durchgeführt.



Schema 1. Ausgewählte literaturbekannte Silylene.

Einleitung

Seit der Isolierung des Decamethylsilicocens durch Jutzi im Jahr 1986^[1] haben sich subvalente Siliziumverbindungen zu einem intensiv erforschten Themengebiet entwickelt. Das Silicocen ist ein Beispiel für eine divalente Siliziumverbindung, jedoch stellt es aufgrund der besonderen Eigenschaften des Cp^* -Liganden kein typisches Silylen dar. Unter Verwendung der gleichen Strategie, die zuvor schon Arduengo in der Stabilisierung von Carbenen einsetzte,^[2] isolierten Denk und West das erste Silylen im engeren Sinne im Jahr 1994 (Schema 1, **A**).^[3] Die Anwesenheit von Amino-Substituenten trägt wesentlich zur Stabilisierung bei, reduziert jedoch gleichzeitig die Lewis-Acidität des Silylens. Fünf Jahre später isolierte Kira das cyclische Dialkylsilylen **B**, das eine deutlich höhere Reaktivität zeigte.^[4] Danach stellte Driess cyclische, zweifach koordinierte Silylene mit einem β -Diketiminat-Gerüst vor.^[5,6] Tokitoh und Okazaki beobachteten, dass Silylene reversibel mit Lewis-Basen stabilisiert werden können. Dies wurde durch das Abfangen

eines Diarylsilylens mit einem Isonitril gezeigt.^[7,8] Später setzten Roesky und Filippou Carbene als stärkere Basen ein und erhielten dabei die Addukte der zweiwertigen Silizium-halogenide NHC-SiX_2 ($\text{NHC}=\text{N}$ -heterocyclisches Carben),^[9,10] aus welchen in einer nachfolgenden Reaktion das NHC wieder abgespalten werden konnte.^[11–15] Das Konzept der Basenstabilisierung fand Anwendung beim Einsatz zweizähliger monoanionischer Liganden zur Silylensynthese, beispielsweise bei dem Amidinosilylen von Roesky,^[16] den Phosphonamidossilylenen von Kato,^[17,18] sowie dem Imido-phosphonamidossilylen von Nakata^[19], die ein vielseitiges Reaktionsverhalten zeigen.

Die Darstellung acyclischer Silylene erwies sich als eine synthetische Herausforderung, die gleichzeitig von Power (**C**), Inoue (**D**) und Aldridge (**E**) gelöst werden konnte. Während Power einen sterisch anspruchsvollen Terphenylthiolato-Substituenten (**C**) einsetzte,^[20] wählte Inoue ein N-heterocyclisches Iminogerüst (NHI) und stellte das Silylen ($\text{NHI})\text{SiCp}^*$ **D** dar.^[21] Aldridge berichtete zunächst über das Borylsilylen **E** und entwickelte anschließend einen Zugang zu Borylsilylenen mit einem sterisch anspruchsvollen Silyl-Substituenten.^[22,23] Weitere acyclische Silylene wurden seitdem von Inoue durch Verwendung des NHI-Liganden sowie eines sterisch anspruchsvollen Silyl-Substituenten isoliert.^[24–27] Diese letztgenannten Silylene stehen über eine intramolekulare Insertionsreaktion in einem chemischen Gleichgewicht mit den entsprechenden Silacycloheptatrienen (Silepinen).^[28] Rivard setzte ein verwandtes N-heterocyclisches Olefin (NHO) zur Darstellung eines Bis-NHO-Silylens bzw. des NHO-Silylsilylens **F** ein, bei welchen keine Silepinbildung zu beobachten war.^[29,30] Inoue zeigte kürzlich,

[*] M. Sc. M. P. Müller, Dr. A. Hinz
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Anorganische Chemie (AOC)
Engesserstr. 15, 76131 Karlsruhe
E-mail: alexander.hinz@kit.edu

© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

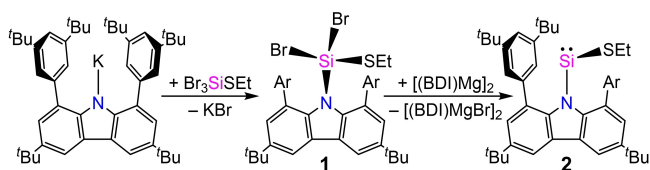
dass die Methylierung des Rückgrats des NHI-Substituenten ebenfalls die Bildung des Silacyclus verhindert.^[31] In einem anderen Ansatz führte Aldridge einen Boryloxy-Substituenten ein, der isoelektronisch zu NHI- und NHO-Liganden ist und stellte das entsprechende homoleptische Silylen her.^[32] All diese Silylenen haben gemeinsam, dass zwei sterisch anspruchsvolle Substituenten zur Stabilisierung erforderlich sind.

Im Jahr 2020 berichteten wir über die ersten acyclischen, basenfreien Halosilylene $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{SiBr}]$ (**G**) und $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{SiI}]$, die auf dem sterisch anspruchsvollen Carbazolyl-Substituenten $^{\text{dtbp}}\text{Cbz}$ (1,8-Bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-3,6-di-*tert*-butyl-carbazol) basieren.^[33] Kürzlich stellten Guthardt und Jones einen Boryloxy-Substituenten dar und verwendeten diesen in der Synthese eines zweifach koordinierten Bromosilylens.^[34]

In diesem Beitrag wird gezeigt, dass der Einsatz kleiner Chalcogenolato-Substituenten in der Darstellung der acyclischen, zweifach koordinierten Silylene $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{SiE}^{16}\text{R}]$ ($\text{E}^{16}\text{R} = \text{O}^t\text{Bu}$, SEt, SePh und TePh) möglich ist und sich durch die Wahl des Chalcogenolato-Substituenten die Grenzorbitalenergien der Silylene variieren lassen.

Ergebnisse und Diskussion

Der naheliegendste Weg neuartige, acyclische Silylene herzustellen besteht in der Salzmetathese des Bromosilylens $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{SiBr}]$ mit einem metallierten Nucleophil R–M. Diese Synthesestrategie wurde in der Literatur vielfach unter Verwendung des von Roesky dargestellten Amidinatochlorosilylens beschrieben.^[35–39] Bei Einsatz des Carbazolyl-Liganden führen diese Salzmetathesen generell nicht zu dem gewünschten Ergebnis, da als Hauptprodukte die Alkalimetallcarbazolide $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{M}]$ isoliert wurden.^[40] Folglich war es erforderlich, andere Methoden anzuwenden. Da wir schon früher versucht haben, Thiolato-Substituenten in Silane einzuführen, handelte es sich bei dem Thiolatosilylen um das erste Zielprodukt. Ein geeignetes Reagenz zur Übertragung von Ethylthiolato-Gruppen stellt $\text{Pb}(\text{SEt})_2$ dar.^[41] Bei Umsetzung von SiBr_4 mit $\text{Pb}(\text{SEt})_2$ wurde Br_3SiSEt als farblose Flüssigkeit in Übereinstimmung mit der literaturbekannten Vorschrift erhalten.^[42] Eine anschließende Metathese mit $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{K}]$ führte zur Bildung von $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{SiBr}_2\text{SEt}]$ (**1**, Schema 2). Unter Verwendung der literaturbekannten Mg(I)-Verbindung $[(^{\text{Mes}}\text{BDI})\text{Mg}]_2$ ($\text{BDI} = \beta$ -Diketiminat, Mes = Mesityl),^[43] wurde das Silan **1** zu dem Thiolatosilylen $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{SiSEt}]$ (**2**) reduziert.



Schema 2. Synthese des Ethylthiolatosilylens **2** ($\text{Ar} = 3,5$ -Di-*tert*-butylphenyl).

Der Reaktionsfortschritt kann mittels NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Die charakteristischen Resonanzen der Ethylgruppe von **1** sind im ^1H -NMR-Spektrum bei 0.66 und 1.95 ppm zu beobachten und erscheinen nach der Reduktion tieffeldverschoben (**2**: 0.78 und 2.14 ppm). In ähnlicher Weise verschieben sich die Resonanzsignale der $\text{C}^{4,5}\text{H}$ -Protonen des Carbazolyl-Liganden in **2** zu höheren Frequenzen (**1**: 8.17 ppm und **2**: 8.49 ppm). Der am stärksten ausgeprägte Effekt wurde im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet. Im Zuge der Reduktion verschwindet das Signal von **1** bei -23.9 ppm und eine Resonanz wird bei $+205.6$ ppm gefunden. Der Siliziumatomkern ist damit stärker abgeschirmt als in dem von Power dargestellten Bisthiolatosilylen **C** ($+285.5$ ppm).^[20] Die einzige Resonanz, die in der Verbindung **2** hochfeldverschoben wird, ist das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal des α -C-Atoms der Ethylgruppe. Dieses wurde bei 26.13 ppm (**1**) bzw. 24.23 ppm (**2**) beobachtet, während das Signal des β -C-Atoms bei 15.83 ppm (**1**) bzw. 18.73 ppm (**2**) erscheint.

Die Kristallstruktur des Thiolatosilylens **2** zeigt eine Si1–S1-, S1–C1- und Si1–N1-Bindungslänge von 2.1193(9), 1.864(3) bzw. 1.810(2) Å, sowie jeweils annähernd orthogonale C1–S1–Si1- und S1–Si1–N1-Winkel von 95.60(11) bzw. 96.48(6)° (siehe Abbildung 1). In dem Silylen sind alle Bindungen gegenüber dem Silan **1** verlängert (S1–C1 1.812(3), S1–Si1 2.0961(9), Si1–N1 1.752(2) Å) und der Winkel am Siliziumatom ist deutlich spitzer (**1**: N1–Si1–S1 118.11(7)°).

Im Rahmen der Darstellung eines Alkoholatosilylens war es nicht möglich, die monosubstituierten Tribromosilane Br_3SiOR ($\text{R} = \text{Et}$ und Mes) zu isolieren. Jedoch konnte BuOSiBr_3 durch Umsetzung von SiBr_4 mit KO^tBu erhalten werden. Dieses Alkoholatosilan wiederum ermöglichte keinen Zugang zu $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{SiBr}_2\text{O}^t\text{Bu}]$ (**3**), da bei der Metathese mit $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{K}]$ ausschließlich Zersetzungsprodukte beobachtet wurden. Daher wendeten wir uns erneut Versuchen der Metathese unter Einsatz von $^{\text{dtbp}}\text{CbzSiBr}_3$ zu, die schließlich mit KO^tBu gelang (**3**, Schema 3). Die Behandlung mit $[(^{\text{Mes}}\text{BDI})\text{Mg}]_2$ führte zur Bildung des entsprechenden Silylens $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{SiO}^t\text{Bu}]$ (**4**), erforderte jedoch eine deutlich erhöhte Reaktionstemperatur von 105 °C über einen Zeitraum von 12 Stunden.

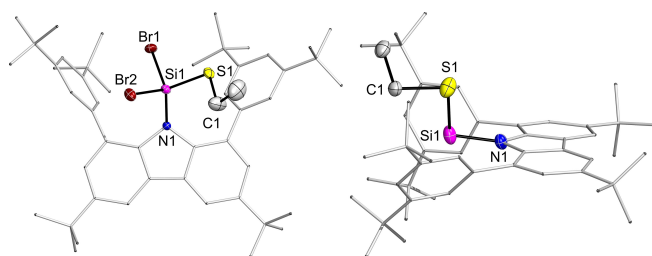
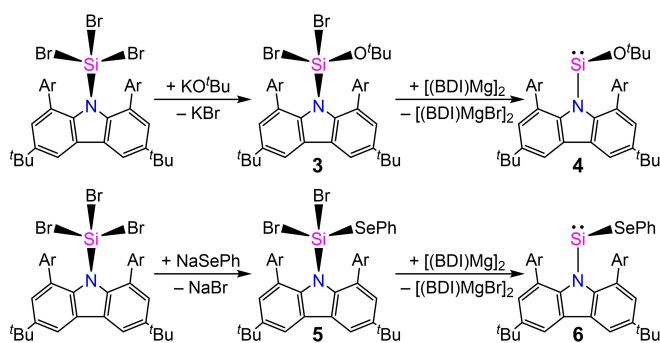


Abbildung 1. Kristallstrukturen von **1** und **2**. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å bzw. in ° von **1**: S1–C1 1.812(3), S1–Si1 2.0961(9), Si1–N1 1.7523(2), C1–S1–Si1 103.55(11), N1–Si1–S1 118.11(7) und **2**: S1–C1 1.864(3), S1–Si1 2.1193(9), Si1–N1 1.810(2), C1–S1–Si1 95.60(11), N1–Si1–S1 96.48(6).



Schema 3. Synthese des Alkoholatosilylens **4** sowie des Selenolatosilylens **6** (Ar = 3,5-Di-*tert*-butylphenyl).

Im Zuge der Reduktion änderte sich die chemische Verschiebung der ^{29}Si -NMR-Resonanz von -70.2 ppm (**3**) auf $+96.3$ ppm (**4**). Damit ist der Siliziumatomkern stärker entschirmt als in dem von Inoue dargestellten Iminosiloxy-silylen (NHI)SiOSi $t\text{Bu}_3$ ($+58.9$ ppm).^[26] Auch in **4** erscheint die Resonanz des α -C-Atoms hochfeldverschoben verglichen mit dem entsprechenden Silan (**3**: 80.35 ppm, **4**: 74.64 ppm). Die Kristallstruktur von **4** (Abbildung 2, Si1–O1 1.6354(8), Si1–N1 1.8257(9), O1–C49 1.458(2) Å) zeigt größere Si–O-, O–C- und Si–N-Atomabstände als in **3** (Si1–O1 1.595(2), Si1–N1 1.741(2), O1–C49 1.453(3) Å) sowie spitzere O–Si–N- und C–O–Si-Winkel (**3**: O1–Si1–N1 108.74(11), C49–O1–Si1 137.3(2)° und **4**: O1–Si1–N1 95.84(4), C49–O1–Si1 128.74(7)°).

In Analogie zu dem Alkoholatosilylen **4** wurde ein synthetischer Zugang zu dem Selenolatosilylen **6** gefunden. Das Carbazolyltribromosilan [(^{dtbp}Cbz)SiBr $_3$] reagierte mit NaSePh in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol und Dimethoxyethan unter Bildung von [(^{dtbp}Cbz)SiBr $_2$ SePh] (**5**, Schema 3). Dieses Silan wurde unter Verwendung von [(^{Mes}BDI)Mg] $_2$ bei einer leicht erhöhten Reaktionstemperatur (45°C, 12 Stunden) zu dem Selenolatosilylen [(^{dtbp}Cbz)SiSePh] (**6**) reduziert. Die Resonanz im ^{29}Si -NMR-Spektrum verschiebt sich von -32.0 ppm (**5**) zu $+213.4$ ppm (**6**). Zudem wird eine geringfügig vergrößerte $^1J_{\text{SiSe}}$ -Kopplungskonstante beobachtet (**5**: 204 Hz und **6**: 229 Hz). In

gleicher Weise verschiebt sich das ^{77}Se -NMR-Signal von 227.0 ppm (**5**) zu $+612.4$ ppm (**6**).

Strukturell gesehen wird bei der Reduktion des Silans **5** zu dem Silylen **6** eine geringere Zunahme der Bindungslängen im Vergleich zu dem Thiolato- (**2**) bzw. Alkoholatosilylen (**4**) beobachtet (Abbildung 3, **5**: Se1–C49 1.926(8), Se1–Si1 2.244(3), Si1–N1 1.747(6) Å und **6**: Se1–C49 1.914(3), Se1–Si1 2.2976(9), Si1–N1 1.820(2) Å). Der Unterschied in den Winkeln ist ebenfalls kleiner, jedoch bleibt die Tendenz erhalten (**5**: C49–Se1–Si1 95.9(3), N1–Si1–Se1 111.2(2)° und **6**: C49–Se1–Si1 100.19(9), N1–Si1–Se1 94.61(7)°).

Bei Anwendung eines analogen Syntheseprotokolls auf die Darstellung des Dibromotellurolatosilans [(^{dtbp}Cbz)SiBr $_2$ TePh], wurde die Bildung des Tritellurolatosilans [(^{dtbp}Cbz)Si(TePh) $_3$] (**7**, Schema 4) beobachtet. Da bei der Umsetzung des Silans **7** mit dem Reduktionsmittel [(^{Mes}BDI)Mg] $_2$ keine Reaktion eintrat, war eine andere Herangehensweise für die Darstellung des Tellurolatosilylens erforderlich. In diesem Fall führte die Metathese des Bromosilylens [(^{dtbp}Cbz)SiBr] mit NaTePh zu der gewünschten Verbindung [(^{dtbp}Cbz)SiTePh] (**8**). Das Silan **7** zeigt ein Resonanzsignal bei -48.0 ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum sowie ^{125}Te -Satelliten mit einer Kopplungskonstante von 521 Hz. Das zugehörige Signal im ^{125}Te -NMR-Spektrum ist verbreitert und erscheint bei $+275$ ppm. Im Gegensatz dazu

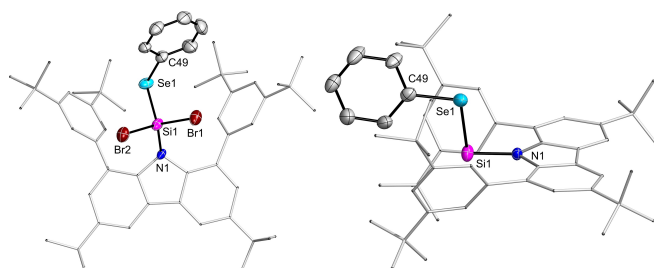


Abbildung 3. Kristallstrukturen von **5** und **6**. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å bzw. in ° von **5**: Se1–C49 1.926(8), Se1–Si1 2.244(3), Si1–N1 1.747(6), C49–Se1–Si1 95.9(3), N1–Si1–Se1 111.2(2) und **6**: Se1–C49 1.914(3), Se1–Si1 2.2976(9), Si1–N1 1.820(2), C49–Se1–Si1 100.19(9), N1–Si1–Se1 94.61(7)°.

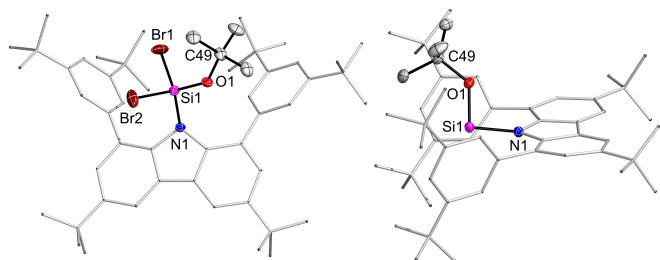
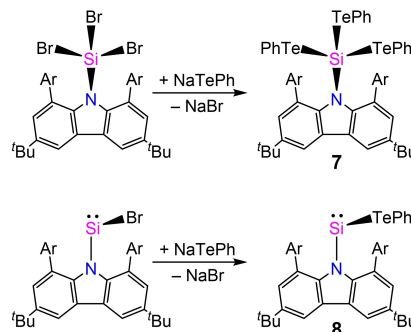


Abbildung 2. Kristallstrukturen von **3** und **4**. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å bzw. in ° von **3**: Si1–O1 1.595(2), Si1–N1 1.741(2), O1–C49 1.453(3), O1–Si1–N1 108.74(11), C49–O1–Si1 137.34(19) und **4**: Si1–O1 1.6354(8), Si1–N1 1.8257(9), O1–C49 1.458(2), O1–Si1–N1 95.84(4), C49–O1–Si1 128.74(7)°.



Schema 4. Synthese des Tritellurolatosilans **7** und Tellurolatosilylens **8** (Ar = 3,5-Di-*tert*-butylphenyl).

sind in dem Silylen **8** beide Signale tieffeldverschoben. Die Resonanzen werden bei +246.7 ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum und bei +806.2 ppm im ^{125}Te -NMR-Spektrum mit einer $^1J_{\text{SiTe}}$ -Kopplungskonstante von 536 Hz beobachtet. Verglichen mit dem Silan **7** (Abbildung 4), sind in dem Silylen **8** die N–Si-, Si–Te- und Te–C-Atomabstände nur geringfügig vergrößert (**7**: Te1–C1 2.135(4), Te1–Si1 2.5190(11), Si1–N1 1.808(3) Å und **8**: Te1–C49 2.132(4), Te1–Si1 2.531(2), Si1–N1 1.820(3) Å).

Ausgehend von dieser vollständigen Reihe der Chalcogenolatosilylene wurde eine quantenchemische Analyse durchgeführt. Die Rechnungen wurden unter Verwendung des Programms Gaussian16 mit dem Funktional PBE0 sowie dem Basissatz def2-TZVP durchgeführt. Die Strukturparameter weisen Si–E-Bindungslängen auf, die im Falle der erheblich leichteren Chalkogene von der Summe der kovalenten Radien abweichen (Tabelle 1).^[44] Mit abnehmender

Elektronegativitätsdifferenz nimmt die Polarisierung der Si–E-Bindung von O zu Te ab. Die Ladung am Siliziumatom verringert sich von +1.35 (**4**, O'Bu) auf +0.79 (**8**, TePh). Folglich beträgt der Wiberg-Bindungsindex nur 0.51 für **4** (O'Bu) und nimmt bis auf 1.07 für **8** (TePh) zu.

Die Grenzorbitale der vier Silylene sind in der Abbildung 5 dargestellt. Das LUMO wird durch das unbesetzte p-Atomorbital am Siliziumatom dominiert. Die Energie nimmt von –1.125 auf –1.617 eV mit zunehmender Ordnungszahl des Chalcogenatoms ab (Tabelle 2). Das HOMO zeigt Beiträge des π -Gerüsts des Carbazolyl-Liganden. Die Anteile des $\sigma(\text{Si–E})$ -Orbitals sowie des s-artigen Atomorbitals am Siliziumatom nehmen mit zunehmender Ordnungszahl des Chalcogenatoms zu (Abbildung 5). Der Unterschied in den HOMO-Energien ist geringer und nimmt von –5.396 (**4**, O'Bu) auf –5.233 eV (**8**, TePh) zu. An dieser Stelle sei angemerkt, dass der Wechsel von Alkyl- auf Arylsubstituenten in der Reihe der Silylene ebenfalls die Grenzorbitalenergien beeinflusst: Für **6** und **8** liegen die HOMO- und LUMO-Energien um 0.07 bzw. 0.02 eV höher als in ihren ethylsubstituierten Analoga. Die kombinierten Auswirkungen auf die Grenzorbitale lassen sich am elektronischen Übergang mit der niedrigsten Energie erkennen, dessen Anregungswellenlänge von 358 nm in dem Alkoholatosilylen **4** auf 484 nm in dem Tellurolatosilylen **8** verschoben wird.

Aus spektroskopischer Sicht ist es bemerkenswert, dass bei der Bildung der Silylene aus den Silanvorstufen eine Vielzahl charakteristischer Resonanzen in den ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -, ^{77}Se - und ^{125}Te -NMR-Spektren tieffeldverschoben erscheint. Die einzige Ausnahme bildet der α -C-Atomkern des

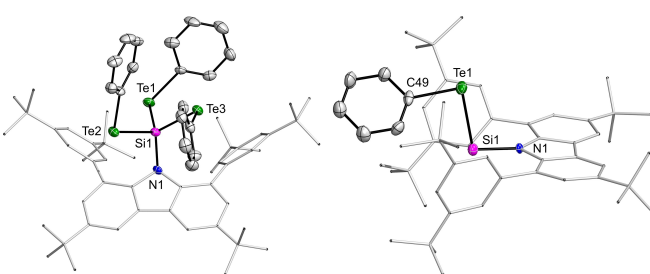


Abbildung 4. Kristallstrukturen von **7** und **8**. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å bzw. in ° von **7**: Te1–C1 2.135(4), Te1–Si1 2.5190(11), Si1–N1 1.808(3), C1–Te1–Si1 97.28(11), N1–Si1–Te1 108.83(11) und **8**: Te1–C49 2.132(4), Te1–Si1 2.531(2), Si1–N1 1.820(3), C49–Te1–Si1 91.7(2), N1–Si1–Te1 99.52(11).

Tabelle 1: Kristallstrukturdaten der Chalcogenolatosilylene [$^{(\text{dtbp})}\text{CbzSiE}^{16}\text{R}$].

Verbindung	4	2	6	8
E^{16}R	O'Bu	SEt	SePh	TePh
Si–E	1.6354(8)	2.1193(9)	2.2976(9)	2.531(2)
$\Sigma r_{\text{kov}}^{[44]}$ in Å	1.79	2.19	2.32	2.52
Si–N in Å	1.8257(9)	1.801(2)	1.820(2)	1.820(3)
N–Si–E in °	95.84(4)	96.48(6)	94.61(7)	99.52(11)
Si–E–C in °	128.74(7)	95.60(11)	100.19(9)	91.7(2)

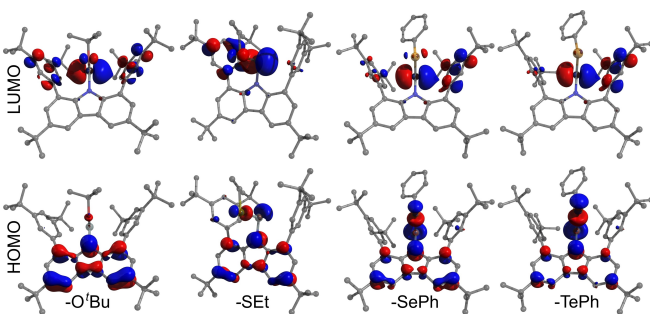


Abbildung 5. Grenzorbitale der Silylene **4**, **2**, **6** und **8**.

Tabelle 2: Spektroskopische und quantenchemische Befunde der Chalcogenolatosilylene [$^{(\text{dtbp})}\text{CbzSiE}^{16}\text{R}$] (δ in ppm, λ_{max} in nm, E in eV, q und Orbitalbesetzungen in e).^[a]

Verbindung	4	2	6	8
E^{16}R	O'Bu	SEt	SePh	TePh
$\delta(^{29}\text{Si})$ (exp.)	96.3	205.6	213.4	246.7
λ_{max} (exp.)	358	408	436	484
λ_{max} (ber.)	367	419	433	464
E(LUMO)	–1.125	–1.427	–1.520	–1.617
E(HOMO)	–5.396	–5.327	–5.309	–5.233
NBO-Analyse ^[b]				
q(Si)	1.35	0.97	0.91	0.79
q(E)	–0.99	–0.30	–0.11	0.08
WBI(Si–E)	0.51	0.94	0.98	1.07
Si(LP)	1.92	1.95	1.92	1.92
E(LP1) ^[c]	1.95	1.97	1.96	1.97
E(LP2) ^[d]	1.86	1.79	1.76	1.75
Si–E-Bindung	1.98	1.91	1.86	1.80
Si(LP*)	0.24	0.26	0.35	0.36
Zusammensetzung der Si–E-Bindung	0.07/0.93 ^[b]	0.19/0.81	0.21/0.79	0.24/0.76
AIM-Analyse ^[46]				
ρ	0.116	0.091	0.084	0.076
$\nabla^2(\rho)$	0.885	0.135	0.029	–0.10
N (ELF) ^[47]	0.10	0.29	0.41	0.82

[a] Gaussian16/PBE0/Def2-SVP/GD3B [b] Standardmäßig sind diese N–Si- und O–Si-Bindungen im Rahmen der NBO-Analyse ionisch.

[c] s-artiges Atomorbital [d] p-artiges Atomorbital.

chalcogenhaltigen Substituenten. Dieser Effekt wurde für den Alkoholato- und Thiolato-Substituenten durch DFT-Rechnungen bestätigt (SI 4.1).

Eine NBO-Analyse wurde durchgeführt, um weitere Erkenntnisse über die elektronische Struktur zu erhalten. In allen Silylenen befinden sich s-artige natürliche Valenzorbitale sowohl am Silizium- als auch am Chalcogenatom. Die Besetzung ist mit $>1.9\text{ e}$ nahezu ganzzahlig. Im Gegensatz dazu weist das p-artige nicht-bindende Orbital der Chalcogenatome eine reduzierte Besetzung zwischen 1.86 für **4** (O'Bu) und 1.75 für **8** (TePh) auf, welche auf eine Delokalisierung in Richtung des Siliziumatoms hindeutet. Dies spiegelt sich in der Besetzung des p-artigen natürlichen Valenzorbitals am Siliziumatom wider, die von 0.24 für **4** (O'Bu) auf 0.36 für **8** (TePh) zunimmt. Auch die Art der Si–E-Bindung ändert sich mit zunehmender Ordnungszahl des Chalcogenatoms. Entsprechend der Elektronegativitätsdifferenz nehmen die natürlichen Ladungen und die Polarisierung der Bindung ab, während der Wiberg-Bindungsindex zunimmt, da der kovalente Bindungscharakter mit zunehmender Ordnungszahl des Chalcogenelements steigt. Eine AIM-Analyse^[45,46] zeigt ebenfalls eine drastische Veränderung der Si–E-Bindung von O zu Te: Für das Alkoholatosilylen zeigt der bindungskritische Punkt eine Abnahme der Elektronendichte und einen positiven Wert für $\nabla^2(\rho)$. In Verbindung mit einer geringen ELF-Besetzung $N^{[47]}$ stellt dies ein Indiz für eine sogenannte Charge-Shift-Bindung dar.^[48,49] Diese Faktoren werden bei den schwereren Homologen ebenfalls beobachtet, sind jedoch deutlich weniger ausgeprägt. So ähnelt die Si–Te-Bindung einer gewöhnlichen kovalenten Bindung mit $\nabla^2(\rho) > 0$ und einer ELF-Besetzung nahe 1.

Das Reaktionsverhalten des Selenolatosilylens **6** wurde durch Umsetzung mit $\text{Me}_3\text{P}=\text{Se}$ untersucht. Dabei bildete sich das Dimerisierungsprodukt $[\text{dtbpCbzSi}(\text{SePh})(\mu\text{-Se})]_2$ (**9**, Schema 5). Die Verbindung **9** wurde kristallisiert und röntgenkristallographisch charakterisiert. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Dimers **9**, konnte keine Analyse mittels NMR-Spektroskopie durchgeführt werden. Vergleichbare Dimerisierungen wurden für Silanone beobachtet, die aus zweifach koordinierten Silylenen gebildet wurden.^[50–52]

Die Struktur von **9** enthält einen zentralen Si_2Se_2 -Ring (Abbildung 6) mit zwei nahezu identischen Si–Se-Bindungs-

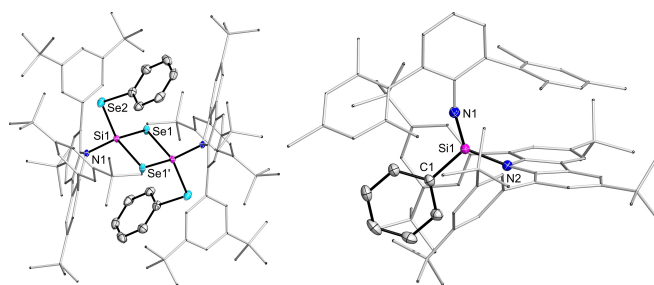


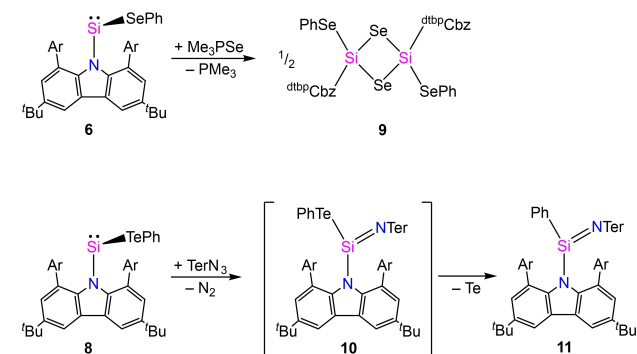
Abbildung 6. Kristallstrukturen von **9** und **11**. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å bzw. in ° von **9**: Se1–Si1 2.2744(7), Se1–Si1 2.2810(7), Se2–C49 1.917(3), Se2–Si1 2.2517(7), Si1–N1 1.772(2), Si1–Se1–Si1' 82.91(3) und **11**: Si1–N1 1.5526(14), Si1–N2 1.752(2), Si1–C1 1.835(2), N1–C7 1.379(2), N1–Si1–N2 129.51(7), N1–Si1–C1 119.02(7), N2–Si1–C1 111.45(7).

längen (2.2744(7) und 2.2810(7) Å) sowie einer leicht verkürzten exocyclischen Si–Se-Bindung mit einer Länge von 2.2517(7) Å. Diese Werte stimmen gut mit den für die Verbindungen **5** und **6** beobachteten Strukturparametern überein.

Das Reaktionsverhalten des Tellurolatosilylens **8** wurde durch Umsetzung mit einem Terphenylazid TerN_3 (Schema 5, Ter = 2,6-Dimesitylphenyl) untersucht. Das primär gebildete Silaimin **10** war nicht stabil und zersetzte sich innerhalb weniger Stunden. Es war jedoch möglich, diese Verbindung mittels NMR-Spektroskopie zu charakterisieren: Im ^{29}Si -NMR-Spektrum wird eine Resonanz bei -41 ppm beobachtet, während im ^{125}Te -NMR-Spektrum ein verbreitertes Signal bei $+146\text{ ppm}$ erscheint. Im Zuge der Zersetzung wurde Tellur aus der TePh-Gruppe abgespalten und es bildete sich das phenyl-substituierte Silaimin $[\text{dtbpCbzSi}(\text{Ph})=\text{N}^-\text{Ter}]$ **11**. In dem Reaktionsgemisch wurde für die Verbindung **11** ein Resonanzsignal bei -38.7 ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum gefunden. Das Silaimin **11** wurde zudem mittels Einkristallröntgendiffraktometrie charakterisiert (Abbildung 6). Es weist ein planarisiertes Siliziumatom (Winkelsumme von 360°) sowie eine $\text{Si}=\text{N}$ -Bindungslänge von 1.553(2) Å auf, die mit den Bindungslängen in literaturbekannten Iminosilanen übereinstimmt (1.549–1.573 Å).^[54,55] Es ist bemerkenswert, dass das Silaimin **11** stabil ist, während das entsprechende Silaimidoylbromid mit einem Bromatom anstelle einer Phenylgruppe bei Umgebungstemperatur nicht isolierbar ist.^[53]

Zusammenfassung

Wir haben gezeigt, dass in acyclischen Silylenen mit jeweils einem Chalcogenolato-Substituenten, ein sterischer Anspruch in diesem Teil des Moleküls nicht erforderlich ist. Die Darstellung ist nicht trivial und verfolgt einen Metathese- und Reduktionsansatz. Für das Ethylthiolatosilylen war es erforderlich, den Chalcogenolato-Substituenten vor der Einführung des Carbazolyl-Liganden an ein Silan anzubauen. Im Falle des Alkoholato- und Selenolatosilylens war es möglich, ein Alkalimetallchalcogenolat mit dem Carbazolyl-



Schema 5. Reaktivität von **6** gegenüber $\text{Me}_3\text{P}=\text{Se}$ und von **8** gegenüber TerN_3 (Ar = 3,5-Di-*tert*-butylphenyl, Ter = 2,6-Dimesitylphenyl).

tribromosilan umzusetzen. Im Gegensatz dazu konnte das Tellurolatosilylen ausschließlich durch Metathese zwischen dem Carbazolylbromosilylen und NaTePh synthetisiert werden. Damit wurde die komplette Reihe der Chalcogenolatosilylene dargestellt und ermöglichte durch die Wahl des Substituenten eine Variation der elektronischen Eigenschaften der Silylene. Die Bindungssituation wurde mit Hilfe quantenchemischer Methoden untersucht. Dabei zeigte sich, dass sich die Änderungen der Bindungspolarität und Kovalenz unmittelbar auf das Siliziumatom auswirken, was sich dann in beobachtbaren Eigenschaften wie den UV/Vis- und NMR-Spektren niederschlägt. Mit zunehmender Ordnungszahl des Chalcogenatoms wird die HOMO–LUMO-Energie-lücke kleiner und der Siliziumatomkern wird stärker entschirmt. Erste Reaktivitätsstudien zeigten, dass im Falle des Tellurolatosilylens das Chalcogenatom aus dem Produkt abgespalten werden kann, sodass der an das Telluratom gebundene Substituent auf das Siliziumatom übertragen wird. Weitere Studien zur Erweiterung des Spektrums an Carbazolysilylenen sind Gegenstand aktueller Untersuchungen.

Hintergrundinformationen

Die Autoren haben zusätzliche Quellen in den Hintergrundinformationen zitiert.^[56–73]

Die Nummern 2335645 (1), 2335646 (2), 2335647 (3), 2335648 (4), 2335649 (5), 2335650 (6), 2335651 (7), 2335652 (8), 2335653 (9), 2335654 (11) enthalten die kristallographischen Daten dieses Manuskripts. Diese werden unentgeltlich durch das Cambridge Crystallographic Data Centre und das Fachinformationszentrum Karlsruhe zur Verfügung gestellt.

Danksagung

Wir danken Prof. Frank Breher und Prof. Peter Roesky für ihre kontinuierliche Unterstützung, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Emmy-Noether-Programms (HI 2063/1-1) und dem Fonds der Chemischen Industrie für das Kekulé-Stipendium für M.P. Müller. Frau Helga Berberich sind wir dankbar für die Aufnahme der Kernresonanzspektren. Wir danken dem Land Baden-Württemberg für die Unterstützung über bwHPC und der DFG über die Fördernummer INST 40/575-1 FUGG (JUSTUS 2 Cluster). Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind in den Hintergrundinformationen zu diesem Artikel verfügbar.

Stichwörter: acyclische Silylene • Bindungsverhältnisse • subvalente Hauptgruppenverbindungen • Grenzorbitale • Reaktivität

- [1] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 164–164.
- [2] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5530–5534.
- [3] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2691–2692.
- [4] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9722–9723.
- [5] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9628–9629.
- [6] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6730–6733.
- [7] N. Takeda, H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1456–1457.
- [8] N. Takeda, T. Kajiwar, H. Suzuki, R. Okazaki, N. Tokitoh, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3530–3543.
- [9] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5683–5686.
- [10] A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5687–5690.
- [11] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, C. Schulzke, M. Granitzka, *Organometallics* **2010**, 29, 6329–6333.
- [12] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, K. Pröpper, B. Dittrich, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5374–5378.
- [13] P. Ghana, M. I. Arz, G. Schnakenburg, M. Straßmann, A. C. Filippou, *Organometallics* **2018**, 37, 772–780.
- [14] D. Geiß, M. I. Arz, M. Straßmann, G. Schnakenburg, A. C. Filippou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 2739–2744.
- [15] P. Ghana, M. I. Arz, U. Chakraborty, G. Schnakenburg, A. C. Filippou, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 7187–7198.
- [16] C.-W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3948–3950.
- [17] R. Rodriguez, D. Gau, Y. Contie, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11492–11495.
- [18] I. Alvarado-Beltran, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 16141–16144.
- [19] S. Takahashi, J. Sekiguchi, A. Ishii, N. Nakata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 4055–4059.
- [20] B. D. Rekken, T. M. Brown, J. C. Fetting, H. M. Tuononen, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 6504–6507.
- [21] S. Inoue, K. Leszczyńska, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8589–8593.
- [22] A. V. Protchenko, K. H. Birj Kumar, D. Dange, A. D. Schwarz, D. Vidovic, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 6500–6503.
- [23] A. V. Protchenko, A. D. Schwarz, M. P. Blake, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 568–571.
- [24] D. Wendel, A. Porzelt, F. A. D. Herz, D. Sarkar, C. Jandl, S. Inoue, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 8134–8137.

- [25] T. Eisner, A. Kostenko, F. Hanusch, S. Inoue, *Chem. A Eur. J.* **2022**, *28*, e202202330.
- [26] D. Wendel, D. Reiter, A. Porzelt, P. J. Altmann, S. Inoue, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17193–17198.
- [27] D. Reiter, P. Frisch, D. Wendel, F. M. Hörmann, S. Inoue, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 7060–7068.
- [28] D. Reiter, R. Holzner, A. Porzelt, P. J. Altmann, P. Frisch, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 13536–13546.
- [29] M. M. D. Roy, M. J. Ferguson, R. McDonald, Y. Zhou, E. Rivard, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 6476–6481.
- [30] M. M. D. Roy, S. R. Baird, E. Dornsiepen, L. A. Paul, L. Miao, M. J. Ferguson, Y. Zhou, I. Siewert, E. Rivard, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 8572–8579.
- [31] H. Zhu, A. Kostenko, D. Franz, F. Hanusch, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 1011–1021.
- [32] Y. K. Loh, L. Ying, M. Ángeles Fuentes, D. C. H. Do, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4847–4851.
- [33] A. Hinz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 19065–19069.
- [34] R. Guthardt, C. Jones, *Chem. Commun.* **2024**, 2022–2025.
- [35] Y. P. Zhou, S. Raoufmoghaddam, T. Szilvási, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12868–12872.
- [36] X. Chen, H. Wang, S. Du, M. Driess, Z. Mo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202114598.
- [37] R. Liu, Y. Tang, C. Wang, Z. F. Zhang, M. Der Su, Y. Li, *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 1095–1101.
- [38] M. Ghosh, S. Tothadi, S. Khan, *Organometallics* **2021**, *40*, 3201–3210.
- [39] R. Akhtar, S. H. Kaulage, M. P. Sangole, S. Tothadi, P. Parvathy, P. Parameswaran, K. Singh, S. Khan, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 13330–13341.
- [40] M. Kaiser, M. P. Müller, F. Krätschmer, M. Rutschmann, A. Hinz, *Inorg. Chem. Front.* **2023**, *10*, 2987–2994.
- [41] R. A. Shaw, M. Woods, *J. Chem. Soc.* **1971**, 1569–1571.
- [42] G. Schott, B. Säverin, *Z. Chem.* **1968**, *8*, 428–429.
- [43] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754–1757.
- [44] P. Pykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [45] R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893–928.
- [46] T. Lu, F. Chen, *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580–592.
- [47] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397–5403.
- [48] S. Shaik, D. Danovich, W. Wu, P. C. Hiberty, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 443–449.
- [49] S. Shaik, D. Danovich, J. M. Galbraith, B. Braïda, W. Wu, P. C. Hiberty, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 984–1001.
- [50] I. Alvarado-Beltran, A. Rosas-Sánchez, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10481–10485.
- [51] T. Iwamoto, H. Masuda, S. Ishida, C. Kabuto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9300–9301.
- [52] R. Kobayashi, S. Ishida, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9425–9428.
- [53] P. Hädinger, M. P. Müller, A. Hinz, *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 1997–2004.
- [54] J. Niesmann, U. Klingebiel, M. Schäfer, R. Boese, *Organometallics* **1998**, *17*, 947–953.
- [55] P. P. Samuel, R. Azhakar, R. S. Ghadwal, S. S. Sen, H. W. Roesky, M. Granitzka, J. Matussek, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11049–11054.
- [56] A. Hinz, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 3267–3271.
- [57] M. Cheng, D. R. Moore, J. J. Reczek, B. M. Chamberlain, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8738–8749.
- [58] J. E. Borger, A. W. Ehlers, M. Lutz, J. C. Slootweg, K. Lamertsmma, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13050–13053.
- [59] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2015**, *71*, 3–8.
- [60] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [61] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [62] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. J. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian 16, Revision B.01, Gaussian Inc. Wallingford CT, **2016**.
- [63] E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1429–1437.
- [64] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. C. De Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2002**, *22*, 458–483.
- [65] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [66] S. J. McLain, J. C. Calabrese, J. Feldman, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, S. D. Arthur, *Organometallics* **2002**, *16*, 1514–1516.
- [67] S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. J. Edwards, G. J. McIntyre, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 938–955.
- [68] J. Hicks, M. Juckel, A. Paparo, D. Dange, C. Jones, *Organometallics* **2018**, *37*, 4810–4813.
- [69] P. P. Power, *Inorganic Synthesis*, John Wiley & Sons, **2018**.
- [70] N. C. Bruno, M. T. Tudge, S. L. Buchwald, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 916–920.
- [71] R. García-Rodríguez, H. Liu, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7857–7859.
- [72] L. P. Spencer, P. Yang, B. L. Scott, E. R. Batista, J. M. Boncel-la, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2693–2700.
- [73] J. Gavenonis, T. D. Tilley, *Organometallics* **2002**, *21*, 5549–5563.

Manuskript erhalten: 18. März 2024
Akzeptierte Fassung online: 24. April 2024
Endgültige Fassung online: 3. Juni 2024