



## ZUSAMMENFASSUNG :

Die Fähigkeiten eines stereoselektiven metallorganischen Katalysators werden durch die Eigenschaften des chiralen Liganden bestimmt. Eine Kombination von kinetisch robusten *N*-heterozyklischen Carbenen und stereodirigierenden Oxazolineinheiten erscheint dabei sehr vielversprechend. Deshalb wurden neue Imidazoliumsalze entwickelt, bei denen beide Heterozyklen durch eine (Dimethyl)methylenbrücke verknüpft sind. Durch die Reaktion von Oxazolin-substituierten Imidazolen mit Bromid-derivaten wurden sieben verschiedenen Ligandvorstufen erhalten (60-90% Ausbeute). Die freien Carbene 1-(1-methyl-1-((4*S*)-*iso*-propyl- bzw. *tert*-butyl-4,5-dihydrooxazol-2-yl)ethyl)-3-(di( $\alpha$ -naphtyl)methyl)imidazol-2-yliden konnten isoliert werden.

Die Umsetzung der Imidazoliumsalze mit dem Karstedt Katalysator in Gegenwart von Kalium-*tert*-butoxid führte zum monodentaten Pt(0)-Komplex, der durch Oxidation mit CsBr<sub>3</sub> in den bidentaten Pt(II)-Komplex überführt werden. Deprotonierung einer Imidazoliumsalze und anschließende Umsetzung mit [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> führten zum neutralen Rh(I)-Komplex, der durch Bromidabstraktion zum kationischen bidentaten Komplex umgesetzt wurde. Die Methylsubstituenten an der Methylen-brücke erhöhten die Stabilität der Komplexe gegenüber Luft und verstärkten die chelatisierende Wirkung dieser Liganden in Lösung. Beim Einsatz von schon früher in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Liganden, bei denen beide Heterozyklen direkt verknüpft sind, zeigte sich deren im Vergleich limitierte Chelatfähigkeit: die entsprechenden Cu(I)-Komplexe kristallisierten als Dimere und Koordinationsoligomere.

Die kationischen Analoga der neutralen Rhodiumkomplexe wurden in der katalytischen, asymmetrischen Hydrosilylierung von Ketonen getestet. Dabei wurden unterschiedliche Aktivitäten und Selektivitäten erzielt. Da der allgemein anerkannte Mechanismus von Ojima mit einigen experimentellen Beobachtungen nicht übereinstimmte, wurden ausführliche theoretische Untersuchungen über den Katalysemechanismus anhand von DFT-Rechnungen durchgeführt. Es wurden drei mögliche mechanistische Reaktionswege analysiert. Alle zeigen als ersten Schritt eine oxidative Addition, unterscheiden sich aber bezüglich der Insertion des Ketons. Die Insertion erfolgt entweder in die Rh-Si-Bindung (Ojima Mechanismus), in die Si-H-Bindung (Chan Mechanismus) oder über die Bildung eines Silylenintermediates (neuer Mechanismus). Dieser neue Mechanismus ist gegenüber den beiden ersten um 55 kJ.mol<sup>-1</sup> (Ojima Mechanismus) bzw. 120 kJ.mol<sup>-1</sup> (Chan Mechanismus) energetisch bevorzugt. Der neue Mechanismus läuft nur dann ab, wenn Dihydrosilane eingesetzt werden, was die zuvor beobachtete Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit beim Einsatz sekundärer Silane anstelle tertiärer erklärt. Darüber hinaus bietet er eine Erklärung für den inversen kinetischen Isotopeneffekt.