

# Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

## Institut für Chemie

**Fachgebiet:** *Chemie*

Betreuer: Prof. Dr. rer. nat. Axel Schulz

Ihr Name: M.Sc. Jonas Surkau

(e-mail: jonas.surkau@uni-rostock.de)

## Titel Ihrer Arbeit

### Protonierung, Silylierung und Lewis-Addukte planarer, cyanidbasierter Pseudohalogenide

#### Deutsche Zusammenfassung

Die Synthese von  $\text{HC}(\text{CN})_3$  wird optimiert und Addukte mit der Lewis-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  gebildet, welche eine Substitutionsreaktion an aromatischen Kohlenwasserstoffen eingehen, deren Reaktionsmechanismus quantenmechanisch untersucht wird. Aufgrund der thermischen Instabilität des  $\text{HC}(\text{CN})_3$  wird als Alternative Malonodinitril ( $\text{H}_2\text{C}(\text{CN})_2$ ) untersucht, wobei die Lewis-Addukte isoliert werden. Der Austausch einer Cyanid-Gruppe des  $\text{HC}(\text{CN})_3$  durch eine Acetylgruppe führt zum Enol-Isomer  $\text{MeC}(\text{OH})=\text{C}(\text{CN})_2$  anstelle des erwarteten Keto-Isomers  $\text{MeC}(\text{O})-\text{CH}(\text{CN})_2$ , wobei die Tautomerie theoretisch wie experimentell untersucht wird. Die Silylierung der planaren Pseudohalogenide  $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$  und  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$  verknüpft das Konzept der Pseudohalogenide mit dem des „schweren organometallischen Protons“. Während die Protonierung von  $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$  am zentralen C-Atom erfolgt, findet die Silylierung von  $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$  und  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$  an den terminalen N-Atomen statt (Silyl-Tautomerie). Die dreifache Silylierung des Anions  $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$  resultiert im hochsymmetrischen Dikation  $[\text{C}(\text{CN}\cdot\text{SiMe}_3)_3]^{2+}$ , wobei diese Schützung aller Cyanid-Gruppen zu einer höheren thermischen Stabilität führt.

#### Englische Zusammenfassung

The synthesis of  $\text{HC}(\text{CN})_3$  is optimized and adducts of the Lewis acid  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  are formed, leading to a substitution reaction on aromatic hydrocarbons. The reaction mechanism is investigated computationally. Due to the thermal instability of  $\text{HC}(\text{CN})_3$ , malonodinitrile ( $\text{H}_2\text{C}(\text{CN})_2$ ) is investigated as an alternative isolating its Lewis adducts. The replacement of a cyanide group of  $\text{HC}(\text{CN})_3$  by an acetyl group leads to the enol isomer  $\text{MeC}(\text{OH})=\text{C}(\text{CN})_2$  instead of the expected keto isomer  $\text{MeC}(\text{O})-\text{CH}(\text{CN})_2$  and the tautomerism is investigated both theoretically and experimentally. The silylation of the planar pseudohalides  $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$  and  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$  combines the concepts of pseudohalides and the "heavy organometallic proton". While the protonation of  $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$  occurs at the central C atom, the silylation of  $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$  and  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$  takes place at the terminal N atoms (silyl tautomerism). The triple silylation of the anion  $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$  results in the highly symmetric dication  $[\text{C}(\text{CN}\cdot\text{SiMe}_3)_3]^{2+}$  increasing the thermal stability by protection of all cyanide groups.