

Modifikation und Methodenentwicklung zur Quantifizierung der elektronischen Eigenschaften N-heterocyclischer Carbene

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Hannes Buhl
aus Hilden

Düsseldorf, März 2016

aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. C. Ganter

Korreferent: Priv.-Doz. Dr. K. Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 22.04.16

Diese Arbeit wurde in der Zeit von November 2012 bis März 2016 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Abteilung für Metallorganische Chemie, der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Christian Ganter angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung	4
3	Pyridiniumanelliertes Imidazolyiden	6
3.1	Einleitung	6
3.2	Dikationische Vorläufer	8
3.3	Elektronische Eigenschaften und Koordinationschemie	9
3.3.1	Theoretische Untersuchungen.....	9
3.3.2	Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften durch NMR spektroskopische Untersuchungen.....	10
3.3.3	Dimerisierung und Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen.....	17
3.3.4	Koordinationschemie der kationischen, pyridiniumanellierten NHCs.....	18
4	Untersuchungen zur Labilität von CO in (NHC)Rh(CO)₂Cl Komplexen	23
4.1	Einleitung	23
4.2	Charakterisierung der unbekanntten Verbindung	23
4.3	Darstellung und Charakterisierung von (NHC)Rh(CO)(DMSO)Cl Komplexen	24
4.4	Reversibilität der Substitution von CO durch DMSO	27
4.5	Substitution von koordiniertem durch nicht koordiniertes DMSO	28
4.6	Reaktivität von (NHC)Rh(CO) ₂ Cl Komplexen gegenüber anderen Liganden.....	31
4.7	Mechanismus der CO Substitution.....	33
5	Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften N-heterocyclischer Carbene mittels NMR Spektroskopie	35
5.1	Einleitung	35
5.2	Methoden zur Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften von NHCs.....	35
5.3	Bestimmung der π -Azidität N-heterocyclischer Carbene über die ⁷⁷ Se NMR chemischen Verschiebungen ihrer Selenaddukte.....	38
5.3.1	Theoretische Grundlagen	38

5.3.2	Darstellung und Charakterisierung der NHC Selenaddukte	41
5.3.3	^{77}Se NMR chemische Verschiebung der NHC Selenaddukte	42
5.3.4	Korrelation mit anderen Methoden.....	49
5.4	Bestimmung der σ -Basizität N-heterocyclischer Carbene durch die $^1J_{\text{CSe}}$ und $^1J_{\text{CH}}$ Kopplungskonstanten ihrer Selenaddukte oder Azoliumsalze	54
5.4.1	Theoretische Grundlagen	54
5.4.2	$^1J_{\text{CSe}}$ und $^1J_{\text{CH}}$ Kopplungskonstanten der NHC Selenaddukte und Azoliumsalze.....	56
5.5	Berechnung des TEP Wertes aus den NMR Parametern der Selenaddukte	61
5.6	Experimentelle Ladungsdichtanalyse der Selenoharnstoffe 3.1·Se und 3.5·Se	62
6	Zusammenfassung.....	70
6	Summary	74
7	Experimenteller Teil.....	77
7.1	Allgemeine Arbeitstechnik.....	77
7.2	Analytische Methoden.....	77
7.2.1	NMR Spektroskopie.....	77
7.2.2	Massenspektrometrie	78
7.2.3	Elementaranalyse.....	78
7.2.4	Röntgenstrukturanalyse.....	78
7.3	Verwendete Chemikalien	79
7.4	Synthesen und spektroskopische Daten	80
7.4.1	Ergebnisteil 1.....	80
7.4.2	Ergebnisteil 2.....	84
7.4.3	Ergebnisteil 3.....	89
7.4.4	Sonstige Verbindungen	98
7.5	Molekülstrukturdaten.....	102
7.6	DFT Rechnungen.....	106
8	Literaturverzeichnis.....	107

9	Anhang	113
9.1	Abkürzungsverzeichnis	113
9.2	Verbindungsverzeichnis	114
9.3	Kooperationen und Veröffentlichungen	115
9.4	Eidesstattliche Erklärung.....	116

1 Einleitung

Carbene sind neutrale Verbindungen mit einem divalenten Kohlenstoffatom, welches ein Elektronensextett aufweist. Folglich handelt es sich um sowohl elektronisch als auch koordinativ ungesättigte Verbindungen. Die zwei freien Elektronen können wie in Methylen ungepaart oder wie in Dihalogencarbenen gepaart vorliegen. Die Carbene werden dann ihren Spinzuständen entsprechend als Singulett- oder Triplettcarbene bezeichnet. Schon immer ging von diesen speziellen Verbindungen eine gewisse Faszination aus. So ist es nicht verwunderlich, dass bereits Mitte des 19. Jahrhunderts durch *Dumas*^[1] und *Regnault*^[2] erste Versuche unternommen wurden, Methylen durch Dehydratisierung von Methanol mit konzentrierter Schwefelsäure bzw. mit Phosphorpentoxid herzustellen. Es dauerte allerdings über 100 Jahre, bis *Bertrand et al.* mit der Synthese des λ^3 -Phosphinocarbon- λ^5 -Phosphaacetylen **1.1** in Form eines roten Öls die Darstellung der ersten unter Schutzgas stabilen Verbindung mit carbenartigem Charakter gelang.^[3] Den wahren Durchbruch und Auslöser für eine reichhaltige Carbenchemie schafften jedoch *Arduengo et al.* mit der Synthese von 1,3-Bis(adamantyl)imidazol-2-yliden **1.2** – dem ersten „in Flaschen füllbaren“ Carben.^[4] In Abbildung 1.1 sind die beiden Carbene dargestellt. An dieser Stelle soll nicht verschwiegen werden, dass bereits vor *Bertrand* und *Arduengo* wichtige Erkenntnisse auf dem Gebiet der Chemie N-heterocyclischer Carbene (NHCs) gewonnen wurden^[5] und NHCs bereits als Organokatalysatoren Anwendung fanden.^[6]

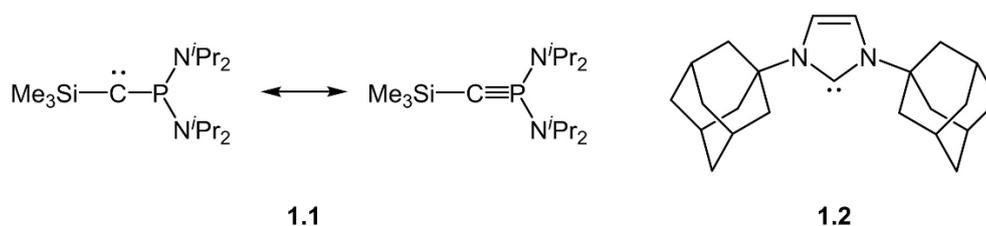


Abbildung 1.1: Darstellung des λ^3 -Phosphinocarbon- λ^5 -Phosphaacetylen **1.1** und des 1,3-Bis(adamantyl)imidazol-2-ylidens **1.2**.

Nun stellt sich die Frage, warum viele NHCs isoliert werden können und welche Eigenschaften sie besitzen, die ein solches Interesse an dieser Verbindungsklasse hervorrufen. Einen Teil ihrer Stabilität verdanken NHCs der Tatsache, dass sie als Singulettcarbene vorliegen. Hierfür ist hauptsächlich der sogenannte Push-Pull-Effekt verantwortlich (Abbildung 1.2). Dabei wird aus den besetzten p-Orbitalen der benachbarten Heteroatome Elektronendichte in das p_π -Orbital des Carbenkohlenstoffatoms verschoben, wodurch dieses Orbital energetisch angehoben wird. Gleichzeitig bewirkt der negative induktive Effekt der Heteroatome eine energetische Absenkung

des σ -Orbitals, da Elektronendichte aus diesem Orbital zu den Heteroatomen gezogen wird. Die andere zur Stabilität von NHCs beitragende Komponente sind sterisch anspruchsvolle N-Substituenten. Sie schirmen das reaktive Carbenzentrum ab und sorgen so für eine kinetische Stabilisierung (Abbildung 1.2).

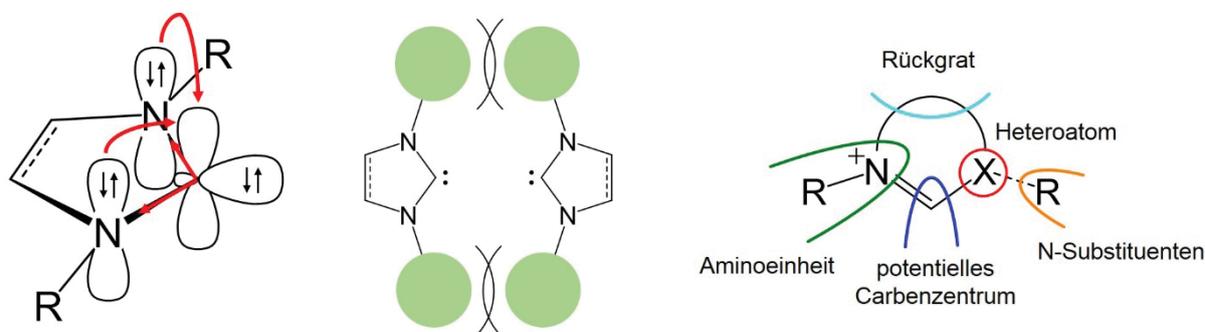


Abbildung 1.2: Darstellung des Push-Pull-Effekts (links), der Abschirmung des Carbenzentrums durch die N-Substituenten (Mitte) und der potentiellen Bausteine eines NHC Precursors (rechts).

Zu den wichtigsten Eigenschaften zählt die leichte Zugänglichkeit der NHC Precursor, bei denen es sich in der Regel um Azoliumsalze handelt. Dabei lassen sich die einzelnen Komponenten nach einem Baukastenprinzip zusammensetzen.^[7] Bei den möglichen „Bausteinen“ eines NHC handelt es sich um das potentielle Carbenzentrum bzw. den C1 Baustein, die N-Substituenten, die Aminoeinheiten, das Rückgrat und die Heteroatome. Durch Variation der einzelnen Bestandteile lassen sich die Eigenschaften des Carbens variieren. So hat die Modifikation des Rückgrats einen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften. Durch die N-Substituenten und die Aminoeinheit können asymmetrische Informationen in das Carben eingebracht werden. Zudem haben auch sie einen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften und können an das Carben koordinierte Moleküle sterisch abschirmen. Durch die Art und Anzahl der Heteroatome wird Einfluss auf die Struktur und die elektronischen Eigenschaften des NHC genommen. Dies kann auch durch die Auswahl der Ringgröße beeinflusst werden. Dabei müssen nicht immer cyclische Carbene vorliegen. Es besteht auch die Möglichkeit acyclische Diaminocarbene, sogenannte ADACs, darzustellen. Dieses Baukastenprinzip ermöglicht nicht nur die Darstellung von Diaminocarbenen, vielmehr führte es zu einer Vielzahl unterschiedlichster Carbene^[8] wie z.B. den cyclischen Alkyl Aminocarbenen (CAACs)^[9] und den abnormalen NHCs.^[10]

Bedingt durch eine solch immense Vielzahl von Carbenen mit den unterschiedlichsten Eigenschaften gibt es auch ebenso vielfältige Anwendungen, die nicht nur eine rein akademische sondern auch eine industrielle Bedeutung besitzen. Die Verwendung von NHCs lässt sich dabei grob in drei Bereiche gliedern: Die Koordination an Übergangsmetallkomplexe,^[8a] die Verwendung als Organokatalysatoren^[6,11] und die Koordination an p-Block Elemente.^[12] Als

namhaftes Beispiel sei die Verwendung als Ligand in Grubbs-Katalysatoren der zweiten Generation genannt.^[13] Zudem werden NHCs als Organokatalysatoren in der Benzoinkondensation^[14] und bei der Stetter-Reaktion^[15] eingesetzt. Abbildung 1.3 soll eine grobe Übersicht über die Verwendung von NHCs geben. Ungeachtet der Anwendung gilt jedoch immer: Für den erfolgreichen Einsatz eines N-heterocyclischen Carbens sind die elektronischen Eigenschaften von entscheidender Bedeutung. Aus diesem Grund beschäftigt sich diese Arbeit mit der Modifikation und Methodenentwicklung zur Quantifizierung der elektronischen Eigenschaften N-heterocyclischer Carbene.

1^[8a] 2^[16] 3^[17] 4^[18] 5^[19] 6^[20] 7^[21] 8^[22] 9^[23] 10^[24] 11^[25] 12^[26] a^[12] b^[27]
 c^[28] d^[28,29] f^[30] g^[31] h^[32] i^[6a,33] j^[34] k^[6b] m^[35] n^[36] o^[37]

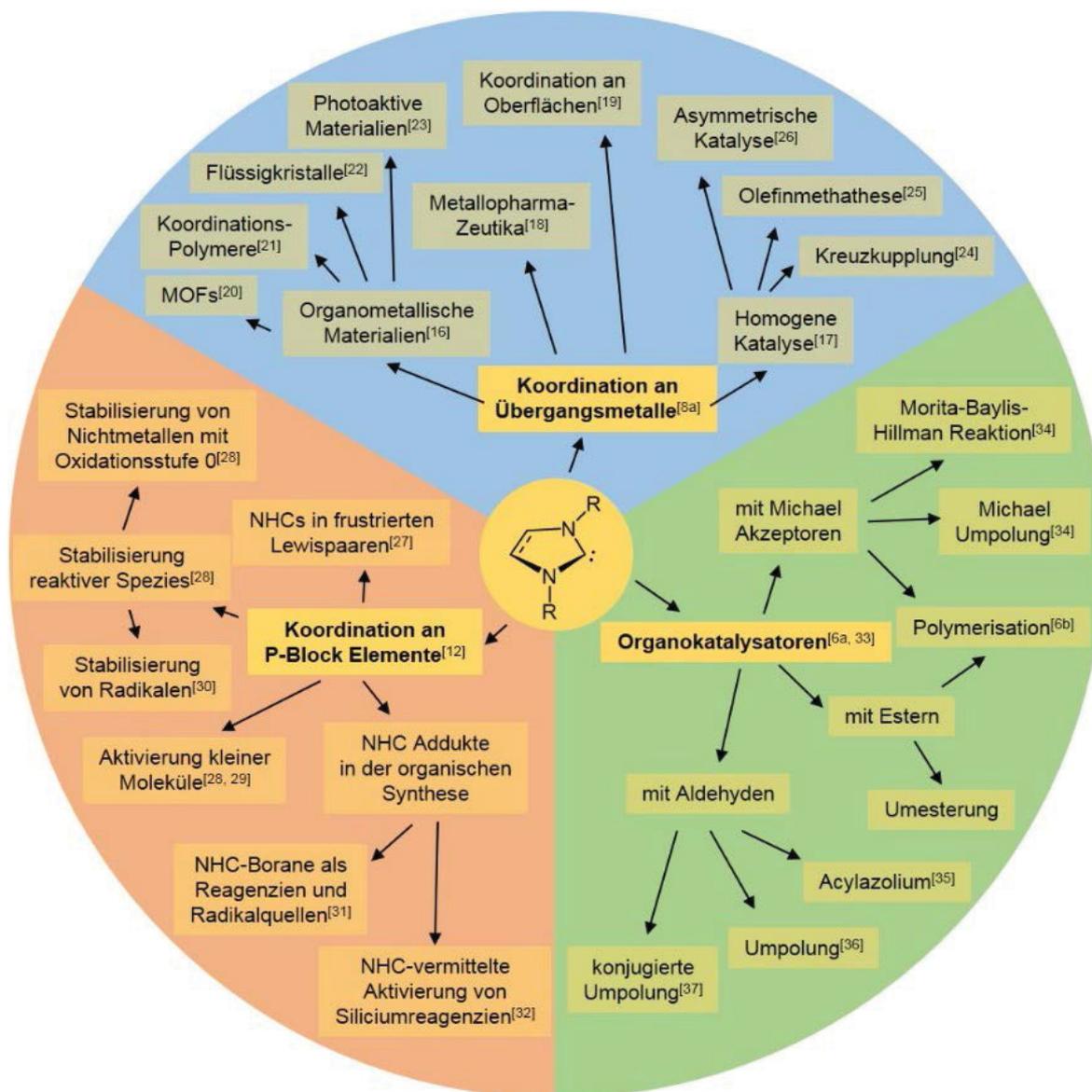


Abbildung 1.3: Darstellung der verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten von N-heterocyclischen Carbenen.^[38]

2 Zielsetzung

Im ersten Teil der Arbeit sollen offengebliebene Fragestellungen zur Reaktivität des in der Masterarbeit^[39] entwickelten methylpyridiniumanellierten Imidazolylidens **2.1** bearbeitet werden. Diese beinhalten die Komplexierung an verschiedene Übergangsmetallkomplexe wie Nickelocen oder $(\text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ sowie die Untersuchung der Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen. Da Carben **2.1** mit 2067 cm^{-1} einen der höchsten TEP Werte für NHCs besitzt, soll zudem weiter ergründet werden, inwieweit dieser einem starken π -Akzeptor- oder schwachen σ -Donorcharakter geschuldet ist.

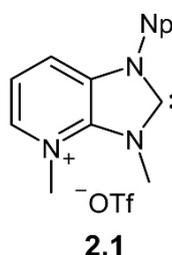


Abbildung 2.1: In der Masterarbeit entwickeltes NHC **2.1**.

Da es während der Masterarbeit aufgrund zu geringer Probenkonzentration in Aceton-*d*6 nicht gelungen war, den Rhodiumkomplex $(\mathbf{2.1})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}$ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektroskopisch zu charakterisieren, soll dies nun unter Variation des Lösungsmittels nachgeholt werden. Dabei stellte sich heraus, dass in $\text{DMSO-}d_6$ aufgenommene ^1H und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektren stets zwei Signalsätze aufweisen. Der Untersuchung dieses Umstandes widmet sich der zweite Teil der Arbeit.

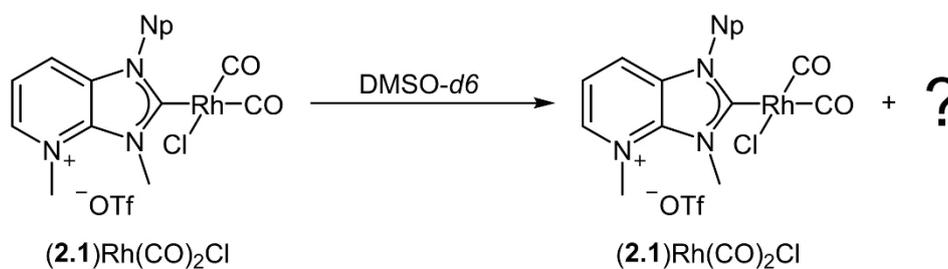


Abbildung 2.2: Teilweise Zersetzung von Komplex $(\mathbf{2.1})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}$ in $\text{DMSO-}d_6$.

Ziel des dritten Teils der Arbeit ist die Entwicklung einer neuen Methode zur Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften von NHCs. Hierbei sollte berücksichtigt werden, dass der σ -Donor- und der π -Akzeptorcharakter getrennt voneinander betrachtet werden können. Es ist bereits bekannt, dass die π -Azidität von Carbenen mittels der Verschiebung ihrer korrespondierenden Phosphinidenaddukte über die ^{31}P NMR chemische Verschiebung charakterisiert werden kann.^[40] Aufgrund der sehr aufwendigen Synthese der Phosphinidenaddukte soll überprüft werden, ob die π -Azidität auch über die ^{77}Se NMR chemische Verschiebung der leicht zugänglichen Selenaddukte abgeschätzt werden kann. Des Weiteren soll untersucht werden, inwieweit die $^1J_{\text{CH}}$ und $^1J_{\text{CSe}}$ Kopplungskonstanten der als NHC Vorläufer eingesetzten Azoliumsalze bzw. der Selenaddukte im Zusammenhang mit dem σ -Donorcharakter der entsprechenden NHCs stehen. Hierzu wurde in der Vergangenheit bereits eine Korrelation zwischen der $^1J_{\text{PSe}}$ Kopplung in Phosphanseleniden und der Basizität der korrespondierenden Phosphane nachgewiesen.^[41] Diese Abhängigkeit konnte auch mit anderen NMR aktiven Kernen wie ^{11}B und ^{195}Pt beobachtet werden.^[41a,42]

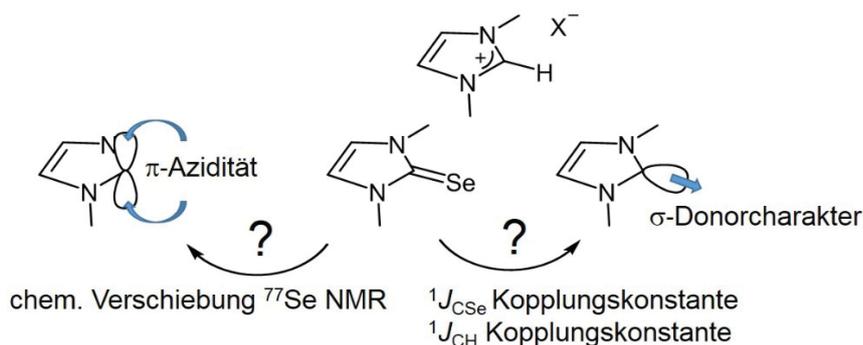


Abbildung 2.3: Bestimmung des π -Akzeptor- und σ -Donorcharakters.

3 Pyridiniumanelliertes Imidazolylden

Die Ergebnisse in diesem Teil der Arbeit sind teilweise in einer von mir betreuten Bachelorarbeit entstanden (Annika Liske).¹

3.1 Einleitung

Der erste Teil der Dissertation befasst sich mit den elektronischen Eigenschaften und der Reaktivität des kationischen NHC **2.1**, welche bereits ansatzweise in der Masterarbeit^[39] untersucht wurden.

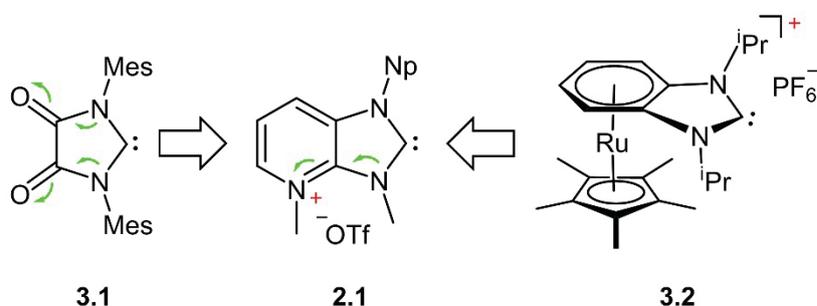


Abbildung 3.1: Kombination von mesomeren Effekten und kationischer Ladung in NHC **2.1**.

Zur Darstellung von NHCs mit erhöhtem π -Akzeptorcharakter können sich mesomere Effekte zunutze gemacht werden, wie sie beispielsweise in Diamidocarbenen auftreten.^[43] Exemplarisch hierfür ist das fünfgliedrige Diamidocarbon **3.1** in Abbildung 3.1 dargestellt. Auch durch Einführung kationischer Ladungen kann eine gesteigerte π -Azidität erreicht werden. Kationische NHCs bzw. ihre dikationischen Precursor können durch Einführung eines kationischen Cp*Ru-Fragments an im Rückgrat befindliche aromatische 6π -Elektronensysteme erzeugt werden.^[44] Erfolgt die Koordination an Benzimidazolylden so wird das kationische Carben **3.2** erhalten. Die Frage, inwieweit sich mesomere Effekte und Ladungseffekte in einem Carben miteinander verbinden lassen, führte zur Entwicklung des NHC **2.1**.

¹ Für eine genaue Auflistung der Beiträge siehe Anhang (Kap. 9.3).

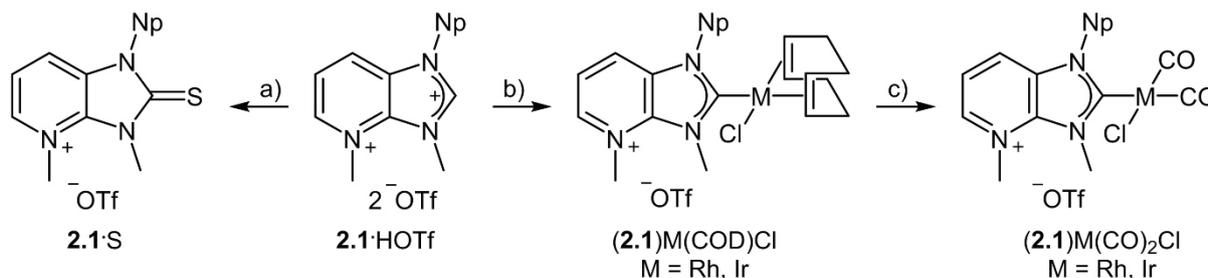


Abbildung 3.2: Darstellung der Verbindungen **2.1·S**, **(2.1)M(COD)Cl** und **(2.1)M(CO)₂Cl** (M = Rh, Ir). Reaktionsbedingungen: a) 1/8 S₈, KO^tBu in THF, 12 h, -80 °C - RT; b) 1/2 [M(COD)Cl]₂, KO^tBu in THF, 12 h, -80 °C - RT; c) CO in CH₂Cl₂, 30 Min, RT.

Der wasser- und luftstabile, dikationische NHC Vorläufer **2.1·HOTf** wurde durch Methylierung des bereits durch *Heinicke et al.*^[45] und *Hahn et al.*^[46] publizierten 1,3-Dineopentyl-4-azabenzimidazoliumhexafluorophosphats (**3.3a·HPF₆**) in der Mikrowelle mit Methyltriflat erhalten. Das Carben **2.1** wurde *in situ* durch Deprotonierung bei tiefen Temperaturen mit KO^tBu erzeugt und mit Schwefel und [M(COD)Cl]₂ (M = Rh, Ir) abgefangen, sodass die Verbindungen **2.1·S** und **(2.1)M(COD)Cl** (M = Rh, Ir) entstanden. Durch Begasen der kationischen COD Komplexe **(2.1)M(COD)Cl** (M = Rh, Ir) mit Kohlenstoffmonoxid wurden die korrespondierenden Dicarbonylkomplexe **(2.1)M(CO)₂Cl** (M = Rh, Ir) dargestellt. Allerdings wurde Verbindung **(2.1)Rh(CO)₂Cl** bisher nicht ¹³C{¹H} NMR spektroskopisch charakterisiert, da es bisher nicht gelungen ist, eine Probe von ausreichender Konzentration in Aceton-*d*₆ herzustellen.

Zur Charakterisierung des Einflusses der Methylierung auf die elektronischen Eigenschaften wurden mittels IR spektroskopischer Messungen die TEP Werte für die NHCs **2.1** und **3.3a** bestimmt. Hierbei zeigte sich, dass sich der TEP Wert vom neutralen Carben **3.3a** zum kationischen NHC **2.1** um 12 cm⁻¹ von 2055 cm⁻¹ auf 2067 cm⁻¹ erhöht. Darüber, in welchem Maße diese starke Erhöhung des TEP Wertes durch eine erhöhte π-Azidität oder eine abgeschwächte σ-Basizität zustande kommt, konnte jedoch keine Aussage getroffen werden, da es nicht gelang, Kristallstrukturen der Metallkomplexe oder des Schwefel Addukts zu erhalten und der TEP Wert lediglich eine Aussage über die Summe der σ-Donor- und π-Akzeptoreigenschaften liefert.

Zur weiteren Untersuchung der Reaktivität von NHC **2.1** wurden erste Versuche zur Darstellung des Dimers unternommen. Außerdem wurde versucht, den NHC Vorläufer **2.1·HOTf** mit Silber(I)oxid zu einem Silberkomplex umzusetzen.

Basierend auf diesen Vorarbeiten sollte nun eine genauere Charakterisierung des π-Akzeptorcharakters erfolgen. Außerdem sollte die Reaktivität gegenüber weiteren Übergangsmetallen sowie kleinen Molekülen untersucht werden und die noch ausstehenden NMR spektroskopischen Messungen zum Dicarbonylkomplex **(2.1)Rh(CO)₂Cl** nachgeholt werden.

3.2 Dikationische Vorläufer

Wie bereits in der Masterarbeit beschrieben, wurde der dikationische NHC Vorläufer **2.1**·HOTf durch Methylierung des monokationischen, pyridoanellierten Imidazoliumsalzes **3.1**·HPF₆ erhalten.^[39] Auffällig hierbei war, dass nicht nur der Pyridinstickstoff methyliert wurde, sondern auch eine Substitution der am N3-Atom befindlichen Neopentylgruppe durch einen Methylrest stattfand. Wie sich im Zuge weiterer Synthesen zur Produktion von Verbindung **2.1**·HOTf herausstellte, ist diese Substitution temperaturabhängig. So findet bei einer Temperatur von 100 °C kein Austausch der Neopentylgruppe statt, sodass wie in Abbildung 3.3 dargestellt der dikationische NHC Vorläufer **3.4**·HOTf/PF₆ erhalten wurde. Im Gegensatz zum Dikation **2.1**·HOTf, welches zwei Trifluormethansulfonate als Anionen besitzt, wurde in Verbindung **3.4**·HOTf/PF₆ mittels ¹⁹F NMR Spektroskopie und einer Elementaranalyse ein 2:1 Verhältnis von Trifluormethansulfonat zu Hexafluorophosphat nachgewiesen. Des Weiteren ändert sich durch den lipophileren Neopentylrest die Löslichkeit. So ist das Dikation **3.4**·HOTf/PF₆ gut in THF löslich, während sich Verbindung **2.1**·HOTf nur sehr schlecht in selbigem löst. Darüber hinaus wurden keine nennenswerten Unterschiede zwischen den beiden NHC Vorläufern festgestellt. Wie Verbindung **2.1**·HOTf weist auch das Dikation **3.4**·HOTf/PF₆ im ESI Massenspektrum einen Molekülpeak [M+OH]⁺ auf.

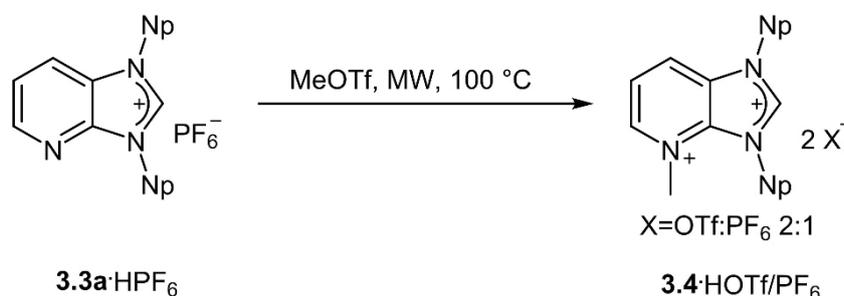


Abbildung 3.3: Darstellung des dikationischen NHC Vorläufers **3.4**·HOTf/PF₆.

Ein weiterer interessanter Aspekt der Reaktion vom Monokation **3.3a**·HPF₆ zum Dikation **3.4**·HOTf/PF₆ besteht darin, dass diese nicht nur in der Mikrowelle, sondern auch im Ultraschall abläuft. Hierzu wurde zunächst wie bei der Mikrowellensynthese eine Suspension aus Verbindung **3.3a**·HPF₆ und Methyltriflat hergestellt, welche dann in einem Ultraschallreinigungsbad oder durch einen Ultraschallstab beschallt wurde. Im Falle des Ultraschallstabes wurde dieser lediglich in ein mit Wasser gefülltes Becherglas getaucht, in dem sich das Reaktionsgefäß mit der Suspension befand, da nicht sicher war, ob der Ultraschallstab einem direkten Kontakt mit Methyltriflat standhalten würde. Eine Optimierung dieser Syntheseroute schlug jedoch fehl. Es wurden lediglich Umsätze bis zu 78% erreicht und eine

Abtrennung des Produktes vom Edukt durch Umfällen scheiterte an den zu ähnlichen Löslichkeiten.

3.3 Elektronische Eigenschaften und Koordinationschemie

Zur Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften von NHCs ist die Bestimmung des *Tolman Electronic Parameter* (TEP)^[47] eine der wohl am meisten angewandten Methoden.^{II} Bereits in der Masterarbeit^[39] wurde mit 2067 cm⁻¹ für Carben **2.1** der bisher zweithöchste TEP Wert eines NHC bestimmt, womit es zu den elektronenärmsten NHCs gezählt werden kann. Allerdings lässt der TEP Wert nur eine Aussage über den Elektronenreichtum eines Liganden und keine Differenzierung zwischen σ -Donor und π -Akzeptor zu.

3.3.1 Theoretische Untersuchungen

Um einen besseren Überblick zu erhalten, inwieweit der hohe TEP Wert von einer erhöhten π -Azidität oder einem schwächeren σ -Donorcharakter herrührt, wurden DFT Rechnungen durchgeführt. Hierbei wurden sowohl die Orbitalenergien von Carben **2.1** und, um den Einfluss der Methylierung zu verifizieren, von NHC **3.3b** berechnet. In Abbildung 3.4 ist zu sehen, dass in beiden NHCs das jeweilige HOMO und LUMO zu einem hohen Anteil auf dem Carbenkohlenstoff lokalisiert ist und eine σ - bzw. π -Symmetrie aufweist, welche die Voraussetzung für eine Wechselwirkung mit einem Metall ist. Durch die Einführung der positiven Ladung werden die Orbitalenergien abgesenkt. So liegt das HOMO von Carben **2.1** bei -9,99 eV und das LUMO bei -6,26 eV, während das HOMO in Verbindung **3.3b** bei -6,12 eV und das LUMO bei -1,20 eV liegen. Somit verringert sich der HOMO-LUMO Abstand vom neutralen Carben **3.3b** (4,93 eV) zum kationischen Carben **2.1** (3,73 eV). Durch das energetisch deutlich tiefer liegende LUMO in Verbindung **2.1** sollte diese einen gesteigerten π -Akzeptorcharakter aufweisen. Gleichwohl lässt das energetisch ebenfalls stark abgesenkte HOMO eine um einiges schwächere σ -Basizität erwarten.

Zusätzlich zum HOMO-LUMO Abstand sollten die Singulett-Triplett Abstände für das neutrale Carben **3.3b** und das kationische NHC **2.1** berechnet werden. Durch den Singulett-Triplett Abstand lässt sich die Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen wie z.B. Kohlenstoffmonoxid oder Ammoniak abschätzen.^[48] Zudem ist er ein Maß für die Dimerisation von Carbenen und ihrer Neigung mit Alkenen unter Cyclopropanierung zu reagieren.^[49] Analog zum HOMO-LUMO Abstand verringert sich auch der Singulett-Triplett Abstand durch die Methylierung. Für das neutrale NHC **3.3b** liegt er mit 72,5 kcal/mol im Rahmen der imidazolbasierten Carbene, welche

^{II} Eine genaue Erläuterung zum TEP Wert wird in Kapitel 5.2 gegeben.

einen Singulett-Triplett Abstand im Bereich von 83 kcal/mol aufweisen. Durch die Methylierung wird der Singulett-Triplett Abstand für das kationische NHC **2.1** auf 53,2 kcal/mol abgesenkt. Dieser Wert geht in Richtung des Aldercarbens $C(NPr_2)_2$ und eines cyclischen Amino(alkyl)carbena mit ~41 kcal/mol und ~47 kcal/mol.^[49] Der kleine Singulett-Triplett Abstand von NHC **2.1** lässt auf eine gesteigerte Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen und einer Dimerisierung des freien Carbena hoffen. Allerdings schlug bereits während der Masterarbeit ein erster Versuch, das Dimer darzustellen, fehl.^[39]

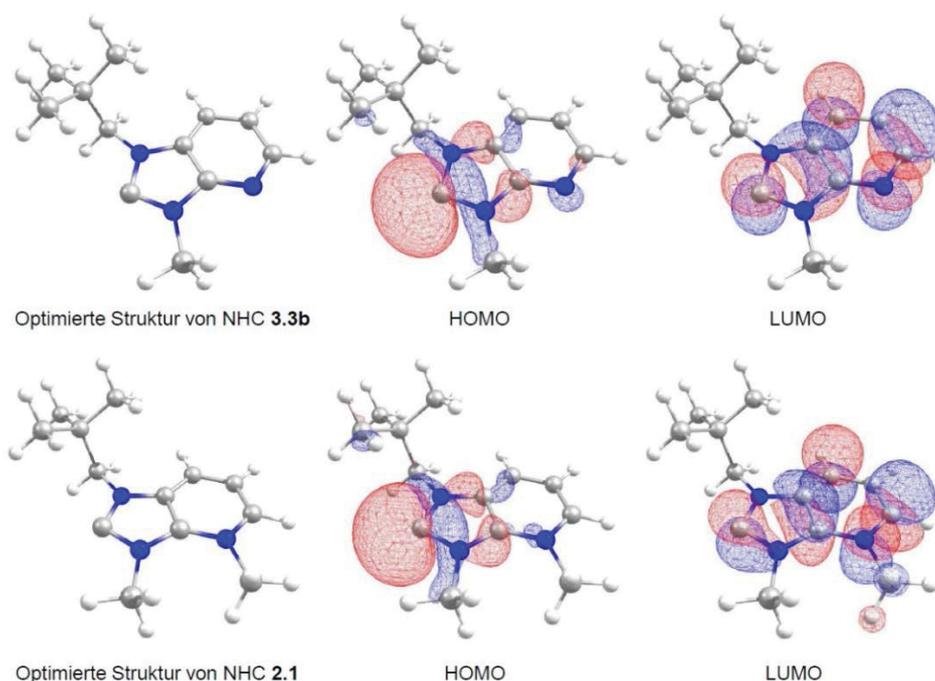


Abbildung 3.4: Darstellung der optimierten Strukturen der NHCs **3.3b** und **2.1** sowie ihrer HOMOs und LUMOs.

3.3.2 Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften durch NMR spektroskopische Untersuchungen

Wie in Kapitel 5.3 gezeigt wird, hängt die chemische Verschiebung im ^{77}Se NMR des Selenatoms eines NHC Selenaddukts von dem π -Akzeptorcharakter des korrespondierenden Carbena ab, während über die $^1J_{\text{CH}}$ Kopplungskonstante der Azoliumsalse Aussagen über die σ -Basizitäten der zugehörigen NHCs getroffen werden können. Um zu ermitteln, welchen Einfluss die Methylierung auf den π -Akzeptorcharakter hat, sollten die NHC Selenaddukte **3.3a**·Se und **2.1**·Se dargestellt und ^{77}Se NMR spektroskopisch vermessen werden. Des Weiteren sollten zur Bestimmung, inwiefern die Einführung der positiven Ladung den σ -Donorcharakter beeinflusst, die $^1J_{\text{CH}}$ Kopplungskonstanten des C2-Kohlenstoffatoms der mono- und dikationischen NHC Vorläufer **3.3a**·HPF₆ und **2.1**·HOTf bestimmt werden.

Darstellung der Selenoether [3.3a·Se-Me][OTf] und [3.4·Se-Me][OTf]

Die Selenverbindung **3.3a·Se** war durch Deprotonierung des NHC Vorläufers **3.3a·HPF₆** in Gegenwart von Selen mit NaHMDS in THF leicht zugänglich. Allerdings war es auf diesem Wege nicht möglich, Verbindung **2.1·Se** zu erhalten. Auch Versuche, bei denen mit KO^tBu anstelle von NaHMDS deprotoniert wurde, blieben erfolglos. Aus diesem Grunde wurde versucht, Verbindung **2.1·Se** durch Methylierung ausgehend vom Selenaddukt **3.3a·Se** darzustellen. Hierbei wurden die Selenoether [3.3a·Se-Me][OTf] und [3.4·Se-Me][OTf] erhalten.

Wie in Abbildung 3.5 dargestellt, wird bei Raumtemperatur in CH₂Cl₂ mittels MeOTf lediglich das weichere Selenatom methyliert, wohingegen ohne Lösungsmittel bei 110 °C in der Mikrowelle auch der Pyridinstickstoff dem elektrophilen Angriff der Methylgruppe unterliegt. Anhand ¹H und ¹³C{¹H} NMR spektroskopischer Untersuchungen wurde gezeigt, dass die Methylierungen wie in Abbildung 3.5 dargestellt stattfinden. Obwohl in Ausgangsverbindung **3.3a·HPF₆** Hexafluorophosphat als Anion vorlag, zeigten ESI(-) Massenspektren, Elementaranalysen und im Falle von [3.3a·Se-Me][OTf] ein ¹⁹F NMR Spektrum, dass wie schon beim dikationischen NHC Vorläufer **2.1·HOTf** auch in den Verbindungen [3.3a·Se-Me][OTf] und [3.4·Se-Me][OTf] ausschließlich Trifluormethansulfonat als Anion vorliegt.

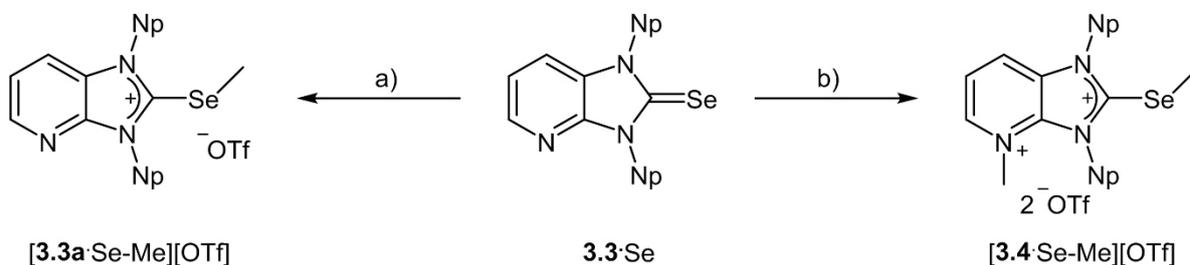


Abbildung 3.5: Darstellung der Verbindungen [3.3a·Se-Me][OTf] und [3.4·Se-Me][OTf]. Reaktionsbedingungen: a) MeOTf in CH₂Cl₂, 12 h, RT; b) in MeOTf, MW, 110 °C, 2x5 Min.

Strukturelle Charakterisierung der Selenoether [3.3a·Se-Me][OTf] und [3.4·Se-Me][OTf]

Nachdem die Verbindungen [3.3a·Se-Me][OTf] und [3.4·Se-Me][OTf] erfolgreich dargestellt wurden, stellte sich die Frage, ob zwischen dem Carbenkohlenstoffatom und dem Selenatom weiterhin eine Doppelbindung mit positiver Ladung auf dem Selenatom besteht, oder ob sich ein Bindungselektronenpaar zum Selenatom verschiebt, sodass eine Einfachbindung entsteht und die positive Ladung über die Atome N1, C_{Carben}, N3 und das aromatische Rückgrat delokalisiert ist. Die beiden resultierenden Grenzstrukturen sind für Verbindung [3.4·Se-Me][OTf] in Abbildung

3.6 dargestellt. Die Auflösung liefert die Betrachtung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ und ^{77}Se NMR Spektren der Verbindungen **3.3a**·Se und **[3.3a·Se-Me][OTf]**. So ist für das C_{Carben} -Atom der beiden Verbindungen eine Tieffeldverschiebung vom Selenaddukt **3.3a**·Se zum Selenoether **[3.3a·Se-Me][OTf]** um 36 ppm von 173,6 ppm zu 210,0 ppm zu beobachten. Durch die Methylierung des Selenatoms muss also eine Entschirmung des C_{Carben} -Kohlenstoffatoms stattgefunden haben, wie sie sich durch Grenzstruktur **A** erklären lässt. Das Selenatom erfährt wiederum eine Abschirmung, was aus der Hochfeldverschiebung um 25 ppm von 183 ppm in Verbindung **3.3a**·Se zu 158 ppm im Selenoether **[3.3a·Se-Me][OTf]** zu schließen ist.

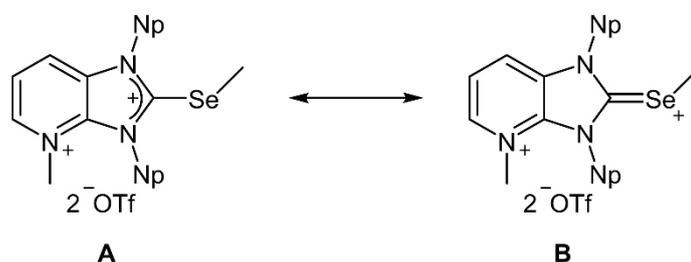


Abbildung 3.6: Mesomere Grenzstrukturen der Verbindung **3.4**·**[Se-Me][OTf]**.

Da die Darstellung des Selenaddukts **2.1**·Se bzw. **3.4**·Se nicht möglich war, fehlten die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ und ^{77}Se NMR Vergleichsdaten, um für den dikationischen Selenoether **[3.4Se-Me][OTf]** wie bei Verbindung **[3.3a·Se-Me][OTf]** abzuschätzen, ob die C_{Carben} -Se Bindung als Einfach- oder Doppelbindung vorliegt. Allerdings wurden durch Lösungsmitteldiffusion von Hexan in eine Lösung von Verbindung **[3.4·Se-Me][OTf]** in Aceton farblose, nadelförmige Kristalle erhalten, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Tabelle 3.1 zeigt ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Die C1-Se1 Bindung entspricht mit einer Länge von 190,31(12) pm in etwa der einer Kohlenstoff-Selen Einfachbindung.^[50] Der Se-CH₃ Bindungslänge (C18-Se1) beträgt 195,91(15) pm. Der Bindungswinkel C1-Se1-C18 ist annähernd rechtwinklig (95,87(6)°). Damit ähneln die beiden Bindungslängen und der C_{Carben} -Se-CH₃ Winkel den Werten, die für ein neutrales 1-Methyl-2-(methylselenyl)imidazol beobachtet wurden.^[51] Die *tert*-Butylreste der Neopentylsubstituenten stehen nahezu orthogonal zur Ebene des Heterocyclus. Die Torsionswinkel betragen 88,78(14)° und 87,14(14)°. Im Gegensatz hierzu steht die an das Se1 gebundene Methylgruppe leicht schräg zum Imidazolring.

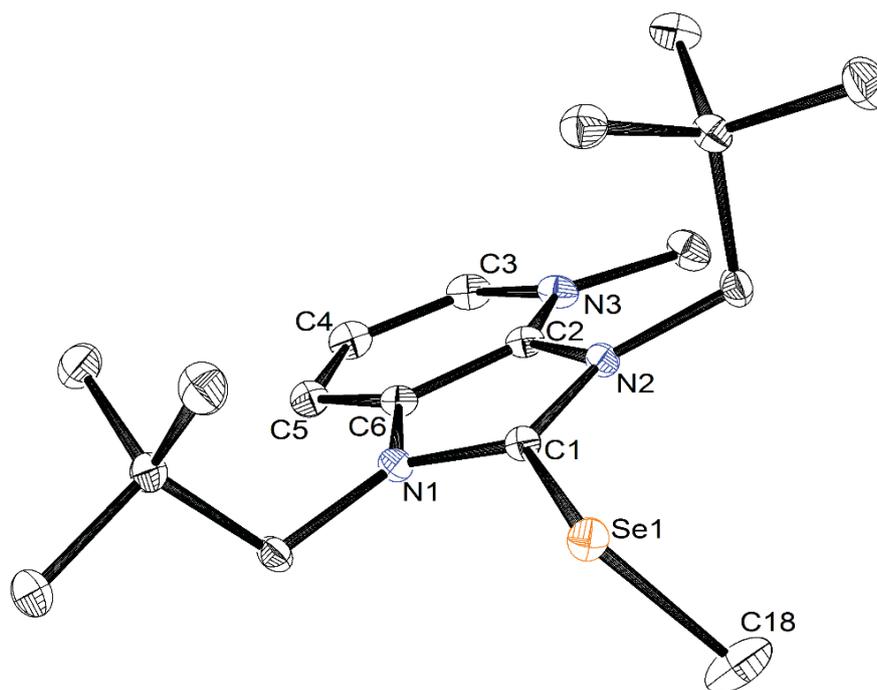


Abbildung 3.7: Molekülstruktur von Verbindung [3.4-Se-Me][OTf]. Die zwei Anionen sowie die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %.

Tabelle 3.1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in Verbindung [3.4-Se-Me][OTf].

C1-Se1	190,31(12)	N1-C1-N2	109,99(10)
C18-Se1	195,91(15)	N1-C1-Se1	123,51(9)
N1-C1	134,04(16)	N2-C1-Se1	126,35(9)
N2-C1	136,20(16)	C1-Se1-C18	95,87(6)
		C6-N1-N1(CH ₂)-C(CH ₃) ₃	-88,78(14)
		C1-N2-N2(CH ₂)-C(CH ₃) ₃	-87,14(14)

Es ist bekannt, dass ein Imidazolin-2-selenon mit Cyanogeniodid zu dem der Verbindung [3.4-Se-Me][OTf] ähnlichen 2-(Cyanoselenyl)imidazoliumiodid unter Ausbildung von dimeren iodoverbrückten Aggregaten reagiert.^[52] Des Weiteren können Selenoharnstoffe unter Ausbildung einer Se-Se Bindung dikationische Dimere bilden, wobei jeweils zwei dieser Dimere durch zwei Triiodide miteinander verbrückt und somit stabilisiert werden.^[53] Wie in Abbildung 3.8 zu sehen ist, bildet auch der dikationische Selenoether [3.4-Se-Me][OTf] Aggregate aus. Hierbei werden zwei dikationische Selenaddukte über ihre Selenatome durch jeweils zwei Sauerstoffatome der Triflatanionen verbrückt. Es entsteht ein zentrosymmetrischer, nahezu rechtwinkliger Vierring mit Winkeln von 85° an den Selenatomen und 95° um die Sauerstoffatome. Die Abstände der Selenatome zu den Triflatsauerstoffen betragen 289,49(1) pm und 483,10(2) pm. Die an das Selenatom gebundene Methylgruppe ist um 45° zum weiter entfernten und 7° zum näheren Sauerstoffatom geneigt. Ausgewählte Atomabstände und Winkel sind in Tabelle 3.2 dargestellt.

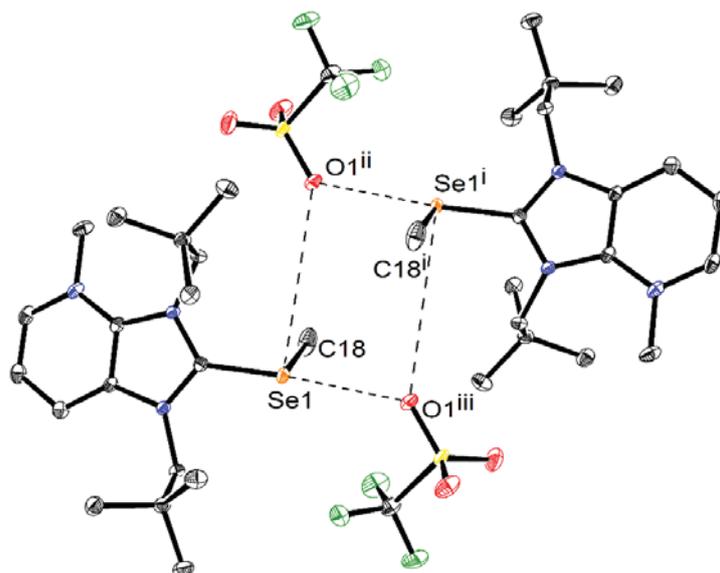


Abbildung 3.8: Dimeres Aggregat bestehend aus zwei Molekülen [3.4-Se-Me][OTf] und zwei Triflatanionen. Die zwei nicht an der Aggregation beteiligten Anionen sowie die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50%.

Tabelle 3.2: Ausgewählte Atomabstände [pm] und -winkel [°] des dimeren Aggregats von [3.4-Se-Me][OTf].

Se1-O1 ⁱⁱⁱ	289,49(1)	C18-Se1-O1 ⁱⁱ	46
Se1-O1 ⁱⁱ	483,10(2)	C18-Se1-O1 ⁱⁱⁱ	83
O1 ⁱⁱ -Se1-O1 ⁱⁱⁱ	85	C18-Se1-O1 ⁱⁱ -Se1 ⁱ	44
Se1-O1 ⁱⁱ -Se1 ⁱ	95	C18-Se1-O1 ⁱⁱⁱ -Se1 ⁱ	-76

Charakterisierung des π -Akzeptorcharakters von [3.4-Se-Me][OTf] mittels ^{77}Se NMR Spektroskopie

Es gelang zwar nicht, die Verbindungen **2.1**·Se oder **3.4**·Se darzustellen, dennoch war es möglich, die ^{77}Se NMR spektroskopische Verschiebung für das Selenaddukt **3.4**·Se über die Selenverbindungen **3.3a**·Se, [**3.3a**·Se-Me][OTf] und [3.4·Se-Me][OTf] wie in Abbildung 3.9 dargestellt abzuschätzen. Die ^{77}Se NMR spektroskopischen Verschiebungen der Selenoether [**3.3a**·Se-Me][OTf] und [3.4·Se-Me][OTf] betragen 158 ppm und 220 ppm. Folglich bewirkt die Methylierung des Pyridinstickstoffatoms eine Tieffeldverschiebung von 62 ppm. Die Verschiebung im ^{77}Se NMR Spektrum des neutralen Selenaddukts **3.3a**·Se beträgt 183 ppm. Somit würde das kationische Selenaddukt **3.4**·Se unter der Annahme, dass die Methylierung des Pyridinstickstoffatoms auch im Selenaddukt **3.3a**·Se eine Verschiebung von 62 ppm zu tieferem Felde bewirkt, eine Verschiebung von 245 ppm aufweisen. Es kann natürlich nicht davon ausgegangen werden, dass die Verschiebung exakt bei 245 ppm liegt. Allerdings kann basierend auf diesem Wert grob der Einfluss der Methylierung auf den π -Akzeptorcharakter abgeschätzt werden und ein Vergleich mit anderen π -aziden NHCs angestellt werden.

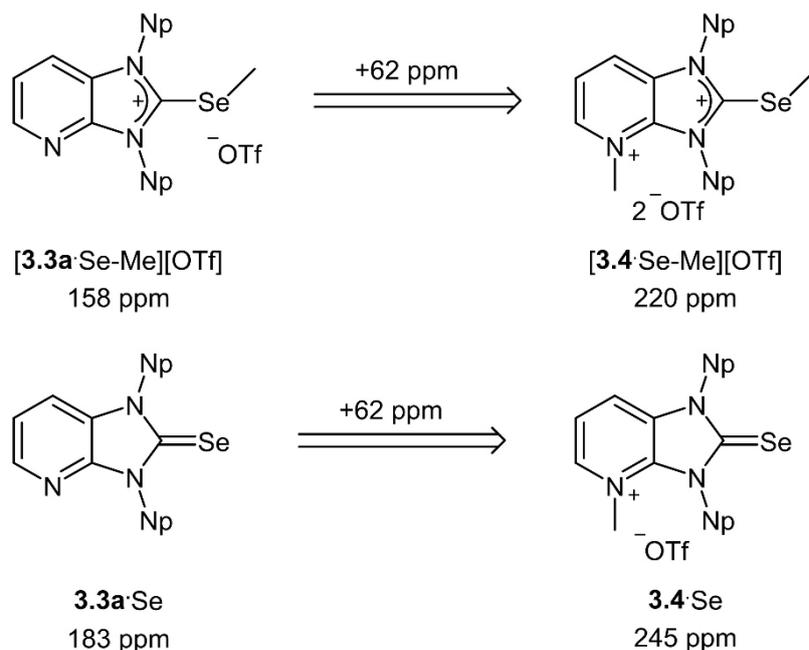


Abbildung 3.9: Prinzip zur Abschätzung der ^{77}Se NMR spektroskopischen Verschiebung von **3.4·Se**.

Die ^{77}Se NMR Verschiebungen für die bisher vermessenen NHC Selenaddukte erstrecken sich über ca. 850 ppm, wobei das Selenaddukt **3.1·Se**, dessen korrespondierendes Carben **3.1** einen der ausgeprägtesten π -Akzeptorcharakter besitzt,^[43d-f] mit 856 ppm die größte Tieffeldverschiebung aufweist. Vor diesem Hintergrund bedeutet eine Tieffeldverschiebung von 62 ppm eine signifikante Steigerung der π -Azidität. Abbildung 3.10 zeigt einen Vergleich, wie sich die Einführung von Carbonylgruppen in das Rückgrat und die Methylierung des Pyridinstickstoffatoms auf den TEP Wert und die ^{77}Se NMR Verschiebung der Carbene **3.5** und **3.3a** auswirken. Die Einführung von zwei Carbonylgruppen in das Rückgrat von Carben **3.5** hat eine Steigerung des TEP Wertes von 15 cm^{-1} und eine Tieffeldverschiebung von 740 ppm zur Folge, während sich durch die Methylierung des Pyridinstickstoffs in Carben **3.3a** der TEP Wert um 12 cm^{-1} erhöht und das ^{77}Se Signal um 62 ppm zu tieferem Feld verschoben wird. Im Vergleich hierzu steigert sich der TEP Wert vom Imidazolidinyliden **3.5** zu Césars Monoamidocarben^[54] **3.6** um nur 5 cm^{-1} , während für die korrespondierenden Selenaddukte **3.5·Se** und **3.6·Se** eine Tieffeldverschiebung von 178 ppm beobachtet wird. Es wird also deutlich, dass die Methylierung nicht hauptsächlich eine Steigerung des π -Akzeptorcharakters bewirkt, sondern der Haupteffekt in der Abschwächung der σ -Basizität liegen muss. Dies hatte sich bereits bei den in Kapitel 3.3.1 durchgeführten DFT Rechnungen angedeutet.

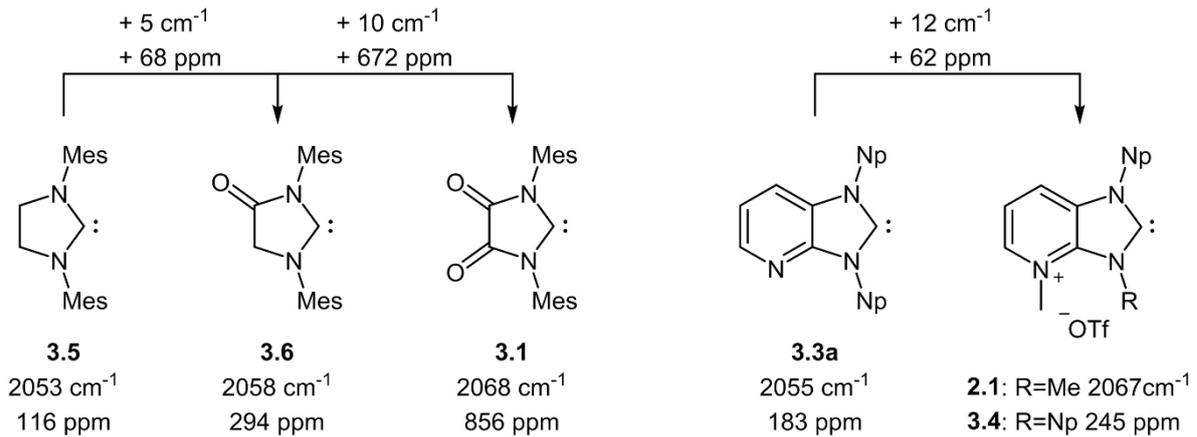


Abbildung 3.10: Vergleich der TEP Werte und der ⁷⁷Se NMR spektroskopischen Verschiebungen elektronenarmer NHCs in Abhängigkeit der Modifikation im Rückgrat.

Charakterisierung des σ -Donorcharakters mittels $^1J_{CH}$ Kopplungskonstanten

Die Aufnahme von ¹³C NMR Spektren der Carbenvorläufer **3.3a**·HPF₆ und **2.1**·HOTf lieferte die $^1J_{CH}$ Kopplungskonstanten der Kopplung zwischen dem aziden Proton und dem C_{Carben}-Atom, mit deren Hilfe Rückschlüsse auf die σ -Donorstärke der korrespondierenden NHCs gezogen werden können. Im monokationischen Precursor **3.3a**·HPF₆ beträgt die $^1J_{CH}$ Kopplungskonstante 222 Hz. Durch Einführung der positiven Ladung erhöht sie sich im dikationischen Vorläufer **2.1**·HOTf um 6 Hz auf 228 Hz. Die $^1J_{CH}$ Kopplungskonstanten der bereits vermessenen NHC Precursoren liegen im Bereich von ca. 200 Hz bis 230 Hz, wobei der σ -Donorcharakter mit zunehmender Größe der Kopplungskonstanten abnimmt. Folglich lässt eine Vergrößerung der Kopplungskonstante um 6 Hz auf eine starke Abschwächung der σ -Basizität schließen. Dieses Ergebnis bestätigt die in den vorangegangenen Abschnitten angestellten Vermutungen. Mit einer $^1J_{CH}$ Kopplungskonstante von 228 Hz liegt das Dikation **2.1**·HOTf im Bereich des in C4 und C5 Position chlorosubstituierten Imidazoliumsalzes **3.9**·HCl, welches eine $^1J_{CH}$ Kopplungskonstante von 229 Hz aufweist und dessen korrespondierendes NHC einen der schwächsten σ -Donorcharakter besitzt.

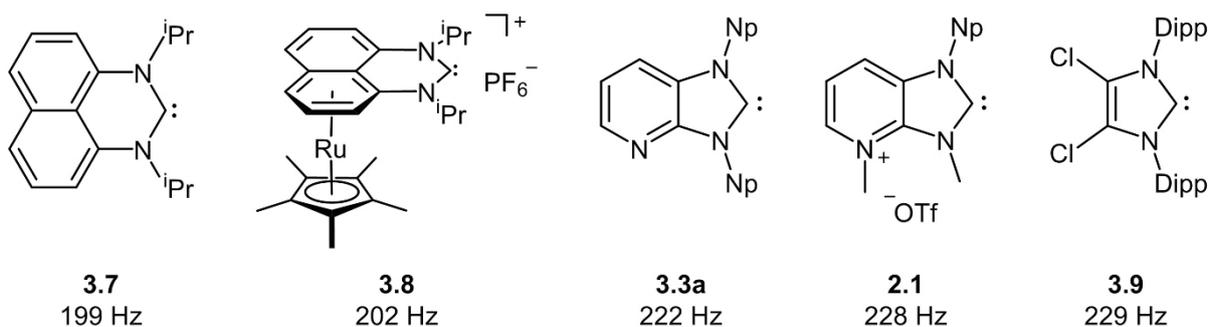


Abbildung 3.11: Vergleich einiger $^1J_{CH}$ Kopplungskonstanten ausgewählter Carbene.

Eine weitere interessante Fragestellung ist, ob die Einführung der kationischen Ladung durch ein Cp*Ru-Fragment wie in NHC **3.8** oder die Methylierung wie in Carben **2.1** einen größeren Einfluss auf den σ -Donorcharakter im Vergleich zu ihren neutralen Pendants hat. Hierzu wurden die $^1J_{CH}$ Kopplungskonstanten des monokationischen Perimidiniumsalzes **3.7**·HPF₆ und des dikationischen NHC Vorläufers **3.8**·HPF₆ bestimmt. Sie betragen 199 Hz für den monokationischen NHC Vorläufer **3.7**·HPF₆ und 202 Hz für den dikationischen NHC Precursor **3.8**·HPF₆. Folglich wird der σ -Donorcharakter durch die Methylierung stärker abgesenkt als durch die Koordination des Cp*Ru-Fragments. Dieser Unterschied lässt sich damit erklären, dass in NHC **3.8** lediglich π -Elektronendichte des Aromaten Richtung Metall gezogen wird, wodurch eine positive Partialladung entsteht, wohingegen durch die Methylierung direkt eine positive Ladung im Heterocyclus erzeugt wird, die durch Konjugation bis zu den zum Carbenkohlenstoffatom benachbarten Stickstoffatomen wandern kann.

3.3.3 Dimerisierung und Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen

Wie bereits in Kapitel 3.3.1 erwähnt, sollte das kationische NHC **2.1** aufgrund seines kleinen Singulett-Triplett Abstandes in der Lage sein, mit Alkenen in einer [2+1] Cycloaddition zu den entsprechenden Cyclopropanaddukten zu reagieren. Bei Versuchen, NHC **2.1** *in situ* zu erzeugen und mit Styrol umzusetzen, wurde jedoch nicht das gewünschte Produkt erhalten. Auch die Reaktion von Carben **2.1** mit *tert*-Butylisocyanid blieb erfolglos. In beiden Fällen wurden Reaktionsgemische erhalten, die keine weitere Interpretation zuließen. Bisher sind auch keine Beispiele bekannt, bei denen ein kationisches NHC mit kleinen Molekülen umgesetzt wurde. Im Falle des Cp*Ru substituierten Perimidin-2-ylidens **3.8** wurden bei der Reaktion mit Kohlenstoffdisulfid und *tert*-Butylisocyanid ebenfalls nicht weiter interpretierbare Reaktionsgemische erhalten.^[55] Bei der Umsetzung von Carben **3.2** mit Kohlenstoffmonoxid, Ammoniak und *tert*-Butylisocyanid entstand immer ein Hydrolyseprodukt.^[44d]

Trotz eines ersten erfolglosen Versuchs der Dimerisierung von NHC **2.1** in der Masterarbeit^[39] wurden unter Variation von Base und Temperatur weitere Versuche durchgeführt. Diese führten jedoch auch nicht zum Erfolg. Ein möglicher Grund könnte der sterische Anspruch des verbliebenen Neopentylsubstituenten sowie die elektrostatische Abstoßung der positiven Ladungen sein.

3.3.4 Koordinationschemie der kationischen, pyridiniumanellierten NHCs

Molekülstruktur des Iridiumkomplexes [(3.4)Ir(COD)Cl][PF₆]

Wie beschrieben wurden die Rhodium- und Iridiumkomplexe (2.1)M(COD)Cl und (2.1)M(CO)₂Cl (M=Rh, Ir) bereits dargestellt. Zur Charakterisierung der Carben-Metall Bindung sollte allerdings noch mindestens von einer dieser Verbindungen eine Kristallstruktur erhalten werden. Da verschiedene Kristallisationsversuche der Verbindungen (2.1)Rh(COD)Cl und (2.1)Ir(COD)Cl erfolglos blieben, sollte nun versucht werden, den kationischen Iridiumkomplex [(3.4)Ir(COD)Cl][PF₆] darzustellen. Hierzu wurden der NHC Vorläufer 3.4·HOTf/PF₆, [Ir(COD)Cl]₂ und KO^tBu vorgelegt und bei -80 °C in THF suspendiert. Auf diesem Wege wurde zwar der gewünschte Komplex erhalten, allerdings zeigten ¹⁹F NMR spektroskopische Untersuchungen, dass sich das Anionenverhältnis von Trifluormethansulfonat zu Hexafluorophosphat von 2:1 im NHC Vorläufer zu 1:4 im Metallkomplex änderte. Um den Komplex mit ausschließlich Hexafluorophosphat herzustellen, wurde während der Synthese ein Überschuss an KPF₆ zugesetzt, sodass der Komplex [(3.4)Ir(COD)Cl][PF₆] in 56% Ausbeute erhalten wurde.

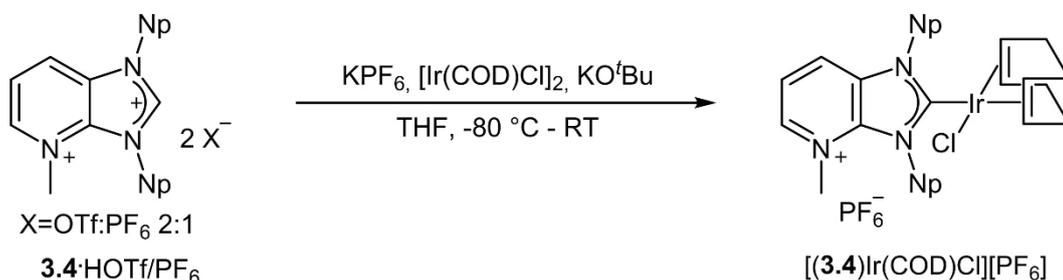


Abbildung 3.12: Darstellung von Verbindung [(3.4)Ir(COD)Cl][PF₆].

Lösungsmitteldiffusion von Hexan in eine Lösung aus [(3.4)Ir(COD)Cl][PF₆] führte zu für eine Einkristallstrukturanalyse geeigneten, gelben, nadelförmigen Kristallen. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.13 dargestellt. Der Komplex weist eine leicht verzerrt quadratisch-planare Koordination um das Iridiumatom durch das Carben, das Chlorid sowie die beiden C=C-Bindungen des COD Liganden auf. Die Ringebene des NHC steht nahezu senkrecht zur Koordinationsebene des Metalls. Auch die *tert*-Butylgruppen der Neopentylsubstituenten stehen wieder senkrecht zur Carbenebene und zeigen beide in die gleiche Richtung. Der COD Ligand zeigt vermutlich aus sterischen Gründen in die entgegengesetzte Richtung.

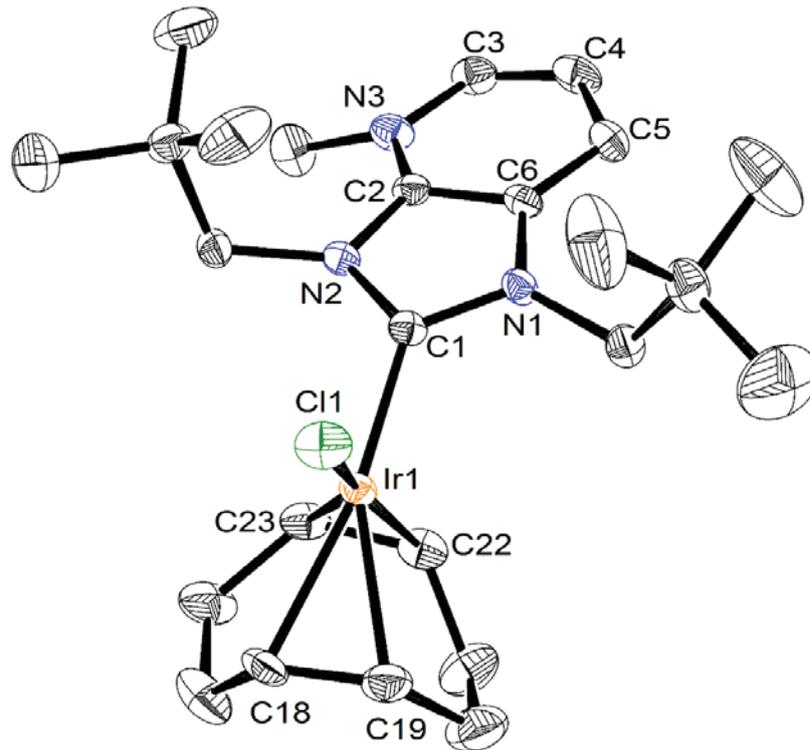


Abbildung 3.13: Molekülstruktur von Verbindung $[(3.4)\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}][\text{PF}_6]$. Die Wasserstoffatome sowie das Hexafluorophosphat sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide der anisotropen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 30%.

Bielawski et al. zeigten, dass zur Charakterisierung des π -Akzeptorcharakters vor allem die $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-Metall}$ und die $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-Stickstoff}$ Bindungslängen interessant sind. Hierbei deutet eine verkürzte $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-Metall}$ Bindung auf einen erhöhten Doppelbindungscharakter hin, der durch die π -Rückbindung des Metalls zum Carbenkohlenstoffatom entsteht. Diese Rückbindung hat eine Elongation der $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-Stickstoff}$ Bindung zur Folge. Der Grund hierfür liegt darin, dass weniger Elektronendichte aus den p-Orbitalen der Stickstoffatome in das p_{π} -Orbital des Carbenkohlenstoffs geschoben wird, da diese durch die π -Rückbindung vom Metall zur Verfügung gestellt wird. Wie auch der TEP Wert gibt die Bindungslänge zwischen Metall und den transständigen COD-Kohlenstoffatomen eine Auskunft über die Summe aus σ -Donor- und π -Akzeptorcharakter des NHC. Wird die Elektronendichte auf dem Metall durch einen starken σ -Donorcharakter erhöht oder durch einen schwachen π -Akzeptorcharakter nur wenig abgesenkt, so kann eine stärkere π -Rückbindung zum COD Liganden ausgebildet werden, was eine Kontraktion der Bindung zur Folge hat.^[43a]

In Verbindung $[(3.4)\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}][\text{PF}_6]$ beträgt die C1-Ir1 Bindungslänge 200,7(4) pm. Diese gehört zu den kürzeren $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-Ir}$ Bindungslängen gewöhnlicher NHCs, welche in der Regel zwischen 201 pm und 210 pm liegen.^[56] Im Vergleich zu elektronenarmen Carbenen liegt sie im Bereich des kationischen NHC **3.2** und *Bielawski's* 6-Ring Diamidocarbens.^[43c,44c,57] Sie ist jedoch deutlich länger als im Iridium-COD Komplex des 5-Ring Diamidocarbens **3.1**, in dem der $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-Ir}$ Abstand

lediglich 193,1(9) pm beträgt.^[43d] Die Abstände zwischen N1-C1 und N2-C1 betragen 136,0(4) pm und 139,3(5) pm. Sie sind vergleichbar mit denen anderer Carbene mit π -Rückbindungscharakter. Die Bindungslängen zwischen dem Iridiumatom und den *trans* COD Kohlenstoffatomen spiegeln das Ergebnis der TEP Werte wider. Sie sind mit 222,5(4) pm für Ir1-C18 und 220,1(4) pm für Ir1-C19 länger als in den Komplexen von NHC **3.2** und des 6-Ring DAC und kürzer als in der Verbindung **(3.1)**Ir(COD)Cl.^[43c,43d,44c,57] Die Molekülstruktur von Verbindung **[(3.4)Ir(COD)Cl][PF₆]** weist also alle für einen signifikanten π -Rückbindungscharakter typischen Merkmale auf.

Tabelle 3.3: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in Verbindung **[(3.4)Ir(COD)Cl][PF₆].**

C1-Ir1	200,7(4)	N1-C1-N2	105,9(3)
N1-C1	136,0(4)	C1-Ir1-Cl1	97,6(1)
N2-C1	139,3(5)	C1-Ir1-C22	87,3(2)
C18-Ir1	222,5(4)	C1-Ir1-C23	88,8(2)
C19-Ir1	220,1(4)		

Bisher konnte der Einfluss der Methylierung auf den π -Akzeptorcharakter lediglich theoretisch berechnet, über die Selenoether **[3.3a·Se-Me][OTf]** und **[3.4·Se-Me][OTf]** und das Selenaddukt **3.3a·Se** abgeschätzt oder mit Hilfe des TEP Wertes interpretiert werden. Obwohl die Abschätzung über die Selenverbindungen einen recht guten Eindruck über die Steigerung der π -Azidität liefert, sollte diese nun durch den Vergleich der kristallographischen Daten des kationischen Iridiumkomplexes **[(3.4)Ir(COD)Cl][PF₆]** mit denen des neutralen Iridiumkomplexes **(3.3a)Ir(COD)Cl** bestimmt werden.

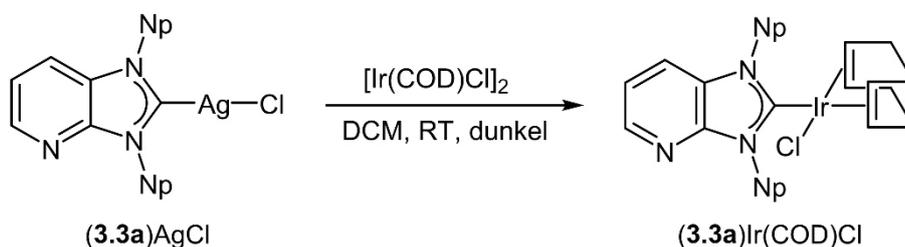


Abbildung 3.14: Darstellung von (3.3a)Ir(COD)Cl.

Der Komplex **(3.3a)Ir(COD)Cl** wurde durch Transmetallierung des Carbens **3.3a** vom literaturbekannten Silberkomplex **(3.3a)AgCl**^[45b] auf **[Ir(COD)Cl]₂** erhalten. Langsames Verdampfen des Lösungsmittels aus einer Dichlormethanolösung lieferte gelbe Kristalle, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Abbildung 3.15 zeigt die resultierende

Molekülstruktur. Sie weist die gleichen Merkmale wie die Struktur des kationischen Komplexes [(**3.4**)Ir(COD)Cl][PF₆] auf. Die Ringebene des NHC steht senkrecht zur quadratisch planaren Koordinationsebene des Iridiumatoms. Die *tert*-Butylgruppen der Neopentylsubstituenten stehen wieder nahezu senkrecht zur Carbenebene und weisen in die entgegengesetzte Richtung des COD Liganden. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.4 dargestellt.

Leider können keine signifikanten Differenzen der für den π -Akzeptorcharakter interessanten Bindungslängen der Verbindungen [(**3.4**)Ir(COD)Cl][PF₆] und (**3.3a**)Ir(COD)Cl ermittelt werden. Dennoch ist in den C1-Ir1 Bindungslängen die klare Tendenz zu einer erhöhten π -Azidität in NHC **3.4** gegenüber Carben **3.3a** zu erkennen. Die Bindungslängen betragen 200,7(4) pm in Verbindung [(**3.4**)Ir(COD)Cl][PF₆] und 201,9(2) pm in Komplex (**3.3a**)Ir(COD)Cl. Des Weiteren ist eine tendenzielle Verkürzung der C1-N2 Bindung von Komplex [(**3.4**)Ir(COD)Cl][PF₆] mit 139,3(5) pm zu Komplex (**3.3a**)Ir(COD)Cl mit 137,4(2) pm zu erkennen. Wird die C2-N2 Bindung betrachtet, so erfolgt eine Verlängerung dieser Bindung um 3,8 pm von Verbindung [(**3.4**)Ir(COD)Cl][PF₆] mit 135,2(5) pm zu Verbindung (**3.3a**)Ir(COD)Cl mit 139,0(2) pm. Dies ist ein Hinweis darauf, dass sich, wie bereits in der Masterarbeit^[39] vermutet, in NHC **3.4** Elektronendichte aus dem p-Orbital des N2-Stickstoffatoms zum Pyridin verschiebt, um die positive Ladung am Pyridinstickstoffatom zu stabilisieren, wodurch sich die C2-N2 Bindung verkürzt. In NHC **3.3a** steht diese Elektronendichte wiederum zur Verfügung, um im Sinne des Push-Effekts Elektronendichte in das p π -Orbital des Carbenkohlenstoffatoms zur Stabilisierung zu verschieben, was eine Verkürzung der C1-N2 Bindung zur Folge haben sollte.

Tabelle 3.4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in Verbindung (3.3a)Rh(COD)Cl.

C1-Ir1	201,9(2)	N1-C1-N2	106,2(1)
N1-C1	137,3(2)	C1-Ir1-Cl1	95,30(5)
N2-C1	137,4(2)	C1-Ir1-C17	90,71(6)
C21-Ir1	220,7(2)	C1-Ir1-C18	89,46(6)
C22-Ir1	217,6(2)		

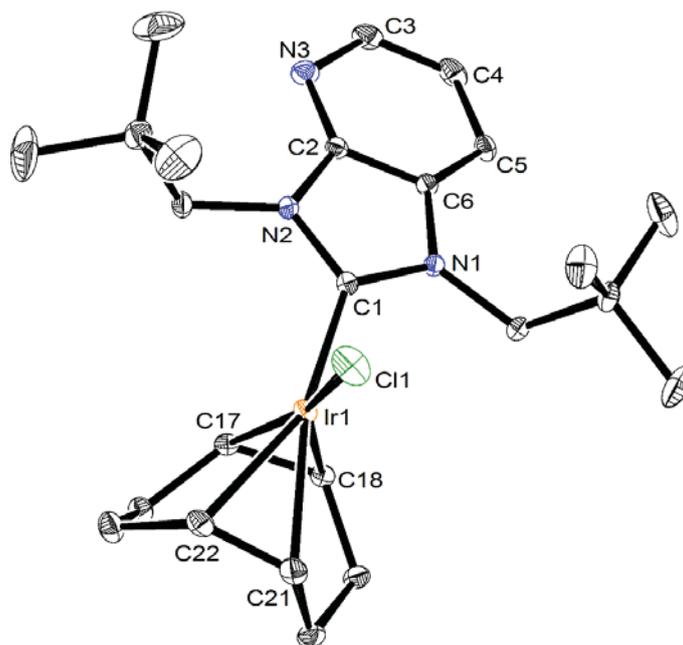


Abbildung 3.15: Molekülstruktur von Verbindung (3.3a)Ir(COD)Cl. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide der anisotropen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 30%.

Komplexierung an weitere Übergangsmetalle

Die Umsetzung von NHC Vorläufern mit basischen Metallkomplexen ist eine gängige Methode zur Darstellung von NHC Übergangsmetallkomplexen. Da sie auch zur Synthese von anderen NHC Metallkomplexen durch Transmetallierung wertvoll sind,^[58] wurde zunächst versucht, den Vorläufer **2.1**·HOTf mit Silber(I)oxid umzusetzen. Bei dieser Reaktion blieb jedoch genau wie bei der Umsetzung mit Silberacetat der Erfolg aus. Es wurden lediglich durch massenspektrometrische und NMR spektroskopische Methoden nicht weiter interpretierbare Reaktionsgemische erhalten. Genauso verhielt es sich bei der Verwendung von Nickelocen als basischer Metallkomplex unter Zusatz von Natriumiodid. Bei einer Vielzahl von Carbenen wird der NHC Vorläufer hierbei durch ein Cyclopentadienyl deprotoniert, um dann mit dem Nickel zum entsprechenden (NHC)NiCpI Komplex zu reagieren.^[59] Ebenfalls erfolglos war die Reaktion des *in situ* erzeugten Carbens **2.1** mit Fpl.

Ein sehr ähnliches Reaktionsverhalten gegenüber Metallkomplexen zeigte das Diamidocarbon **3.1**, welches ebenfalls mit einer Vielzahl von Metallfragmenten nicht reagierte. Sowohl Carben **2.1** als auch NHC **3.1** reagieren lediglich mit den [M(COD)Cl]₂ Komplexen (M=Rh, Ir).^[43f] Auch für das kationische NHC **3.2** sind nur Rhodium- und Iridiumkomplexe bekannt.^[44d] Alle drei NHCs können zu den elektronenarmen Carbenen gezählt werden. Es ist anzunehmen, dass NHC **2.1** aufgrund des schwachen σ -Donorcharakters nur mit den elektronenreicheren Metallen Rhodium und Iridium Komplexe ausbildet.

4 Untersuchungen zur Labilität von CO in (NHC)Rh(CO)₂Cl Komplexen

4.1 Einleitung

Wie bereits erwähnt, sollte Verbindung **(2.1)**Rh(CO)₂Cl ¹³C{¹H} NMR spektroskopisch charakterisiert werden. In Acetonitril-*d*₃ war es letztendlich möglich Proben mit ausreichender Konzentration herzustellen, sodass nun auch ¹³C{¹H} NMR spektroskopische Daten erhalten wurden. Während sich DMSO-*d*₆ für den Iridiumkomplex **(2.1)**Ir(CO)₂Cl noch als Lösungsmittel der Wahl erwies, waren in den vom Rhodiumkomplex **(2.1)**Rh(CO)₂Cl aufgenommenen ¹H NMR Spektren immer zwei saubere Signalsätze zu erkennen. Zwar berichteten *Bielawski et al.*^[60] und *Herrmann et al.*^[61] über die Zersetzung von (NHC)Rh(CO)₂Cl Komplexen unter Verlust von je einem Carbonylliganden zum chloroverbrückten Dimer [(NHC)Rh(CO)Cl]₂, allerdings fand die Zersetzung dort über mehrere Tage bei Kristallisationsversuchen oder über 15 Stunden bei 90 °C statt. Des Weiteren wurde für zwölf verschiedene (NHC)Rh(CO)₂Cl Komplexe von einer Zersetzung in Lösung innerhalb von 4 Stunden an der Luft berichtet. Hier wurde unter anderem DMSO als Lösungsmittel verwendet. Jedoch wurden keine weiteren Angaben zu möglichen Zersetzungsprodukten gemacht.^[62]

4.2 Charakterisierung der unbekanntenen Verbindung

Während im ¹H NMR Spektrum von Verbindung **(2.1)**Rh(CO)₂Cl in DMSO-*d*₆ zwei komplette Signalsätze des NHC Liganden **2.1** zu erkennen waren, wies das zugehörige ¹³C{¹H} NMR Spektrum für einen der zwei Signalsätze nur ein Carbonyl Signal auf. Die chemische Verschiebung und die ¹J_{CRh} Kopplungskonstante des verbliebenen Carbonylliganden deuteten darauf hin, dass das zum NHC transständige Kohlenstoffmonoxid abgespalten wurde. Auch das Konzept des trans-Effekts spricht für die Abspaltung des zum NHC transständigen Carbonylliganden. Zwar lässt sich NHC **2.1** nicht ohne Weiteres genau in die trans-dirigierende Reihe einordnen, allerdings sollte es nach dem Chatt-Orgel-Modell^[63] aufgrund der kationischen Ladung und des erhöhten π-Akzeptorcharakters einen höheren trans-dirigierenden Einfluss als der Chloridligand haben, welcher ein guter π-Donor ist.

Nachdem nun klar war, dass der zum NHC transständige Carbonylligand abgespalten wurde, stellte sich die Frage nach der Konstitution der neu entstandenen Verbindung. Die Ausbildung eines Bisrhodiumkomplexes der Form [(**2.1**)Rh(CO)Cl]₂ ist wohl eher unwahrscheinlich, da die Reaktion sonst auch in anderen Lösungsmitteln hätte ablaufen müssen und nicht ausschließlich in DMSO. Um zu überprüfen, inwiefern das DMSO eine Rolle spielt bzw. ob ein

Ligandenaustausch zwischen Kohlenstoffmonoxid und DMSO stattfindet, wurde der Dicarbonylkomplex $(2.1)\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}$ in Aceton mit 1,3 Äquivalenten DMSO versetzt und nach Entfernung des Acetons ^1H NMR spektroskopisch vermessen. Das resultierende ^1H NMR Spektrum ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Neben den zwei schon bekannten Signalsätzen für NHC **2.1** sind nun zwei neue Signale bei 2,56 ppm und 3,25 ppm zu erkennen. Hierbei handelt es sich für das Signal bei 2,56 ppm um nicht koordiniertes DMSO.^[64] Das andere Signal weist eine vergleichbare Verschiebung zu über das Schwefelatom an Rhodium koordiniertem DMSO in bereits bekannten Rhodium(I) DMSO Komplexen auf.^[65] Da die Integration des Signals mit 6 Protonen im richtigen Verhältnis zu den Integralen der Signale eines der beiden Signalsätze steht, kann davon ausgegangen werden, dass die Verbindung $(2.1)\text{Rh}(\text{CO})(\text{DMSO})\text{Cl}$ wie in Abbildung 4.1 dargestellt entstanden ist.

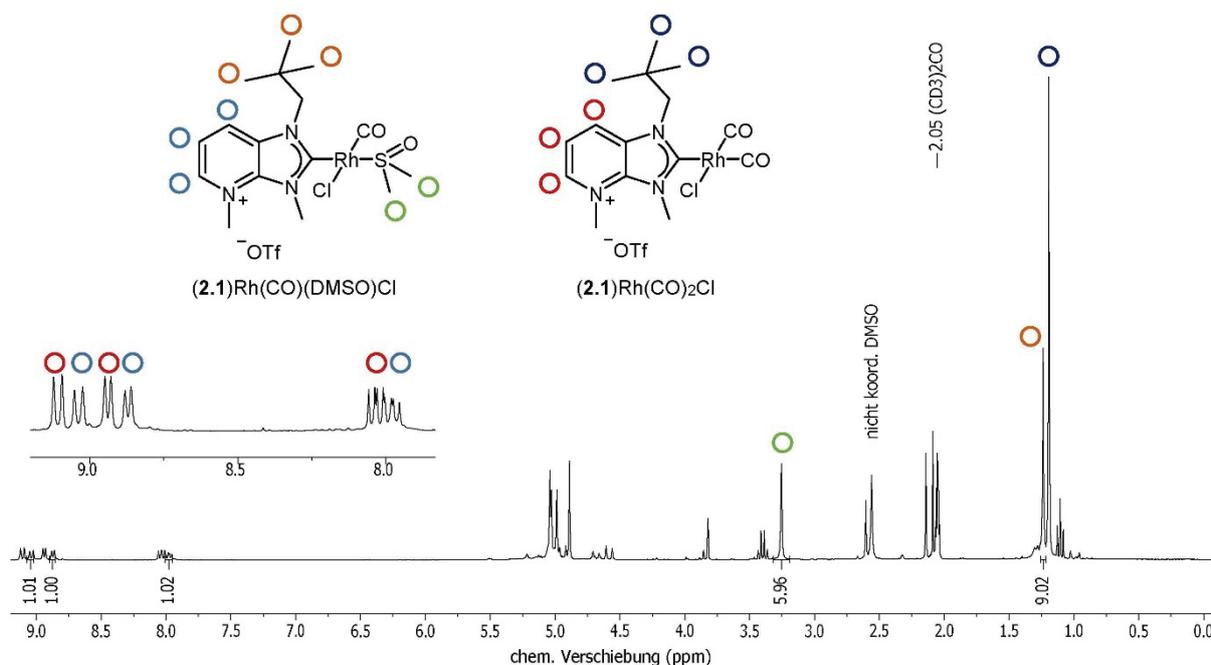


Abbildung 4.1: ^1H NMR Spektrum nach der Reaktion von $(2.1)\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}$ mit 1,3 Äquivalenten DMSO. Die Signale sind so weit wie möglich den Verbindungen $(2.1)\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}$ und $(2.1)\text{Rh}(\text{CO})(\text{DMSO})\text{Cl}$ zugeordnet und für $(2.1)\text{Rh}(\text{CO})(\text{DMSO})\text{Cl}$ integriert. Im Bereich von 4,5 bis 5,5 ppm befinden sich die Signale der Methylreste und der CH_2 Gruppe des Neopentylsubstituenten. Im Bereich von 4,75 bis 5,25 befinden sich die Signale der N-CH_3 Gruppen. Die restlichen, nicht beschrifteten oder zugeordneten Signale sind Verunreinigungen.

4.3 Darstellung und Charakterisierung von $(\text{NHC})\text{Rh}(\text{CO})(\text{DMSO})\text{Cl}$ Komplexen

Im Folgenden sollten die Reaktionsbedingungen dahingehend optimiert werden, dass Verbindung $(2.1)\text{Rh}(\text{CO})(\text{DMSO})\text{Cl}$ möglichst quantitativ hergestellt und isoliert werden kann. Zudem sollte überprüft werden, ob der Ligandenaustausch auch mit elektronenreicheren NHCs

abläuft. Hierzu wurden das neutrale, am Pyridinstickstoff nicht methylierte Carben **3.3a** und das Imidazolyliden **4.1** verwendet. Da NHC **2.1** im Vergleich zu den anderen beiden NHCs einen erhöhten π -Akzeptorcharakter aufweist, sollte es Elektronendichte vom Rhodium wegziehen, die sonst für eine π -Rückbindung zum transständigen Carbonylliganden zur Verfügung gestanden hätte, sodass die Rh-C_{Carbonyl} Bindung geschwächt und ein Ligandenaustausch begünstigt wird. Es stellte sich jedoch heraus, dass mit allen drei NHCs die Substitution des Kohlenstoffmonoxids durch DMSO stattfindet.

Zur Darstellung der DMSO Komplexe wurden die entsprechenden (NHC)Rh(COD)Cl Komplexe in DMSO oder in einem Gemisch aus DMSO und Dichlormethan mit CO begast. Dabei stellt sich wie in Abbildung 4.2 dargestellt ein Gleichgewicht zwischen den Dicarbonylverbindungen (NHC)Rh(CO)₂Cl und den DMSO Komplexen (NHC)Rh(CO)(DMSO)Cl ein. Um das Gleichgewicht in Richtung der DMSO Komplexe zu verschieben, wurden die Reaktionsgemische unter Vakuum gerührt, um kontinuierlich freies Kohlenstoffmonoxid aus der Lösung zu entfernen. Die Aufarbeitung der Komplexe gestaltete sich allerdings als äußerst problematisch. Es gelang in keinem Fall, das nicht koordinierte DMSO komplett abzutrennen und somit die Komplexe elementaranalysenrein zu erhalten. Alle drei Verbindungen wurden ¹H und ¹³C{¹H} NMR spektroskopisch charakterisiert. In MALDI Massenspektren wurde nur das [Rh(NHC)]⁺ Fragment detektiert. In Acetonitril aufgenommene ESI Massenspektren ließen nur ein [(NHC)Rh(CO)(CH₃CN)Cl]⁺ Fragment erkennen. Einen Beweis für die Koordination von DMSO an das Rhodiumatom lieferten die massenspektrometrischen Untersuchungen also nicht. Ein weiterer NMR Versuch zeigte, dass eine Substitution von DMSO durch Acetonitril nur während der Messung der Massenspektren stattfindet und nicht bei Raumtemperatur in Lösung.

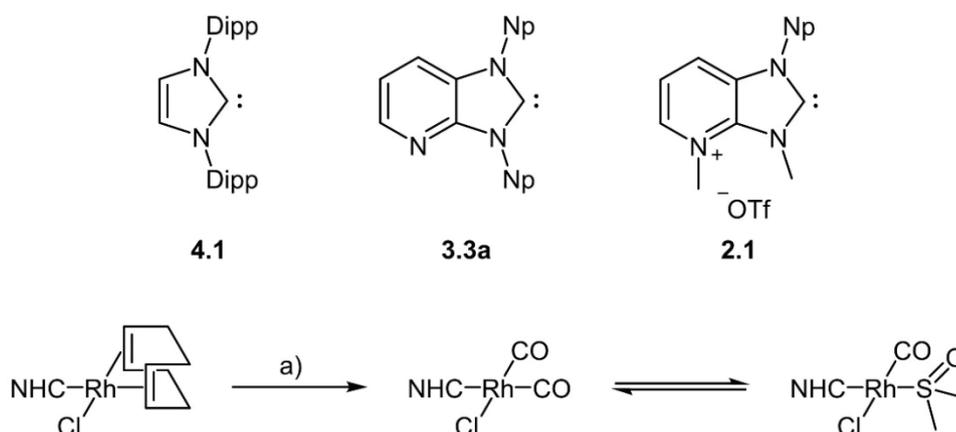


Abbildung 4.2: Darstellung der DMSO Komplexe (NHC)Rh(CO)(DMSO)Cl (NHC = **4.1**, **3.3a**, **2.1**). Reaktionsbedingungen: a) CO, DMSO oder DMSO/CH₂Cl₂, Raumtemperatur. Im Hochvakuum verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung der DMSO Komplexe.

Durch langsames Verdampfen von CDCl_3 aus einem Lösungsmittelgemisch von CDCl_3 und $\text{DMSO-}d_6$ wurden gelbe, nadelförmige, für eine Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle des DMSO Komplexes **(3.3a)** $\text{Rh}(\text{CO})(\text{DMSO})\text{Cl}$ erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Sie liefert den eindeutigen Beweis, dass das DMSO über das im Vergleich zum Sauerstoff weichere Schwefelatom an das Rhodium koordiniert und die Ligandensubstitution in trans-Position zum NHC stattfindet. Der Komplex weist wie für Rh(I) zu erwarten eine quadratisch planare Koordination auf. Die zwei Neopentylsubstituenten des Carbens stehen nahezu senkrecht zur Ebene des Heterocyclus. Sie weisen allerdings in entgegengesetzte Richtungen, wodurch die durch die Liganden aufgespannte Koordinationsebene nicht in einem wie für $(\text{NHC})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}$ Komplexe üblichen Winkel zur Carbenebene von 80° bis 90° steht.^[66] Dieser Winkel beträgt in Verbindung **(3.3a)** $\text{Rh}(\text{CO})(\text{DMSO})\text{Cl}$ lediglich $68,13(7)^\circ$. Die Bindungslänge zwischen Rh1 und S1 beträgt $229,14(6)$ pm. Damit ist sie etwas länger als in einem kationischen $(\text{NHC})\text{Rh}(\text{COD})(\text{DMSO})$ Komplex, in dem NHC und DMSO cisständig sind. Dort liegt eine Bindungslänge von $227,42(9)$ pm vor.^[67] Im Vergleich zu anderen Rhodium(I) DMSO Komplexen, in denen die Rhodium Schwefel Bindungslänge zwischen 216 pm und 221 pm variiert,^[65,68] ist die Rh1-S1 Bindung in Verbindung **(3.3a)** $\text{Rh}(\text{CO})(\text{DMSO})\text{Cl}$ deutlich länger, was auf eine deutlich schwächere Bindung schließen lässt.

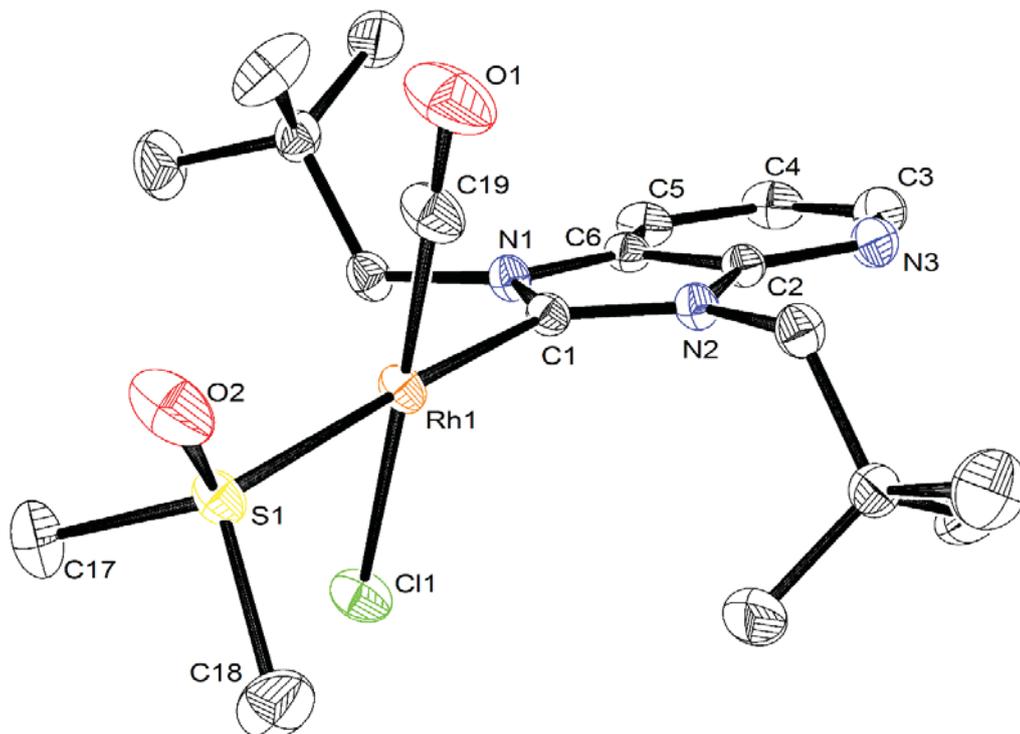


Abbildung 4.3: Molekülstruktur von Verbindung **(3.3a)** $\text{Rh}(\text{CO})(\text{DMSO})\text{Cl}$. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide der anisotropen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 25%.

Tabelle 4.1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in Verbindung (3.3a)Rh(CO)(DMSO)Cl.

C1-Rh1	203,6(2)	C1-Rh1-C19	91,99(10)
S1-Rh1	229,14(6)	C1-Rh1-Cl1	88,61(6)
C19-Rh1	182,5(3)	S1-Rh1-Cl1	88,15(2)
Cl1-Rh1	235,82(7)	S1-Rh1-C19	91,27(8)

4.4 Reversibilität der Substitution von CO durch DMSO

Zur näheren Untersuchung des zwischen Dicarbonyl- und DMSO Komplexen vorliegenden Gleichgewichts und der Reversibilität des Ligandenaustausches wurden weitere NMR Experimente durchgeführt. Hierzu wurde der Rhodiumkomplex (**2.1**)Rh(COD)Cl in DMSO-*d*6 für 25 Minuten mit CO begast und im Anschluss daran ¹H NMR spektroskopisch vermessen. Anhand der Signale der aromatischen Protonen des Carbens **2.1** kann das Verhältnis, in dem die beiden Komplexe (**2.1**)Rh(CO)₂Cl und (**2.1**)Rh(CO)(DMSO)Cl vorliegen, bestimmt werden. Die Signale dieser Protonen werden bei 9,05 ppm (C7-H), 8,87 ppm (C5-H) und 8,02 ppm (C6-H) für den Dicarbonylkomplex (**2.1**)Rh(CO)₂Cl und bei 8,98 ppm (C7-H), 8,80 ppm (C5-H) und 7,95 ppm (C6-H) für den DMSO Komplex (**2.1**)Rh(CO)(DMSO)Cl beobachtet. Abbildung 4.4 zeigt den aromatischen Bereich der aufgenommenen ¹H NMR Spektren. Die Signale des Dicarbonylkomplexes (**2.1**)Rh(CO)₂Cl sind blau, die des DMSO Komplexes (**2.1**)Rh(CO)(DMSO)Cl rot dargestellt. Die Spektren **a** bis **f** zeigen, wie sich das Verhältnis von Dicarbonyl- zu DMSO Komplex von 1:1 (**a**) 30 Minuten nach der Begasung auf 1:3 (**f**) neun Tage nach der Begasung verändert. Es ist davon auszugehen, dass während des Beobachtungszeitraumes CO aus der Lösung und aus dem NMR Röhrchen heraus diffundiert und sich hierdurch das Gleichgewicht zwischen den beiden Komplexen immer wieder neu einstellt.

Zur Überprüfung der Reversibilität wurde das Reaktionsgemisch 9 Tage nach der ersten Begasung ein weiteres Mal für 25 Minuten mit CO begast. Das ¹H NMR Spektrum **g** wurde 20 Minuten nach beendeter Begasung aufgenommen. Anders als in Spektrum **a** liegt hier ein Verhältnis von Dicarbonylkomplex zu DMSO Komplex von 1:0,6 vor. Folglich ist die Substitution von CO durch DMSO reversibel. Sieben Tage nach der zweiten Begasung wurde ein weiteres ¹H NMR Spektrum (**h**) aufgenommen. Es weist ein Verhältnis der beiden Komplexe von 1:0,8 auf. Im Vergleich hierzu lag sieben Tage nach der ersten Begasung ein Verhältnis von 1:2,7 vor. Die langsamere Substitution von CO durch DMSO-*d*6 kann auf das Öffnen und Wiederverschließen des NMR Röhrchens zurückgeführt werden, da hierdurch andere Bedingungen für die Diffusion von CO aus dem Röhrchen entstanden sind.

Über den gesamten Beobachtungszeitraum wird die Entstehung eines neuen Signals bei 8,36 ppm beobachtet (Abbildung 4.4, grün). Aufgrund der Aufspaltung ist davon auszugehen,

dass es sich um ein C6-H des NHC **2.1** in einer neuen Verbindung handelt. Bei genauerer Betrachtung von Spektrum **h** ist zu erkennen, dass sich neben weiteren Zersetzungsprodukten der NHC Vorläufer **2.1**·HX gebildet hat.

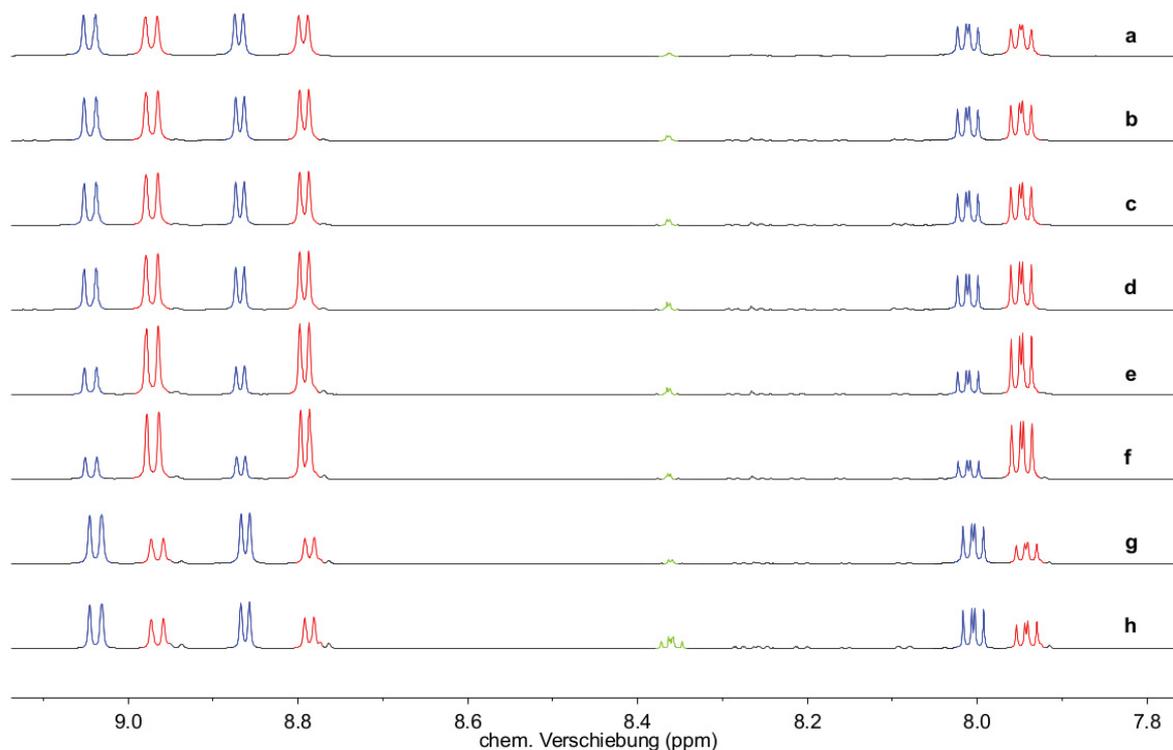


Abbildung 4.4: Beobachtung der Substitution von CO durch DMSO-*d*6 anhand der aromatischen Protonen, nachdem Verbindung **(2.1)Rh(COD)Cl** in DMSO-*d*6 gelöst und für 25 Minuten mit CO begast wurde. (a) 30 Minuten, (b) 1 Tag, (c) 2 Tage, (d) 3 Tage, (e) 7 Tage, (f) 9 Tage nach der Begasung. (g) 20 Minuten nach erneuter Begasung. (h) 7 Tage nach der zweiten Begasung. Die Signale des Komplexes **(2.1)Rh(CO)₂Cl** sind blau, die der Verbindung **(2.1)Rh(CO)(DMSO)Cl** rot dargestellt.

4.5 Substitution von koordiniertem durch nicht koordiniertes DMSO

Bevor die Konstitution der DMSO Komplexe durch die Molekülstruktur von Verbindung **(3.3a)Rh(CO)(DMSO)Cl** aufgeklärt wurde, wurden von den Verbindungen **(2.1)Rh(CO)(DMSO)Cl** und **(3.3a)Rh(CO)(DMSO)Cl** NOESY NMR Spektren aufgenommen. Hierbei hätten Korrelationspeaks zwischen den DMSO-Protonen und den Protonen der N1- und N2-Substituenten auf einen Austausch des zum NHC cisständigen Carbonyls hingewiesen. Aufgrund der Transständigkeit von NHC und DMSO blieben diese Kreuzpeaks jedoch aus. Allerdings weisen beide Spektren einen Korrelationspeak zwischen den Protonen des koordinierten und des in der Lösung freien DMSO auf. Wie in Abbildung 4.5 für Verbindung **(2.1)Rh(CO)(DMSO)Cl** exemplarisch dargestellt, weisen diese Peaks genau wie die Diagonalpeaks ein positives Vorzeichen auf und besitzen im Vergleich zu den anderen Kreuzpeaks eine viel größere

Intensität. Beides sind typische Merkmale für einen trNOE, der in einem dynamischen System entsteht, bei dem sich ein gebundener Ligand mit einem freien Liganden im schnellen Austausch befindet, wodurch ein Transfer der Magnetisierung zwischen den im Gleichgewicht befindlichen Liganden stattfindet.^[69] Aus den NOESY Spektren ist also zu schließen, dass in Lösung ein permanenter Austausch zwischen koordiniertem DMSO und freiem DMSO, welches nach der Synthese nicht abgetrennt werden konnte, stattfindet.

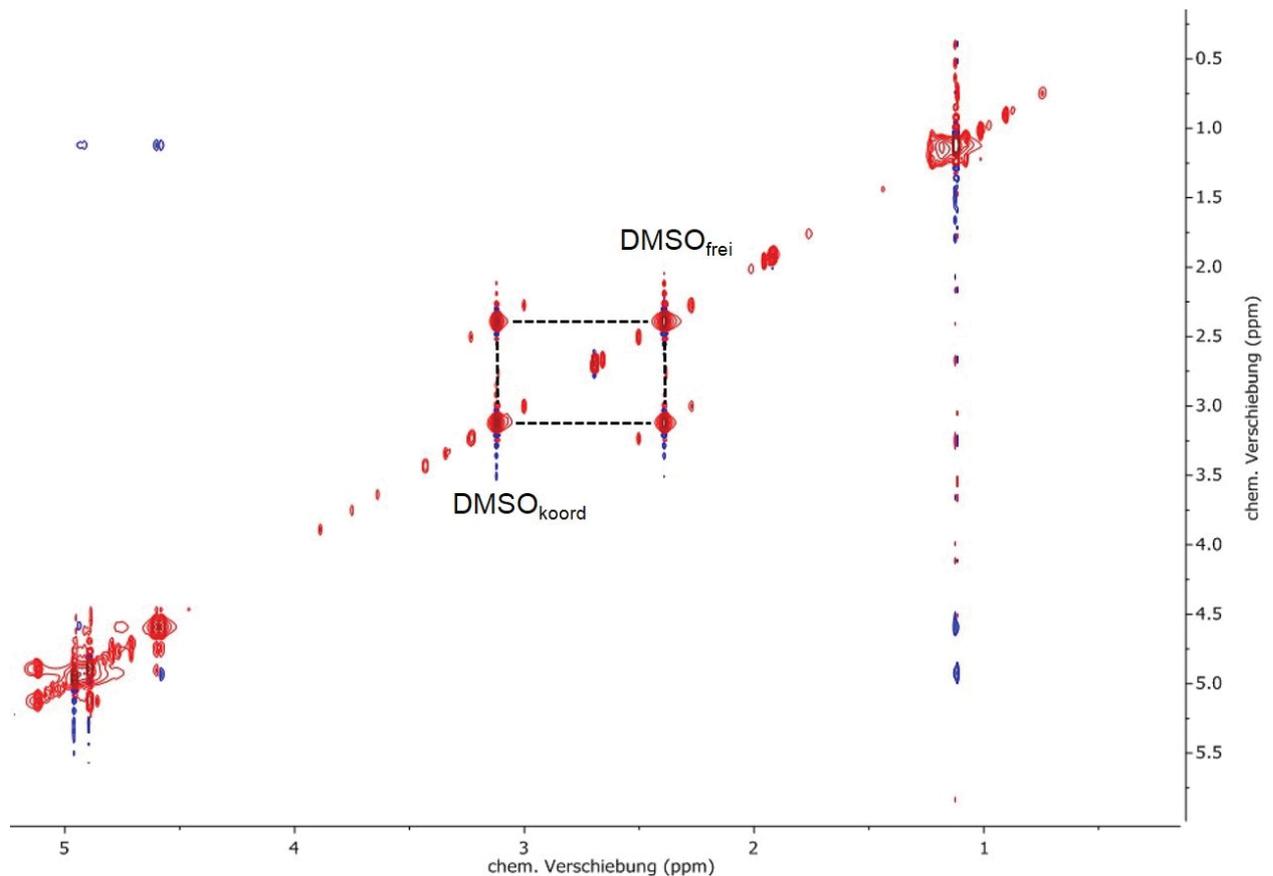


Abbildung 4.5: Ausschnitt des NOESY Spektrums von Verbindung (2.1)Rh(CO)(DMSO)Cl.

Zum Nachweis des DMSO Austauschs in Verbindung (4.1)Rh(CO)(DMSO)Cl wurden ^1H NMR Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Hierbei wird sich zunutze gemacht, dass die mittlere Lebensdauer τ zweier sich im Austausch befindlicher Kerne für einen Austauschprozess erster Ordnung von der Temperatur abhängt. Es gilt: Ist das Produkt der mittleren Lebensdauer τ und der Differenz der Frequenzen der am Austausch beteiligten Kerne deutlich größer als 1, also $\tau \cdot |\nu_A - \nu_B| \gg 1$, so ist der Austausch im Sinne der NMR Zeitskala langsam und es werden zwei getrennte Signale beobachtet. Ein schneller Austausch liegt vor, wenn $\tau \cdot |\nu_A - \nu_B| \ll 1$. In diesem Fall wird nur noch ein einziges, gemittelttes Signal erhalten. Im Zwischenbereich $\tau \cdot |\nu_A - \nu_B| \approx 1/2\pi$ hängt die Linienform der Signale stark von der Temperatur und

der Konzentration ab. Als Koaleszenztemperatur T_C wird die Temperatur bezeichnet, bei der die beiden Signale gerade koaleszieren.^[70]

$$\Delta G^\ddagger = 19,14 T_C \left(10,32 + \log \frac{T_C}{2,22 |v_A - v_B|} \right) \frac{J}{mol} \quad (4.1)$$

Werden die Koaleszenztemperatur T_C in Kelvin und der Abstand der Signale $|v_A - v_B|$ in Hertz experimentell bestimmt, so kann für Reaktionen erster Ordnung über eine modifizierte Eyring-Gleichung (4.1) die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger berechnet werden. Für Reaktionen höherer Ordnung kann die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger nicht so leicht ermittelt werden, da hierbei auch die Konzentrationen der Reaktionspartner berücksichtigt werden müssen.^[71] In der Regel verlaufen Substitutionsreaktionen an quadratisch planaren Komplexen nach einem assoziativen Mechanismus und sind somit zweiter Ordnung. Da in diesem Fall jedoch der Austausch von an Komplex **(4.1)** $\text{Rh}(\text{CO})(\text{DMSO})\text{Cl}$ koordiniertem DMSO durch in der Lösung freies DMSO betrachtet werden soll, bleibt die Konzentration von nicht koordiniertem DMSO konstant, sodass eine Reaktion pseudo-erster Ordnung vorliegt. Somit kann die freie Reaktionsenthalpie unabhängig davon, ob die Substitution dissoziativ oder assoziativ verläuft, nach Gleichung (4.1) berechnet werden.

In Abbildung 4.6 sind die ^1H NMR Spektren im Bereich von 1,75 ppm bis 2,55 ppm von Verbindung **(4.1)** $\text{Rh}(\text{CO})(\text{DMSO})\text{Cl}$ in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sowohl das Signal des koordinierten DMSO (blau) bei 2,42 ppm als auch das Signal des freien DMSO (rot) bei 1,83 ppm mit steigender Temperatur eine deutliche Linienverbreiterung erfahren. Folglich findet eine Substitution von koordiniertem DMSO durch freies DMSO statt. Da die Koaleszenztemperatur T_C nicht erreicht wurde, war es nicht möglich, die Reaktionsenthalpie nach Gleichung (4.1) zu bestimmen. Allerdings wurde eine untere Grenze für die Reaktionsenthalpie bestimmt, indem der Abstand der beiden DMSO Signale in Hertz und die höchste Messtemperatur in Gleichung (4.1) eingesetzt wurden. Mit einer Temperatur von 335 K bzw. 63 °C ergibt sich somit eine untere Grenze von 64,3 kJ/mol.

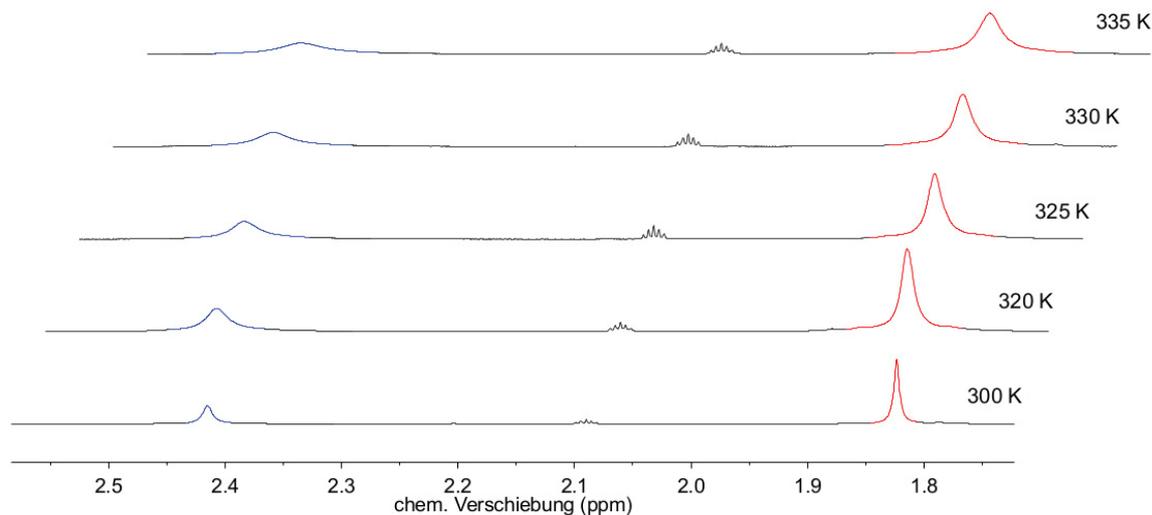


Abbildung 4.6: In Toluol-*d*₈ aufgenommene ¹H NMR Spektren von Verbindung (4.1)Rh(CO)(DMSO)Cl in Abhängigkeit der Temperatur. Das Signal des koordinierten DMSO ist blau, das des freien DMSO rot dargestellt.

4.6 Reaktivität von (NHC)Rh(CO)₂Cl Komplexen gegenüber anderen Liganden

Die in den vorangegangenen Abschnitten beschriebene Substitution von CO durch DMSO in den Dicarboxylkomplexen (2.1)Rh(CO)₂Cl, (3.3a)Rh(CO)₂Cl und (4.1)Rh(CO)₂Cl wirft die Frage auf, inwieweit auch mit anderen Ligandenklassen eine Substitution von CO stattfindet. Es ist bereits bekannt, dass (NHC)M(CO)₂Cl Komplexe (M = Rh, Ir) mit *N*-alkylsubstituierten NHCs mit Phosphanen unter Substitution des zum NHC transständigen CO zu den entsprechenden (NHC)M(PR₃)(CO)Cl Komplexen reagieren.^{[72],[73]} Auch Komplex (4.1)Rh(CO)₂Cl wurde mit Triphenylphosphan in Dichlormethan bei Raumtemperatur innerhalb von 15 Minuten quantitativ zu Verbindung (4.1)Rh(PPh₃)(CO)Cl umgesetzt.

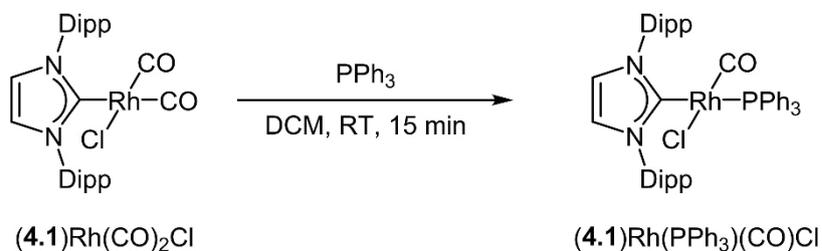


Abbildung 4.7: Darstellung von Verbindung (4.1)Rh(PPh₃)(CO)Cl.

Die Substitution von CO durch Triphenylphosphan wurde mittels $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektroskopie nachgewiesen. So sind im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum sowohl für den Carbenkohlenstoff bei 186,8 ppm als auch für den Carbonylkohlenstoff bei 187,5 ppm Dubletts zu erkennen, die je aus einer $^1J_{\text{CRh}}$ und einer $^2J_{\text{CP}}$ Kopplung resultieren. Die Kopplungskonstanten betragen für den Carbonylkohlenstoff 77 Hz ($^1J_{\text{CRh}}$) und 17 Hz ($^2J_{\text{CP}}$) und im Falle des Carbenkohlenstoffs 48 Hz ($^1J_{\text{CRh}}$) und 124 Hz ($^2J_{\text{CP}}$). Das Signal des Phosphanphosphors liegt bei 32,1 ppm und spaltet durch eine $^1J_{\text{PRh}}$ Kopplung zu einem Dublett auf. Die Kopplungskonstante beträgt 116 Hz. Die oben genannten Werte entsprechen den aus der Literatur bekannten Werten. Die einzige Ausnahme bildet die Verschiebung des Carbenkohlenstoffs, da in der Literatur 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden anstelle von NHC **4.1** verwendet wurde.^[72]

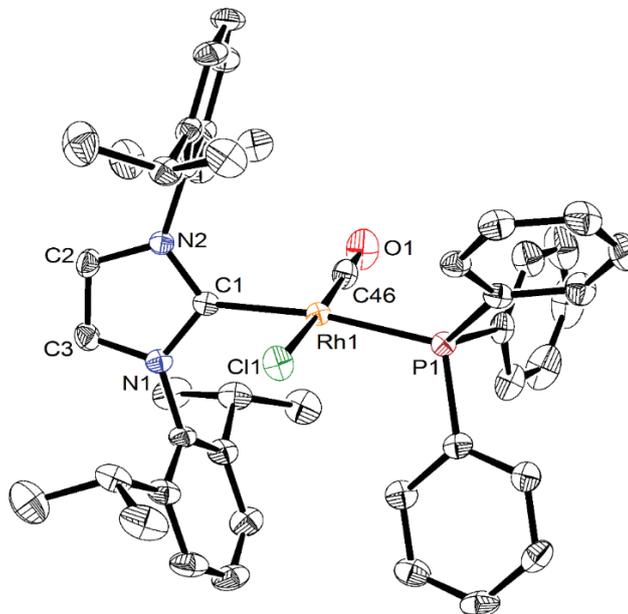


Abbildung 4.8: Molekülstruktur von Komplex $(4.1)\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{CO})\text{Cl}$. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide der anisotropen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50%.

Des Weiteren wurden durch langsames Verdampfen einer Lösung von $(4.1)\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{CO})\text{Cl}$ in Dichlormethan gelbe, blockförmige, für eine Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Der Komplex weist die für Rh(I)-Verbindungen typische quadratisch planare Koordination auf. Wie schon von einer Vielzahl anderer NHC Rh(I) Komplexe bekannt, steht die Ringebene des NHC senkrecht zur Koordinationsebene des Rhodiumatoms.^[66] Die Bindungslängen C1-Rh1 (205,5(2) pm) und P1-Rh1 (230,74(8) pm) stimmen mit denen eines vergleichbaren, aus der Literatur bekannten Komplexes überein.^[74] Die Abstände Cl1-Rh1 und C46-Rh1 betragen 236,11(8) pm und

180,3(3) pm. Aufgrund einer Fehlordnung im literaturbekannten Komplex können die Bindungslängen nicht verglichen werden. Sie liegen im Bereich der entsprechenden Bindungslängen in Verbindung (3.3a)Rh(CO)(DMSO)Cl. In Tabelle 4.2 sind ausgewählte Bindungslängen und –winkel dargestellt.

Tabelle 4.2: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in Verbindung (4.1)Rh(PPh₃)(CO)Cl.

C1-Rh1	205,5(2)	C1-Rh1-C46	92,88(11)
P1-Rh1	230,74(8)	C1-Rh1-Cl1	86,35(7)
C46-Rh1	180,3(3)	P1-Rh1-Cl1	90,65(3)
Cl1-Rh1	236,11(8)	P1-Rh1-C46	90,54(8)

Zur Überprüfung der Reaktivität gegenüber Aminen wurde die Reaktion stellvertretend mit Triethylamin durchgeführt. Hierfür wurde der Dicarbonylkomplex (4.1)Rh(CO)₂Cl in Dichlormethan gelöst und dann mit Triethylamin versetzt. Es findet jedoch auch über mehrere Tage keinerlei Reaktion statt. Auch gegenüber Acetonitril und Aceton sind die Dicarbonylkomplexe inert. Eine Erklärung für dieses Reaktionsverhalten liefert das HSAB Konzept. So erfolgt die Koordination bei Triethylamin, Acetonitril und Aceton über nach dem HSAB Konzept deutlich härtere Atome, als dies bei DMSO und Triphenylphosphan der Fall ist. Gegenüber NHCs findet eine Reaktion statt. Allerdings wurden immer Reaktionsgemische erhalten, die keine weiteren Schlüsse auf mögliche Produkte zuließen. Eine säulenchromatographische Auftrennung der einzelnen Bestandteile war ebenfalls nicht möglich.

4.7 Mechanismus der CO Substitution

Abschließend bleibt zu klären, ob die CO Substitution assoziativ oder dissoziativ verläuft. Da es sich bei den verwendeten Dicarbonylkomplexen um quadratisch planare 16 VE Komplexe handelt, ist es sehr wahrscheinlich, dass die Substitution nach einem assoziativen Mechanismus erfolgt. Um zu beweisen, dass der Ligandenaustausch tatsächlich assoziativ abläuft, müssen die beiden möglichen Mechanismen genauer betrachtet werden. Bei einer dissoziativen Ligandensubstitution handelt es sich um eine monomolekulare Reaktion, bei der die Abspaltung des austretenden Liganden der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Hierbei hat der eintretende Ligand also keinen Einfluss auf den Reaktionsverlauf. Im Falle eines assoziativen Mechanismus liegt eine bimolekulare Reaktion vor, bei der die Substratanlagerung bzw. die Koordination des eintretenden Liganden der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Somit spielt die Art und die Konzentration des eintretenden Liganden eine Rolle für den Reaktionsverlauf. Wie in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben, findet mit Triphenylphosphan und DMSO eine Substitution von CO statt. Mit Aceton, Acetonitril und

Triethylamin hingegen kommt es zu keinerlei Reaktion oder Zersetzung. Das heißt, der Ligandenaustausch ist von der Art des eintretenden Liganden abhängig und verläuft somit nach einem assoziativen Mechanismus.

5 Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften N-heterocyclischer Carbene mittels NMR Spektroskopie

Die Ergebnisse in diesem Teil der Arbeit sind in einer von mir betreuten Bachelorarbeit (Annika Liske) und in Zusammenarbeit mit Kathrin Verlinden aus dem eigenen Arbeitskreis sowie Sladjana Novaković und Goran Bogdanović vom Vinča Institute of Nuclear Sciences der University of Belgrade entstanden.^{III}

5.1 Einleitung

Sollen NHCs gezielt als Liganden, Katalysatoren oder zur Stabilisierung kleiner Moleküle entwickelt werden, so gibt es im Wesentlichen zwei Stellschrauben, über die die gewünschten Eigenschaften des Carbens eingestellt werden können. Zum einen handelt es sich um die sterischen Eigenschaften, die in der Regel über die Stickstoffsubstituenten gesteuert werden. Zum anderen kann durch Modifikation der elektronischen Eigenschaften auf die Reaktivität der NHCs Einfluss genommen werden. Zur gezielten Modifikation dieser Eigenschaften bedarf es jedoch auch Methoden zur Quantifizierung selbiger. Während zur Beschreibung des sterischen Anspruches von NHCs mit dem Konzept des verdeckten Volumens^[75] eine probate Methode entwickelt wurde, existieren zur Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften von NHCs nur Methoden, die keine Unterscheidung zwischen σ -Donor- und π -Akzeptorcharakter zulassen oder mit einer aufwendigen Synthese zur Darstellung der zu vermessenden NHC Addukte verbunden sind. In diesem Teil der Arbeit soll eine neue Methode zur Klassifizierung der elektronischen Eigenschaften von NHCs mittels NMR spektroskopischer Untersuchungen der leicht zugänglichen NHC Selenaddukte sowie der als NHC Precursor eingesetzten Azoliumsalze entwickelt werden. Die neue Methode soll es ermöglichen, den σ -Donor- und π -Akzeptorcharakter getrennt voneinander zu betrachten.

5.2 Methoden zur Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften von NHCs

Zur Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften N-heterocyclischer Carbene stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung. In den vergangenen 20 Jahren hat sich jedoch die IR spektroskopische Vermessung von NHC Metallcarbonylkomplexen als bevorzugte Methode

^{III} Für eine genaue Auflistung der Beiträge siehe Anhang (Kap. 9.3).

etabliert. Besitzt hierbei das NHC einen starken σ -Donorcharakter, so wird die Elektronendichte am Metallatom erhöht. Dies hat zur Folge, dass das nun elektronenreichere Metall Elektronendichte in die leeren π^* -Orbitale der Carbonylliganden überträgt. Hierdurch wird die C-O Bindung geschwächt, wodurch sich die C-O Streckschwingung leichter anregen lässt. Dieser Effekt kann IR spektroskopisch verfolgt werden. Im Falle eines NHC mit gesteigertem π -Akzeptorcharakter wird Elektronendichte vom Metall in das p_π -Orbital des Carbenkohlenstoffatoms übertragen. Diese Elektronendichte steht nun nicht mehr für eine Rückbindung zu den Carbonylliganden zur Verfügung, wodurch die C-O Bindungsordnung erhöht wird. Zur Anregung der C-O Streckschwingung wird nun mehr Energie benötigt, was durch eine Verschiebung der Banden im IR Spektrum zu höheren Wellenzahlen beobachtet werden kann. Bereits 1967 wurden erste $(\text{PR}_3)\text{Ni}(\text{CO})_3$ Komplexe von *Bigorgne*^[76] und *Müller*^[77] IR spektroskopisch untersucht, um auf diese Weise die π -Akzeptorstärke von Phosphanen zu klassifizieren. *Tolman* etablierte diese Methode als Standardverfahren zur Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften von Phosphorliganden.^[47] Die IR spektroskopisch bestimmte Streckschwingung der Carbonylliganden in $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ Komplexen wird daher als *Tolman Electronic Parameter* (TEP) bezeichnet. Aufgrund der Toxizität und der teilweise geringen Stabilität der $(\text{NHC})\text{Ni}(\text{CO})_3$ Komplexe setzte sich zur Untersuchung von NHCs die Verwendung von Rhodium- und Iridiumcarbonylverbindungen durch. Nachdem *Crabtree et al.* bereits eine lineare Korrelation zwischen den CO-Schwingungen in $(\text{PR}_3)\text{Ni}(\text{CO})_3$ und $(\text{PR}_3)\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}$ nachgewiesen hatten,^[78] ermittelte *Nolan* in Referenzstudien die in Gleichung (5.1) dargestellte Formel, mit deren Hilfe die an $(\text{NHC})\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}$ Komplexen IR spektroskopisch vermessenen CO-Schwingungen in den TEP Wert umgerechnet werden können.^[56c] *Plenio et al.* stellten eine Gleichung zur Umrechnung der aus $(\text{NHC})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}$ Komplexen resultierenden CO-Schwingungen in den TEP Wert auf (Gleichung (5.2)).^[79]

$$\text{TEP} [\text{cm}^{-1}] = 0,8475 \cdot \tilde{\nu}^{\text{av}/\text{Ir}} [\text{cm}^{-1}] + 336,2 [\text{cm}^{-1}] \quad (5.1)$$

$$\text{TEP} [\text{cm}^{-1}] = 0,8001 \cdot \tilde{\nu}^{\text{av}/\text{Rh}} [\text{cm}^{-1}] + 420,0 [\text{cm}^{-1}] \quad (5.2)$$

Neben der Bestimmung des TEP Wertes wurden auch einige andere Methoden zur Quantifizierung der elektronischen Eigenschaften N-heterocyclischer Carbene entwickelt. Im Nachfolgenden sollen die auf NMR spektroskopischen Messungen basierenden Konzepte vorgestellt werden. *Huynh et al.* entwickelten ein Messprinzip, bei dem ähnlich wie bei der Bestimmung des TEP Wertes über eine Sonde ermittelt wird, wie sich der Elektronenreichtum an einem Metallatom durch Einbringen eines neuen Liganden verändert. Vermessen werden hierbei die aus dem leicht zugänglichen, zweikernigen Palladiumkomplex $[(\mathbf{5.1})\text{PdBr}_2]_2$ und einem Liganden dargestellten $(\text{L})\text{Pd}(\mathbf{5.1})\text{Br}_2$ Komplexe. Ein verallgemeinertes Reaktionsschema ist in

Abbildung 5.1 dargestellt. Dabei wird sich zunutze gemacht, dass die Verschiebung des Carbenkohlenstoffs im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum stark von der Lewis-Azidität des Metallatoms abhängt, welche wiederum durch die Coliganden beeinflusst wird. Ist der Ligand L ein guter Donorligand, so wird die Azidität des Palladiums abgesenkt. Folglich erfährt das Carbenkohlenstoffatom von NHC **5.1** eine stärkere elektronische Abschirmung, was im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum eine Hochfeldverschiebung bewirkt.^[80] Die chemischen Verschiebungen einiger auf diese Weise vermessener Carbene erstrecken sich über einen Bereich von 6 ppm.^[81] Neben NHCs wurden auch die Donoreigenschaften von Isocyaniden, Aminen und Phosphanen untersucht.^[82] Allerdings fand diese Methode so gut wie keine Anwendung. Nachteile der Methode sind der sehr kleine Messbereich von 6 ppm für NHCs und wahrscheinlich eine geringe Korrelation mit dem TEP Wert. Dennoch handelt es sich um die erste Methode zur Quantifizierung der elektronischen Eigenschaften von NHCs, die auf NMR spektroskopischen Untersuchungen basiert.

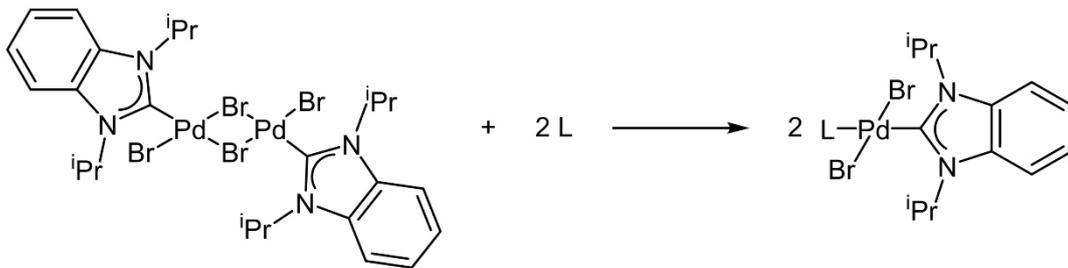


Abbildung 5.1: Verallgemeinertes Reaktionsschema zur Darstellung der einkernigen $(\text{L})\text{Pd}(\mathbf{5.1})\text{Br}_2$ Komplexe aus dem $[(\mathbf{5.1})\text{PdBr}_2]_2$ Dimer.

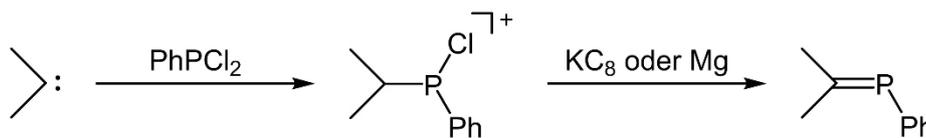


Abbildung 5.2: Zweistufige Synthese zur Darstellung der Phosphinidenaddukte.

Bertrand et al. nutzten Carben Phosphinidenaddukte zur Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften von Carbenen.^[40a] Die Phosphinidenaddukte lassen sich ausgehend vom freien Carben und Dichlorphenylphosphan in einer zweistufigen Synthese darstellen. Die Besonderheit dieser Methode besteht in der Möglichkeit, nun erstmals den π -Akzeptorcharakter separat zu charakterisieren. Warum dies möglich ist, wird bei näherer Betrachtung der zwei möglichen mesomeren Grenzformeln deutlich. Zum einen kann ein neutrales Phosphaalken **A** vorliegen, zum anderen eine polarisierte Struktur **B** mit einer C-P Einfachbindung (Abbildung 5.3). Da die

Beiträge dieser beiden Grenzstrukturen einen starken Einfluss auf die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR chemische Verschiebung haben, kann auf diesem Wege der π -Akzeptorcharakter evaluiert werden. Eine hohe π -Azidität des Carbens hat hierbei eine Tieffeldverschiebung und ein abgeschwächter π -Akzeptorcharakter eine Hochfeldverschiebung zur Folge. Unter Verwendung dieser Methode charakterisierten *Bertrand* und *Hudnall* insgesamt 18 Carbene, die chemische Verschiebungen von -61 ppm bis 126 ppm aufweisen.^[40] Auch wenn es diese Methode erstmals erlaubt, nur den π -Akzeptorcharakter eines NHC zu charakterisieren, und bereits für ein breites Spektrum an unterschiedlichen Carbenen Vergleichswerte existieren, besteht der wohl entscheidende Nachteil in der aufwendigen Synthese.

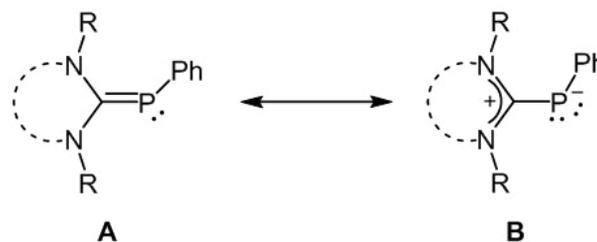


Abbildung 5.3: Darstellung der beiden mesomeren Grenzstrukturen der Phosphinidenaddukte.

Neben den drei hier vorgestellten Methoden gibt es noch eine Reihe anderer Studien und Möglichkeiten zur Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften von Carbenen, auf deren nähere Vorstellung an dieser Stelle verzichtet werden soll. Einen Überblick hierzu liefern zwei Übersichtsartikel von *Glorius*^[83] und *Nolan*.^[84]

5.3 Bestimmung der π -Azidität N-heterocyclischer Carbene über die ^{77}Se NMR chemischen Verschiebungen ihrer Selenaddukte

5.3.1 Theoretische Grundlagen

Inspiziert durch die Bestimmung des π -Akzeptorcharakters mittels der ^{31}P NMR chemischen Verschiebung der Phosphinidenaddukte durch *Bertrand*, stellte sich die Frage, inwiefern diese Charakterisierung auch durch ^{77}Se NMR spektroskopische Untersuchungen der viel einfacher zugänglichen Selenaddukte möglich ist. Selen besitzt mit ^{74}Se (0,87%), ^{76}Se (9,02%), ^{77}Se (7,58%), ^{78}Se (23,52%), ^{80}Se (49,82%) und ^{82}Se (9,19%) sechs Isotope. Für hochauflösende NMR Spektroskopie eignet sich jedoch nur ^{77}Se . Es verfügt über einen Kernspin $I = 1/2$ und besitzt folglich kein Quadrupolmoment. Das gyromagnetische Verhältnis ist mit $5,13 \cdot 10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$ geringfügig kleiner als das von ^{13}C Kernen ($6,73 \cdot 10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$).^[85] Aufgrund

des häufigeren Vorkommens besitzt ^{77}Se jedoch eine dreimal höhere Rezeptivität. Die longitudinale Relaxationszeit T_1 beträgt in der Regel mehrere Sekunden, sodass der Aufwand für Routinemessungen vergleichbar mit dem von $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Messungen ist.^[86] Ähnlich wie bei anderen schweren Kernen weist auch die ^{77}Se NMR spektroskopische Verschiebung eine hohe Empfindlichkeit gegenüber äußeren Einflüssen wie beispielsweise der Temperatur^[87] oder der Probenkonzentration auf.^[86] Von einigen acyclischen,^[88] imidazol-^[89] und benzimidazol-basierten^[90] NHC Selenaddukten sind bereits die ^{77}Se NMR Verschiebungen bekannt. Sie erstrecken sich über einen weiten Messbereich von ca. 470 ppm.^[86]

Da die ^{77}Se NMR spektroskopische Untersuchung von Selenoharnstoffen bzw. NHC Selenaddukten mit einem akzeptablen Aufwand zu realisieren ist, bleibt nun noch zu klären, inwiefern die ^{77}Se NMR chemische Verschiebung von der π -Azidität der Carbene abhängt. Die chemische Verschiebung δ in ppm ist als Differenz der Resonanzfrequenzen ν des beobachteten Kerns X und der Referenzsubstanz Ref multipliziert mit dem Faktor 10^6 geteilt durch die Messfrequenz ν_0 definiert (Gleichung (5.3)).

$$\delta(X) = \frac{\nu(X) - \nu(\text{Ref})}{\nu_0} 10^6 \quad (5.3)$$

Wie Gleichung (5.4) zeigt, hängt die Resonanzfrequenz ν von der am Kern effektiv vorliegenden Magnetfeldstärke B_{eff} ab. Diese unterscheidet sich vom von außen angelegten Magnetfeld B_0 um das induzierte Feld σB_0 , wobei σ eine dimensionslose Abschirmungskonstante ist.

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_{\text{eff}} = \frac{\gamma}{2\pi} B_0(1 - \sigma) \quad (5.4)$$

Die für die chemische Verschiebung maßgebende Abschirmungskonstante σ lässt sich in sechs Teilbeiträge aufspalten, wobei die magnetische Anisotropie der Nachbargruppen σ_N , der Ringstromeffekt bei Aromaten σ_R , der elektronische Effekt σ_e und die intermolekularen Wechselwirkungen σ_i in der nachfolgenden Betrachtung eine untergeordnete Rolle spielen und deshalb nicht näher erläutert werden (Gleichung (5.5)).

$$\sigma = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}} + \sigma_N + \sigma_R + \sigma_e + \sigma_i \quad (5.5)$$

Zu einem großen Teil wird die magnetische Abschirmung durch die Elektronenhülle bestimmt. Es wird angenommen, dass das Magnetfeld B_0 in der Elektronenhülle einen Elektronenstrom induziert, wodurch am Kernort ein Gegenfeld erzeugt wird, welches B_0 abschwächt. Der diamagnetische Abschirmungsterm σ_{dia} beschreibt den Beitrag zur Abschirmung, wenn eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung vorliegt. Da eine solche Ladungsverteilung in Molekülen jedoch nicht existiert, wurde zusätzlich der sogenannte paramagnetische Abschirmungsterm σ_{para} eingeführt. Dieser Term berücksichtigt auch die nicht kugelsymmetrische Ladungsverteilung und wirkt der diamagnetischen Abschirmung entgegen. Da der paramagnetische Abschirmungsterm σ_{para} umgekehrt proportional zum gyromagnetischen Verhältnis γ ist (Gleichung (5.6)), hat dieser Term für schwerere Elemente wie ^{77}Se eine viel größere Bedeutung als beispielsweise bei Wasserstoff. Er kann allerdings nie größer als der diamagnetische Term σ_{dia} werden.^[91]

$$\sigma_{\text{para}} \propto \frac{1}{\gamma} \quad (5.6)$$

Genau wie die Phosphinidenaddukte lassen sich auch die NHC Selenaddukte durch zwei mesomere Grenzformeln beschreiben. Zum einen kann ein neutraler Selenoharnstoff **C** zum anderen die ylidische Struktur **D** vorliegen (Abbildung 5.4). Besitzt ein Carben einen starken π -Akzeptorcharakter, so wird im Grenzfall Struktur **C** vorliegen. Aufgrund der zwischen dem Carbenkohlenstoff und Selen ausgebildeten Doppelbindung wird der paramagnetische Abschirmungsterm σ_{para} für das Selenatom im Vergleich zur Grenzform **D** größer. Folglich ist ein Selenatom in der neutralen Struktur **C** weniger abgeschirmt als in der ylidischen Form **D**. Demnach sollte eine gesteigerte π -Azidität eine Tieffeldverschiebung des ^{77}Se Signals zur Folge haben. Es sollte also möglich sein, den π -Akzeptorcharakter verschiedener NHCs mittels ihrer ^{77}Se NMR chemischen Verschiebungen der korrespondierenden Selenaddukte miteinander zu vergleichen.

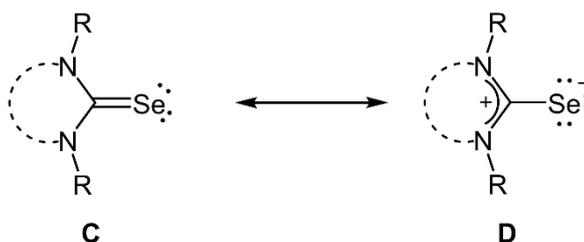


Abbildung 5.4: Darstellung der beiden mesomeren Grenzstrukturen von NHC Selenaddukten.

5.3.2 Darstellung und Charakterisierung der NHC Selenaddukte

Zur Darstellung der NHC Selenaddukte wurden die *in situ* erzeugten Carbene in einer nukleophilen Addition mit elementarem Selen umgesetzt. Hierzu wurde eine Suspension aus den entsprechenden NHC Vorläufern und grauem Selen in THF auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und anschließend mit NaHMDS versetzt. *Nolan et al.* zeigten, dass die Umsetzung von Selen mit stabileren NHCs wie z.B. imidazol- oder imidazolinbasierten Carbenen mit sterisch anspruchsvollen Stickstoffsubstituenten auch bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann.^[92] Im Vergleich zur Darstellung der Phosphinidenaddukte, bei der nach *Bertrand* das freie Carben in einer zweistufigen Synthese umgesetzt wird,^[40a] lassen sich die Selenoharnstoffe mit einem viel geringeren Arbeitsaufwand herstellen. Zwar gelang es *Hudnell et al.*, die Synthese der Phosphinidene auf eine einstufige Reaktion zu verkürzen, dennoch müssen noch immer die isolierten Carbene eingesetzt werden.^[40b] Auch in der von *Layfield et al.* entwickelten Synthese mittels Eisen- oder Cobaltkatalysatoren müssen die isolierten NHCs eingesetzt werden. Zudem ist es fraglich, inwieweit diese Methode auch mit elektronenarmen NHCs wie Carben **3.1** funktioniert.^[93]

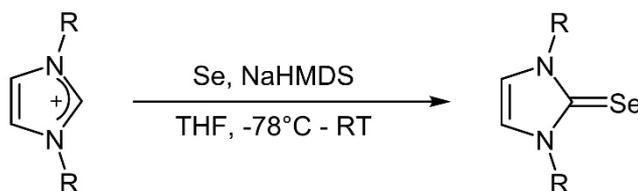


Abbildung 5.5: Methode zur Darstellung der Selenaddukte am Beispiel eines imidazolbasierten Carbens.

Durch Lösungsmitteldiffusion wurden von den Selenaddukten **5.4**·Se, **5.6**·Se und **5.11**·Se für eine Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Da eine Bindung mit zunehmendem Doppelbindungscharakter immer kürzer wird, liegt es nahe, die C-Se Bindungslängen zu vergleichen, um auf diesem Wege die π -Azidität der Carbene zu charakterisieren. Allerdings liegen die C-Se Längen der Selenaddukte **5.4**·Se (183,0(1) pm), **5.6**·Se (183,0(3) pm) und **5.11**·Se (182,5(1) pm) alle im Rahmen der Messungengenauigkeit und lassen somit keinen Vergleich der π -Aziditäten zu. Damit liegen die Bindungslängen im für diese Verbindungen gewöhnlichen Bereich von 182-184 pm.^[89,92,94] Eine Ausnahme bildet das Diamidocarben **3.1**, welches im korrespondierenden Selenaddukt eine im Vergleich zu den anderen Selenoharnstoffen deutlich kürzere C-Se Bindungslänge von 178 pm aufweist.^[43e,95] Der S1-C1-N1 Winkel in Verbindung **5.11**·Se ist auf Grund des im Vergleich zu Stickstoff voluminöseren Schwefelatoms mit $108,49(10)^{\circ}$ größer als die bei imidazolbasierten Selenaddukten auftretenden N-C-N Winkel ($104\text{-}107^{\circ}$).

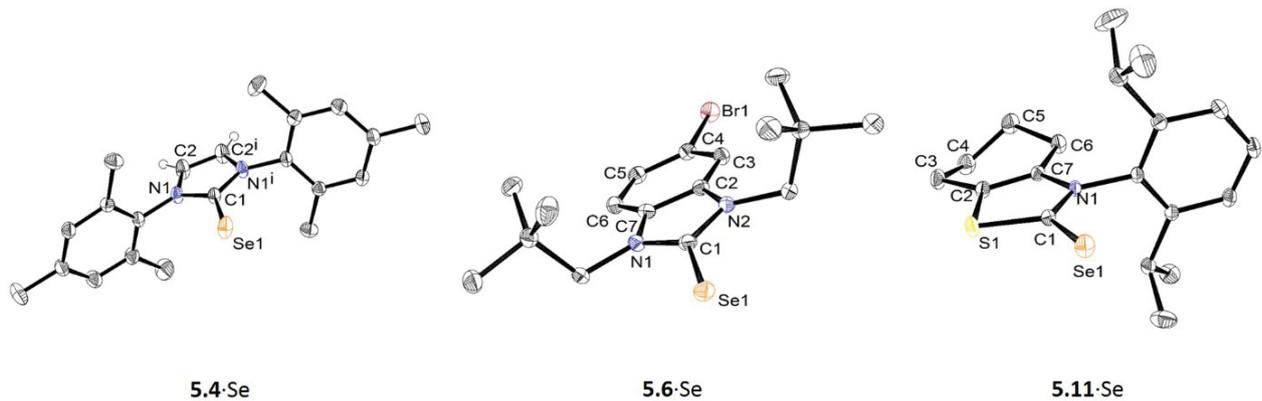


Abbildung 5.6: Molekülstrukturen der Selenaddukte 5.4·Se, 5.6·Se und 5.11·Se. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit mit Ausnahme der Rückgratprotonen in Verbindung 5.6·Se nicht dargestellt. Die Ellipsoide der anisotropen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 75% (5.4·Se), 50% (5.6·Se) und 35% (5.11·Se).

5.3.3 ^{77}Se NMR chemische Verschiebung der NHC Selenaddukte

Bevor die Selenoharnstoffe ^{77}Se NMR spektroskopisch vermessen wurden, blieb noch die Frage des Lösungsmittels und des Standards zu klären. Da für die Messung eine möglichst hohe Probenkonzentration von Vorteil ist und sich die kationischen Selenaddukte wie z.B. Verbindung 2.1·Se kaum in CDCl_3 lösen, sollte ein polares Lösungsmittel verwendet werden. Außerdem sollte es sich um ein nicht koordinierendes oder nur schwach koordinierendes Lösungsmittel handeln, in dem keine Substitution des RuCp^* -Fragments in Carben 3.2 stattfindet. Aus diesen Gründen wurde Aceton- d_6 als Lösungsmittel gewählt. Obwohl Me_2Se der gängige Standard für ^{77}Se NMR Spektroskopie ist, wurde wegen der Toxizität und des unangenehmen Geruchs eine Lösung von Kaliumselenocyanat in D_2O verwendet. Die zur Bewertung der neuen Methode vermessenen Selenaddukte sind mit ihrer chemischen Verschiebung in Abbildung 5.7 dargestellt. Ihre ^{77}Se NMR chemischen Verschiebungen erstrecken sich über einen Bereich von ca. 900 ppm. Dies ist ein weiterer Vorteil gegenüber der Charakterisierung der π -Azidität durch NHC Phosphinidenaddukte, da durch den sehr großen Messebereich eine feinere Unterscheidung der π -Aziditäten vorgenommen werden kann. Die Phosphinidene werden zwischen -61 ppm und 126 ppm beobachtet.^[40a] Für eine erste Einschätzung, inwiefern durch die neue Methode π -Aziditäten qualitativ richtig ermittelt werden können, sollen die chemischen Verschiebungen nachfolgend mit bekannten Trends verglichen werden.

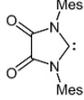
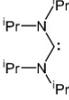
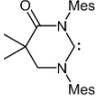
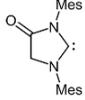
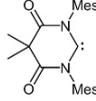
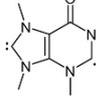
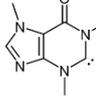
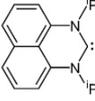
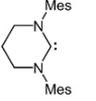
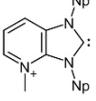
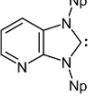
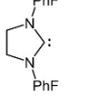
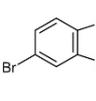
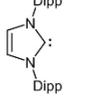
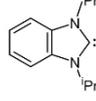
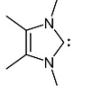
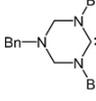
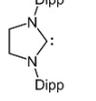
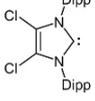
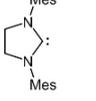
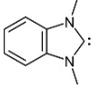
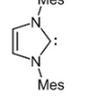
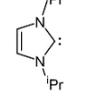
									
3.1	5.15	5.13	5.11	3.6					
856	593	473	396	294					
$\delta(^{77}\text{Se})/\text{ppm}$	847	516, 113	437	364	271				
									
5.16	5.14	5.12	3.7	5.10					
									
3.4	3.3	5.7	5.6	4.1	5.1	5.3			
245 ^[a]	183	178	164	87	67	3			
	196	181	174	116	80	35	-3		
									
5.9	5.8	3.9	3.5	5.5	5.4	5.2			

Abbildung 5.7: Darstellung der zur Evaluierung der neuen Messmethode verwendeten NHCs sortiert nach den ^{77}Se NMR chemischen Verschiebungen ihrer korrespondierenden Selenaddukte. [a]Die ^{77}Se NMR chemische Verschiebung von Verbindung 3.4·Se wurde wie in Kap. 3.3.2 beschrieben abgeschätzt.

Einfluss des N-C-N Winkels

Nimmt die Ringgröße zu oder liegt ein acyclisches Carben vor, so steigt auch die konformationelle Flexibilität des Moleküls. Hierdurch können sich die zum Carbenkohlenstoffatom benachbarten Stickstoffatome so drehen, dass die Wechselwirkung der Stickstoff p-Orbitale mit dem p_{π} -Orbital des Carbenkohlenstoffs abnimmt. Durch eine geringere Wechselwirkung wird weniger Elektronendichte vom Stickstoff in das p_{π} -Orbital des Carbenkohlenstoffatoms verschoben. Damit wird das p_{π} -Orbital energetisch abgesenkt, wodurch die π -Azidität des Carbens zunimmt. Dieser Trend lässt sich anhand der Selenaddukte **3.5**·Se, **5.10**·Se und **5.15**·Se erkennen. So wurde für das gesättigte Fünfringcarbenaddukt **3.5**·Se eine Verschiebung von 116 ppm gemessen, während das Signal des ebenfalls gesättigten Sechsringcarbenaddukts **5.10**·Se um 155 ppm zu 271 ppm tieffeldverschoben ist. Das als noch stärkerer π -Akzeptor bekannte, korrespondierende Selenaddukt des acyclischen Aldercarbens **5.15**·Se weist eine chemische Verschiebung von 593 ppm auf.^[96] An dieser Stelle soll auf einen Artikel von *Siemeling et al.* hingewiesen werden, in dem durch die Modifikation der Stickstoffsubstituenten in acyclischen Diaminocarbenen der π -Akzeptorcharakter so stark beeinflusst wird, dass sich der Messbereich der korrespondierenden Selenaddukte in CDCl_3 von 381 ppm bis 758 ppm erstreckt.^[97]

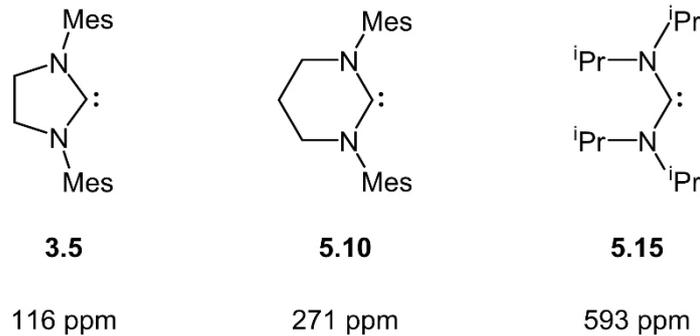


Abbildung 5.8: Darstellung der Carbene **3.5**, **5.10** und **5.15** mit größer werdendem N-C-N Winkel und den ^{77}Se NMR chemischen Verschiebungen ihrer korrespondierenden Selenaddukte.

Auch bei den Monoamidocarbene **3.6** und **5.13** lässt sich dieser Trend in den ^{77}Se NMR Spektren verfolgen. So weist das Selenaddukt **3.6**-Se eine ^{77}Se NMR chemische Verschiebung von 294 ppm auf, während das Signal des auf einem Sechsring basierenden Selenaddukts **5.13**-Se bei 473 ppm detektiert wird. Bei Betrachtung der Diamidocarbene **3.1** und **5.16** fällt auf, dass das Selenaddukt des Fünfringcarbena **3.1** mit 856 ppm eine größere Tieffeldverschiebung als der Selenoharnstoff des sechsgliedrigen Diamidcarbena (847 ppm) aufweist. Diese Tatsache mag auf den ersten Blick vielleicht verwunderlich erscheinen, allerdings folgt sie genau wie die anderen Beispiele dem im vorigen Absatz beschriebenen Trend, dass mit zunehmender Ringgröße der Carbene eine schwächere Wechselwirkung zwischen den p-Orbitalen der Stickstoffatome und dem p_{π} -Orbital des Carbens einhergeht. Da in Diamidocarbene bedingt durch die Amidresonanz über die Stickstoffatome π -Elektronendichte vom Carbenkohlenstoffatom abgezogen anstatt wie in Aminocarbene zum Carbenkohlenstoffatom hin verschoben wird, hat eine gesteigerte konformationelle Flexibilität eine Abschwächung der π -Azidität und somit im ^{77}Se NMR Spektrum eine Hochfeldverschiebung zur Folge.

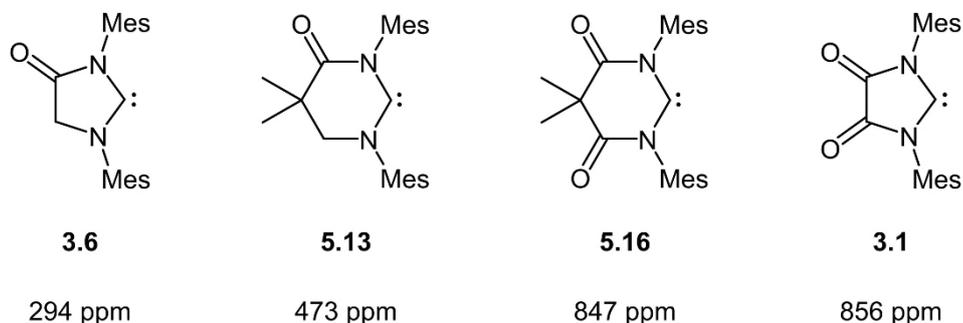


Abbildung 5.9: Darstellung der fünf- und sechsgliedrigen Carbene **3.6**, **5.13**, **5.16** und **3.1** sowie der ^{77}Se NMR chemischen Verschiebungen ihrer Selenoharnstoffe.

Modifikationen des Rückgrats

Neben der Ringgröße kann auch durch diverse Modifikationen des Carbenrückgrats Einfluss auf den π -Akzeptorcharakter genommen werden. So nimmt die π -Azidität von ungesättigten, auf Imidazol basierenden NHCs zu gesättigten Carbenen mit einem Imidazolinkern zu.^[98] Dies ist damit zu erklären, dass durch die Doppelbindung in ungesättigten NHCs Elektronendichte in die p-Orbitale der Stickstoffatome verschoben werden kann, was zu einem stärkeren Push-Effekt führt und das p_{π} -Orbital des Carbens energetisch anhebt. Abbildung 5.10 zeigt einige Beispiele gesättigter und ungesättigter NHCs sowie der ^{77}Se NMR chemischen Verschiebungen ihrer Selenaddukte. Die ungesättigten NHC Selenaddukte **5.4**·Se und **4.1**·Se weisen in ihren ^{77}Se NMR Spektren Verschiebungen von 35 ppm und 87 ppm auf, während die Signale ihrer gesättigten Pendanten **3.5**·Se und **5.8**·Se bei 116 ppm und 181 ppm gemessen wurden. Dies entspricht einer Tieffeldverschiebung von 81 ppm und 94 ppm und gibt die Zunahme der π -Azidität richtig wieder. Neben dem gesättigten Selenoharnstoff **5.8** weist auch das zu NHC **3.9** korrespondierende Selenaddukt mit einer ^{77}Se NMR chemischen Verschiebung von 174 ppm eine Tieffeldverschiebung gegenüber Verbindung **4.1**·Se auf. Dies stimmt mit der gegenüber NHC **4.1** gesteigerten π -Azidität in Carben **3.9** überein, die aus dem starken $-I$ -Effekt der in 4- und 5-Position befindlichen Chloratome resultiert.

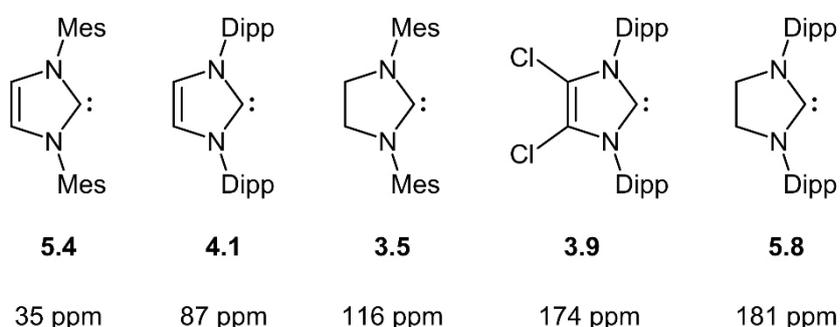


Abbildung 5.10: Darstellung der ungesättigten NHCs **5.4**, **4.1** und **3.9** sowie der im Rückgrat gesättigten Carbene **3.5** und **5.8** mit den ^{77}Se NMR chemischen Verschiebungen ihrer korrespondierenden Selenaddukte.

Durch quantenchemische Rechnungen wurde gezeigt, dass Benzimidazolylidene, die formal aus einem anellierten Imidazolinylden bestehen, einen im Vergleich zu Imidazolinylden kleineren und Imidazolylden größeren π -Akzeptorcharakter aufweisen.^[99] Zudem kann der π -Akzeptorcharakter durch die Verwendung verschiedener Carbo- und Heterocyclen variiert werden.^[45] Diese Trends werden durch die in Abbildung 5.11 dargestellten Carbene bestätigt. Dementsprechend wird für das auf Imidazol basierende Selenaddukt **5.2**·Se im Vergleich zur benzanellierten Verbindung **5.1**·Se im ^{77}Se NMR Spektrum eine Tieffeldverschiebung von 70 ppm

beobachtet, die für eine signifikante Zunahme der π -Azidität in NHC **5.1** steht. Durch den $-I$ -Effekt des Bromatoms in Verbindung **5.6** wird die Elektronendichte im Aromaten abgesenkt, sodass die Elektronendichte, die aus den p-Orbitalen der Stickstoffatome in das Rückgrat verschoben wird, noch besser stabilisiert werden kann. Dies spiegelt sich in einer Verschiebung zu tieferem Felde des Selenaddukts **5.6**·Se um 97 ppm zu 164 ppm im Vergleich zum Selenoharnstoff **5.1**·Se wider. Durch das Stickstoffatom kann in Pyridin eine negative Ladung noch besser stabilisiert werden als in Benzol. Demzufolge wird das ^{77}Se Signal von Verbindung **3.3a**·Se bei 183 ppm gemessen. Dies entspricht einer Tieffeldverschiebung von 116 ppm gegenüber Verbindung **5.1**·Se.

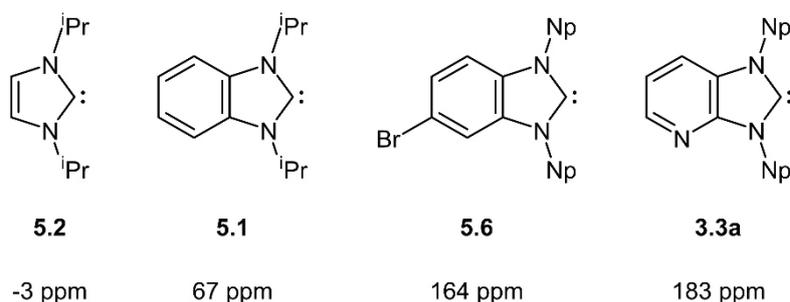


Abbildung 5.11: Darstellung des Imidazolylidens **5.2** sowie der durch unterschiedliche Anellierung erhaltenen Derivate **5.1**, **5.6** und **3.3a**. Zudem sind die chemischen Verschiebungen der korrespondierenden Selenaddukte in ihren ^{77}Se NMR Spektren angegeben.

Die wohl effektivste Methode, durch Modifikation des Carbenrückgrats den π -Akzeptorcharakter zu erhöhen, besteht in der Einführung von Carbonylgruppen. So zählen die Mono- und Diamidocarbone zu den stärksten π -Akzeptoren der für diese Studie verwendeten Carbene. Die ^{77}Se Signale der in Abbildung 5.12 dargestellten NHCs erfahren ausgehend von 116 ppm und 271 ppm für die gesättigten Fünf- und Sechsringselenaddukte **3.5**·Se und **5.10**·Se über die entsprechenden Monoamidocarbenaddukte **3.6**·Se und **5.13**·Se mit 294 ppm und 473 ppm eine Tieffeldverschiebung bis zu 847 ppm und 856 ppm für die sechs- und fünfgliedrigen Diamidocarbenaddukte **5.16**·Se und **3.1**·Se. Das Signal des Monoamidocarbenaddukts **5.12**·Se wird im ^{77}Se NMR Spektrum bei 437 ppm gemessen. Zwar besitzt es genau wie NHC **5.13** eine Carbonylgruppe, jedoch wird die Auswirkung der Amidresonanz auf den zum Carbenkohlenstoffatom benachbarten Stickstoff durch das imidazolanellierte Rückgrat abgeschwächt, da dieses durch Mesomerie Elektronendichte zum Sauerstoffatom verschieben kann. Wird NHC **5.12** in das Biscarben **5.14** umgewandelt, so wird Elektronendichte der Imidazolstickstoffatome, die in Verbindung **5.12** noch zum Sauerstoff verschoben wurde, auch zum Imidazolcarbenkohlenstoffatom verschoben. Folglich wird der π -Akzeptorcharakter des sechsgliedrigen Carbens größer. Das andere Carbenzentrum in Biscarben **5.14** kann formal als ein Imidazolylidin betrachtet werden. Da die Stickstoffatome jedoch Elektronendichte zum

Sauerstoffatom verschieben, besitzt es einen gesteigerten π -Akzeptorcharakter. Die Steigerung der π -Azidität an beiden Carbenzentren wird durch Tieffeldverschiebungen der entsprechenden Signale im ^{77}Se NMR Spektrum richtig angezeigt.

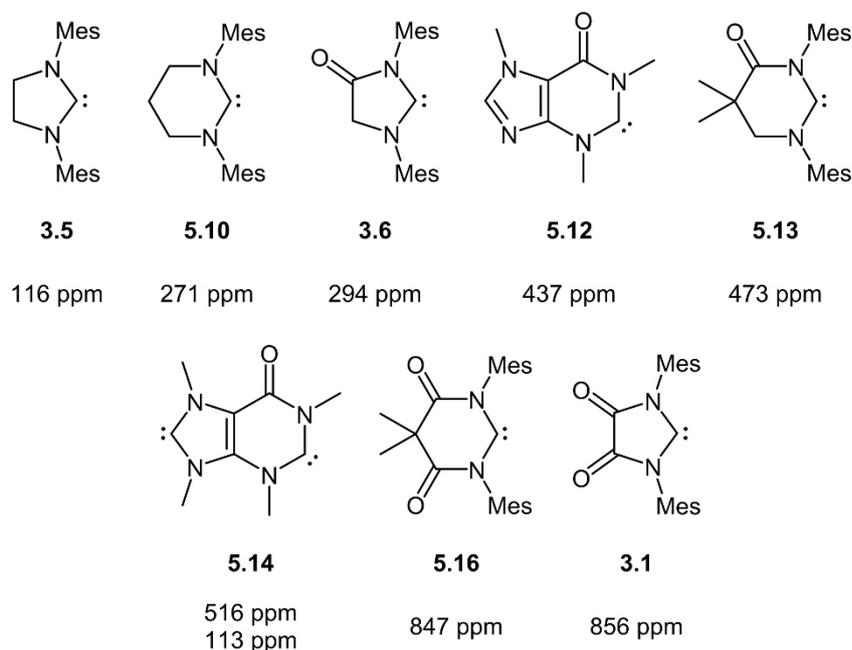


Abbildung 5.12: Darstellung der NHCs 3.5, 5.10, 3.6, 5.12, 5.13, 5.14, 5.16 und 3.1 sowie der chemischen Verschiebungen ihrer Selenaddukte in den ^{77}Se NMR Spektren.

Einfluss der N-Substituenten

Auch die Stickstoffsubstituenten haben einen Einfluss auf den π -Akzeptorcharakter. So weisen die isopropyl- und methylsubstituierten Selenaddukte **5.1**-Se und **5.5**-Se eine ^{77}Se chemische Verschiebung von 67 ppm und 80 ppm auf. Die Hochfeldverschiebung von Verbindung **5.5**-Se zum NHC Addukt **5.1**-Se resultiert aus dem stärkeren +I-Effekt des Isopropylsubstituenten. Durch diesen erhöht sich die Elektronendichte an den Stickstoffatomen, die dadurch mehr Elektronendichte in das p_{π} -Orbital des Carbenkohlenstoffatoms schieben können, wodurch sich die π -Azidität verringert. Bei Betrachtung der Selenaddukte **5.4**-Se, **4.1**-Se, **3.5**-Se und **5.8**-Se fällt auf, dass die Substitution von Mesityl durch Diisopropylphenyl eine Tieffeldverschiebung zur Folge hat. *Bertrand et al.* beobachteten nur eine minimale Tieffeldverschiebung in den Phosphinidenaddukten bei Substitution von Mesityl durch Diisopropylphenyl.^[40a] Es ist bekannt, dass aromatische N-Substituenten von NHCs in NHC Rutheniumkomplexen um die C-N Bindung rotieren können.^[100] Eine mögliche Erklärung für die Unterschiede in der ^{77}Se NMR chemischen Verschiebung beim Wechsel von mesityl- zu diisopropylphenylsubstituierten NHCs könnte sein, dass durch die Rotation der Reste die Abschirmung des Selenatoms beeinflusst wird. Der

geringere Einfluss auf die ^{31}P NMR chemische Verschiebung ließe sich dann durch den größeren Atomradius von Selen gegenüber Phosphor erklären. Mit *para*-Fluorphenyl als Stickstoffsubstituenten besitzt das Selenaddukt **5.7**·Se mit einer ^{77}Se chemischen Verschiebung von 178 ppm eine ähnliche Tieffeldverschiebung wie das diisopropylphenylsubstituierte Selenaddukt **5.8**·Se. Der im Vergleich zu NHC **3.5** stark erhöhte π -Akzeptorcharakter lässt sich durch den starken $-I$ -Effekt der Fluoratome erklären.

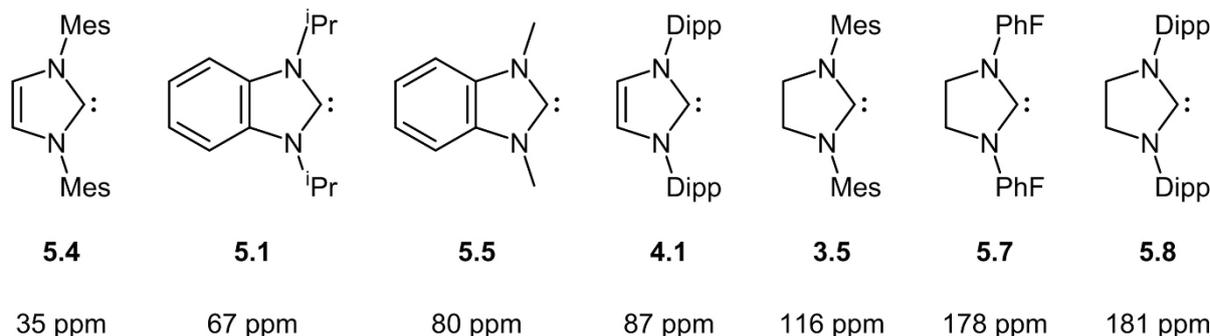


Abbildung 5.13: Darstellung der Carbene **5.4**, **5.1**, **5.5**, **4.1**, **3.5**, **5.7** und **5.8** sowie der ^{77}Se NMR chemischen Verschiebungen ihrer Selenoharnstoffe.

^{77}Se chemische Verschiebungen der bisher nicht diskutierten Verbindungen

Auch die ^{77}Se chemischen Verschiebungen der bisher im Rahmen der zu erkennenden Trends noch nicht diskutierten Selenaddukte geben den π -Akzeptorcharakter richtig wieder. So gehören die NHCs **5.2** und **5.3** zur Klasse der Arduengocarbene, die als schwache π -Akzeptoren bekannt sind. Ihre Selenaddukte weisen mit -3 ppm und 3 ppm die geringsten chemischen Verschiebungen der hier vermessenen Selenoharnstoffe in ihren ^{77}Se NMR Spektren auf und spiegeln somit den π -Akzeptorcharakter richtig wider. Das auf Triazin basierende NHC **5.9** besitzt einen für sechsgliedrige NHCs eher schwächeren π -Akzeptorcharakter. Es verfügt mit 196 ppm die von den Sechsringcarbenen geringste Tieffeldverschiebung im ^{77}Se NMR Spektrum. Die abgeschätzte ^{77}Se chemische Verschiebung des kationischen Selenaddukts **3.4**·Se wurde bereits in Kapitel 3.3.2 ausgiebig diskutiert und ist an dieser Stelle nur der Vollständigkeit halber erwähnt. NHC **3.7** und Carben **5.11** besitzen aufgrund der doppelten Anellierung und der Substitution von Stickstoff durch den schwächeren σ -Donor Schwefel eine erhöhte π -Azidität, was sich in den höheren Tieffeldverschiebungen ihrer Selenaddukte zeigt. Zusammenfassend betrachtet werden alle bekannten Trends durch die neue Methode zur Bestimmung des π -Akzeptorcharakters richtig wiedergegeben. Lediglich der große Unterschied in der π -Azidität zwischen mesityl- und diisopropylphenylsubstituierten NHCs kann nur ansatzweise erklärt werden. Allerdings sind

hierzu aus der Literatur auch keine Beispiele bekannt, die darauf schließen lassen, dass die neue Methode diesen Trend falsch wiedergibt.

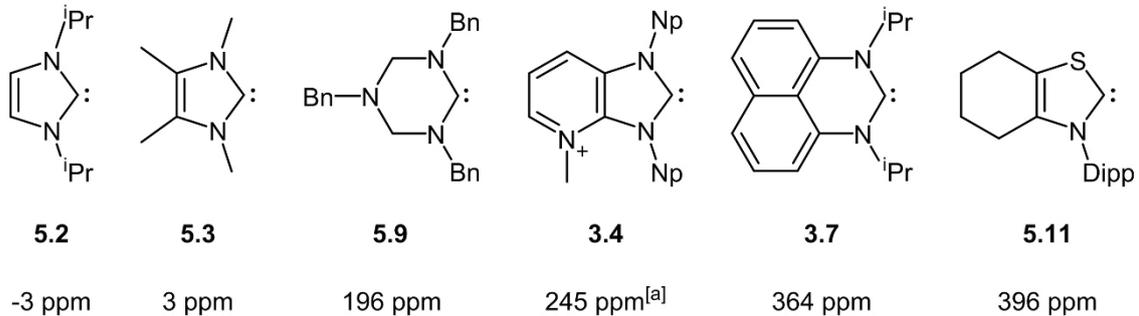


Abbildung 5.14: Darstellung der Carbene **5.2**, **5.3**, **5.9**, **3.4**, **3.7** und **5.11** mit den ⁷⁷Se chemischen Verschiebungen ihrer korrespondierenden Selenaddukte. [a] Die ⁷⁷Se NMR chemische Verschiebung von Verbindung **3.4**-Se wurde wie in Kap. 3.3.2 beschrieben abgeschätzt.

5.3.4 Korrelation mit anderen Methoden

Da sowohl die NMR spektroskopische Untersuchung der Selenaddukte als auch die der Phosphinidene Erkenntnisse über den π -Akzeptorcharakter liefern, stellt sich die Frage, inwieweit die Ergebnisse der beiden Methoden miteinander korrelieren. Zur Überprüfung wurden die ³¹P gegen die ⁷⁷Se NMR chemischen Verschiebungen in Abbildung 5.15 aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass wie erwartet eine lineare Abhängigkeit mit einem Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0,905$ besteht. Bei genauerer Betrachtung der Werte fällt auf, dass sowohl die beiden Carbene mit der geringsten ⁷⁷Se chemischen Verschiebung **5.2** und **5.3** als auch die beiden Diamidocarbene mit der höchsten ⁷⁷Se chemischen Verschiebung **3.1** und **5.16** eine im Vergleich zur Trendlinie deutlich zu niedrige ³¹P NMR chemische Verschiebung aufweisen. Dennoch geht aus Abbildung 5.15 hervor, dass beide Methoden gleichwertige Ergebnisse zur Bestimmung der π -Azidität liefern. Über Gleichung (5.7) lassen sich die ³¹P chemischen Verschiebungen und die ⁷⁷Se chemischen Verschiebungen ineinander umrechnen. Hierbei sollte allerdings die mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,905$ einhergehende Ungenauigkeit bedacht werden.

$$\delta(^{31}\text{P}) = 0,156 \cdot \delta(^{77}\text{Se}) - 37,1 \text{ ppm} \quad (5.7)$$

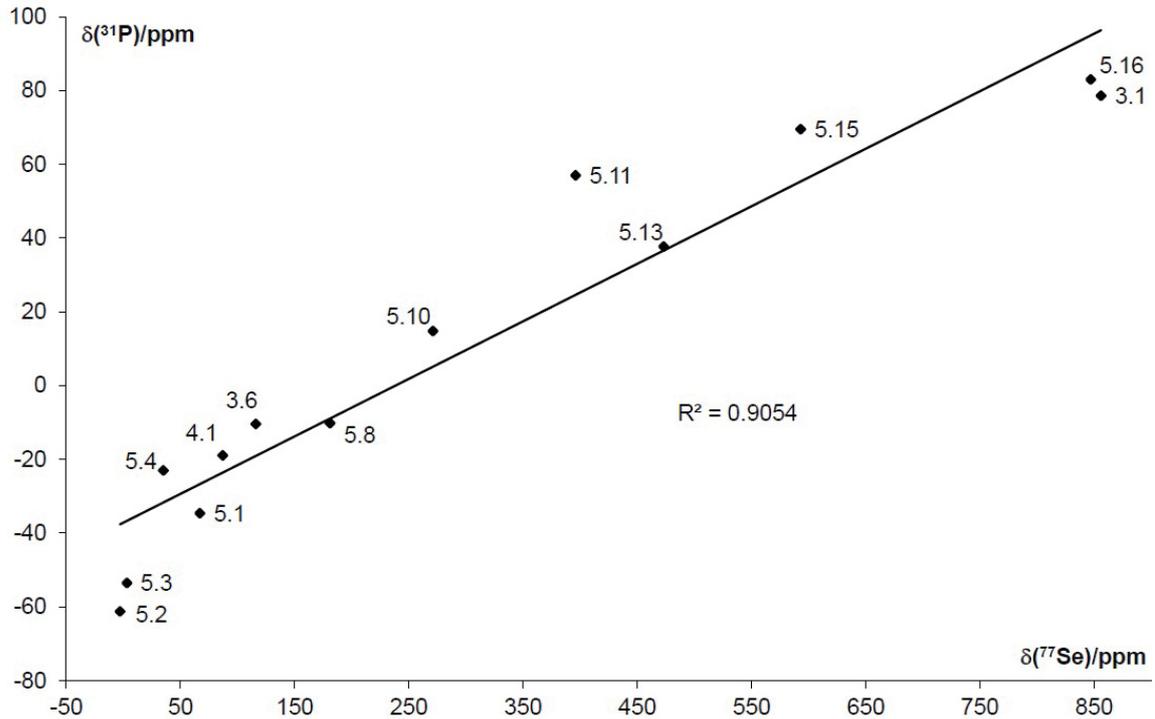


Abbildung 5.15: Auftragung der ^{31}P NMR chemischen Verschiebungen gegen die ^{77}Se NMR chemischen Verschiebungen.

Wie aus Abbildung 5.16 deutlich wird, gibt es erwartungsgemäß keinerlei Korrelation zwischen den ^{77}Se NMR chemischen Verschiebungen und den TEP Werten, da durch den TEP Wert die Summe aus σ -Basizität und π -Azidität evaluiert wird, während die ^{77}Se chemische Verschiebung der Selenaddukte vom π -Akzeptorcharakter des korrespondierenden Carbens abhängt. Es fällt jedoch auf, dass alle für diesen Vergleich verwendeten TEP Werte in einer Spanne von 24 cm^{-1} liegen. Werden die Carbene **3.1**, **3.4** und **5.10** vernachlässigt, beträgt die Spanne sogar nur noch 8 cm^{-1} . Der π -Akzeptorcharakter kann also durch die neue Methode feiner unterschieden werden als die gesamtelektronischen Eigenschaften eines Liganden durch den TEP Wert. Das höhere Auflösungsvermögen der neuen Methode zeigt sich besonders bei der Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften des Biscarbens **5.14**.

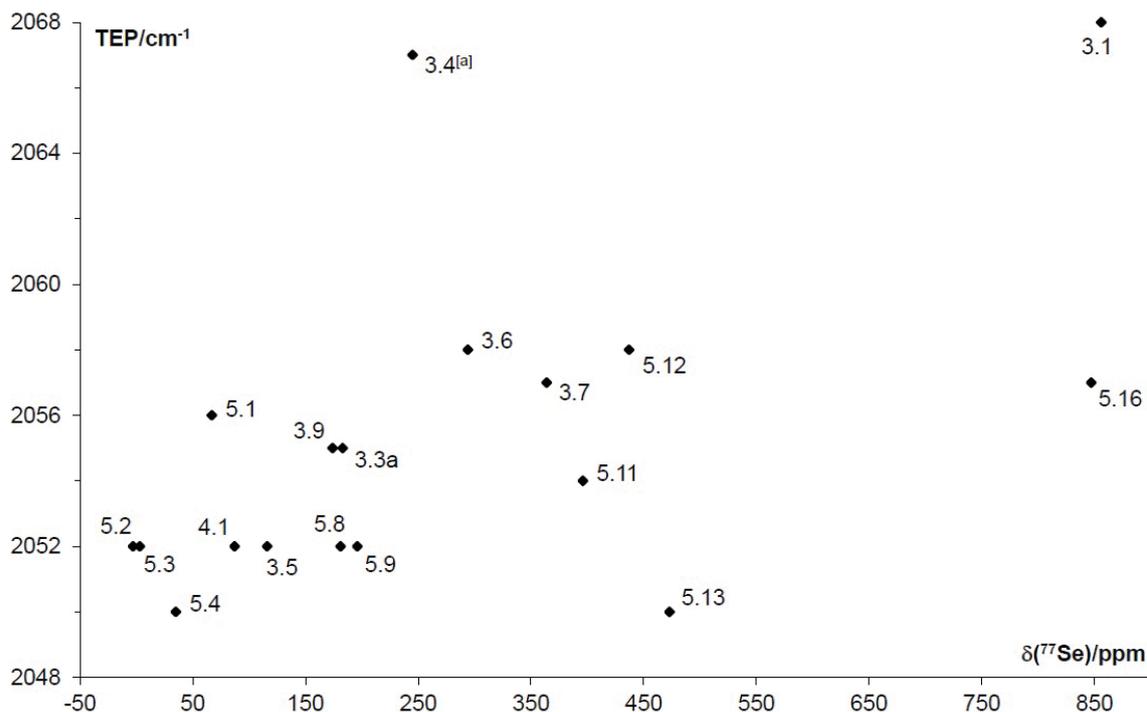


Abbildung 5.16: Auftragung der TEP Werte gegen die ^{77}Se NMR chemischen Verschiebungen. [a] Die ^{77}Se NMR chemische Verschiebung von Verbindung 3.4-Se wurde wie in Kap. 3.3.2 beschrieben abgeschätzt.

Im in Abbildung 5.17 dargestellten IR Spektrum von Verbindung **5.14**· $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ sind zwei Banden bei 2015 cm^{-1} und 2091 cm^{-1} für die Streckschwingungen der Carbonyle zu beobachten. Durch Gleichung (5.2) kann hieraus ein TEP Wert von 2063 cm^{-1} berechnet werden. Es wird deutlich, dass durch die IR spektroskopische Vermessung des Bis(dicarbonyl)komplexes **5.14**· $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ eine Unterscheidung der elektronischen Eigenschaften der zwei Carbenzentren nicht möglich ist. Eine mögliche Lösung dieses Problems wäre die Synthese des gemischten Rhodium/Iridium Bis(dicarbonyl)komplexes $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]\mathbf{5.14}[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]$. In bereits bekannten Rh und Ir Dicarbonylkomplexen mit demselben NHC unterscheiden sich die Banden der CO Streckschwingungen in der Regel um ca. 15 cm^{-1} .^[83] Die Synthese eines solchen Komplexes sollte die Unterscheidung der beiden Carbenzentren möglich machen. Die Darstellung solcher gemischten Metallkomplexe ist allerdings nicht trivial und gelang im Falle von Verbindung $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]\mathbf{5.14}[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ nicht. Im Gegensatz zum IR Spektrum von Komplex **5.14**· $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ sind im ^{77}Se NMR Spektrum (Abbildung 5.17) von Verbindung **5.14**· $(\text{Se})_2$ zwei scharfe, voneinander getrennte Signale bei 113 ppm und 516 ppm zu erkennen. Die auf ^{77}Se NMR Spektroskopie basierende neue Methode besitzt eine viel größere Auflösung als die durch IR Spektroskopie ermittelte TEP Skala.

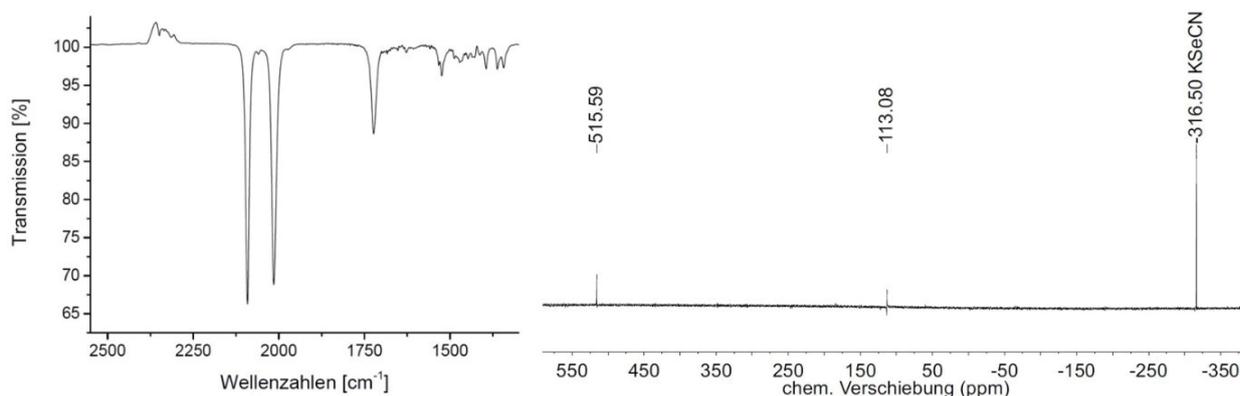


Abbildung 5.17: IR Spektrum von Verbindung 5.14·[Rh(CO)₂Cl]₂ in CH₂Cl₂ (links). ⁷⁷Se NMR Spektrum von Verbindung 5.14·(Se)₂ in CDCl₃ (rechts).

Ein weiteres Maß zur Abschätzung der π -Aziditäten liefert die Berechnung der LUMO Energien der freien NHCs. Zum Vergleich mit den ⁷⁷Se NMR chemischen Verschiebungen wurden die LUMO Energien der Carbene **3.1**, **3.5**, **3.6**, **3.9**, **5.4**, **5.9**, **5.11** und **5.16** berechnet. Aufgrund der fehlenden π -Symmetrie der LUMOs der Verbindungen **3.5**, **3.9**, **5.4** und **5.9** wurden für die NHCs **3.5**, **5.4** und **5.9** die LUMO+1 Energien verwendet. Für Carben **3.9** wies erst das LUMO+2 eine π -Symmetrie auf, sodass die Energie dieses Orbitals verwendet wurde. Zur Vereinfachung der Rechnungen wurden die N-Substituenten durch Methylgruppen ersetzt. Da für die Berechnungen Methylgruppen als N-Substituenten verwendet wurden, während die Selenaddukte bis auf Verbindung **5.9**-Se alle mesityl- oder diisopropylphenylsubstituierte Stickstoffatome besitzen, werden die berechneten Energien der imidazol- und imidazolidinbasierten Carbene nicht nur mit den ⁷⁷Se NMR chemischen Verschiebungen der mesitylsubstituierten Selenaddukte **3.5**-Se und **5.4**-Se, sondern auch mit den diisopropylphenylsubstituierten Addukten **4.1**-Se und **5.8**-Se verglichen. Abbildung 5.18 zeigt die Auftragung der berechneten Energien gegen die ⁷⁷Se chemischen Verschiebungen. Es ist zu erkennen, dass trotz der unterschiedlichen Stickstoffsubstituenten beide Methoden den gleichen Trend aufweisen und somit zur Abschätzung von π -Aziditäten N-heterocyclischer Carbene geeignet sind.

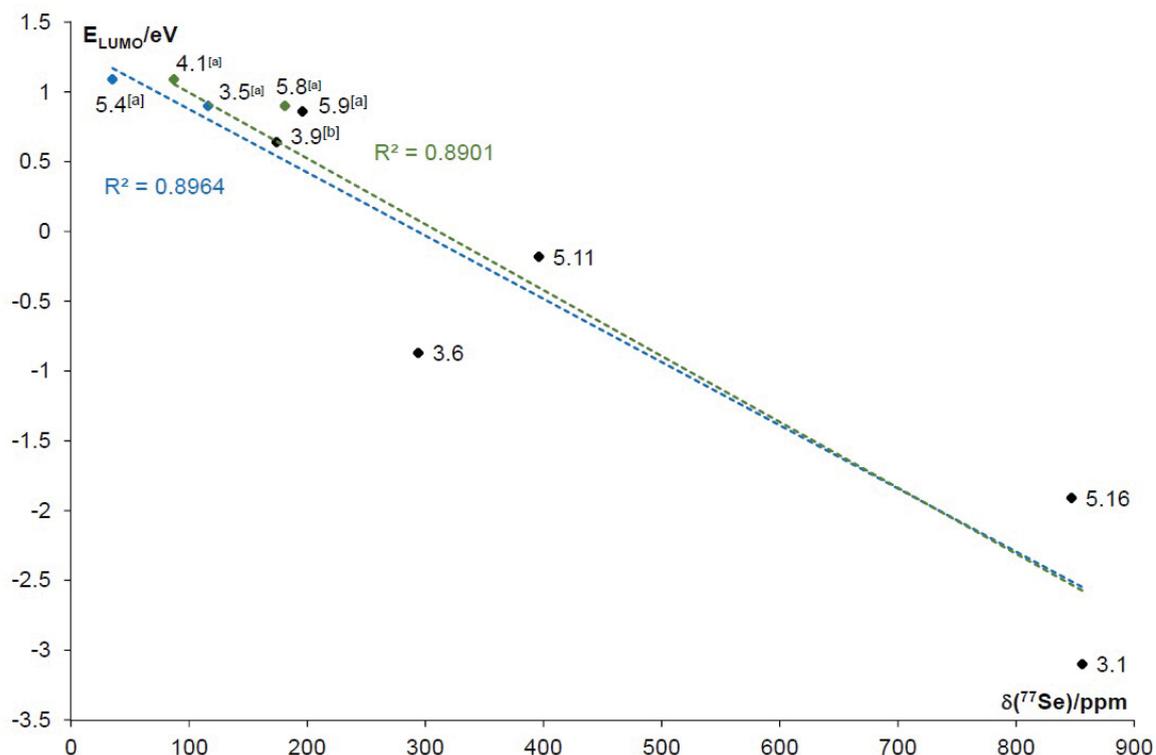


Abbildung 5.18: Auftragung von E_{LUMO} gegen die ^{77}Se NMR chemischen Verschiebungen. [a] Aufgrund der erforderlichen π -Symmetrie wurde das LUMO+1 verwendet. [b] Aufgrund der erforderlichen π -Symmetrie wurde das LUMO+2 verwendet.

Während der Anfertigung dieser Arbeit erschien eine Veröffentlichung von *Nolan et al.* und *Cavallo et al.*, in der der Zusammenhang zwischen der ^{77}Se NMR chemischen Verschiebung von Selenoharnstoffen bzw. der ^{31}P NMR chemischen Verschiebung von NHC Phosphinidenaddukten und der π -Akzeptoreigenschaften der korrespondierenden NHCs untersucht wurde.^[101] Nachfolgend sollen die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit kurz vorgestellt und in Kontext zu den in dieser Dissertation erarbeiteten Resultaten gebracht werden. *Nolan et al.* und *Cavallo et al.* berechneten für insgesamt 24 imidazol-, imidazolidin- und triazolbasierte NHC Selenaddukte die ^{77}Se NMR chemischen Verschiebungen. Die experimentell ermittelten Verschiebungen dieser Selenaddukte wurden in einem Bereich von -22 ppm bis 197 ppm in CDCl_3 gemessen. Bei der Berechnung der diamagnetischen und paramagnetischen Abschirmungsterme σ_{dia} und σ_{para} fiel auf, dass die paramagnetischen Abschirmungsterme σ_{para} um 271 ppm variieren, während sich die diamagnetischen Abschirmungsterme σ_{dia} lediglich um 3 ppm ändern. Hierbei wurden die größten Änderungen des paramagnetischen Abschirmungstensors σ_{para} entlang der Se-NHC Bindung gefunden. Zudem wurde eine Abhängigkeit zwischen der paramagnetischen Abschirmung σ_{para} und dem Energieunterschied des besetzten Se(p_y)-Orbitals und des antibindenden π -Orbitals der NHC-Se Bindung (Se-NHC(π^*)) gefunden. Zum besseren Verständnis sind die Orbitale in der Originalabbildung der Publikation dargestellt (Abbildung

5.19). Da die energetische Lage des Se-NHC(π^*)-Orbitals mit der energetischen Lage des leeren π_p -Orbitals des Carbens zusammenhängt, bestätigen diese Ergebnisse die für die neue Methode in Kapitel 3.3.1 beschriebene Grundlage, dass die ^{77}Se NMR chemische Verschiebung hauptsächlich vom paramagnetischen Abschirmungsterm σ_{para} und dieser vom π -Akzeptorcharakter des NHC abhängt. Bei der Überprüfung, inwiefern die isotrope Se Abschirmung von der am Selenatom vorliegenden Ladung abhängt, wurde eine starke Abhängigkeit der Hirshfeld Ladung von der Position der N-Substituenten festgestellt. Eine Korrelation wurde erst erreicht, nachdem sperrige Substituenten so fixiert wurden, dass ein minimaler Se-H Abstand von 350 pm vorlag. Dies würde für die in Kapitel 5.3.3 geäußerte Vermutung einer Beeinflussung der Abschirmung des Selenatoms durch die N-Substituenten sprechen.

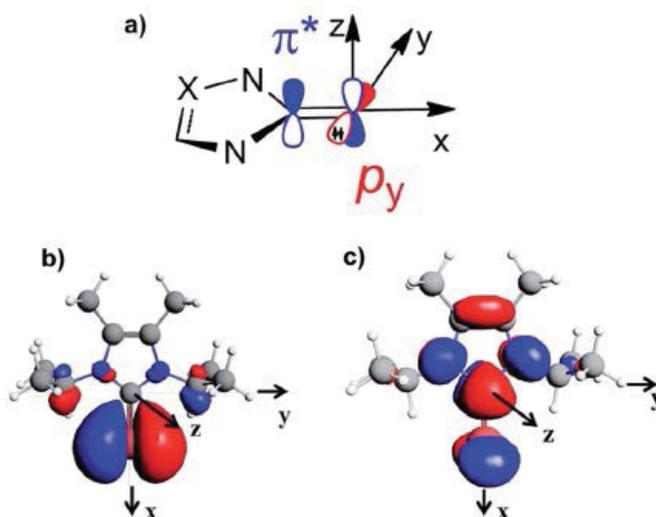


Abbildung 5.19: Schematische Darstellung des besetzten p_y -Orbitals (a). Darstellung der Molekülorbitale $\text{Se}(p_y)$ (b) und $\text{Se-NHC}(\pi^*)$ (c) in 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-selenon. (aus Chem. Sci. 2015, 6, 1899, Fig. 6)

5.4 Bestimmung der σ -Basizität N-heterocyclischer Carbene durch die $^1J_{\text{CSe}}$ und $^1J_{\text{CH}}$ Kopplungskonstanten ihrer Selenaddukte oder Azoliumsalze

5.4.1 Theoretische Grundlagen

Da die Basizität von Phosphanen mittels der $^1J_{\text{PSe}}$ Kopplungskonstanten ihrer korrespondierenden Selenide evaluiert werden kann,^[41] soll nun untersucht werden, ob basierend auf den $^1J_{\text{CSe}}$ oder $^1J_{\text{CH}}$ Kopplungskonstanten in NHC Selenaddukten bzw. Azoliumsalzen Aussagen über den σ -Donorcharakter der korrespondierenden Carbene getroffen werden

können. Da der NHC Vorläufer von Carben **3.1** nicht als Salz, sondern als ein neutrales HCl-Addukt vorliegt, sollen zunächst die $^1J_{\text{CSe}}$ Kopplungskonstanten über die ^{77}Se Satelliten in $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektren ermittelt werden. Hierbei treten allerdings zwei Probleme auf. Zum einen betragen die relativen Häufigkeiten von ^{13}C und ^{77}Se 1,1% und 7,5%. Somit beläuft sich die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein ^{13}C Atom benachbart zu einem ^{77}Se Atom befindet 0,08%. Zum anderen weist das Signal des Carbenkohlenstoffatoms aufgrund seiner langen Relaxationszeit T_1 eine sehr geringe Intensität auf. Diesen beiden Umständen soll durch die Verwendung von $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ als paramagnetisches Relaxationsreagenz und durch eine Erhöhung der Scananzahl entgegengewirkt werden.

Selbst wenn es nicht gelingen sollte, die $^1J_{\text{CSe}}$ Kopplungskonstanten zu bestimmen, wird es in jedem Fall möglich sein, die $^1J_{\text{CH}}$ Kopplungskonstanten aus nicht ^1H breitbandenkoppelten ^{13}C NMR Spektren zu erhalten. Unabhängig davon, über welche Konstanten letztendlich die Bestimmung des σ -Donorcharakters erfolgen wird, bleibt zunächst zu klären, inwiefern dieser überhaupt einen Einfluss auf die 1J Kopplungen ausübt. Die Wechselwirkung zweier benachbarter Kerne erfolgt über eine indirekte Spin-Spin Wechselwirkung, welche von den magnetischen Momenten der Kerne und nicht von der verwendeten Magnetfeldstärke B_0 abhängt. Als Informationsträger dienen die Bindungselektronen. Allerdings muss für eine Wechselwirkung ein Kontakt zwischen Kern und Elektron bestehen. Diese Wechselwirkung zwischen den magnetischen Kernmomenten und den magnetischen Momenten der Bindungselektronen wird durch den Fermi-Kontakt-Term beschrieben. Dabei werden nur die Elektronen der s-Orbitale berücksichtigt, da nur diese eine endliche Wahrscheinlichkeitsdichte am Kernort besitzen. Für eine quantitative Beschreibung einer Kopplung dominiert zwar der Fermi-Kontakt, er alleine ist jedoch nicht ausreichend.^[102]

$$^1J_{\text{XY}} \propto \gamma_X \gamma_Y \psi_s(\text{X})(0)^2 \psi_s(\text{Y})(0)^2 \sum_k^{\text{unbes. bes.}} \sum_j (E_k - E_j)^{-1} C(\text{X})_k^s C(\text{Y})_k^s C(\text{X})_j^s C(\text{Y})_j^s \quad (5.8)$$

In Gleichung (5.8) ist die proportionale Beziehung zwischen einer 1J Kopplungskonstante der Kerne X und Y und dem Fermi-Kontakt-Term in einer modifizierten Form der Pople und Santry Gleichung dargestellt.^[103] Dabei beschreiben γ_X und γ_Y die gyromagnetischen Verhältnisse der Kerne X und Y. ψ gibt die Erwartungswerte der s-Orbitale für die Kerne X und Y wieder. Der restliche Teil des Terms drückt die gegenseitige Polarisierbarkeit der s-Orbitale aus, wobei E für die Energie der besetzten j und unbesetzten k Molekülorbitale steht und es sich bei C um die Koeffizienten der besetzten j bzw. unbesetzten k s-Atomorbitale der jeweiligen Kerne X oder Y handelt. Die Kopplung zweier NMR aktiver Kerne mit dem Spin 1/2 hängt also hauptsächlich von

den an der Bindung beteiligten s-Orbitalen ab. Da der s-Anteil des freien Elektronenpaares in einem Singulettcarben mit einem starken σ -Donorcharakter gering ist, wird analog zu Phosphanen für Carbene mit einer gesteigerten σ -Basizität eine kleine $^1J_{\text{CSe}}$ bzw. $^1J_{\text{CH}}$ Kopplungskonstante in den korrespondierenden Selenaddukten oder Azoliumsalsen erwartet. Umgekehrt sollten NHCs mit einer geringen σ -Basizität vergleichsweise größere $^1J_{\text{CSe}}$ und $^1J_{\text{CH}}$ Kopplungskonstanten in den entsprechenden Addukten aufweisen.

5.4.2 $^1J_{\text{CSe}}$ und $^1J_{\text{CH}}$ Kopplungskonstanten der NHC Selenaddukte und Azoliumsalsen

Aus $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektren nahezu gesättigter Lösungen einiger Selenaddukte in CDCl_3 und 0,1 mol/L $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ wurden aus den ^{77}Se Satelliten die $^1J_{\text{CSe}}$ Kopplungskonstanten bestimmt. Um die ^{77}Se Satelliten erkennen zu können, wurden die Spektren mit ca. 70000 Scans auf einem 200 MHz (^1H) Spektrometer aufgenommen. Dies entspricht einer Messzeit von 2,5 Tagen. An einem neueren Messgerät (600 MHz, ^1H) sind die Satelliten bereits nach 24 Stunden zu erkennen. Die $^1J_{\text{CH}}$ Kopplungskonstanten einiger Azoliumsalsen wurden aus ^{13}C NMR Spektren bestimmt. Die Kopplungskonstanten sind in Abbildung 5.20 dargestellt.

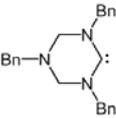
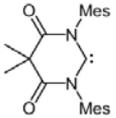
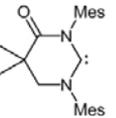
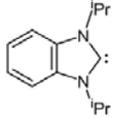
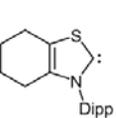
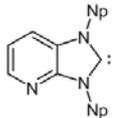
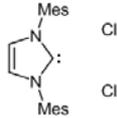
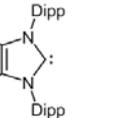
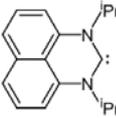
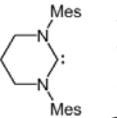
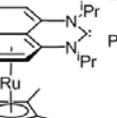
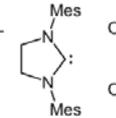
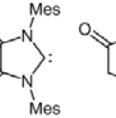
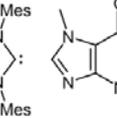
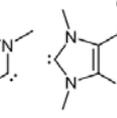
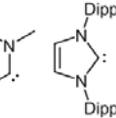
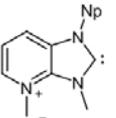
									
5.9	5.16	5.13	5.1	5.11	3.3a	5.4	3.9		
$^1J_{\text{CSe}}/\text{Hz}$	214	217		228	233	231	239		
$^1J_{\text{CH}}/\text{Hz}$	200		206	218	218	225	229		
									
3.7	5.10	3.8	3.5	3.1	3.6	5.12	5.14	4.1	2.1
199	200	202	219	221	228	218	230, 218	224	228

Abbildung 5.20: Darstellung der Carbene sowie ihrer $^1J_{\text{CSe}}$ (rot) und $^1J_{\text{CH}}$ Kopplungskonstanten (blau) der entsprechenden Selenaddukten oder Azoliumsalsen.

Die $^1J_{\text{CSe}}$ Kopplungskonstanten erstrecken sich über einen Bereich von 25 Hz. Den schwächsten σ -Donorcharakter besitzt das in 4- und 5-Position chlorosubstituierte NHC **3.9**. Das korrespondierende Selenaddukt **3.9-Se** weist somit auch die höchste $^1J_{\text{CSe}}$ Kopplungskonstante von 239 Hz auf. Dies lässt sich anhand der Bent'schen Regel erklären, die besagt, dass der

s-Charakter einer Bindung oder eines nichtbindenden Elektronenpaares mit der Elektronegativität der verbleibenden Bindungspartner des betreffenden Atoms zunimmt, da elektronegative Bindungspartner in ihren Bindungen die Elektronen der weiter vom Kern entfernten p-Orbitale bevorzugen.^[104] Der starke –I-Effekt der Chloratome bewirkt also einen hohen s-Anteil in der C-Se Bindung von Verbindung **3.9**·Se und im Orbital des freien Elektronenpaares von Carben **3.9**, was im ersten Fall zu einer großen Kopplungskonstanten und im zweiten zu einer geringen σ -Basizität des freien Carbens führt.

Überraschenderweise weist das Selenaddukt **5.4**·Se mit 231 Hz eine ebenfalls große $^1J_{\text{CSe}}$ Kopplungskonstante auf, obwohl das korrespondierende NHC **5.4** gemessen an seinem TEP Wert von 2050 cm^{-1} eigentlich als elektronenreicher Ligand bekannt ist.^[105] Die guten Gesamtdonoreigenschaften sind wohl eine Kombination aus mäßigem σ -Donorcharakter und sehr schwachem π -Akzeptorcharakter. Es ist bekannt, dass die Anellierung des Rückgrats zu einer Vergrößerung des N-C-N Winkels führt.^[99] Hierdurch steigt der p-Anteil im Molekülorbital des freien Elektronenpaares eines Carbens, was zu einer energetischen Anhebung dieses Orbitals und somit zu einer gesteigerten σ -Basizität führt. Zusätzlich besitzt NHC **5.1** mit zwei ⁱPr Gruppen Stickstoffsubstituenten, die einen +I-Effekt ausüben, während die Mesitylreste in Carben **5.4** über einen –I-Effekt verfügen. Folglich besitzt das anellierte NHC **5.1** einen stärkeren σ -Donorcharakter als Carben **5.4**. Dies spiegelt sich in der im Vergleich zu Verbindung **5.4**·Se kleineren $^1J_{\text{CSe}}$ Kopplungskonstanten des Selenaddukts **5.1**·Se wider. Die kleinste $^1J_{\text{CSe}}$ Kopplungskonstante (214 Hz) weist NHC **5.9** auf. Auch hier resultiert die starke σ -Basizität aus einem großen N-C-N Winkel. Die kleinere $^1J_{\text{CSe}}$ Kopplungskonstante des gesättigten NHC **3.5** (219 Hz) gegenüber seinem ungesättigten Analogon **5.4** (231 Hz) und der damit einhergehende stärkere σ -Donorcharakter sind auf den +I-Effekt zurückzuführen, den die Kohlenstoffatome des gesättigten Rückgrats auf die Stickstoffatome ausüben.

Die leichter über ^{13}C NMR Spektren bestimmbaren $^1J_{\text{CH}}$ Kopplungskonstanten wurden in einem Bereich von 199 Hz bis 229 Hz gemessen. Im Wesentlichen lassen sich die gleichen Trends wie bei den $^1J_{\text{CSe}}$ Kopplungskonstanten beobachten. Einzig Carben **5.11** liefert widersprüchliche Werte. Im Vergleich zu NHC **5.1** unterscheiden sich die $^1J_{\text{CSe}}$ Kopplungskonstanten der Selenaddukte um 5 Hz, während die Azoliumsalze die gleiche $^1J_{\text{CH}}$ Kopplungskonstante aufweisen. Die $^1J_{\text{CSe}}$ Kopplungskonstante des Selenaddukts **5.4**·Se ist lediglich um 2 Hz kleiner als die der von Verbindung **5.11**·Se, während die $^1J_{\text{CH}}$ Kopplungskonstante in Verbindung **5.4**·HCl um 7 Hz größer ist als die des NHC Precursors **5.11**·HClO₄. Abbildung 5.21 zeigt die Auftragung der $^1J_{\text{CH}}$ gegen die $^1J_{\text{CSe}}$ Kopplungskonstanten der sechs Carbene, für die beide Werte ermittelt wurden. Zwischen den beiden Kopplungskonstanten besteht eine lineare Abhängigkeit mit einer Korrelation von 0,93. Es kann davon ausgegangen werden, dass beide Kopplungen gleichwertige Ergebnisse liefern.

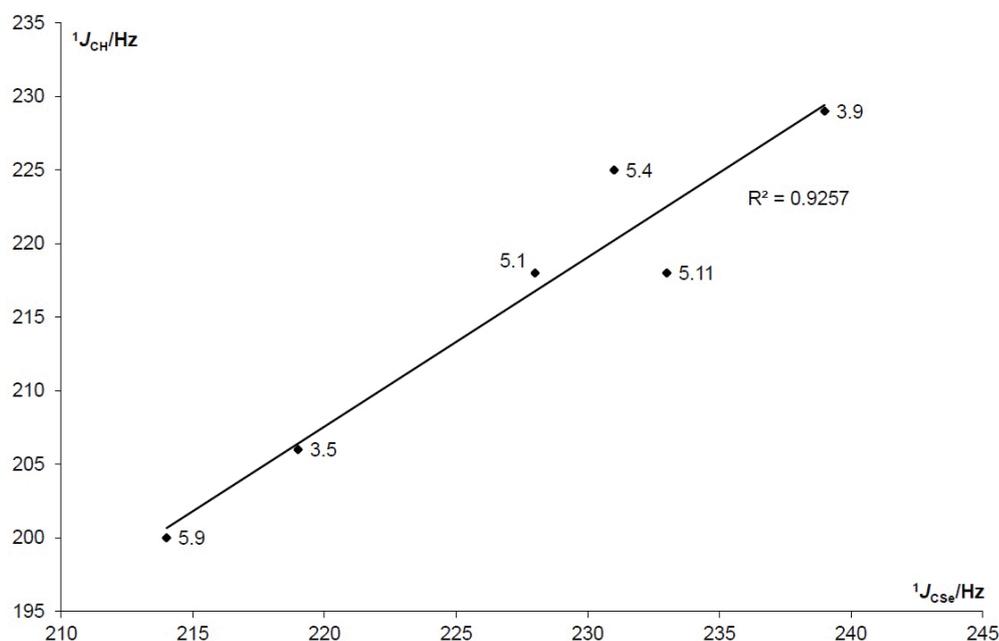


Abbildung 5.21: Auftragung der $^1J_{CH}$ Kopplungskonstanten gegen die $^1J_{CSel}$ Kopplungskonstanten.

In der bisherigen Diskussion wurden die Amidocarbene komplett vernachlässigt. Sie weisen allesamt $^1J_{CSel}$ und $^1J_{CH}$ Kopplungskonstanten auf, die gegen jegliche chemische Intuition sprechen. Aufgrund des starken –I-Effekts der Sauerstoffatome wird erwartet, dass die $^1J_{CSel}$ Kopplungskonstanten der Diamidocarbonaddukte **3.1**·Se und **5.16**·Se in einem ähnlichen Bereich wie die des dichlorosubstituierten Selenaddukts **3.9**·Se liegen. Tatsächlich liegen sie jedoch bei 221 Hz und 217 Hz und ähneln eher denen der starken σ -Donoren **5.9** (214 Hz) und **3.5** (219 Hz). Ebenso erstaunlich ist, dass die Monoamidocarbonaddukte **3.6**·Se und **5.13**·HCl, obwohl sie über nur ein elektronegatives Sauerstoffatom verfügen, mit 228 Hz und 206 Hz höhere $^1J_{CSel}$ bzw. $^1J_{CH}$ Kopplungskonstanten als ihre Diamidoanaloga aufweisen.

Zur Überprüfung, inwieweit die $^1J_{CSel}$ und $^1J_{CH}$ Kopplungskonstanten den σ -Donorcharakter widerspiegeln, wurden die HOMO Energien der NHCs **3.1**, **3.5**, **3.6**, **3.9**, **5.4**, **5.9**, **5.11** und **5.16** berechnet. Da es sich um dieselben Berechnungen wie bei den LUMO Energien handelt, wurden wieder alle Stickstoffsubstituenten durch Methylgruppen ersetzt. Den HOMO Energien zufolge zählen die Amidocarbene **3.1**, **3.6** und **5.16** der chemischen Intuition entsprechend zu den schwächeren σ -Donoren. Abbildung 5.22 zeigt die Auftragung der $^1J_{CSel}$ (links) und $^1J_{CH}$ Kopplungskonstanten (rechts) gegen die berechneten HOMO Energien. Es ist zu erkennen, dass die Kopplungskonstanten die σ -Basizitäten mit Ausnahme der Amidocarbene qualitativ richtig wiedergeben.

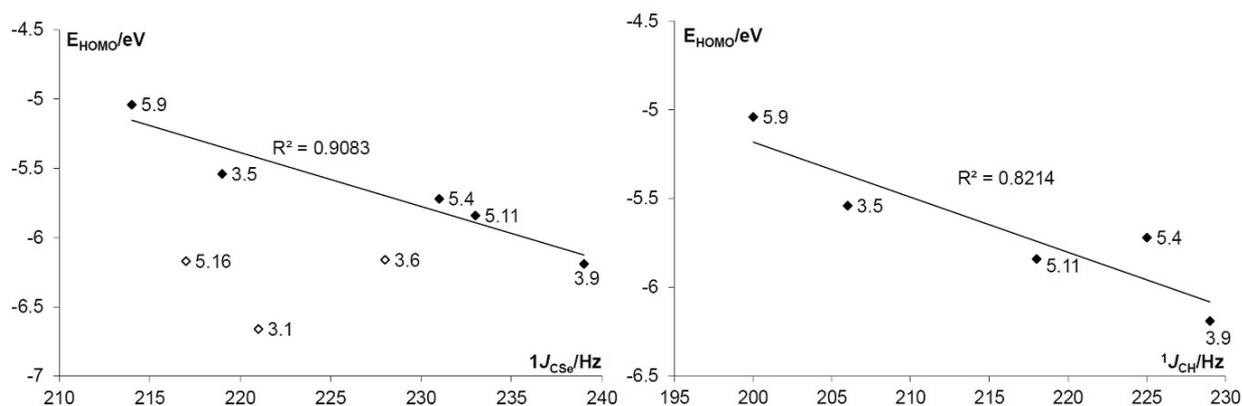


Abbildung 5.22: Auftragung der berechneten HOMO Energien gegen die $^1J_{\text{CSe}}$ Kopplungskonstanten (links) und die $^1J_{\text{CH}}$ Kopplungskonstanten (rechts). Die Werte der Amidocarbone 3.1, 3.6 und 5.16 wurden für die Ausgleichsgerade nicht berücksichtigt.

Es stellt sich die Frage, warum die $^1J_{\text{CSe}}$ Kopplungskonstanten der Amidoselenaddukte die σ -Basizitäten dieser Carbene nicht richtig wiederzugeben scheinen. Zur Ermittlung eines Lösungsansatzes soll noch einmal die Zusammensetzung des in Gleichung (5.8) dargestellten Fermi-Kontakt-Terms betrachtet werden. Dieser wird im Wesentlichen durch zwei Komponenten dominiert. Zum einen sind dies die s-Orbitale der an der Bindung beteiligten Atome, zum anderen spielt die gegenseitige Polarisierbarkeit der beiden Atome eine Rolle. Nach der Bent'schen Regel sollte durch die Elektronegativität der Sauerstoffatome ein hoher s-Anteil in der C-Se Bindung vorliegen. Dies würde sich insofern mit den Berechnungen der HOMO Energien decken, als dass die Amidocarbone im Vergleich zu den anderen Carbenen sehr niedrige Energiewerte für ihre HOMO aufweisen. Da dieser hohe s-Anteil jedoch eine große $^1J_{\text{CSe}}$ Kopplungskonstante zur Folge haben sollte, kann eigentlich nur noch die gegenseitige Polarisierbarkeit der an der Bindung beteiligten Atome für die kleinen $^1J_{\text{CSe}}$ Kopplungskonstanten verantwortlich sein. Allgemein gilt, dass sich ein großes, anionisches Atom leicht polarisieren lässt, während kleine, kationische Atome gut andere Atome polarisieren. Wie später in Kapitel 5.6 gezeigt wird, liegt die C-Se Bindung im Amidoselenaddukt **3.1**-Se eher als Doppelbindung vor. Im Gegensatz hierzu weist das Selenaddukt **3.5**-Se den Charakter einer Einfachbindung zwischen Selen- und Kohlenstoffatom auf. Wie in Abbildung 5.23 zu erkennen ist, ist in Addukt **3.5**-Se das Selenatom negativ und das Carbenkohlenstoffatom positiv geladen, wobei diese positive Ladung auch über die N-C-N Atome delokalisiert sein kann. Da der positiv geladene Kohlenstoff in Verbindung **3.5**-Se das negativ geladene Selenatom besser polarisieren kann als der neutrale Kohlenstoff in Selenaddukt **3.1**-Se das neutrale Selenatom, sollte Verbindung **3.5**-Se auch einen größeren Beitrag der gegenseitigen Polarisierbarkeit im Fermi-Kontakt-Term aufweisen als der Selenoharnstoff **3.1**-Se. Dies hätte für Verbindung **3.5**-Se im Vergleich zu NHC Addukt **3.1**-Se eine Vergrößerung der $^1J_{\text{CSe}}$ Kopplungskonstante zur Folge. Unter der Annahme, dass auch das Monoamidocarbon **3.6** einen höheren π -Anteil in der C-Se Bindung seines Selenaddukts als

„normale“ Carbene wie z.B. NHC **3.5** besitzt, könnte auf diesem Wege erklärt werden, warum die Amidocarbensenaddukte **3.1**·Se, **3.6**·Se und **5.16**·Se gemessen an ihrem zu erwartenden σ -Donorcharakter im Vergleich zu den anderen Selenaddukten zu kleine $^1J_{CSe}$ Kopplungskonstanten aufweisen.

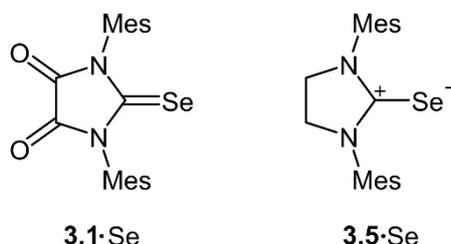


Abbildung 5.23: Darstellung der Selenaddukte **3.1**·Se und **3.5**·Se.

Neben den $^1J_{CSe}$ Kopplungskonstanten der Selenaddukte **3.1**·Se, **3.6**·Se und **5.16**·Se ist allerdings auch die $^1J_{CH}$ Kopplungskonstante des Amidocarbenprecursors **5.13**·HCl kleiner als im Vergleich zu denen der anderen Azoliumsalze erwartet worden wäre. Besonders deutlich wird dieser Effekt im Biscarbenvorläufer **5.14**·(HOTf)₂. Dieser weist für den 5-Ring eine $^1J_{CH}$ Kopplungskonstante von 230 Hz auf, während die $^1J_{CH}$ Kopplungskonstante des 6-Rings lediglich 218 Hz beträgt. Wie schon bei den $^1J_{CSe}$ Kopplungen der Amidcarbene kann auch an dieser Stelle ein auf der gegenseitigen Polarisierbarkeit der an der Kopplung beteiligten Atome basierender Lösungsansatz gemacht werden. Werden alle mesomeren Grenzformeln von Verbindung **5.14**·(HOTf)₂ aufgezeichnet, lässt sich leicht feststellen, dass bedingt durch die Amidresonanz tendenziell mehr positive Ladung auf dem Carbenkohlenstoffatom des 6-Rings als auf dem des 5-Rings lokalisiert ist. Ein ähnliches Ergebnis wird erhalten, wenn Verbindung **5.13**·HCl mit dem NHC Vorläufer **5.10**·HBr verglichen wird. Im Hinblick auf die gegenseitige Polarisierbarkeit kann nun angenommen werden, dass das kleinere Wasserstoffatom das größere Kohlenstoffatom polarisiert. Dies gelingt umso besser, je weniger positive Ladung auf dem Kohlenstoffatom lokalisiert ist. Folglich werden der Beitrag der gegenseitigen Polarisierbarkeit im Fermi-Kontakt-Term und somit auch die $^1J_{CH}$ Kopplungskonstante im Falle der Azoliumsalze ohne carbonylsubstituiertes Rückgrat größer als für Amidocarbenvorläufer. Es sei angemerkt, dass es sich in diesem und dem vorangegangenen Absatz lediglich um Versuche handelt, die so nicht erwarteten Kopplungskonstanten der Amidcarbene zu erklären. Inwieweit diese Ansätze richtig sind, müsste erst noch in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

5.5 Berechnung des TEP Wertes aus den NMR Parametern der Selenaddukte

Es wurde gezeigt, dass der π -Akzeptorcharakter N-heterocyclischer Carbene durch die ^{77}Se NMR Verschiebung der korrespondierenden Selenaddukte charakterisiert werden kann. Zudem lassen die $^1J_{\text{CSe}}$ und $^1J_{\text{CH}}$ Kopplungskonstanten der Selenaddukte bzw. Azoliumsalze Rückschlüsse auf den σ -Donorcharakter der entsprechenden Carbene zu, wobei Amidocarbene hiervon ausgenommen sind. Da die Summe aus π -Akzeptor- und σ -Donorcharakter durch den TEP Wert beschrieben wird, sollte sich dieser auch aus einer Gleichung der Form

$$\text{TEP} = a \cdot \delta(^{77}\text{Se}) + b \cdot ^1J_{\text{CSe}} + c \quad (5.9)$$

berechnen lassen. Die Gewichtungsfaktoren a und b sowie der Achsenabschnitt c wurden aus den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten und aus der Literatur bekannten Werten (Tabelle 6.1) mit Hilfe der Normalenform berechnet. Obwohl nicht alle zur Verfügung stehenden Werte verwendet wurden und verschiedene Gleichungen durch unterschiedliche Carbenkombinationen berechnet wurden, war es nicht möglich, ein besseres Bestimmtheitsmaß als 0,83 für die experimentell bestimmten und die berechneten TEP Werte zu erhalten. Während sich die TEP Werte der zur Bestimmung der Geradenparameter a , b und c verwendeten Carbene über einen Bereich von 5 cm^{-1} erstrecken, beträgt die größte Differenz der berechneten und experimentell bestimmten TEP Werte 4 cm^{-1} . Aufgrund dieser Tatsache und der schlechten Bestimmtheitsmaße ist es mit den derzeit vorhandenen Daten nicht möglich, eine Gleichung zu ermitteln, die es erlaubt, den TEP Wert aus der ^{77}Se NMR chemischen Verschiebung und der $^1J_{\text{CSe}}$ Kopplungskonstanten zu berechnen. Die Gründe hierfür liegen in den Messfehlern, die sowohl bei der Ermittlung der ^{77}Se NMR chemischen Verschiebungen als auch bei der Ermittlung der TEP Werte gemacht wurden. So wurden die ^{77}Se NMR Spektren nicht mit einer einheitlichen Konzentration der Selenaddukte aufgenommen, obwohl diese einen Einfluss auf die ^{77}Se NMR chemische Verschiebung hat. Während der Anfertigung dieser Arbeit wurde festgestellt, dass IR spektroskopisch ermittelte TEP Werte mit einer Ungenauigkeit von 1 cm^{-1} behaftet sind. Gemessen an dem Bereich von 5 cm^{-1} , in dem die TEP Werte der verwendeten NHCs liegen, ist diese Ungenauigkeit beträchtlich. Dennoch sollte die Ermittlung einer Gleichung zur Berechnung des TEP Wertes aus den ^{77}Se NMR chemischen Verschiebungen und den $^1J_{\text{CSe}}$ Kopplungskonstanten möglich sein, wenn die ^{77}Se NMR Spektren mit einer einheitlichen Selenoharnstoffkonzentration und die TEP Werte alle im gleichen Lösungsmittel und am selben IR Spektrometer gemessen werden.

5.6 Experimentelle Ladungsdichtanalyse der Selenoharnstoffe **3.1·Se** und **3.5·Se**

In den vorangegangenen Abschnitten dieser Arbeit wurde immer wieder von der Modifikation des π -Akzeptorcharakters N-heterocyclischer Carbene gesprochen. Durch die in Kapitel 5.3 neu entwickelte Methode können nun die π -Aziditäten verschiedenster NHCs miteinander verglichen werden. Die Fragen, wie stark ausgeprägt die π -Azidität eines NHC tatsächlich ist und wo die elektronische Struktur eines NHC Selenaddukts zwischen den Resonanzformen **C** und **D** (Abbildung 5.4) einzuordnen ist, können auch durch die neue Methode nicht beantwortet werden. Antworten auf diese Fragen kann eine Elektronendichteanalyse (EDA) liefern. Für die Analyse sollten ein Selenoharnstoff mit einer möglichst hohen ^{77}Se NMR Verschiebung und ein weiterer mit einer geringen Verschiebung im ^{77}Se NMR ausgewählt werden, sodass Erkenntnisse darüber gewonnen werden, wie stark ausgeprägt die Resonanzstrukturen **C** und **D** tatsächlich sind. Da ebenfalls ein hohes Interesse daran besteht herauszufinden, wie stark ausgeprägt die Amidresonanz in Amidocarbene tatsächlich ist, wurde die Elektronendichteanalyse am Selenaddukt **3.1·Se** durchgeführt. Zum Vergleich wurde der Selenoharnstoff **3.5·Se** ausgewählt, da sich dieser lediglich in der Modifikation des Carbenrückgrats von Verbindung **3.1·Se** unterscheidet. Von dem aufgrund seiner niedrigeren ^{77}Se NMR Verschiebung besser geeigneten Selenaddukt **5.4·Se** konnten keine Kristalle von ausreichender Qualität erhalten werden.

Bei einem Röntgenbeugungsexperiment werden Röntgenstrahlen an Elektronen gebeugt. Da sie nicht nur an den kernnahen, sondern auch an den für kovalente Bindungen verantwortlichen Elektronen gebeugt werden, stecken in den Ergebnissen einer hochaufgelösten Röntgenstrukturanalyse auch die Informationen über Bindungselektronen. Durch eine Multipolverfeinerung nach dem Hansen-Coppens Formalismus^[106] kann die Elektronendichteverteilung $\rho(r)$ eines Moleküls gewonnen werden. Aus ihr lassen sich jedoch kaum Informationen über die Art von Bindungen gewinnen, da sie hauptsächlich durch die räumlich stark lokalisierten, kernnahen Elektronen dominiert wird, sodass die diffus verteilten Valenzelektronen und die an Bindungen beteiligten Atome kaum lokalisiert werden können.

Abhilfe schafft die Deformationsdichte $\Delta\rho(r)$. Sie wird erhalten, wenn von der Elektronendichteverteilung $\rho(r)$ die Elektronendichteverteilung eines Promoleküls $\rho(r)_{\text{Pro}}$ abgezogen wird (Gleichung (5.10)).

$$\Delta\rho(r) = \rho(r) - \rho(r)_{\text{Pro}} \quad (5.10)$$

Die Bestimmung der Elektronendichte des Promoleküls $\rho(r)_{\text{Pro}}$ setzt allerdings die Kenntnis der genauen Lage der Atomkerne voraus. Diese kann entweder aus einem

Neutronenbeugungsexperiment oder durch ein Röntgenbeugungsexperiment bei großen Beugungswinkeln erhalten werden. Beim Röntgenbeugungsexperiment wird ausgenutzt, dass der Anteil des Streuvermögens der kernnahen Elektronen mit zunehmendem Beugungswinkel größer wird. Um auch bei großen Beugungswinkeln eine ausreichende Reflexintensität zu erzielen, sollten die Experimente bei möglichst niedrigen Temperaturen durchgeführt werden. Dies hat den Hintergrund, dass durch die lange Beleuchtungszeit die Elektronendichte aufgrund der thermischen Schwingung der Atome im zeitlichen Mittel verschmiert. Durch eine Verringerung der thermischen Schwingung sind die Elektronen näher an der Ruheposition konzentriert, wodurch der Streubeitrag steigt. Ein weiterer Vorteil besteht in der geringeren Verschmierung der kernnahen Elektronen mit den Bindungselektronen. Die Röntgenbeugungsexperimente der Verbindungen **3.1·Se** und **3.5·Se** wurden bei 100 K bzw. 90 K durchgeführt. Ihre Molekülstrukturen sind in Abbildung 5.24 dargestellt.

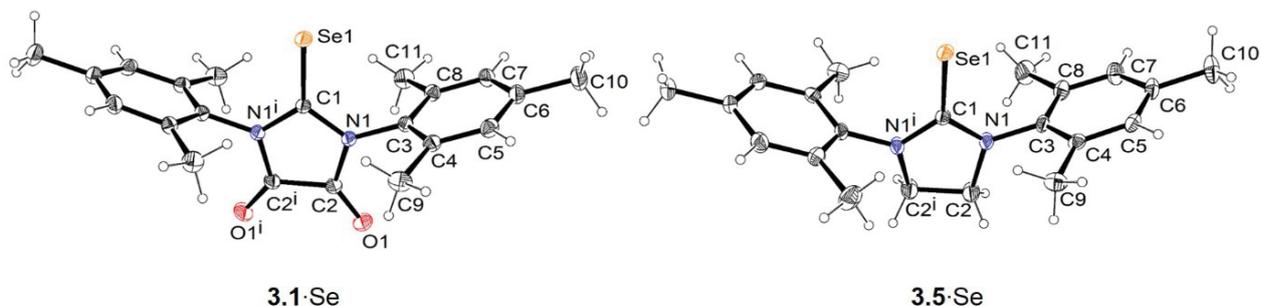


Abbildung 5.24: Darstellung der Molekülstrukturen der Verbindungen **3.1·Se** und **3.5·Se**. Die Ellipsoide der anisotropen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50%.

Durch Anwendung von Baders Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM)^[107] wurden die Deformationselektronendichten $\Delta\rho(r)$ bestimmt. Abbildung 5.25 zeigt die entsprechenden Konturkarten ohne die Mesitylreste der Selenaddukte **3.1·Se** und **3.5·Se** in den Carbenebenen. An beiden Selenatomen sind zwei gut definierte Elektronendichtepaare zu erkennen, wobei in Verbindung **3.5·Se** mehr Elektronendichte am Selenatom vorliegt als beim Selenoether **3.1·Se**. Zudem ist der Winkel zwischen den Elektronenpaaren und dem Selenatom (LP-Se-LP) in Verbindung **3.5·Se** mit 177° nahezu linear, während er im Diamidocarbonaddukt **3.1·Se** 135° beträgt. Damit ähnelt der LP-Se-LP Winkel in Verbindung **3.5·Se** eher dem von Organohalogenen,^[108] während der korrespondierende Winkel im Selenaddukt **3.1·Se** eher dem eines Carbonylsauerstoffatoms^[109] entspricht. Des Weiteren lassen sich in den Konturkarten der Deformationselektronendichte $\Delta\rho(r)$ Unterschiede in der Bindungselektronendichte der zwei Carbencyklen erkennen.

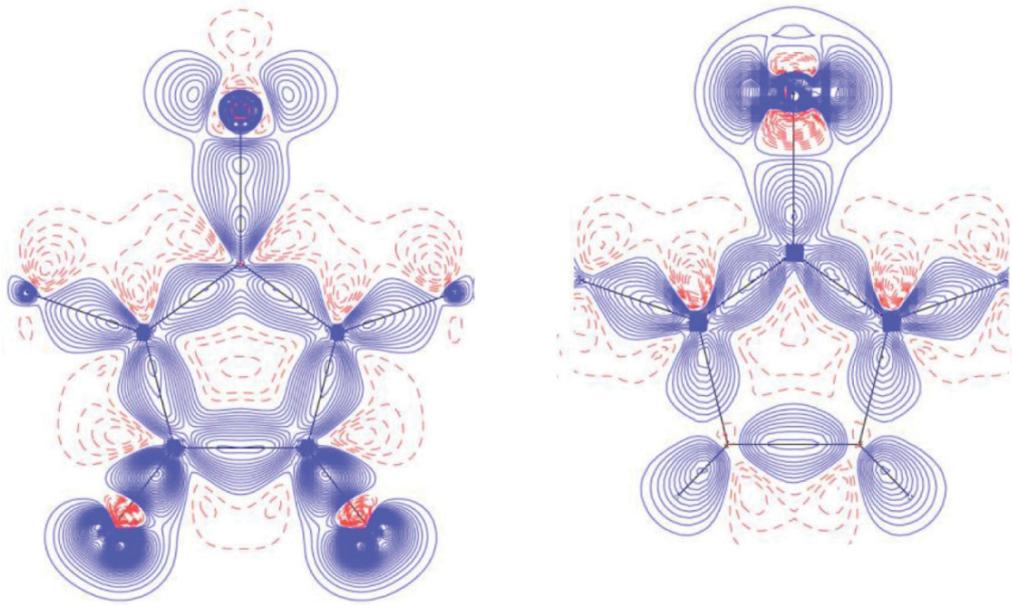


Abbildung 5.25: Darstellung der Konturkarten der Deformationselektronendichte $\Delta\rho(r)$ in der NHC Ebene unter Vernachlässigung der Mesitylsubstituenten von Verbindung 3.1·Se (links) und 3.5·Se (rechts).

Die Bestimmung des Gradientenfeldes $\nabla\rho(r)$ der Elektronendichteverteilung $\rho(r)$ und die Bildung der zweiten partiellen Ableitung erlauben einen tieferen Einblick in die Bindungseigenschaften eines Moleküls und ermöglichen es auch, quantitative Aussagen zu treffen. Das Gradientenfeld $\nabla\rho(r)$ wird durch die erste partielle räumliche Ableitung des Skalarfeldes $\rho(r)$ nach Gleichung (5.11) gebildet.

$$\nabla\rho(r) = u_x \frac{\partial\rho(r)}{\partial x} + u_y \frac{\partial\rho(r)}{\partial y} + u_z \frac{\partial\rho(r)}{\partial z} \quad (5.11)$$

Repräsentative Gradientenpfade der so erhaltenen Gradientenfelder $\nabla\rho(r)$ der Verbindungen 3.1·Se und 3.5·Se sind zusammen mit den Critical Points (CPs) unter Vernachlässigung der Mesitylreste in Abbildung 5.26 dargestellt. Die Charakterisierung der CPs erfolgt über den Rang und die Eigenwerte der 3x3 Hesse-Matrix, die erhalten wird, wenn die zweite partielle Ableitung über den Raum der Elektronendichteverteilung $\rho(r)$ gebildet wird. In Abbildung 5.26 ist zu erkennen, dass alle von einem Attraktor ausgehenden Gradientenpfade ein durch die sogenannte Zero Flux Surface begrenztes Atombassin bilden. Als Attraktoren werden lokale Maxima der Elektronendichteverteilung $\rho(r)$ bezeichnet. Sie sind an den Kernpositionen der Atome zu finden. Durch Integration über die Bassins können weitere Informationen wie die atomare Ladung q und das Volumen V eines Atoms oder von Atomgruppen gewonnen werden.^[107]

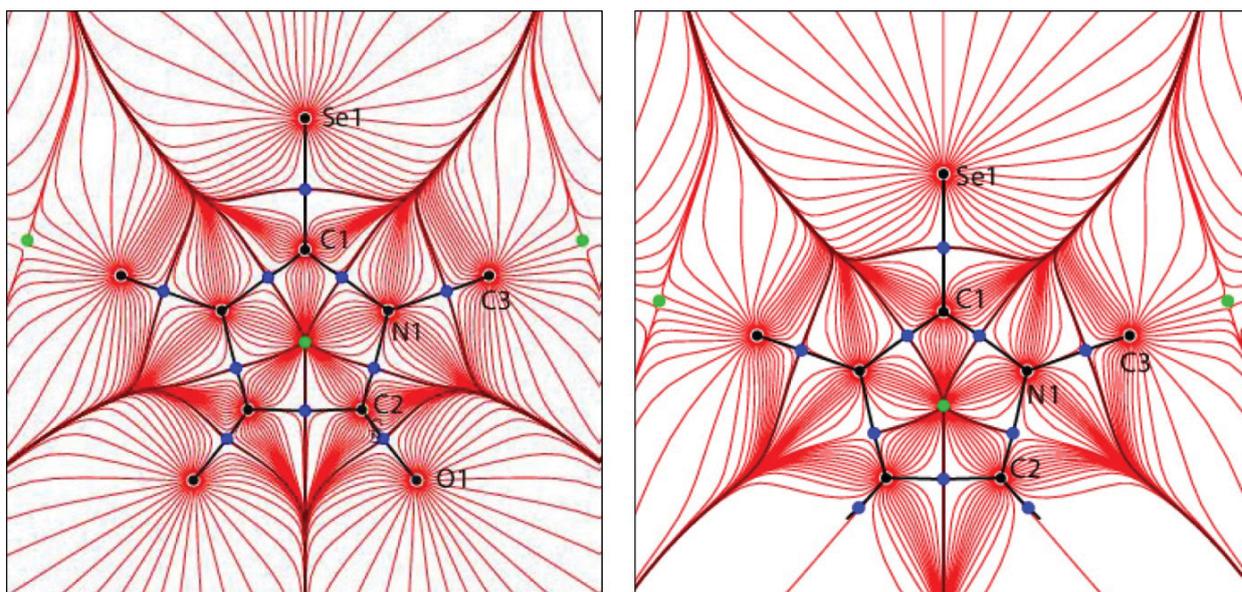


Abbildung 5.26: Darstellung der Gradientenfelder der Elektronendichte $\rho(r)$ in Verbindung **3.1·Se** (links) und **3.5·Se** (rechts) in der NHC Ebene unter Vernachlässigung der Mesitylsubstituenten. Bindungskritische Punkte (BCPs) und ringkritische Punkte (RCPs) sind in blau und grün dargestellt. Die Grenzen der atomaren Bassins sind durch dünne schwarze Linien gekennzeichnet.

Wie aus Abbildung 5.27 hervorgeht, weisen die Mesitylsubstituenten mit 0,75 e (**3.5·Se**) und 0,64 e (**3.1·Se**) ähnliche Ladungen auf. Folglich verschieben sie auch ähnlich viel Elektronendichte zu den Carbencyclen und üben somit einen vergleichbaren Einfluss auf selbige aus. Der Einfluss, den die Mesitylreste auf die Carbencyclen ausüben, ist ähnlich dem von Nitrogruppen in nitrosubstituierten Benzolen. Dort weisen die stark elektronenziehenden Nitrogruppen Ladungen von -0,47 e bis -0,64 e auf.^[110] Da die Atombassins von Se1 und C1 in Verbindung **3.5·Se** eine starke Abhängigkeit von den zur Bestimmung verwendeten Parametern aufweisen, werden die Ladungen der C1-Se1 Fragmente der beiden Selenaddukte miteinander verglichen. Sie betragen -0,10 e in Verbindung **3.5·Se** und 0,30 e im Selenoharnstoff **3.1·Se**. In Verbindung mit den Fragmentladungen des Carbenrückgrats (0,66 e in **3.5·Se** und 0,41 e in **3.1·Se**) und dem starken σ -Donorcharakter in Verbindung **3.5·Se** spricht dies für einen auf Amidresonanz beruhenden, höheren π -Rückbindungsanteil in Diamidoaddukt **3.1·Se**.

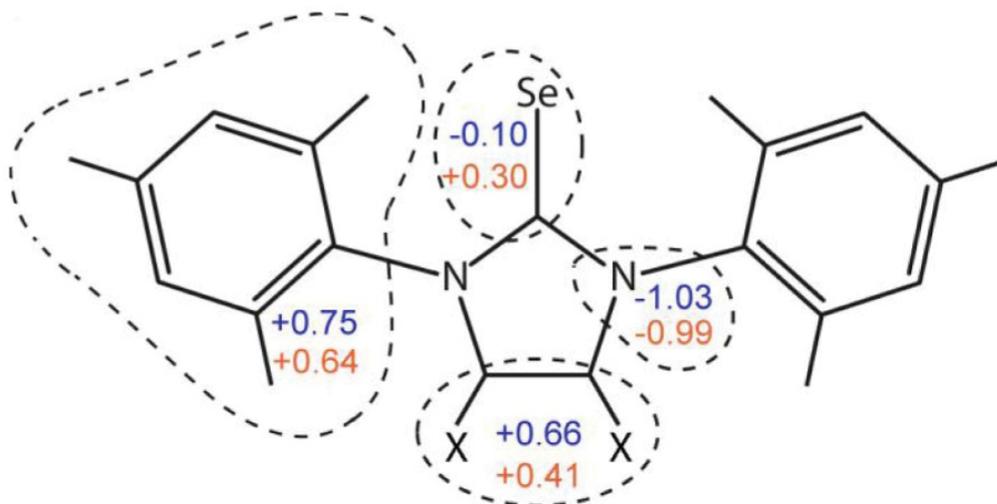


Abbildung 5.27: Darstellung der Fragmentladungen der Verbindungen **3.1**·Se (rot) und **3.5**·Se (blau).

Eine größere Aussagekraft als die aus den Bassins berechneten Atom- und Fragmentladungen besitzt das Molekulare Elektrostatistische Potential (MEP).^[111] Es lässt sich direkt aus der Elektronendichteverteilung $\rho(r)$ bestimmen und repräsentiert eine physikalische Eigenschaft, die es ermöglicht, Aussagen über die Reaktivität zu treffen. Abbildung 5.28 zeigt die Projektion der MEPs der Selenaddukte **3.1**·Se und **3.5**·Se auf ihre Isooberflächen (0,001 au). Sie lassen große Unterschiede in der C-Se Region erkennen. So weist Verbindung **3.5**·Se im Vergleich zum NHC Addukt **3.1**·Se eine starke nukleophile Region um das Selenatom auf. Folglich wird im gesättigten Carben **3.5** mehr Elektronendichte vom Carbenkohlenstoffatom in Richtung des Selenatoms verschoben als im Diamidocarben **3.1**. Dieser Effekt spiegelt sich auch in der Reaktivität und Löslichkeit der beiden Selenaddukte wider. So ist Verbindung **3.1**·Se in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan oder Diethylether sehr gut löslich, während sich der Selenoharnstoff **3.5**·Se bevorzugt in polareren Lösungsmitteln wie Dichlormethan löst. Zudem lässt sich Verbindung **3.5**·Se gelöst in CDCl_3 durch Methyljodid innerhalb von zehn Minuten vollständig am Selenatom methylieren, während das Selenaddukt **3.1**·Se gegenüber den gleichen Reaktionsbedingungen für mindestens einen Tag inert ist. Die Methylierung lässt sich ^1H NMR spektroskopisch nachweisen. So weist das Signal bei 1,67 ppm neben dem passenden Protonenverhältnis auch die charakteristischen Selsatelliten mit einer $^2J_{\text{CSe}}$ Kopplungskonstanten von 14 Hz auf.

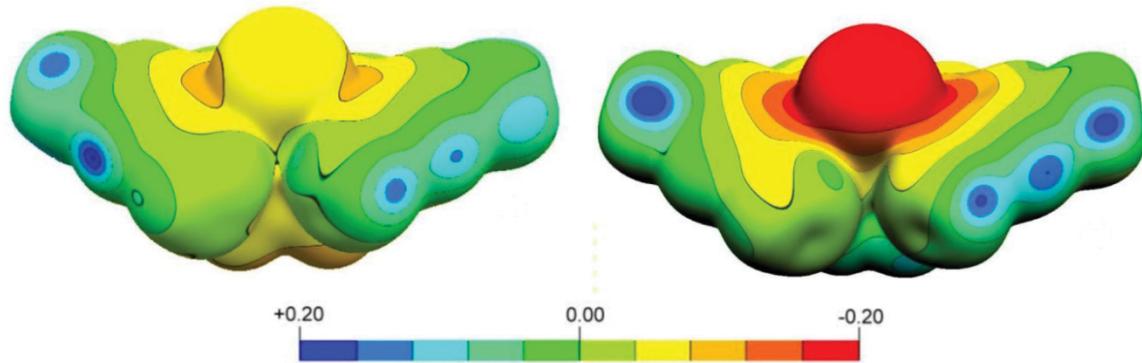


Abbildung 5.28: Darstellung der Projektion des Molekularen Elektrostatischen Potentials auf die Isooberflächen (0,001 au) der Verbindungen 3.1-Se (links) und 3.5-Se (rechts). Die Molekülorientierung entspricht der aus Abbildung 5.24.

Zur quantitativen Charakterisierung der C-Se Bindungen sollen nun die Deformationselektronendichten $\Delta\rho(r)$ und die Elliptizität ϵ im Abstand von 0,5 Å, 0,6 Å und 0,7 Å vom C1 Atom betrachtet werden. Zudem soll die Elliptizität ϵ und der Laplace-Operator $\nabla^2\rho(r)$ am bindungskritischen Punkt (BCP) betrachtet werden. Der bindungskritische Punkt (BCP) ist der Endpunkt genau zweier Gradientenpfade, die einen sogenannten Bindungspfad (BP) bilden. Der Laplace-Operator $\nabla^2\rho(r)$ gibt die Spur der Hesse-Matrix $H(r)$ wieder, also die Summe der Eigenwerte. Er ist durch Gleichung (5.12) definiert und gibt an, ob an einer Stelle das Feld der Elektronendichte $\rho(r)$ lokal konzentriert oder verarmt ist.

$$\nabla^2\rho(r) = \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (5.12)$$

Durch Diagonalisieren der Hesse-Matrix $H(r)$ werden die Eigenwerte λ_1 , λ_2 und λ_3 mit $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$ bestimmt. Sie geben die Krümmung der Elektronendichte $\rho(r)$ entlang der drei Hauptkrümmungsachsen an. Werden sie für einen Punkt bestimmt, der auf einem Bindungspfad liegt, drückt λ_3 immer die Krümmung entlang der Bindung aus und ist positiv, während λ_1 und λ_2 negativ sind und die Krümmung orthogonal zum Bindungspfad angeben. Die Elliptizität ϵ berechnet sich nun nach Gleichung (5.13) und ist ein Maß für die Zylinderform einer Bindung. In einer idealen Einfach- oder Dreifachbindung sind λ_1 und λ_2 gleich groß und die Elliptizität ϵ ergibt somit 0. In einer Doppelbindung ist der π -Anteil größer bzw. existiert nur in einer Richtung. Die Bindung ist asymmetrisch, wodurch die Elliptizität ϵ größer 0 wird.

$$\epsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (5.13)$$

Abbildung 5.29 zeigt die Deformationselektronendichte $\Delta\rho(r)$ der C1-Se1 Bindung der Selenaddukte **3.1** und **3.5** in der NHC Ebene und orthogonal zur NHC Ebene. Es ist zu erkennen, dass beide Bindungen eine Ausprägung der Deformationselektronendichte $\Delta\rho(r)$ in π -Richtung aufweisen. Die topologischen Eigenschaften der beiden Verbindungen sind in Tabelle 5.1 und Tabelle 5.2 dargestellt. Es fällt sofort auf, dass die Elliptizität ε am BCP des Selenaddukts **3.1**-Se mit 0,63 viermal so groß ist wie des Selenoharnstoffs **3.5**-Se (0,15). Auch im C1-Bassin weist die Elliptizität ε größere Werte in Verbindung **3.1**-Se auf, wenngleich diese lediglich doppelt so groß sind wie die des NHC Addukts **3.5**-Se. Dieser Trend findet sich auch in den Deformationselektronendichten $\Delta\rho(r)$ wieder, die ebenfalls in Verbindung **3.1**-Se die größeren Werte aufweisen. Auch die Elektronendichte $\rho(r)$ und der Laplace-Operator $\nabla^2\rho(r)$ weisen am BCP im Diamidocarbonaddukt **3.1**-Se die größeren bzw. negativeren Werte auf. All dies sind Belege für einen deutlich größeren π -Anteil in der C-Se Bindung von Verbindung **3.1**-Se. Tabelle 5.1 und Tabelle 5.2 enthalten die entsprechenden Werte.

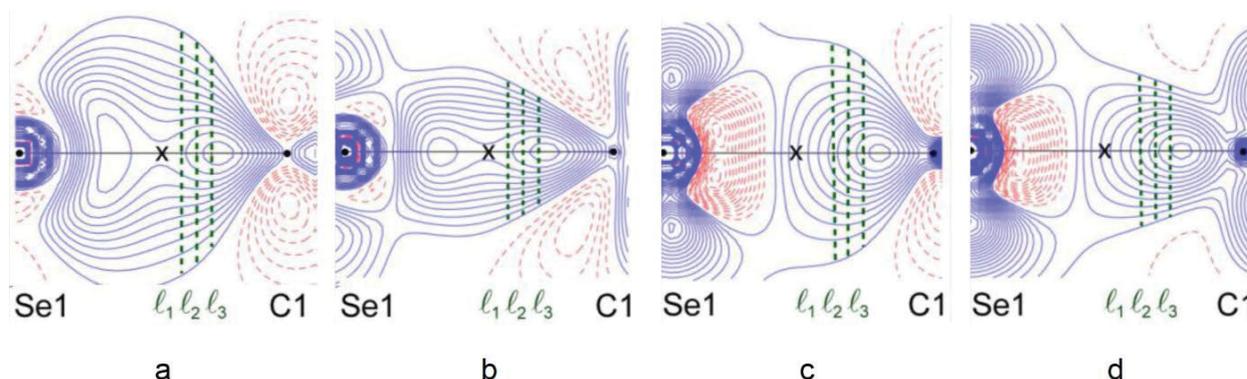


Abbildung 5.29: Darstellung der Deformationselektronendichte $\Delta\rho(r)$ entlang der C1-Se1 Bindung orthogonal zur NHC Ebene (a, c) und in der NHC Ebene (b, d) der Verbindungen **3.1**-Se (a, b) und **3.5**-Se (c, d). Die BCPs sind durch ein x markiert. Die grünen Linien l_1 , l_2 und l_3 kennzeichnen die Deformationselektronendichte $\Delta\rho(r)$ in zwei senkrecht aufeinander stehenden Ebenen mit einem Abstand von 0,7 Å, 0,6 Å und 0,5 Å zum C1 Atom.

Tabelle 5.1: Elliptizitäten ε und Deformationselektronendichten $\Delta\rho(r)$ im C1-Bassin im Abstand von 0,7 Å, 0,6 Å und 0,5 Å (l_1 , l_2 , l_3) vom C1 Atom der Selenaddukte **3.1**-Se (oben) und **3.5**-Se (unten).

	l_1	l_2	l_3
ε	0,39	0,38	0,39
	0,21	0,22	0,21
$\Delta\rho(r)$	1,68	1,79	1,84
	1,45	1,48	1,47

Ein Vergleich der Elektronendichten $\rho(r)$ und Elliptizitäten ε in den Heterocyclen zeigt, dass in Verbindung **3.1**-Se ein gewisser Grad an Amidresonanz vorliegt. Sowohl die Elliptizität ε als auch die Elektronendichte $\rho(r)$ am BCP der C1-N1 Bindung weisen im Selenoharnstoff **3.1**-Se

geringere Werte als in Selenaddukt **3.5**·Se auf. Dies spricht für einen geringeren Push-Effekt in Verbindung **3.1**·Se und deckt sich mit den Erkenntnissen über die C1-Se1 Bindung. Während die N1-C2 Bindung in Selenaddukt **3.5**·Se mit einer Elliptizität von 0,03 am BCP eine klare Einfachbindung aufweist, besitzt die gleiche Bindung in NHC Addukt **3.1**·Se mit einer Elliptizität ϵ von 0,23 einen klaren π -Anteil. Hierfür sprechen auch die höhere Elektronendichte $\rho(r)$ und der negativere Laplace-Operator $\nabla^2\rho(r)$ am Bindungskritischen Punkt der N1-C2 Bindung in Amidocarbenaddukt **3.1**·Se. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 5.2 dargestellt.

Tabelle 5.2: Elektronendichte $\rho(r)$, Laplace-Operator $\nabla^2\rho(r)$ und Elliptizität ϵ an den BCPs ausgewählter Bindungen der Selenaddukte **3.1·Se (oben) und **3.5**·Se (unten).**

Bindung	$\rho(r)_{\text{BCP}}$	$\nabla^2\rho(r)_{\text{BCP}}$	ϵ_{BCP}
C1-Se1	1,51(7)	-3,1(1)	0,63
	1,21(4)	-1,49(6)	0,16
C1-N1	2,16(2)	-16,8(1)	0,16
	2,38(2)	-21,1(7)	0,28
N1-C2	2,21(3)	-8,6(1)	0,23
	1,71(4)	-18,0(1)	0,03

Die experimentelle Elektronendichteanalyse der Verbindungen **3.1**·Se und **3.5**·Se lässt den Schluss zu, dass der Selenoharnstoff **3.1**·Se in oder zumindest sehr ähnlich der Resonanzform **C** (Abbildung 5.4) vorliegt. Die C-Se Bindung des Selenaddukts **3.5**·Se weist zwar einen geringen π -Anteil auf, dennoch kann durch Fragmentladungen und das Molekulare Elektrostatische Potential (MEP) davon ausgegangen werden, dass diese Verbindung sehr ähnlich der Resonanzform **D** (Abbildung 5.4) vorliegt. Zudem wurde in Verbindung **3.1**·Se Amidresonanz nachgewiesen.

6 Zusammenfassung

Im ersten Teil der Arbeit wurden Untersuchungen zu den elektronischen Eigenschaften, der Reaktivität und Koordinationschemie des kationischen NHC **2.1** durchgeführt. Dabei wurden auch neue Erkenntnisse über die Darstellung der dikationischen NHC Precursor gewonnen. So wurde eine Temperaturabhängigkeit der Neopentylsubstitution durch die Methylgruppe nachgewiesen. Zudem fand die Methylierung des Pyridinstickstoffs auch unter Ultraschall statt.

Zur Verifizierung der elektronischen Eigenschaften wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Dabei zeigte ein Vergleich der HOMO und LUMO Energien des neutralen NHC **3.3b** mit denen des kationischen Carbens **2.1**, dass die Methylierung des Pyridinstickstoffatoms die σ -Basizität stärker beeinflusst als den π -Akzeptorcharakter. Zudem wurde gezeigt, dass sich auch der Singulett-Triplett Abstand durch die Methylierung des Pyridinstickstoffatoms verkleinert. Er liegt für das kationische NHC **2.1** im Bereich des acyclischen Aldercarbens $C(N^iPr_2)_2$ und eines cyclischen Amino(alkyl)carbena. Die in der Regel mit einem so kleinen Singulett-Triplett Abstand einhergehende Reaktivität wurde allerdings nicht beobachtet. So ließen sich für NHC **2.1** weder eine Dimerisierung noch eine [2+1] Cycloaddition mit Styrol oder eine Reaktion mit *tert*-Butylisocyanid beobachten.

Zur weiteren Charakterisierung des π -Akzeptorcharakters wurden neben dem Selenaddukt **3.3a**·Se auch die zwei Selenoether [**3.3a**·Se-Me][OTf] und [**3.4**·Se-Me][OTf] dargestellt. Da die kationischen Selenaddukte **2.1**·Se und **3.4**·Se nicht zugänglich waren, wurde für das kationische NHC Addukt **3.4**·Se mit Hilfe der Verbindungen **3.3a**·Se, [**3.3a**·Se-Me][OTf] und [**3.4**·Se-Me][OTf] eine ^{77}Se NMR chemische Verschiebung von 245 ppm abgeschätzt, die im Bereich der sechsgliedrigen NHCs liegt. Es ist somit zu den Carbenen mit gesteigerter π -Azidität zu zählen. Zudem wurde über die $^1J_{CH}$ Kopplungskonstante (228 Hz) des dikationischen NHC Vorläufers **2.1**·HOTf gezeigt, dass durch die Methylierung ein Carben mit einer der schwächsten σ -Basizitäten erzeugt wird. Bei NHC **2.1** handelt es sich somit um ein sehr elektronenarmes Carben. Auf diese Elektronenarmut ist wahrscheinlich auch das schlechte Koordinationsverhalten gegenüber Übergangsmetallen zurückzuführen. So gelang weder die Koordination an Nickel noch an Silber. Von Verbindung **2.1** sind lediglich Rhodium- und Iridiumkomplexe bekannt.

Zusammenfassend erzeugt die Methylierung des neutralen Carbens **3.4** mit NHC **2.1** eines der elektronenärmsten Carbene, welches keine Reaktion gegenüber kleinen Molekülen und lediglich gegenüber Rhodium und Iridium eine Koordinationschemie aufweist.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde der Umstand, dass sowohl die 1H also auch die $^{13}C\{^1H\}$ NMR Spektren von Verbindung (**2.1**)Rh(CO)₂Cl in DMSO-*d*₆ stets zwei Signalsätze aufweisen,

untersucht. Es wurde eine reversible, assoziativ verlaufende Substitution des zum NHC **2.1** transständigen Carbonyls durch DMSO nachgewiesen. Eine Abhängigkeit der Substitution von den elektronischen Eigenschaften des NHCs wurde nicht festgestellt. Im Rahmen dieser Untersuchung wurden die Verbindungen (**3.3a**)Rh(CO)(DMSO)Cl und (**4.1**)Rh(CO)(DMSO)Cl dargestellt. Bei allen drei Komplexen findet in Lösung eine permanente Substitution von koordiniertem durch nicht koordiniertes DMSO, welches nach der Synthese nicht vollständig entfernt werden konnte, statt. Dieser Austausch wurde durch NOESY und Temperatur NMR Experimente bewiesen.

Neben der Substitution durch DMSO fand auch ein Ligandenaustausch des zum NHC transständigen Carbonyls durch Triphenylphosphan statt, sodass Verbindung (**4.1**)Rh(PPh₃)(CO)Cl erhalten wurde. Im Gegensatz hierzu zeigten die Dicarbonylkomplexe (NHC)Rh(CO)₂Cl (NHC = **2.1**, **3.3a**, **4.1**) gegenüber NHCs, Triethylamin, Aceton und Acetonitril keinerlei Reaktivität oder zerfielen in nicht weiter charakterisierbare Zersetzungsprodukte.

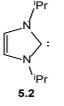
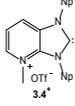
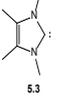
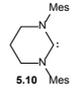
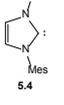
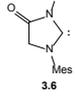
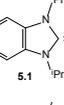
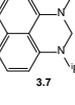
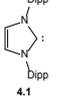
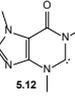
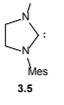
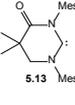
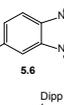
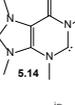
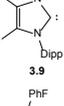
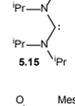
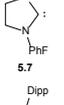
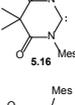
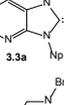
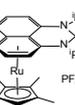
Der dritte Teil der Arbeit befasste sich mit der Methodenentwicklung zur Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften von N-heterocyclischen Carbenen. Die erste neu entwickelte Methode erlaubt es, durch die ⁷⁷Se NMR chemischen Verschiebungen von Carbensenaddukten Aussagen über den π -Akzeptorcharakter der korrespondierenden Carbene zu treffen. Sie ist damit neben der von *Bertrand et al.* entwickelten Methode, bei der die π -Azidität über die ³¹P NMR chemische Verschiebung von Carben Phosphinidenaddukten ermittelt wird, die einzige Methode, die es erlaubt, basierend auf experimentell ermittelten Werten den π -Akzeptorcharakter eines Carbens separat zu verifizieren, während alle anderen bisher bekannten Methoden lediglich die gesamtelektronischen Eigenschaften verifizieren. Allerdings besitzt die neu entwickelte Methode mit der leichten Zugänglichkeit der Selenaddukte und dem hohen Auflösungsvermögen gegenüber der von *Bertrand et al.* entwickelten Methode zwei entscheidende Vorteile. Die für die Methodenentwicklung verwendeten Carbene sind in Tabelle 6.1 zusammen mit den ⁷⁷Se NMR chemischen Verschiebungen ihrer Selenaddukte dargestellt. Die Ergebnisse decken sich mit bereits bekannten Erkenntnissen und weisen eine lineare Abhängigkeit zu den Energien der LUMOs der zu den Selenoharnstoffen korrespondierenden NHCs und den ³¹P NMR chemischen Verschiebungen der entsprechenden Phosphinidenaddukte auf, die beide ebenfalls zur Klassifizierung der π -Aziditäten von NHCs verwendet werden können. Zudem wurde die Theorie, auf der die neue Methode beruht, durch eine experimentelle Elektronendichte Analyse der Selenaddukte **3.1**-Se und **3.5**-Se bestätigt.

Die zweite in dieser Arbeit entwickelte Methode sollte es ermöglichen, mit Hilfe der ¹J_{CSe} und ¹J_{CH} Kopplungskonstanten der Selenaddukte bzw. der Azoliumsalze die σ -Basizität der korrespondierenden Carbene zu ermitteln. Die ermittelten Kopplungskonstanten sind in Tabelle 6.1 dargestellt. Ein Vergleich mit den Energien der HOMOs der Carbene zeigte jedoch, dass die

Kopplungskonstanten nicht geeignet sind, den σ -Donorcharakter von Amidocarbenen richtig wiederzugeben. Ein erster Ansatz, der eine auf der gegenseitigen Polarisierbarkeit der Kopplungspartner basierende Erklärung für diesen Umstand liefert, wurde entwickelt. Trotz alledem sollten über diese Methode bestimmte σ -Basizitäten stets mit Vorsicht betrachtet werden.

Zusammenfassung

Tabelle 6.1: NMR Daten und TEP Werte der zur Entwicklung der neuen Methoden verwendeten Verbindungen.

Carben	Carben-Se ^[a] $\delta(^{77}\text{Se})/\text{ppm}$ $^1J_{\text{CSe}}/\text{Hz}$	Carben-H ^[b] $\delta(^{13}\text{C})/\text{ppm}$ $^1J_{\text{CH}}/\text{Hz}$	Carben-PPh $\delta(^{31}\text{P})/\text{ppm}$	TEP/cm ⁻¹	Carben	Carben-Se ^[a] $\delta(^{77}\text{Se})/\text{ppm}$ $^1J_{\text{CSe}}/\text{Hz}$	Carben-H ^[b] $\delta(^{13}\text{C})/\text{ppm}$ $^1J_{\text{CH}}/\text{Hz}$	Carben-PPh $\delta(^{31}\text{P})/\text{ppm}$	TEP/cm ⁻¹
	-3 -		-61,2 ^[40a]	2052 ^[c]		245 ^[e] -	148,8 228		2067
	3 -		-53,8 ^[40a]	2052 ^[c]		271 -	155,6 200	14,8 ^{[40a],[f]}	2044 ^[f]
	35 231	139,9 ^[d] 225	-23,0 ^[40a]	2050		294 228			2058
	67 228	139,4 218		2056		364 -	148,8 ^[g] 199		2057
	80 -					396 233	157,6 218	57,0 ^[40a]	2054 ^[h]
	87 -	139,4 224	-18,9 ^[40a]	2052		437 -	146,3 218		2058
	116 219	160,2 106	-10,4 ^[40a]	2052		473 -	159,6 ^[d] 206	37,7 ^[40b]	2050
	164 -					516, 113 -	155,4, 144,4 218, 230		2063
	174 239	138,4 229		2055		593 -		69,5 ^[40a]	
	178 -					847 217		83,0 ^[40b]	2057
	181 -		-10,2 ^[40a]	2052		856 221		78,6 ^[40b]	2068
	183 -	145,2 222		2055			148,8 ^[g] 202		2062
	196 214	153,2 200		2052					

[a] ⁷⁷Se NMR Spektren aufgenommen in Aceton-*d*6, ¹J_{CSe} Kopplungskonstanten in CDCl₃ ermittelt. [b] ¹³C NMR Spektren aufgenommen in DMSO-*d*6. [c] Mittels DFT Rechnungen ermittelt. [d] In CDCl₃ vermessen. [e] Wie in Kap. 3.3.2 beschrieben abgeschätzt. [f] Dipp anstatt Mes. [g] In Aceton-*d*6 vermessen. [h] Mes anstatt Dipp.

6 Summary

In the first part of the thesis the electronic properties, the reactivity and the coordination chemistry of the cationic NHC **2.1** were investigated. Here new insights into the synthesis of the dicationic NHC precursors were gained. A temperature dependence of the neopentyl substitution by the methyl group was detected. In addition, the methylation of the pyridine nitrogen atom takes place under ultrasound conditions.

In order to verify the electronic properties quantum chemical calculations were carried out. It was shown by the comparison of the HOMO and LUMO energies of the neutral NHC **3.3b** with those of the cationic carbene **2.1** that the σ basicity is more affected by the methylation of the pyridine nitrogen atom than the π acceptor character. Moreover, it was shown that the singlet-triplet gap is reduced by the methylation of pyridine nitrogen atom. The value of the cationic NHC **2.1** approaches the values of the acyclic Alder-type carbene or the cyclic amino(alkyl) carbenes. However, the typical reactivity for carbenes with such a small singlet-triplet gap was not observed for NHC **2.1**. Thus, neither a dimerization nor a reaction in a [2+1] cycloaddition with styrene or with butylisocyanide was obtained for NHC **2.1**.

For further characterization of the π acceptor properties, the Selenium adducts **3.3a**·Se, [**3.3a**·Se-Me][OTf] and [**3.4**·Se-Me][OTf] were synthesized. Since the synthesis of the cationic selenium adducts **2.1**·Se and **3.4**·Se was not successful a ^{77}Se NMR chemical shift of 245 ppm (which is in the range of six-membered NHCs) was estimated for the cationic NHC adduct **3.4**·Se using the compounds **3.3a**·Se, [**3.3a**·Se-Me][OTf] and [**3.4**·Se-Me][OTf]. In addition, it was shown by the $^1J_{\text{CH}}$ coupling constant (228 Hz) of the dicationic NHC precursor **2.1**·HOTf that the methylation generates a carbene with one of the weakest σ -basicities. Thus, NHC **2.1** is a very electron poor carbene. Probably, the poor coordination behavior towards transition metals stems from this electron deficiency.

In summary, the methylation of the neutral carbene **3.4** generates one of the electron poorest carbenes, NHC **2.1**, which shows no reactivity towards small molecules and coordination chemistry only to rhodium and iridium.

In the second part of the thesis the fact, that the ^1H as well as the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of compound (**2.1**)Rh(CO)₂Cl show two sets of signals was investigated. A reversible substitution, running by an associative mechanism, of the carbonyl trans to the NHC by DMSO was proved. A dependence of the substitution of the electronic properties of the NHCs has not been found. Within this study the compounds (**3.3a**)Rh(CO)(DMSO)Cl and (**4.1**)Rh(CO)(DMSO)Cl were synthesized. In all three complexes a substitution of coordinated DMSO with non-coordinated

DMSO, which could not be removed after the synthesis completely, takes place in solution. This exchange has been proven by NOESY and temperature dependent NMR experiments.

In addition to the substitution of the carbonyl trans to the NHC by DMSO a ligand exchange with triphenylphosphine takes place, so that compound **(4.1)**Rh(CO)(DMSO)Cl could be synthesized. Contrary to this, the biscarbonyl complexes (NHC)Rh(CO)₂Cl (NHC = **2.1**, **3.3a**, **4.1**) show either no reactivity towards NHCs, triethylamine, acetone and acetonitrile or decompose to products, which could not be characterized in any detail.

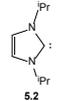
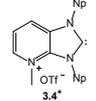
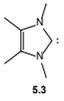
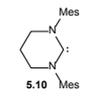
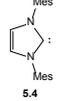
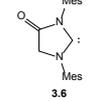
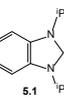
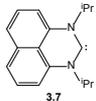
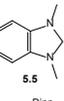
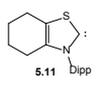
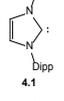
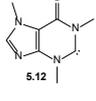
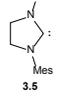
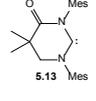
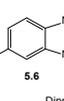
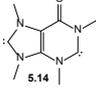
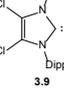
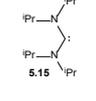
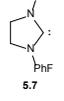
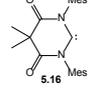
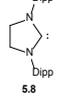
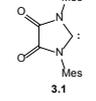
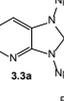
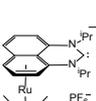
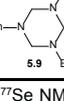
The third part of the thesis dealt with the development of new methods to characterize the electronic properties of NHCs. The first new method enables the characterization of the π -acceptor properties of carbenes by the use of the ⁷⁷Se NMR chemical shifts of the corresponding selenium adducts. Thus, the new method is together with the method developed by *Bertrand et al.*, which estimates the π -acidity by the ³¹P NMR chemical shifts of carbene phosphinidene adducts, the only technique that allows to examine the π -acceptor character of carbenes separately while all the other reported methods only verify the overall electronic properties.

The advantages of the new method has with the easy accessible selenium adducts and a high resolution limit two distinct advantages over the method developed by *Bertrand et al.* The carbenes used for the development of the new method are summarized in Table 6.1. The results are in accord with already known findings and show a linear dependence to the energies of the LUMOs and the ³¹P NMR chemical shifts of the corresponding phosphinidene adducts, which can both be used to classify the π -acidities of NHCs. In addition, the theory on which the new method is based is confirmed by an experimental charge density analysis of the selenium adducts **3.1**·Se and **3.5**·Se.

The second method developed in this thesis should allow characterizing the σ -basicity of carbenes using the ¹J_{Cse} and ¹J_{CH} coupling constants of the corresponding selenium adducts or the azolium salts, respectively. The coupling constants are shown in Table 6.1. However, a comparison with the energies of the HOMOs shows that the coupling constants do not reflect the σ -basicities of the amido carbenes properly. A first approach, which provides an explanation based on the mutual polarizability of the coupling partners has been developed. Nevertheless, the σ -basicities determined by this method should be always considered with caution.

Summary

Table 6.1: NMR spectroscopic data and TEP values for the compounds used for the development of the new methods.

Carbene	Carbene-Se ^[a] $\delta(^{77}\text{Se})/\text{ppm}$ $^1J_{\text{CSe}}/\text{Hz}$	Carbene-H ^[b] $\delta(^{13}\text{C})/\text{ppm}$ $^1J_{\text{CH}}/\text{Hz}$	Carbene-PPh $\delta(^{31}\text{P})/\text{ppm}$	TEP/cm ⁻¹	Carbene	Carbene-Se ^[a] $\delta(^{77}\text{Se})/\text{ppm}$ $^1J_{\text{CSe}}/\text{Hz}$	Carbene-H ^[b] $\delta(^{13}\text{C})/\text{ppm}$ $^1J_{\text{CH}}/\text{Hz}$	Carbene-PPh $\delta(^{31}\text{P})/\text{ppm}$	TEP/cm ⁻¹
	-3 -	-	-61,2 ^[40a]	2052 ^[c]		245 ^[e] -	148,8 228	-	2067
	3 -	-	-53,8 ^[40a]	2052 ^[c]		271 -	155,6 200	14,8 ^{[40a],[f]}	2044 ^[f]
	35 231	139,9 ^[d] 225	-23,0 ^[40a]	2050		294 228	-	-	2058
	67 228	139,4 218	-	2056		364 -	148,8 ^[g] 199	-	2057
	80 -	-	-	-		396 233	157,6 218	57,0 ^[40a]	2054 ^[h]
	87 -	139,4 224	-18,9 ^[40a]	2052		437 -	146,3 218	-	2058
	116 219	160,2 106	-10,4 ^[40a]	2052		473 -	159,6 ^[d] 206	37,7 ^[40b]	2050
	164 -	-	-	-		516, 113 -	155,4, 144,4 218, 230	-	2063
	174 239	138,4 229	-	2055		593 -	-	69,5 ^[40a]	-
	178 -	-	-	-		847 217	-	83,0 ^[40b]	2057
	181 -	-	-10,2 ^[40a]	2052		856 221	-	78,6 ^[40b]	2068
	183 -	145,2 222	-	2055		-	148,8 ^[g] 202	-	2062
	196 214	153,2 200	-	2052					

[a] ⁷⁷Se NMR spectra recorded in acetone-*d*₆, ¹J_{CSe} coupling constants determined in CDCl₃. [b] ¹³C NMR spectra recorded in DMSO-*d*₆. [c] Calculated by DFT methods. [d] Obtained in CDCl₃. [e] Calculated as described in Kap. 3.3.2. [f] Dipp instead of Mes. [g] Obtained in acetone-*d*₆. [h] Mes instead of Dipp.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Sofern nicht anders beschrieben, wurden alle Versuche unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in mehrfach sekurierten Glasgeräten mittels Schlenktechnik durchgeführt. Nachfolgende Aufarbeitungen wurden ebenfalls unter Stickstoffatmosphäre vorgenommen.

Tetrahydrofuran und Diethylether wurden über Natrium/Benzophenon, Dichlormethan über Calciumhydrid und Hexan über Natrium destilliert und unter Stickstoff gelagert. Aceton und Acetonitril wurden einer *MB-SPS-800* Lösungsmittelrocknungsanlage der Firma MBraun entnommen. Alle anderen Lösungsmittel und flüssigen Edukte wurden analytisch rein erworben und unbehandelt eingesetzt. Alle Lösungsmittel und flüssigen Edukte wurden im Stickstoffgegenstrom über Kunststoffspritzen mit Edelstahlkanülen umgefüllt.

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Selenoharnstoffe

Der entsprechende NHC Precursor wird zusammen mit einem Überschuss Selen in THF suspendiert und auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Eine Lösung von NaHMDS (2 mol/L in THF, 1,2 äquiv.) wird mit 5 mL THF verdünnt und mit einer Spritze tropfenweise zur Suspension hinzugegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch für 30 Minuten bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt wurde, wird es über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene Feststoff in Dichlormethan aufgenommen. Anschließend wird langsam über Celite filtriert. Das Produkt wird durch eine der folgenden Methoden isoliert:

Methode a: Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt und das Produkt als Feststoff erhalten.

Methode b: Die Lösung wird im Ölpumpenvakuum eingeeengt und das Produkt mit Hexan ausgefällt. Das Produkt wird abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

7.2 Analytische Methoden

7.2.1 NMR Spektroskopie

NMR Spektren wurden bei Raumtemperatur an einem *Bruker Avance III – 600* (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$, HSQC, NOESY), einem *Bruker Avance III 300* (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, HSQC) und einem *Bruker Avance DRX – 200* ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ

sind in ppm angegeben und wurden für ^1H NMR Spektren auf das Restprotonensignal des nicht vollständig deuterierten Lösungsmittels referenziert (Aceton-*d*6: $\delta = 2,05$ ppm, Acetonitril-*d*3: $\delta = 1,94$ ppm, Chloroform-*d*1: $\delta = 7,26$ ppm, Dichlormethan-*d*2: $5,32$ ppm, Dimethylsulfoxid-*d*6: $\delta = 2,50$ ppm). Für $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektren wurde das Signal des deuterierten Lösungsmittels als Referenz verwendet (Aceton-*d*6: $\delta = 29,84$ ppm, Acetonitril-*d*3: $\delta = 118,26$ ppm, Chloroform-*d*1: $\delta = 77,16$ ppm, Dichlormethan-*d*2: $\delta = 54,00$ ppm, Dimethylsulfoxid-*d*6: $\delta = 39,52$ ppm). $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektren wurden unter Verwendung eines externen Standards aufgenommen. Als Standard wurde KSeCN in D_2O mit zwei unterschiedlichen Konzentrationen verwendet ($c = 4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\delta = -316,5$ ppm, $c = 0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\delta = -329,0$ ppm). $^1J_{\text{CSe}}$ und $^1J_{\text{CH}}$ Kopplungskonstanten wurden aus ^{13}C und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektren bestimmt, die am *Bruker Avance DRX – 200* aufgenommen wurden. NMR Spektren bei höheren Temperaturen wurden an einem *Bruker Avance DRX – 500* aufgenommen.

7.2.2 Massenspektrometrie

Zur Aufnahme von Massenspektren wurden die folgenden Geräte verwendet: *UHR-QTF maXis 4G* von *Bruker Daltonics* (HR ESI und ESI), *Finnigan LCQ Deca* von *Thermo Quest* (ESI), *Finnigan Trace DSQ* mit *Finnigan Trace GC Ultra* von *Thermo Electron Corp.* (GC-MS), *MALDI-TOF Ultraflex I* von *Bruker Daltonics* (MALDI), *TSQ 7000* von *Finnigan MAT* (EI).

7.2.3 Elementaranalyse

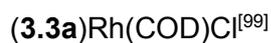
Elementaranalysen wurden im Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf mittels eines *vario Micro cube* der Firma *Elementar* angefertigt.

7.2.4 Röntgenstrukturanalyse

Geeignete Einkristalle wurden unter einem Polarisationsmikroskop ausgewählt. Die Röntgenbeugungsexperimente wurden an einem *Bruker Kappa APEX II Duo* mit monochromatisierter MoK_α Strahlung durchgeführt. Die Datensammlung und Bestimmung der Einheitszelle wurde mit der APEX2 Software (Bruker)^[112] durchgeführt. Die Datenreduktion erfolgte mit SAINT (Bruker)^[113] und die multi-scan Absorptionskorrektur wurde mit SADABS (Bruker)^[114] durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden in dem Programm SHELXS-97^[115] und die Strukturverfeinerung mit SHELXL-2014/7.^[116] Grafiken wurden mit ORTEP-3 (Version 2.02)^[117] erstellt.

7.3 Verwendete Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden nach Literaturvorschriften dargestellt und als Edukte zur Bestimmung der ^{77}Se chemischen Verschiebungen oder $^1J_{\text{CSe}}$ bzw. $^1J_{\text{CH}}$ Kopplungskonstanten verwendet:

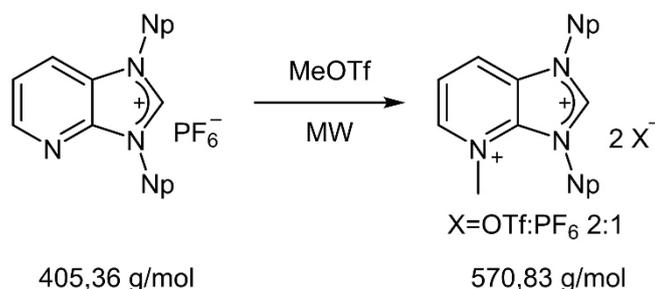


Alle anderen Chemikalien waren bereits im Arbeitskreis vorhanden oder wurden kommerziell erworben und wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

7.4 Synthesen und spektroskopische Daten

7.4.1 Ergebnisteil 1

7.4.1.1 Darstellung von 3.4·HOTf/PF₆



In einem 10 mL Mikrowellenröhrchen werden 249,0 mg (614 μmol) **3.3a**·HPF₆ in 0,5 mL Methyltriflat suspendiert. Die Suspension wird in der Mikrowelle mit $p_{\text{max}} = 10 \text{ bar}$, $P_{\text{max}} = 200 \text{ W}$ unter Dauerkühlung und Rühren für 5 Minuten auf 100 °C erhitzt. Anschließend wird die nun fast klare Lösung kräftig geschüttelt, bevor das Mikrowellenprogramm ein zweites Mal durchlaufen wird. Der so in einer braunen Lösung erhaltene, dunkelbraune Klumpen wird in einen 250 mL Schlenk Kolben überführt, mit 50 mL Diethylether versetzt und für 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Suspension so lange im Ultraschallbad behandelt, bis ein weiß/beiger Feststoff erhalten wird. Die überstehende Lösung wird so weit wie möglich mit einer Spritze abgenommen. Anschließend wird das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 259,4 mg (454 μmol) weißer Feststoff, entsprechend 74%

¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 10,16$ (s, 1H, C2-H), 9,52 (d, 1H, ³ $J_{\text{HH}} = 8,5 \text{ Hz}$, C7-H), 9,27 (d, 1H, ³ $J_{\text{HH}} = 6,1 \text{ Hz}$, C5-H), 8,41 (dd, 1H, ³ $J_{\text{HH}} = 8,6 \text{ Hz}$, ³ $J_{\text{HH}} = 6,1 \text{ Hz}$, C6-H), 4,82 (s, 2H, N3-CH₂), 4,75 (s, 3H, N4-CH₃), 4,66 (s, 2H, N1-CH₂), 1,08 (s, 9H, N3-C(CH₃)₃), 1,01 ppm (s, 9H, N1-C(CH₃)₃).

¹³C{¹H} NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 148,8$ (s, C2), 147,2 (s, C5), 137,2 (s, C_q), 133,7 (s, C7), 131,7 (s, C_q), 123,3 (s, C6), 120,6 (q, ¹ $J_{\text{CF}} = 322 \text{ Hz}$, C_{CF₃}), 59,6 (s, N3-CH₂), 58,1 (s, N1-CH₂), 46,3 (s, N4-CH₃), 33,2 (s, N3-C(CH₃)₃), 33,0 (s, N1-C(CH₃)₃), 26,7 (s, N3-C(CH₃)₃), 26,6 ppm (s, N1-C(CH₃)₃).

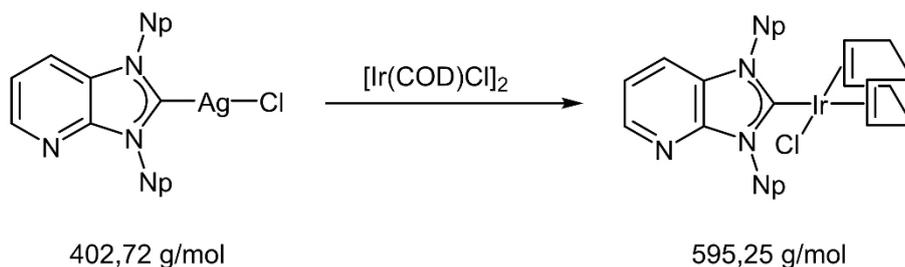
¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = -70,16$ (d, 6F, ¹ $J_{\text{FP}} = 711 \text{ Hz}$, PF₆⁻), -77,75 ppm (s, 6F, CF₃).

³¹P{¹H} NMR (81 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = -143,0$ ppm (sep, ¹ $J_{\text{PF}} = 711 \text{ Hz}$, PF₆⁻).

HRMS (ESI[+], CH₃CN): m/z = 292,23866 (ber. 292,23834 für C₁₇H₃₀N₃O [M+OH]⁺).

EA ([C₁₇H₂₉N][PF₆]_{1/2}(CF₃SO₃)_{3/2}], 570,83): ber. C 38,57, H 5,12, N 7,36, S 7,49%, gef. C 37,96, H 5,11, N 7,35, S 8,01%.

7.4.1.2 Darstellung von (3.3)Ir(COD)Cl



In einem 100 mL Schlenkkolben werden 201,0 mg (499 μmol) (**3.3a**)AgCl zusammen mit 168 mg (250 μmol) [Ir(COD)Cl]₂ eingewogen und mit 20 mL Dichlormethan versetzt. Anschließend wird unter Lichtausschluss über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es entsteht eine gelbe Suspension mit schwarzem Feststoff. Das Reaktionsgemisch wird zur Abtrennung des schwarzen Feststoffs über Celite und anschließend über Aluminiumoxid filtriert. Es wird eine klare gelbe Lösung erhalten. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt.

Ausbeute: 282,2 mg (474 μmol) gelber Feststoff, entsprechend 89%

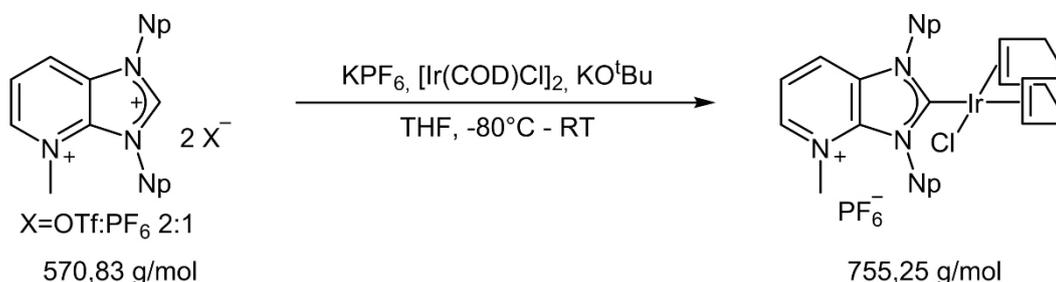
¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*1): δ = 8,24 (dd, 1H, ³J_{HH} = 4,9 Hz, ⁴J_{HH} = 1,4 Hz, C7-H), 7,63 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8,1 Hz, ⁴J_{HH} = 1,4 Hz, C5-H), 7,12 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8,1 Hz, ³J_{HH} = 4,8 Hz, C6-H), 5,15 (d, 1H, ²J_{HH} = 14,0 Hz, N-CH₂), 5,02 (d, 1H, ²J_{HH} = 13,4 Hz, N-CH₂), 4,75-7,85 (m, 2H, COD-CH), 4,58 (d, 1H, ²J_{HH} = 13,4 Hz, N-CH₂), 4,28 (d, 1H, ²J_{HH} = 14,0 Hz, N-CH₂), 2,42-2,56 (m, 2H, COD-CH), 2,13-2,33 (m, 4H, COD-CH₂), 1,70-1,86 (m, 2H, COD-CH₂), 1,54-1,68 (m, 2H, COD-CH₂), 1,17 ppm (s, 18H, C(CH₃)₃).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, Chloroform-*d*1): δ = 198,6 (s, C2), 148,6 (s, C_q), 142,4 (s, C7), 128,5 (s, C_q), 118,4 (s, C5), 117,3 (s, C6), 87,1 (s, COD-CH), 87,0 (s, COD-CH), 60,5 (s, N-CH₂), 58,3 (s, N-CH₂), 53,7 (s, COD-CH), 53,5 (s, COD-CH), 33,7 (s, COD-CH₂), 33,4 (s, COD-CH₂), 33,4 (s, COD-CH₂), 33,2 (s, COD-CH₂), 30,0 (s, C(CH₃)₃), 29,9 (s, C(CH₃)₃), 29,5 (s, C(CH₃)₃), 29,4 ppm (s, C(CH₃)₃).

MS (MALDI-TOF, DIT): m/z (%) = 595,2 (100, [M]⁺).

EA (C₂₄H₃₇ClIrN₃, 595,23): ber. C 48,43, H 6,27, N 7,06%, gef. C 48,49, H 6,26, N 6,87%.

7.4.1.3 Darstellung von (3.4)Ir(COD)Cl



In einem 100 mL Schlenkcolben werden 250,6 mg (439 μmol) **3.4**-HOTf/ PF_6 zusammen mit 55,2 mg (463 μmol) Kalium-*tert*-butanolat, 145,8 mg (217 μmol) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und 163,3 mg (887 μmol) Kaliumhexafluorophosphat eingewogen und auf -92°C gekühlt. Anschließend wird in 10 mL THF suspendiert. Die dunkelrote Suspension wird für 45 Minuten bei ca. -90°C und anschließend bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nachdem über Aluminiumoxid filtriert wurde, wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt.

Ausbeute: 185,2 mg (245 μmol) orangefarbener Feststoff, entsprechend 56%

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 8,79$ (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8,3$ Hz, C7-H), 8,66 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6,3$ Hz, C5-H), 7,92 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8,3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6,3$ Hz, C6-H), 5,88 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 15,2$ Hz, N3-CH₂), 5,37 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 14,2$ Hz, N1-CH₂), 5,15 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 15,2$ Hz, N3-CH₂), 4,94-4,98 (m, 1H, COD-CH), 4,90-4,94 (m, 1H, COD-CH), 4,84 (s, 3H, N3-CH₃), 4,84 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 14,2$ Hz, N1-CH₂), 2,68-2,72 (m, 1H, COD-CH), 2,19-2,39 (m, 6H, COD-CH + COD-CH₂), 1,87-1,97 (m, 2H, COD-CH₂), 1,64-1,70 (m, 1H, COD-CH₂), 1,24 (s, 9H, N1-C(CH₃)₃), 1,16 ppm (s, 9H, N2-C(CH₃)₃).

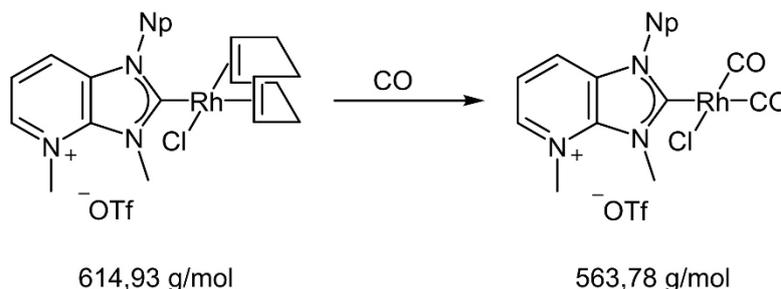
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 210,0$ (s, C2), 143,6 (s, C_q), 140,2 (s, C5), 136,9 (s, C_q), 127,2 (s, C7), 120,6 (s, C6), 91,7 (s, COD-CH), 91,4 (s, COD-CH), 62,2 (s, N3-CH₂), 61,1 (s, N1-CH₂), 58,0 (s, COD-CH), 56,5 (s, COD-CH), 46,6 (s, N4-CH₂), 34,1 (s, C(CH₃)₃), 34,1 (s, C(CH₃)₃), 33,9 (s, COD-CH₂), 33,4 (s, COD-CH₂), 30,4 (s, COD-CH₂), 29,8 (s, N1-C(CH₃)₃), 29,5 (s, COD-CH₂), 29,1 ppm (s, N3-C(CH₃)₃).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 Hz, Aceton- d_6): $\delta = -72,61$ ppm (d, 6F, $^1J_{\text{FP}} = 707$ Hz, PF_6^-).

MS (ESI[+], CH₃CN): $m/z = 287,64$ $[\text{M}-\text{Cl}]^{++}$.

7.4.2 Ergebnisteil 2

7.4.2.1 Darstellung von (2.1)Rh(CO)₂Cl

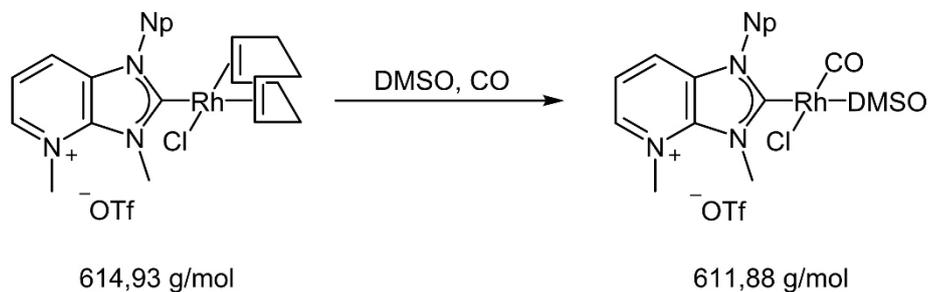


In einem Schlenkrohr werden 100 mg (162 μmol) (2.1)Rh(COD)Cl eingewogen und in 0,7 mL Acetonitril-*d*3 gelöst. Anschließend wird für 15 Minuten Kohlenstoffmonoxid über eine Stahlkanüle in die Lösung eingeleitet. Dabei entfärbt sich die zu Beginn intensiv gelb gefärbte Lösung.

¹H NMR (600 MHz, Acetonitril-*d*3): δ = 8,71 (d, 1H, ³*J*_{HH} = 8,4 Hz, C7-H), 8,49 (d, 1H, ³*J*_{HH} = 6,2 Hz, C5-H), 7,83 (dd, 1H, ³*J*_{HH} = 8,4 Hz, ³*J*_{HH} = 6,2 Hz, C6-H), 4,79 (d, 1H, ²*J*_{HH} = 14,5 Hz, N1-CH₂), 4,70 (s, 3H, N4-CH₃), 4,67 (s, 3H, N3-CH₃), 4,45 (d, 1H, ²*J*_{HH} = 14,4 Hz, N1-CH₂), 1,14 ppm (s, 9H, C(CH₃)₃).

¹³C{¹H} NMR (150 MHz, Acetonitril-*d*3): δ = 200,0 (d, ¹*J*_{CRh} = 46 Hz, C2), 186,2 (d, ¹*J*_{CRh} = 55 Hz, CO), 182,6 (d, ¹*J*_{CRh} = 74 Hz, CO), 142,3 (s, C5), 141,4 (s, C_q), 135,4 (s, C_q), 130,5 (s, C7), 121,9 (q, ¹*J*_{CF} = 320 Hz, CF₃), 121,3 (s, C6), 61,3 (s, N1-CH₂), 46,5 (s, N3-CH₃), 41,5 (s, N4-CH₃), 34,9 (s, C(CH₃)₃), 29,23 ppm (s, C(CH₃)₃).

7.4.2.2 Darstellung von (2.1)Rh(CO)(DMSO)Cl



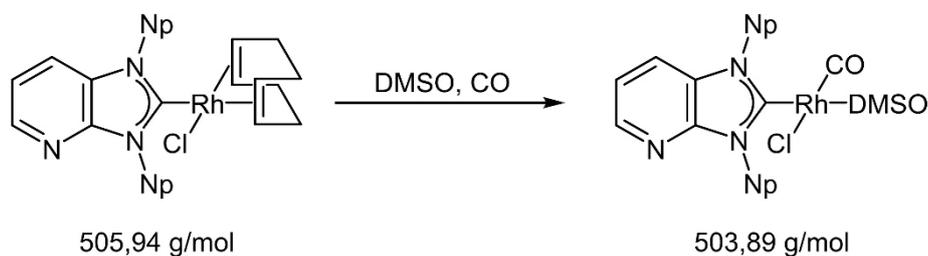
In eine Lösung aus 137,2 mg (223 μmol) (2.1)Rh(COD)Cl in 2 mL DMSO wird für 30 Minuten Kohlenstoffmonoxid über eine Edelstahlkanüle eingeleitet. Dabei entfärbt sich die zu Beginn intensiv gelb gefärbte Lösung. Anschließend wird die Lösung in einem Schlenkrohr im Unterdruck ($2 \cdot 10^{-3}$ mbar) für 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Durch Zugabe von 15 mL Chloroform wird ein feiner, weißer Niederschlag erhalten, der sich nicht filtrieren lässt. Lagerung bei -18°C für 2 Wochen ergibt einen amorphen Feststoff. Die überstehende Lösung wird mit einer Spritze abgenommen und das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet. Eine vollständige Abtrennung des überschüssigen DMSO war nicht möglich, weshalb die Ausbeute nur abgeschätzt werden konnte und auf die Aufnahme einer Elementaranalyse verzichtet wurde.

Ausbeute: ca. 50%

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 9,06$ (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8,4$ Hz, C7-H), 8,92 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6,2$ Hz, C5-H), 8,04 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8,4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6,4$ Hz, C6-H), 5,09 (s, 3H, N-CH₃), 5,06 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 14,3$ Hz, N1-CH₂), 5,02 (s, 3H, N3-CH₃), 4,72 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 14,3$ Hz, N1-CH₂), 3,25 (s, 6H, DMSO-CH₃), 1,25 ppm (s, 9H, C(CH₃)₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 202,6$ (d, $^1J_{\text{CRh}} = 52$ Hz, C2), 183,7 (d, $^1J_{\text{CRh}} = 79$ Hz, CO), 141,9 (s, C_q), 141,7 (s, C5), 135,6 (s, C_q), 129,5 (s, C7), 122,3 (q, $^1J_{\text{CF}} = 322$ Hz, CF₃), 120,9 (s, C6), 61,0 (s, N1-CH₂), 46,4 (s, N4-CH₃), 44,8 (d, $^2J_{\text{CRh}} = 84$ Hz, DMSO-CH₃), 41,6 (s, N3-CH₃), 35,0 (s, C(CH₃)₃), 29,6 ppm (s, C(CH₃)₃).

7.4.2.3 Darstellung von (3.3)Rh(CO)(DMSO)Cl



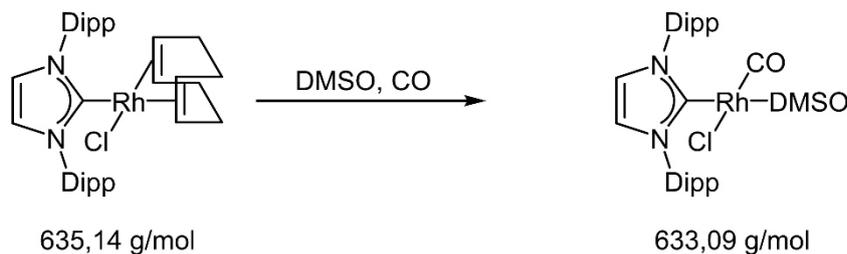
In einem Schlenkrohr wird in eine Lösung aus 42,0 mg (83 μ mol) (3.3a)Rh(COD)Cl in 5 mL Dichlormethan für 30 Minuten Kohlenstoffmonoxid über eine Edelstahlkanüle eingeleitet. Hierbei verblasst die Lösung von intensiv zu schwach gelb. Anschließend werden 2,5 mL DMSO hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 8 Stunden im Unterdruck ($2 \cdot 10^{-3}$ mbar) und über Nacht unter Normaldruck bei Raumtemperatur gerührt. Durch das Entfernen des Dichlormethans im Ölpumpenvakuum wird ein im zurückbleibenden DMSO suspendierter, feiner, weißer Niederschlag erhalten. Durch die Zugabe von 10 mL Diethylether wird das Produkt ausgefällt. Die überstehende Lösung wird mit einer Spritze abgenommen und das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet. Eine vollständige Abtrennung des überschüssigen DMSO war nicht möglich, weshalb die Ausbeute nur abgeschätzt werden konnte und auf die Aufnahme einer Elementaranalyse verzichtet wurde.

Ausbeute: ca. 50%

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, Chloroform-*d*1): δ = 8,37 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 4,8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,4$ Hz, C5-H), 7,73 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8,1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,4$ Hz, C7-H), 7,22 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8,2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4,8$ Hz, C6-H), 4,98 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 14,5$ Hz, N1-CH₂), 4,92 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13,8$ Hz, N3-CH₂), 4,55 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13,8$ Hz, N3-CH₂), 4,33 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 14,4$ Hz, N1-CH₂), 3,27 (d, 6H, $^3J_{\text{HRh}} = 3,6$ Hz, DMSO-CH₃), 1,21 ppm (s, 18H, C(CH₃)₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, Chloroform-*d*1): δ = 192,0 (d, $^1J_{\text{CRh}} = 51$ Hz, C2), 183,3 (d, $^1J_{\text{CRh}} = 81$ Hz, CO), 147,6 (s, C_q), 143,6 (s, C5), 127,9 (s, C_q), 119,4 (s, C7), 118,1 (s, C6), 60,5 (s, N1-CH₂), 58,1 (s, N3-CH₂), 44,8 (d, $^2J_{\text{CRh}} = 22$ Hz, DMSO-CH₃), 34,6 (s, C(CH₃)₃), 34,1 (s, C(CH₃)₃), 30,1 (s, C(CH₃)₃), 30,0 ppm (s, C(CH₃)₃).

7.4.2.4 Darstellung von (4.1)Rh(CO)(DMSO)Cl

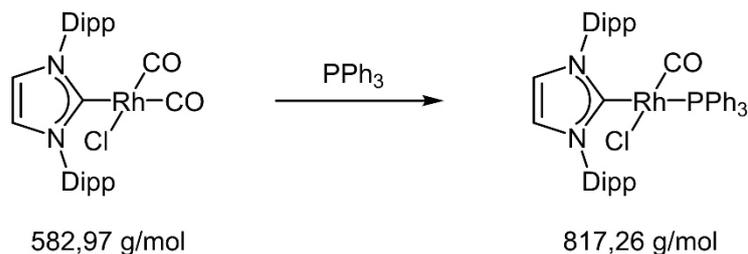


154,3 mg (243 μmol) (4.1)Rh(COD)Cl werden in einem Schlenkrohr in 5 mL Chloroform p.a. gelöst und mit 1 mL DMSO versetzt. Anschließend wird in die Lösung für 30 Minuten über eine Stahlkanüle Kohlenstoffmonoxid eingeleitet. Hierbei entfärbt sich die Lösung von intensiv gelb zu schwach gelb. Nachdem die Lösung bei Raumtemperatur und im Unterdruck ($2 \cdot 10^{-3}$ mbar) gerührt wurde, werden das Chloroform und das DMSO im Ölpumpenvakuum so weit wie möglich entfernt. Das zurückbleibende, viskose Öl wird über zwei Tage zu einem Feststoff. Eine vollständige Abtrennung des überschüssigen DMSO war nicht möglich, weshalb die Ausbeute nur abgeschätzt werden konnte und auf die Aufnahme einer Elementaranalyse verzichtet wurde.

Ausbeute: ca. 80%

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, Chloroform- d_1): $\delta = 7,48$ (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Hz, Dipp-H_{para}), 7,31 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Hz, Dipp-H_{meta}), 7,17 (s, 2H, C4-H + C5-H), 2,94 (sep, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, CH(CH₃)₂), 2,88 (s, 6H, DMSO-CH₃), 1,39 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, CH(CH₃)₂), 1,12 ppm (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, CH(CH₃)₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, Chloroform- d_1): $\delta = 183,5$ (d, $^1J_{\text{CRh}} = 80$ Hz, C=O), 179,3 (d, $^1J_{\text{CRh}} = 52$ Hz, C2), 146,4 (s, Dipp-C_{ipso}), 135,7 (s, Dipp-C_{ortho}), 130,1 (s, Dipp-C_{para}), 124,7 (s, C4 + C5), 124,0 (s, Dipp-C_{meta}), 44,2 (s, DMSO-CH₃), 28,9 (s, CH(CH₃)₂), 26,5 (s, CH(CH₃)₂), 22,9 ppm (s, CH(CH₃)₂).

7.4.2.5 Darstellung von (4.1)Rh(CO)(PPh₃)Cl


In einem 100 mL Schlenkcolben werden 165,8 mg (283 μmol) (4.1)Rh(CO)₂Cl zusammen mit 74,3 mg (283 μmol) Triphenylphosphan in 10 mL Dichlormethan gelöst, wobei eine sofortige Gasentwicklung einsetzt. Nachdem die Lösung bei Raumtemperatur für 10 Minuten gerührt wurde, wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt.

Ausbeute: 229,4 mg (280 μmol) gelber Feststoff, entsprechend 99%

¹H NMR (600 MHz, Dichlormethan-*d*₂): δ = 7,60 (t, 2H, ³J_{HH} = 7,8 Hz, Dipp-CH_{para}), 7,41 (d, 4H, ³J_{HH} = 7,8 Hz, Dipp-CH_{meta}), 7,30-7,37 (m, 9H, PPh₃-CH_{para} + PPh₃-CH_{meta}), 7,28 (s, 2H, C4-H + C5-H), 7,19-7,24 (m, 6H, PPh₃-CH_{ortho}), 3,17 (sep, 4H, ³J_{HH} = 6,7 Hz, CH(CH₃)₂), 1,32 (d, 12H, ³J_{HH} = 6,7 Hz, CH(CH₃)₂), 1,16 ppm (d, 12H, ³J_{HH} = 6,8 Hz, CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H} NMR (150 MHz, Dichlormethan-*d*₂): δ = 187,5 (dd, ¹J_{CRh} = 77 Hz, ³J_{CP} = 16,9 Hz, CO), 186,8 (dd, ¹J_{CRh} = 48 Hz, ²J_{CP} = 124 Hz, C2), 147,3 (s, Dipp-C_{ipso}), 136,9 (s, Dipp-C_{ortho}), 135,3 (d, ³J_{CP} = 12 Hz, PPh₃-C_{meta}), 134,8 (d, ¹J_{CP} = 41,3 Hz, PPh₃-C_{ipso}), 130,2 (s, Dipp-C_{para}), 129,9 (d, ⁴J_{CP} = 2 Hz, PPh₃-C_{para}), 128,1 (d, ²J_{CP} = 10 Hz, PPh₃-C_{ortho}), 124,9 (d, ³J_{CRh} = 4 Hz, C4 + C5), 124,4 (s, Dipp-C_{meta}), 29,3 (s, CH(CH₃)₂), 22,9 (s, CH(CH₃)₂), 22,7 ppm (s, CH(CH₃)₂).

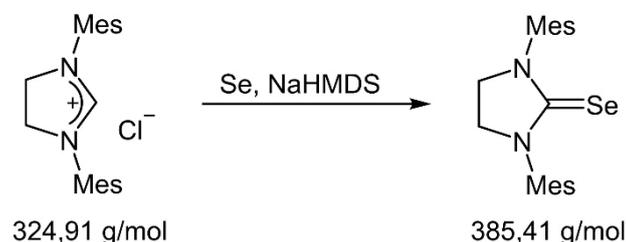
³¹P{¹H} NMR (243 MHz, Chloroform-*d*₁): δ = 32,1 ppm (d, 1P, ¹J_{PRh} = 116 Hz, PPh₃).

MS (MALDI-TOF): *m/z* = 781 [M-Cl]⁺.

EA (C₄₅H₅₁ClN₂OPRh, 817,26): ber. C 67,60, H 6,29, N 3,43%, gef. C 67,79, H 6,32, N 3,26%.

7.4.3 Ergebnisteil 3

7.4.3.1 Darstellung von 3.5-Se



Ansatzgröße: 1,00 g (2,9 mmol) **3.5**·HCl
 346,0 mg (4,4 mmol) Selen
 1,89 mL (3,8 mmol) NaHMDS (2M in THF)

Die Aufarbeitung erfolgte nach Methode a.

Ausbeute: 502,9 mg (1,3 mmol) weißer Feststoff, entsprechend 45%

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, Chloroform-*d*1): δ = 6,98 (s, 4H, Mes-CH_{meta}), 4,00 (s, 4H, C4-H + C5-H), 2,32 (s, 12H, Mes-CH_{3 ortho}), 2,32 ppm (s, 6H, Mes-CH_{3 para}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, Chloroform-*d*1): δ = 180,2 (s, C2), 138,5 (s, Mes-C), 136,4 (s, Mes-C), 135,1 (s, Mes-C), 129,6 (s, Mes-CH_{meta}), 48,8 (s, CH₂), 21,3 (s, Mes-CH_{3 para}), 18,0 ppm (s, Mes-CH_{3 ortho}).

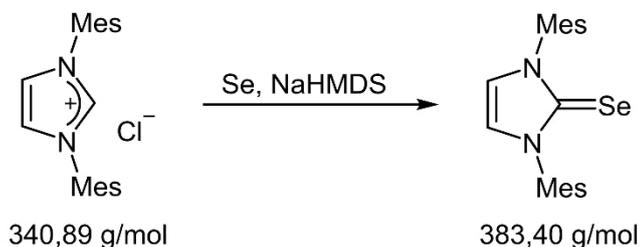
$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (114 MHz, Chloroform-*d*1): δ = 111 ppm (s, CSe).

$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (114 MHz, Aceton-*d*6): δ = 116 ppm (s, CSe).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 386 (100, [M]⁺), 371 (30, [M-CH₃]⁺), 305 (78, [M-Se]⁺), 267 (18, [M-Mes]⁺), 119 (24, [Mes]⁺).

EA (C₂₁H₂₆N₂Se, 385,41): ber. C 65,44, H 6,80, N 7,27%, gef. C 65,15, H 6,86, N 7,10%.

7.4.3.2 Darstellung von 5.4·Se



Ansatzgröße: 500 mg (1,5 mmol) **5.4**·HCl
 173,0 mg (2,2 mmol) Selen
 0,80 mL (1,6 mmol) NaHMDS (2M in THF)

Die Aufarbeitung erfolgte nach Methode b.

Ausbeute: 225,0 mg (0,6 mmol) leicht gelblicher Feststoff, entsprechend 40%

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, Chloroform-*d*1): δ = 7,02 (s, 4H, Mes-CH_{meta}), 6,96 (s, 2H, C4-H + C5-H), 2,34 (s, 6H, Mes-CH_{3 para}), 2,13 ppm (s, 12H, Mes-CH_{3 meta}).

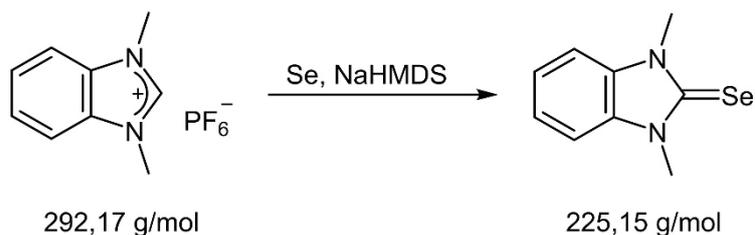
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, Chloroform-*d*1): δ = 157,8 (s, C2), 139,6 (s, Mes-C), 135,6 (s, Mes-C), 134,4 (s, Mes-C), 129,5 (s, Mes-CH_{meta}), 120,3 (s, C4 + C5), 21,4 (s, Mes-CH_{3 para}), 18,2 ppm (s, Mes-CH_{3 meta}).

$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (114 MHz, Aceton-*d*6): δ = 35 ppm (s, CSe).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 384 (62, [M]⁺), 303 (100, [M-Se]⁺), 185 (30, [M-Se-Mes]⁺), 119 (48, [Mes]⁺).

EA (C₂₁H₂₄N₂Se, 383,40): ber. C 65,79, H 6,31, N 7,31%, gef. C 65,69, H 6,01, N 7,27%.

7.4.3.3 Darstellung von 5.5-Se



Ansatzgröße: 350 mg (1,2 mmol) **5.5-HP₆**

141,8 mg (1,8 mmol) Selen

0,72 mL (1,4 mmol) NaHMDS (2M in THF)

Die Aufarbeitung erfolgte nach Methode a.

Ausbeute: 189,4 mg (0,8 mmol) leicht gelblicher Feststoff, entsprechend 70%

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*1): δ = 7,19 (m, 4H, H_{arom}), 3,82 ppm (s, CH₃).

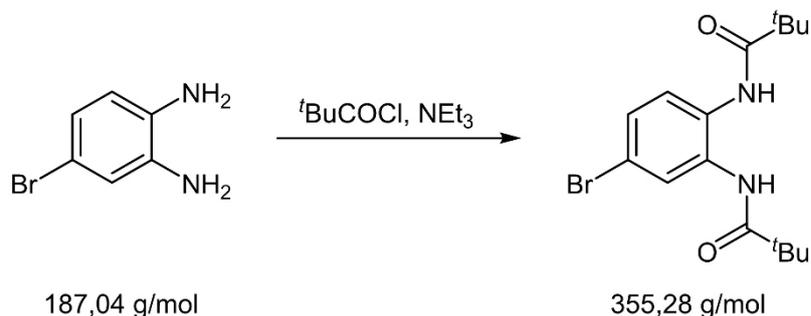
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, Chloroform-*d*1): δ = 166,8 (s, C₂), 133,5 (s, C_q), 123,4 (s, C_{arom}), 109,5 (s, C_{arom}), 33,3 ppm (s, C_{H3}).

⁷⁷Se{¹H} NMR (114 MHz, Aceton-*d*6): δ = 80 ppm (s, C_{Se}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 226 (100, [M]⁺), 145 (82, [M-Se]⁺), 132 (54, [M-Se-CH₃]⁺).

EA (C₉H₁₀N₂Se, 225,15): ber. C 48,01, H 4,48, N 12,44%, gef. C 47,87, H 4,63, N 12,25%.

7.4.3.4 Darstellung von 4-Brom-1,2-dipivalamidobenzol



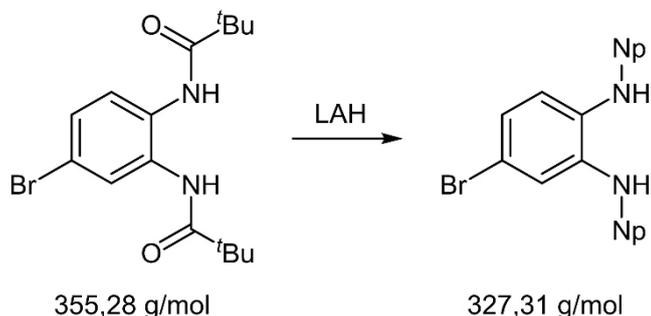
In einem 250 mL Schlenk Kolben wird eine Lösung aus 2,5 g (13,4 mmol) 4-Brom-1,2-diaminobenzol, 3,9 mL (28,1 mmol) Triethylamin und 80 mL Diethylether in einem Eisbad gekühlt. Anschließend werden 3,5 mL Pivaloylchlorid hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über sechs Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt. Der klumpige Feststoff wird gemörsert und anschließend in ca. 60 mL Wasser gerührt. Die Suspension wird über eine Fritte filtriert und der Niederschlag auf der Fritte mit ca. 100 mL Wasser gewaschen. Das Produkt wird über mehrere Tage im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 4,1 g (11,5 mmol) hellbrauner Feststoff, entsprechend 86%

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, Chloroform-*d*1): δ = 8,35 (s, 1H, NH), 8,19 (s, 1H, NH), 7,51 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 2,3$ Hz, C3-H), 7,23 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8,5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,3$ Hz, C5-H), 7,15 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8,6$ Hz, C6-H), 1,28 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1,27 ppm (s, 9H, C(CH₃)₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, Chloroform-*d*1): δ = 178,5 (s, CO), 132,7 (s, C_q), 130,3 (s, C_q), 128,9 (s, C5), 128,7 (s, C3), 127,3 (s, C6), 118,7 (s, C4), 39,6 (s, C(CH₃)₃), 39,6 (s, C(CH₃)₃), 27,7 (s, C(CH₃)₃), 27,7 ppm (s, C(CH₃)₃).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 356 (5, [M]⁺), 297 (12, [M-^tBu]⁺), 254 (7, [M-NHCO^tBu]⁺), 57 (100, [^tBu]⁺).

7.4.3.5 Darstellung von *N,N'*-Dineopentyl-4-Brom-1,2-diaminobenzol

In einem 250 mL Schlenkkolben werden 488 mg (12,9 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 80 mL Diethylether suspendiert und im Eisbad gekühlt. Anschließend werden 1,8 g (5,2 mmol) 4-Brom-1,2-dipivalamidobenzol portionsweise hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 10 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Zum Reaktionsgemisch wird Wasser getropft, bis keine Gasentwicklung mehr zu erkennen ist. Anschließend wird der ausgefallene Feststoff über eine Fritte abfiltriert und dreimal mit je 60 mL Diethylether gewaschen. Das Filtrat wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Aluminiumoxid, Diethylether/Hexan 1:5 als Eluent).

Ausbeute: 644,6 mg (2,0 mmol) leicht bräunlicher Feststoff, entsprechend 38%

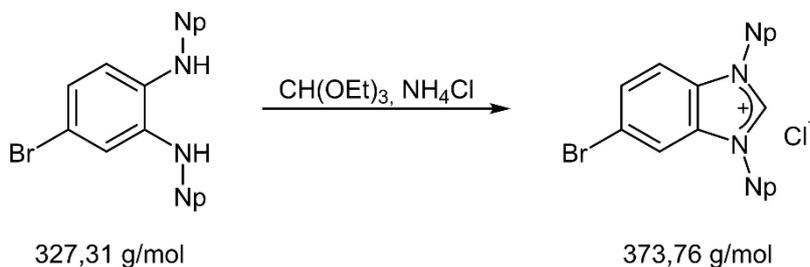
$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, Chloroform-*d*1): δ = 6,85 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8,3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,2$ Hz, C5-H), 6,76 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 2,2$ Hz, C3-H), 6,54 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8,3$ Hz, C6-H), 3,45 (brs, 1H, NH), 3,15 (brs, 1H, NH), 2,82 (s, 2H, CH₂), 2,80 (s, 2H, CH₂), 1,04 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1,04 ppm (s, 9H, C(CH₃)₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, Chloroform-*d*1): δ = 140,2 (s, C_q), 137,0 (s, C_q), 121,2 (s, C5), 114,5 (s, C3), 113,7 (s, C6), 112,1 (s, C4), 56,6 (s, CH₂), 56,2 (s, CH₂), 31,6 (s, C(CH₃)₃), 27,9 ppm (s, C(CH₃)₃).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 326 (46, [M]⁺), 271 (100, [M-^tBu]⁺).

EA (C₁₆H₂₇BrN₂, 327,31): ber. C 58,71, H 8,32, N 8,56%, gef. C 59,24, H 7,89, N 8,62%.

7.4.3.6 Darstellung von 5.6·HCl



In einem 100 mL Schlenkkolben werden 644,6 mg (2,0 mmol) *N,N'*-Dineopentyl-4-Brom-1,2-diaminobenzol zusammen mit 105,7 mg (2,0 mmol) Ammoniumchlorid in 20 mL Triethylorthoformiat über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt ist, wird es im Ölpumpenvakuum eingeeengt und das Produkt mit 20 mL Hexan ausgefällt. Der Feststoff wird über eine Fritte abfiltriert, mit 10 mL Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 632,7 mg (1,3 mmol) weißer Feststoff, entsprechend 85%

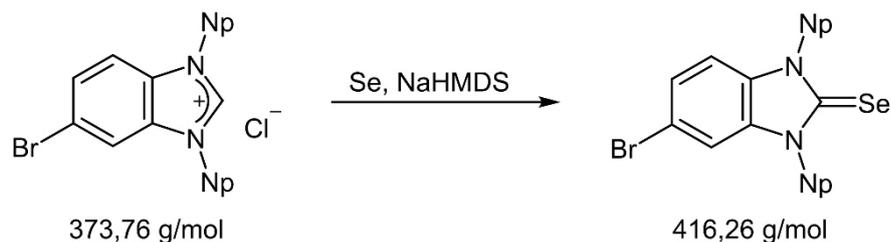
$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, Dimethylsulfoxid-*d*6): $\delta = 10,03$ (s, 1H, C2-H), 8,59 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 1,7$ Hz, C4-H), 8,18 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8,9$ Hz, C7-H), 7,85 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8,9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,7$ Hz, C6-H), 4,43 (s, 2H, N-CH₂), 4,42 (s, 2H, N-CH₂), 0,99 (s, 9H, C(CH₃)₃), 0,99 ppm (s, 9H, C(CH₃)₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, Dimethylsulfoxid-*d*6): $\delta = 144,7$ (s, C2), 133,2 (s, C_q), 131,3 (s, C_q), 129,4 (s, C6), 119,0 (s, C5), 117,1 (s, C4), 116,3 (s, C7), 56,9 (s, N-CH₂), 56,8 (s, N-CH₂), 33,1 (s, C(CH₃)₃), 27,0 (s, C(CH₃)₃), 26,9 ppm (s, C(CH₃)₃).

MS (ESI[+], CH₃CN): $m/z = 337$ [M]⁺.

EA (C₁₇H₂₆BrClN₂, 373,76): ber. C 54,63, H 7,01, N 7,50%, gef. C 54,37, H 6,85, N 7,66%.

7.4.3.7 Darstellung von 5.6-Se



Ansatzgröße: 250 mg (669 μmol) **5.6-HCl**
 79,2 mg (1,0 mmol) Selen
 0,40 mL (802 μmol) NaHMDS (2M in THF)

Die Aufarbeitung erfolgte nach Methode a.

Ausbeute: 227,6 mg (547 μmol) beiger Feststoff, entsprechend 82%

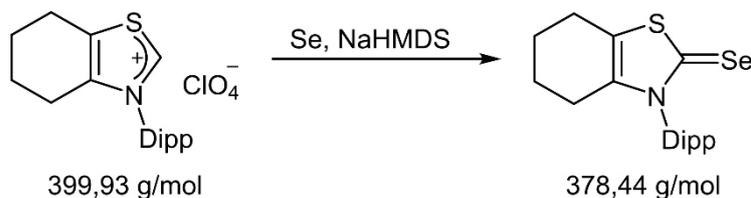
$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, Chloroform-*d*1): δ = 7,44 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}}$ = 1,8 Hz, C4-H), 7,31 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ = 8,6 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 1,8 Hz, C6-H), 7,17 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ = 8,6 Hz, C7-H), 4,36 (s, 4H, N-CH₂), 1,12 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1,11 ppm (s, 9H, C(CH₃)₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, Chloroform-*d*1): δ = 172,6 (s, C2), 135,6 (s, C_q), 133,6 (s, C_q), 125,7 (s, C6), 116,0 (s, C5), 114,0 (s, C4), 112,1 (s, C7), 57,1 (s, N-CH₂), 35,8 (s, C(CH₃)₃), 35,7 (s, C(CH₃)₃), 29,5 (s, C(CH₃)₃), 29,5 ppm (s, C(CH₃)₃).

$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (114 MHz, Aceton-*d*6): δ = 164 ppm (s, CSe).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 416 (88, [M]⁺), 337 (88, [M-Br]⁺), 279 (42, [M-Se^tBu]⁺), 265 (100, [M-Se-Np]⁺).

7.4.3.8 Darstellung von 5.11-Se



Ansatzgröße: 500 mg (1,3 mmol) **5.11**·HCl

296 mg (3,6 mmol) Selen

0,70 mL (1,4 mmol) NaHMDS (2M in THF)

Die Aufarbeitung erfolgte nach Methode a.

Ausbeute: 412 mg (1,1 mmol) gelber Feststoff, entsprechend 87%

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*1): δ = 7,49 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Hz, Dipp-CH_{para}), 7,31 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz, Dipp-CH_{meta}), 2,54-2,58 (m, 2H, CH₂), 2,45 (sep, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, CH(CH₃)₂), 2,01-2,05 (m, 2H, CH₂), 1,83-1,88 (m, 2H, CH₂), 1,71-1,76 (m, 2H, CH₂), 1,32 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, CH(CH₃)₂), 1,15 ppm (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, CH(CH₃)₂).

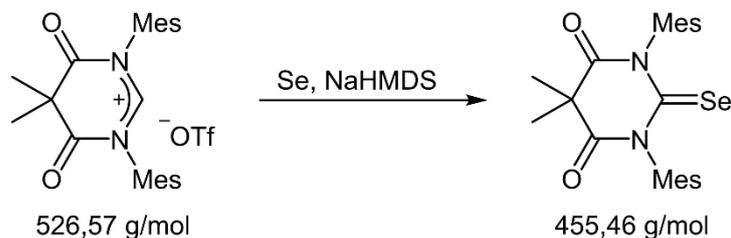
¹³C{¹H} NMR (150 MHz, Chloroform-*d*1): δ = 181,0 (s, C2), 145,9 (s, C_q), 140,4 (s, C_q), 133,9 (s, C_q), 130,6 (s, Dipp-C_{para}), 125,6 (s, C_q), 124,9 (s, Dipp-C_{meta}), 29,0 (s, CH(CH₃)₂), 25,6 (s, CH₂), 24,8 (s, CH(CH₃)₂), 24,0 (s, CH(CH₃)₂), 23,6 (s, CH₂), 22,9 (s, CH₂), 21,9 ppm (s, CH₂).

⁷⁷Se{¹H} NMR (114 MHz, Aceton-*d*6): δ = 396 ppm (s, CSe).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 379 (12, [M]⁺), 298 (100, [M-Se]⁺).

EA (C₁₉H₂₅NSSe, 378,44): ber. C 60,30, H 6,66, N 3,70, S 8,47%, gef. C 60,19, H 6,45, N 3,79, S 8,69%.

7.4.3.9 Darstellung von 5.16-Se



Ansatzgröße: 500 mg (1,0 mmol) **5.16**·HOTf

112 mg (1,1 mmol) Selen

0,57 mL (1,4 mmol) NaHMDS (2M in THF)

Die Aufarbeitung erfolgte nach Methode b.

Ausbeute: 263 mg (0,6 mmol) pinker Feststoff, entsprechend 61%

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, Chloroform-*d*1): δ = 6,97 (s, 4H, Mes-CH_{meta}), 2,33 (s, 6H, Mes-CH_{3 para}), 2,14 (s, 12H, Mes-CH_{3 ortho}), 1,78 ppm (s, 6H, C(CH₃)₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, Chloroform-*d*1): δ = 182,8 (s, C2), 170,0 (s, C=O), 139,1 (s, Mes-C_{ipso}), 136,1 (s, Mes-C_{para}), 134,7 (s, Mes-C_{ortho}), 129,8 (s, Mes-C_{meta}), 49,3 (s, C(CH₃)₂), 24,9 (s, C(CH₃)₂), 21,4 (s, Mes-CH_{3 para}), 17,9 ppm (s, Mes-CH_{3 ortho}).

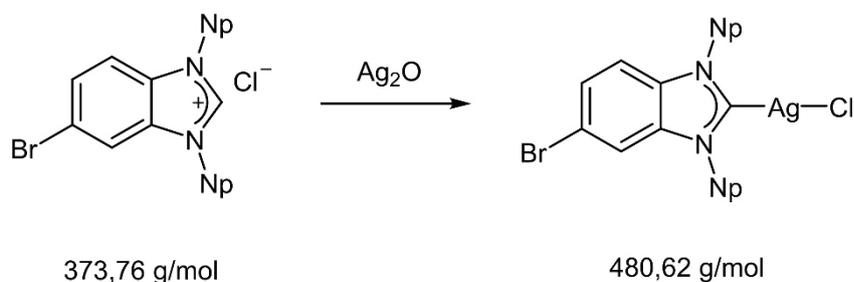
$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (114 MHz, Aceton-*d*6): δ = 847 ppm (s, CSe).

HRMS (ESI[+], CH₃CN/H₂O): m/z = 457,1390 (ber. 457,1389 für C₂₄H₂₈N₂O₂Se [M+H]⁺).

7.4.4 Sonstige Verbindungen

Nachfolgend werden die Synthesen neuer Verbindungen beschrieben, die in der Dissertation jedoch nicht berücksichtigt wurden.

7.4.4.1 Darstellung von (5.6)AgCl



In einem 100 mL Schlenk Kolben werden 301 mg (805 μmol) **5.6**-HCl zusammen mit 120 mg (518 μmol) Silber(I)oxid und etwas Molsieb (3 Å) in 20 mL Dichlormethan suspendiert und bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss über Nacht gerührt. Die Suspension wird über Celite filtriert und im Ölpumpenvakuum auf ca. 3 mL eingeeengt. Anschließend wird mit 20 mL Hexan ein weißer Feststoff ausgefällt. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, wird die überstehende Lösung mit einer Spritze abgenommen und der Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 324,1 mg (674 μmol) weißer Feststoff, entsprechend 84%

^1H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*1): δ = 7,64 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 1,7$ Hz, C4-H), 7,46 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8,7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,7$ Hz, C6-H), 7,37 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8,7$ Hz, C7-H), 4,22 (s, 2H, N-CH₂), 4,20 (s, 2H, N-CH₂), 1,09 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1,07 ppm (s, 9H, C(CH₃)₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, Chloroform-*d*1): δ = 193,0 (d, $^1J_{\text{C}^{109}\text{Ag}} = 272$ Hz, $^1J_{\text{C}^{107}\text{Ag}} = 236$ Hz, C2), 135,8 (d, $^3J_{\text{CAg}} = 7,8$ Hz, C_q), 133,7 (d, $^3J_{\text{CAg}} = 7,8$ Hz, C_q), 127,0 (s, C6), 117,3 (s, C5), 115,7 (s, C4), 113,9 (s, C7), 60,6 (s, N-CH₂), 60,5 (s, N-CH₂), 34,2 (s, C(CH₃)₃), 34,2 (s, C(CH₃)₃), 29,0 (s, C(CH₃)₃), 29,0 ppm (s, C(CH₃)₃).

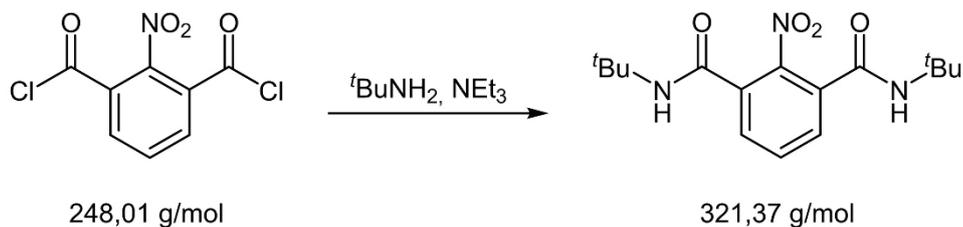
MS (MALDI-TOF, DIT): m/z = 781 [M-Cl+**5.6**]⁺, 445 [M-Cl]⁺, 337 [M-AgCl]⁺.

EA (C₁₇H₂₅AgBrClN₂·1/8 Ag₂O, 509,59): ber. C 40,07, H 4,95, N 5,50%, gef. C 40,22, H 4,95, N 5,45%.

Anmerkung: Die hier angegebenen Analysedaten beweisen nicht eindeutig, dass der Monocarbenkomplex (5.6)AgCl anstelle des Biscarbenkomplexes [Ag(5.6)₂][AgCl₂] entsteht. Dies

wird erst aus einer Molekülstruktur deutlich, die hier nicht aufgeführt wird, da sie nicht vollständig gelöst werden konnte.

7.4.4.2 Darstellung von *N,N'*-Bis-*tert*-butyl-2-nitroisophthalamid



In einem 250 mL Schlenkkolben wird eine Lösung aus 0,53 mL (3,79 mmol) Triethylamin, 0,40 mL (3,79 mmol) *tert*-Butylamin und 40 mL Diethylether in einem Eisbad gekühlt. Anschließend wird eine Suspension aus 470 mg (1,89 mmol) 2-Nitrophthalsäurechlorid in 30 mL Diethylether zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird über drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene weiße Feststoff wird über eine Fritte abfiltriert und mit 60 mL Ethylacetat p.a. gewaschen. Nach Entfernen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer wird ein weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 340 mg (1,06 mmol) weißer Feststoff, entsprechend 56%

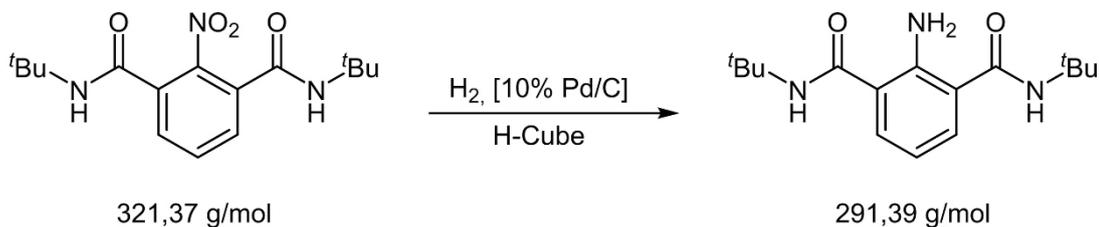
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, Aceton-*d*6): δ = 7,57 (s, 3H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7,47 (brs, 2H, NH), 1,43 ppm (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, Aceton-*d*6): δ = 165,5 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}$), 147,6 (s, $\underline{\text{C}}\text{NO}_2$), 133,9 (s, $\underline{\text{C}}(\text{CO})$), 131,5 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{arom.}}$), 130,0 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{arom.}}$), 52,4 (s, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 28,7 ppm (s, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 321 (2, $[\text{M}]^+$), 306 (22, $[\text{M}-\text{O}]^+$), 249 (100, $[\text{M}-\text{NH}^t\text{Bu}]^+$).

EA ($\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$, 321,38): ber. C 59,80, H 7,21, N 13,08, gef. C 59,78, H 7,20, N 12,79%.

7.4.4.3 Darstellung von *N,N'*-Bis-*tert*-butyl-2-aminoisophthalamid



1,75 g (5,5 mmol) *N,N'*-Bis-*tert*-butyl-2-nitroisophthalamid werden in 250 mL Methanol p.a. gelöst. Anschließend wird die Lösung in einem *H-Cube Pro*TM der Firma Thales Nano mit $p(\text{H}_2) = 60$ bar, $T = 50$ °C, Fließgeschw. = 0,5 mL/min, Kat. = 10% Pd/C hydriert. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt.

Ausbeute: 1,57 g (5,39 mmol) weißer Feststoff, entsprechend 98%

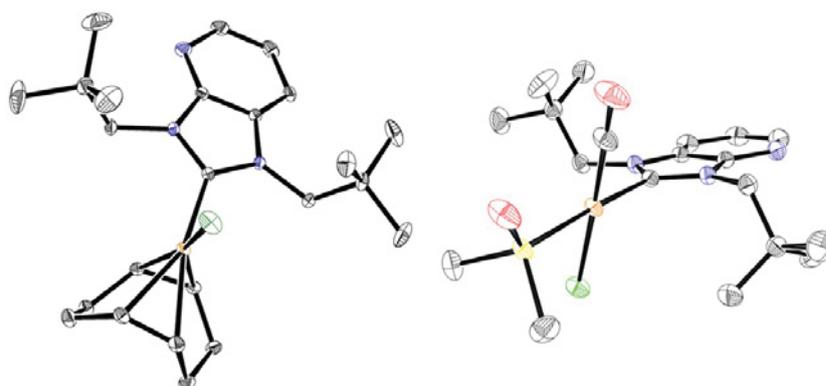
¹H NMR (600 MHz, Aceton-*d*6): $\delta = 7,47$ (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7,7$ Hz, CH_{meta}), 7,40 (brs, 2H, NH), 6,95 (brs, 4H, NH₂), 6,42 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7,7$ Hz, CH_{para}), 1,45 ppm (s, 18H, C(CH₃)₃).

¹³C{¹H} NMR (150 MHz, Aceton-*d*6): $\delta = 169,9$ (s, CO), 150,6 (s, C_{ipso}), 131,5 (s, C_{meta}), 119,8 (s, C_{ortho}), 113,9 (s, C_{para}), 51,9 (s, C(CH₃)₃), 29,0 ppm (s, C(CH₃)₃).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 291 (100, [M]⁺), 235 (8, [M-*t*Bu]⁺), 219 (78, [M-NH*t*Bu]⁺).

EA (C₁₆H₂₅N₃O₂, 291,39): ber. C 35,95, H 8,65, N 14,42%, gef. C 65,69, H 8,45, N 14,33%.

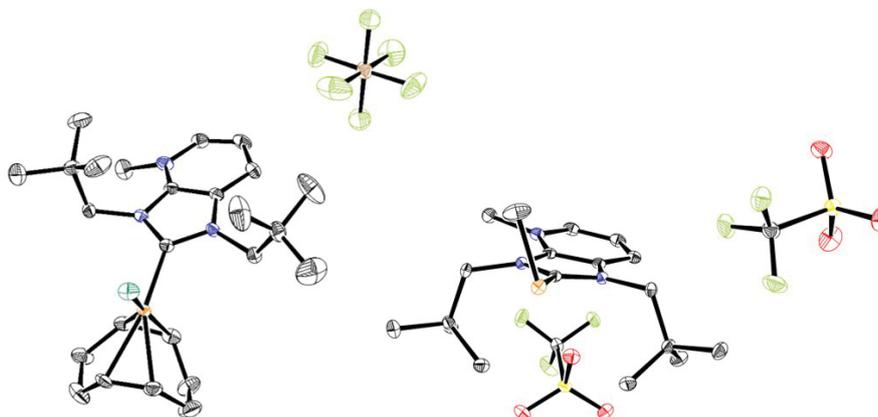
7.5 Molekülstrukturdaten



Verbindung	(3.3a)Ir(COD)Cl	(3.3a)Rh(CO)(DMSO)Cl
CCDC Ref.-Code	n.v.	1445987
empirische Formel	C ₂₄ H ₃₇ ClIrN ₃	C ₁₉ H ₃₁ ClN ₃ O ₂ RhS
molare Masse [g/mol]	595,21	503,89
Kristallform, -farbe	Plättchen, gelb	Parallelepiped, gelb
Kristalldimension [mm]	0,11 x 0,10 x 0,05	0,50 x 0,20 x 0,15
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/n</i>
Gitterparameter	<i>a</i> = 17,8288(10) Å <i>b</i> = 14,5419(8) Å <i>c</i> = 18,4187(10) Å	<i>a</i> = 14,2300(7) Å <i>b</i> = 10,0635(5) Å <i>c</i> = 16,5687(8) Å <i>β</i> = 103,074(2) °
Vol. Elementarzelle [Å ³]	4775,3(5)	2311,2(2)
Zahl Formeleinheiten	8	4
ber. Dichte [g/cm ³]	1,656	1,448
Messtemperatur [K]	140	296
Strahlung, Wellenlänge [Å]	Mo-K _α , 0,71073	Mo-K _α , 0,71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5,719	0,963
F(000)	2368	1040
Messbereich [°]	2,285 – 34,850 -27 ≤ <i>h</i> ≤ 28	2,375 – 33,777 -22 ≤ <i>h</i> ≤ 22
Index-Bereich	-22 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -29 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
gemessene Reflexe	131663	32817
unabhängige Reflexe	10428 [<i>R</i> _{int} = 0,0343]	9368 [<i>R</i> _{int} = 0,0209]
beob. Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	8391	6900
Daten/Restraints/Parameter	10428/0/268	9368/0/252
max. shift/su	0,005	0,002
finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^[a]	<i>R</i> ₁ = 0,0201 <i>wR</i> ₂ = 0,0414	<i>R</i> ₁ = 0,0375 <i>wR</i> ₂ = 0,0877
R-Werte (alle Daten) ^[a]	<i>R</i> ₁ = 0,0322 <i>wR</i> ₂ = 0,0452	<i>R</i> ₁ = 0,0574 <i>wR</i> ₂ = 0,0967
GooF ^[b]	1,009	1,050
Δρ _{max} /Δρ _{min} (eÅ ⁻³)	1,013 und -0,872	0,855 und -0,321
Vollständigkeit [%]	99,5	99,1

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

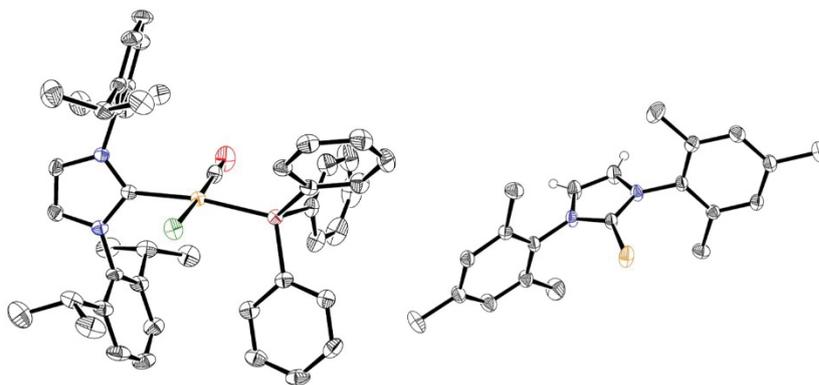
[b] $GooF = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{1/2}$, *m* = Zahl der Reflexe, *n* = Zahl der Parameter



Verbindung	(3.4)Ir(COD)Cl	[3.4-Se-Me][OTf]
CCDC Ref.-Code	932702	1042145
empirische Formel	C ₂₅ H ₄₀ ClF ₆ IrN ₃ P	C ₁₈ H ₃₁ F ₆ N ₃ O ₆ S ₂ Se
molare Masse [g/mol]	755,22	666,56
Kristallform, -farbe	lange Prismen, orange	Nadeln, farblos
Kristalldimension [mm]	0,65 x 0,25 x 0,25	0,40 x 0,20 x 0,10
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ /n
Gitterparameter	<i>a</i> = 11,8317(19) Å <i>b</i> = 11,9035(19) Å <i>c</i> = 20,770(3) Å	<i>a</i> = 12,4655(6) Å <i>b</i> = 8,1007(4) Å <i>c</i> = 26,8766(13) Å <i>β</i> = 100,512(2) °
Vol. Elementarzelle [Å ³]	2925,2(8)	2668,4(2)
Zahl Formeleinheiten	4	4
ber. Dichte [g/cm ³]	1,715	1,659
Messtemperatur [K]	296	100
Strahlung, Wellenlänge [Å]	Mo-K _α , 0,71073	Mo-K _α , 0,71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4,768	1,647
F(000)	1496	1360
Messbereich [°]	2,427 – 25,027 -14 ≤ <i>h</i> ≤ 14	2,590 – 31,761 -17 ≤ <i>h</i> ≤ 16
Index-Bereich	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -37 ≤ <i>l</i> ≤ 37
gemessene Reflexe	20212	44454
unabhängige Reflexe	5066 [<i>R</i> _{int} = 0,0236]	7783 [<i>R</i> _{int} = 0,0303]
beob. Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	4861	6816
Daten/Restraints/Parameter	5066/6/341	7783/0/351
max. shift/su	0,001	0,002
finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^[a]	<i>R</i> ₁ = 0,0184 <i>wR</i> ₂ = 0,0401	<i>R</i> ₁ = 0,0240 <i>wR</i> ₂ = 0,0561
R-Werte (alle Daten) ^[a]	<i>R</i> ₁ = 0,0200 <i>wR</i> ₂ = 0,0405	<i>R</i> ₁ = 0,0309 <i>wR</i> ₂ = 0,0584
GooF ^[b]	0,991	1,031
Δρ _{max} /Δρ _{min} (eÅ ⁻³)	0,507 und -0,275	0,477 und -0,352
Vollständigkeit [%]	99,6	99,9

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [wF_o^2]^2]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

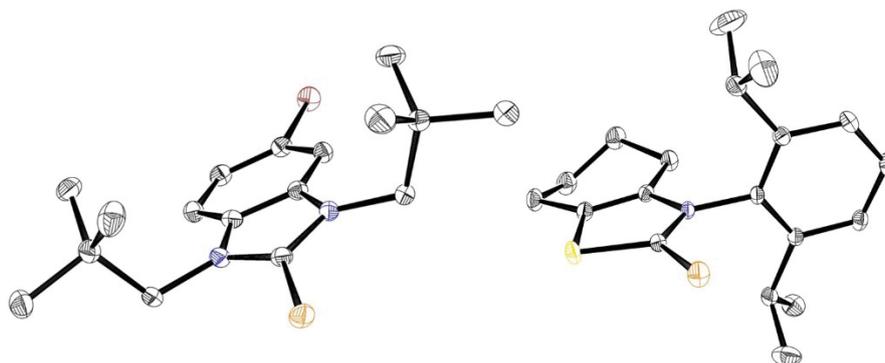
[b] $GooF = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)^{1/2}$, *m* = Zahl der Reflexe, *n* = Zahl der Parameter



Verbindung	(4.1)Rh(PPh ₃)(CO)Cl	5.4·Se
CCDC Ref.-Code	1445988	n. v.
empirische Formel	C ₄₆ H ₅₁ ClN ₂ OPRh	C ₂₁ H ₂₄ N ₂ Se
molare Masse [g/mol]	817,21	383,38
Kristallform, -farbe	Block, gelb	Block, farblos
Kristalldimension [mm]	0,27 x 0,15 x 0,10	0,40 x 0,30 x 0,30
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ /n	Pbcn
Gitterparameter	<i>a</i> = 17,2622(17) Å <i>b</i> = 11,7300(12) Å <i>c</i> = 22,039(2) Å <i>β</i> = 109,115(5) °	<i>a</i> = 15,9732(15) Å <i>b</i> = 7,3472(7) Å <i>c</i> = 15,9944(14) Å
Vol. Elementarzelle [Å ³]	4216,5(8)	1877,1(3)
Zahl Formeleinheiten	4	8
ber. Dichte [g/cm ³]	1,287	1,357
Messtemperatur [K]	140	100
Strahlung, Wellenlänge [Å]	Mo-K _α , 0,71073	Mo-K _α , 0,71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,542	2,004
F(000)	1704	792
Messbereich [°]	2,498 – 24,016 -19 ≤ <i>h</i> ≤ 19	2,050 – 37,988 -27 ≤ <i>h</i> ≤ 27
Index-Bereich	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 26
gemessene Reflexe	121777	63671
unabhängige Reflexe	6715 [<i>R</i> _{int} = 0,0824]	5124 [<i>R</i> _{int} = 0,0571]
beob. Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	5705	4105
Daten/Restraints/Parameter	6715/0/477	5124/0/113
max. shift/su	0,002	0,002
finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^[a]	<i>R</i> ₁ = 0,0292 <i>wR</i> ₂ = 0,0716	<i>R</i> ₁ = 0,0271 <i>wR</i> ₂ = 0,0699
R-Werte (alle Daten) ^[a]	<i>R</i> ₁ = 0,0399 <i>wR</i> ₂ = 0,0760	<i>R</i> ₁ = 0,0390 <i>wR</i> ₂ = 0,0749
GooF ^[b]	1,054	1,033
Δρ _{max} /Δρ _{min} (eÅ ⁻³)	0,977 und -0,489	0,553 und -0,623
Vollständigkeit [%]	99,7	99,6

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $GooF = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)^{1/2}$, *m* = Zahl der Reflexe, *n* = Zahl der Parameter



Verbindung	5.6·Se	5.11·Se
CCDC Ref.-Code	n. v.	1042146
empirische Formel	C ₁₇ H ₂₅ BrN ₂ Se	C ₁₉ H ₂₅ NSSe
molare Masse [g/mol]	416,26	378,42
Kristallform, -farbe	Nadel, farblos	Prisma, gelb
Kristalldimension [mm]	0,40 x 0,15 x 0,15	0,11 x 0,11 x 0,08
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
Gitterparameter	<i>a</i> = 10,8242 (6) Å <i>b</i> = 13,4551(8) Å <i>c</i> = 13,3886(8) Å <i>β</i> = 113,478(3) °	<i>a</i> = 9,3598(6) Å <i>b</i> = 13,5936(9) Å <i>c</i> = 14,6015(9) Å <i>β</i> = 96,467(3) °
Vol. Elementarzelle [Å ³]	1788,50(18)	1846,0(2)
Zahl Formeleinheiten	4	4
ber. Dichte [g/cm ³]	1,546	1,362
Messtemperatur [K]	120	100
Strahlung, Wellenlänge [Å]	Mo-K _α , 0,71073	Mo-K _α , 0,71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4,330	2,144
F(000)	840	784
Messbereich [°]	2,245 – 27,498	2,653 – 31,788
Index-Bereich	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
gemessene Reflexe	32122	31640
unabhängige Reflexe	4112 [<i>R</i> _{int} = 0,0301]	4904 [<i>R</i> _{int} = 0,0510]
beob. Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	3745	4205
Daten/Restraints/Parameter	4112/0/196	4904/0/203
max. shift/su	0,000	0,002
finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^[a]	<i>R</i> ₁ = 0,0335 <i>wR</i> ₂ = 0,0866	<i>R</i> ₁ = 0,0279 <i>wR</i> ₂ = 0,0719
R-Werte (alle Daten) ^[a]	<i>R</i> ₁ = 0,0379 <i>wR</i> ₂ = 0,0885	<i>R</i> ₁ = 0,0355 <i>wR</i> ₂ = 0,0751
Goof ^[b]	1,050	1,035
Δρ _{max} /Δρ _{min} (eÅ ⁻³)	2,903 und -0,738	0,680 und -0,362
Vollständigkeit [%]	100,0	99,9

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [wF_o^2]^2]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

[b] $Goof = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)^{1/2}$, *m* = Zahl der Reflexe, *n* = Zahl der Parameter

7.6 DFT Rechnungen

Für die Berechnung der HOMO und LUMO Energien sowie des Singulett-Triplett Abstandes der Carbene **2.1** und **3.5** wurden die Geometrien der Moleküle mit dem B3LYP Funktional^[127] und *Ahlrichs* def2-TZVP^[128] Basissatz unter Verwendung des *Gaussian03* Programm Pakets^[129] optimiert. Mittels Berechnung der harmonischen Frequenzen wurde durch das Ausbleiben imaginärer Frequenzen der Grundzustand der Moleküle verifiziert.

Für die Berechnung der HOMO und LUMO Energien der Carbene **3.1**, **3.5**, **3.6**, **3.9**, **5.4**, **5.9**, **5.11** und **5.16** wurden zur Vereinfachung der Rechnung alle Stickstoffsubstituenten durch Methylgruppen ersetzt. Es wurde das B3LYP Funktional,^[127] das Programm Paket *Turbomole 6.5*^[130] und die Basis def2-TZVP^[131] verwendet. Durch Analyse der harmonischen Frequenzen wurde der Grundzustand der Moleküle verifiziert.

Geometrien und Energien aller berechneten Moleküle sind hier nicht dargestellt. Sie können den Supporting Informations der zwei nachfolgenden Literaturstellen entnommen werden:

H. Buhl, C. Ganter, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 5417-5419.

K. Verlinden, H. Buhl, W. Frank, C. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2416-2425.

8 Literaturverzeichnis

- [1] J. Dumas, E. Péligot, *Ann. Chimie et Phys.* **1835**, 5–74.
- [2] V. Regnault, *Ann. Chimie et Phys.* **1839**, 353–430.
- [3] a) A. Baceiredo, G. Bertrand, G. Sicard, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4781–4783; b) A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463–6466.
- [4] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [5] a) A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, *Chem. Unserer Zeit* **1998**, *32*, 6–14; b) W. Kirmse, *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 8980–8983; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8798–8801.
- [6] a) D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606–5655; b) M. Fèvre, J. Pinaud, Y. Gnanou, J. Vignolle, D. Taton, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2142–2172.
- [7] L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Lapponnaz, V. César, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705–2733.
- [8] a) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166–3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172.; b) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8992–9032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810–8849.
- [9] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 256–266.
- [10] O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445–3478.
- [11] a) N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3046–3058; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988–3000.; b) P.-C. Chiang, J. W. Bode in *N-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools* (Hrsg.: S. Díez-González), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2010**, 399–435.
- [12] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 829–857.
- [13] a) M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247–2250; b) M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543–6554.
- [14] a) R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1762–1763; b) R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3719–3726.
- [15] a) H. Stetter, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 695–736; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 639–712.; b) H. Stetter, H. Kuhlmann, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2890–2896; c) H. Stetter, H. Kuhlmann, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3426–3431.
- [16] L. Merics, M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1903–1912.
- [17] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342–1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309.; b) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612–3676.
- [18] K. M. Hindi, M. J. Panzner, C. A. Tessier, C. L. Cannon, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3859–3884.
- [19] a) K. V. S. Ranganath, J. Kloesges, A. H. Schäfer, F. Glorius, *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 7952–7956; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7786–7789.; b) P. Lara, O. Rivada-Wheellaghan, S. Conejero, R. Poteau, K. Philippot, B. Chaudret, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12286–12290; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12080–12084.; c) A. V. Zhukhovitskiy, M. G. Mavros, T. van Voorhis, J. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7418–7421.
- [20] K. Oisaki, Q. Li, H. Furukawa, A. U. Czaja, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9262–9264.
- [21] A. J. Boydston, K. A. Williams, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12496–12497.
- [22] K. M. Lee, C. K. Lee, I. J. B. Lin, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1936–1938; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1850–1852.
- [23] R. Visbal, M. C. Gimeno, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3551–3574.
- [24] a) E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2824–2870; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768–2813.; b) S. Würtz, F. Glorius, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1523–1533; c) G. C. Fortman,

- S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5151–5169; d) C. Valente, S. Çalimsiz, K. H. Hoi, D. Mallik, M. Sayah, M. G. Organ, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3370–3388; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3314–3332.
- [25] a) C. Samojłowicz, M. Bieniek, K. Grela, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3708–3742; b) G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746–1787.
- [26] F. Wang, L.-j. Liu, W. Wang, S. Li, M. Shi, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 804–853.
- [27] E. L. Kolychev, E. Theuergarten, M. Tamm in *Topics in Current Chemistry* (Hrsg.: G. Erker, D. W. Stephan), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [28] D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 389–399.
- [29] L. Delaude, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1681–1699.
- [30] C. D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3020–3030.
- [31] D. P. Curran, A. Solovyev, M. Makhoulouf Brahmī, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10476–10500.
- [32] M. J. Fuchter, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12286–12294.
- [33] S. Díez-González (Hrsg.) *N-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2010**.
- [34] X.-Y. Chen, S. Ye, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 7991–7998.
- [35] a) H. U. Vora, P. Wheeler, T. Rovis, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 1617–1639; b) S. J. Ryan, L. Candish, D. W. Lupton, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4906–4917.
- [36] X. Bugaut, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3511–3522.
- [37] V. Nair, R. S. Menon, A. T. Biju, C. R. Sinu, R. R. Paul, A. Jose, V. Sreekumar, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5336–5346.
- [38] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485–496.
- [39] H. Buhl, *Beiträge zur Chemie anellierter N-heterocyclischer Carbene*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2012**.
- [40] a) O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3011–3015; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939–2943.; b) R. R. Rodrigues, C. L. Dorsey, C. A. Arceneaux, T. W. Hudnall, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 162–164.
- [41] a) D. Allen, B. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 51–54; b) D. Allen, W. Nowell, B. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2505–2508; c) A. Müller, S. Otto, A. Roodt, *Dalton Trans.* **2008**, 650–657; d) U. Beckmann, D. Süslüyan, P. C. Kunz, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2011**, *186*, 2061–2070.
- [42] A. Cowley, C. Damasco, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6815–6821.
- [43] a) D. M. Khranov, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2007**, *26*, 6042–6049; b) V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11286–11287; c) T. W. Hudnall, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16039–16041; d) M. Braun, W. Frank, G. J. Reiss, C. Ganter, *Organometallics* **2010**, *29*, 4418–4420; e) M. Braun, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2012**, *31*, 1927–1934; f) M. Braun, *Elektronenarme N-heterocyclische Carbene und ihre Bindungseigenschaften in Übergangsmetallkomplexen*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2012**.
- [44] a) B. Hildebrandt, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2011**, *30*, 3483–3486; b) B. Hildebrandt, C. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *717*, 83–87; c) B. Hildebrandt, S. Raub, W. Frank, C. Ganter, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6670–6678; d) B. Hildebrandt, *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zu kationischen N-heterocyclischen Carbenen*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2012**; e) K. Verlinden, *Versuche zur Darstellung Perimidin-basierter N-heterocyclischer Carbene*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2012**; f) K. Verlinden, C. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *750*, 23–29.

- [45] a) S. Saravanakumar, A. I. Oprea, M. K. Kindermann, P. G. Jones, J. Heinicke, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3143–3154; b) F. Ullah, G. Bajor, T. Veszprémi, P. G. Jones, J. W. Heinicke, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2751–2754; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2697–2700.
- [46] M. C. Jahnke, D. Brackemeyer, T. Pape, F. E. Hahn, *Heteroatom Chem.* **2011**, *22*, 476–490.
- [47] a) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348; b) C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *92*, 2953–2956.
- [48] a) R. D. Bach, M. D. Su, E. Aldabbagh, J. L. Andres, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10237–10246; b) V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3568–3571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3488–3491.; c) R.-H. Wang, M.-D. Su, *J Phys Chem A* **2008**, *112*, 7689–7698.
- [49] U. Siemeling, C. Färber, C. Bruhn, M. Leibold, D. Selent, W. Baumann, M. von Hopffgarten, C. Goedecke, G. Frenking, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 697–704.
- [50] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, NY, **1960**, S. 224.
- [51] E. Żesławska, B. J. Oleksyn, M. J. Korohoda, J. Śliwiński, *Polish J. Chem* **2000**, *74*, 751–757.
- [52] M. C. Aragoni, M. Arca, F. Demartin, F. A. Devillanova, A. Garau, P. Grimaldi, F. Isaia, F. Lelj, V. Lippolis, G. Verani, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2363–2368.
- [53] a) F. Bigoli, Demartin, Francesco, Deplano, Paola, F. A. Devillanova, F. Isaia, V. Lippolis, M. L. Mercuri, M. A. Pellinghelli, E. F. Trogu, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3194–3201; b) F. Demartin, F. A. Devillanova, F. Isaia, V. Lippolis, G. Verani, *Inorg. Chim. Act.* **1997**, *225*, 203–205.
- [54] a) L. Benhamou, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan, G. Lavigne, *Chem. Commun.* **2009**, 4720–4722; b) L. Benhamou, N. Vujkovic, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan, G. Lavigne, *Organometallics* **2010**, *29*, 2616–2630.
- [55] K. Verlinden, *Persönliche Mitteilung*, **2015**, Düsseldorf.
- [56] a) F. E. Hahn, C. Holtgrewe, T. Pape, M. Martin, E. Sola, L. A. Oro, *Organometallics* **2005**, *24*, 2203–2209; b) S. Leuthäusser, D. Schwarz, H. Plenio, *Chemistry* **2007**, *13*, 7195–7203; c) R. A. Kelly III, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, *27*, 202–210; d) A. R. Chianese, A. Mo, D. Datta, *Organometallics* **2009**, *28*, 465–472; e) S. Gülcemal, A. G. Gökçe, B. Çetinkaya, *Dalton Trans* **2013**, *42*, 7305–7311.
- [57] J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2011**, *30*, 2278–2284.
- [58] H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 972–975.
- [59] a) C. D. Abernethy, Alan H. Cowley, R. A. Jones, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 3–5; b) R. A. Kelly, N. M. Scott, S. Díez-González, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 3442–3447; c) W. Buchowicz, A. Koziol, L. B. Jerzykiewicz, T. Lis, S. Pasykiewicz, A. Pęcherzewska, A. Pietrzykowski, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *257*, 118–123; d) M. Jonek, A. Makhloufi, P. Rech, W. Frank, C. Ganter, *Journal of Organometallic Chemistry* **2014**, *750*, 140–149.
- [60] M. D. Sanderson, J. W. Kamplain, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16514–16515.
- [61] A. Bittermann, P. Härter, E. Herdtweck, S. D. Hoffmann, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2079–2090.
- [62] G. D. Frey, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2465–2478.
- [63] a) J. Chatt, L. A. Duncanson, L. M. Venzani, *J. Chem. Soc.* **1955**, 4456–4460; b) L. E. Orgel, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *2*, 137–140.
- [64] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- [65] R. Dorta, H. Rozenberg, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5237–5249.
- [66] a) V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11432–11442; b) S. Rittinghaus, C. Färber, C. Bruhn, U. Siemeling, *Dalton Trans* **2014**, *43*, 3508–3520.
- [67] A. Kascatan-Nebioglu, M. J. Panzner, J. C. Garrison, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Organometallics* **2004**, *23*, 1928–1931.

- [68] a) R. Dorta, H. Rozenberg, D. Milstein, *Chem. Commun.* **2002**, 710–711; b) Y. S. Varshavsky, M. R. Galding, V. N. Khrustalev, I. S. Podkorytov, S. N. Smirnov, V. A. Gindin, A. B. Nikolskii, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *761*, 123–126.
- [69] P. S. Pregosin, *NMR in Organometallic Chemistry*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, S. 296–297.
- [70] M. Hesse, H. Meyer, B. Zehh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2012**, S. 96–97.
- [71] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2013**, S. 332–333.
- [72] A. Neveling, G. R. Julius, S. Cronje, C. Esterhuysen, H. G. Raubenheimer, *Dalton Trans.* **2005**, 181–192.
- [73] a) Y.-H. Chang, C.-F. Fu, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, J.-T. Chen, S.-T. Liu, *Dalton Trans.* **2009**, 861–867; b) C.-F. Fu, Y.-H. Chang, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, C. J. Elsevier, J.-T. Chen, S.-T. Liu, *Dalton Trans.* **2009**, 6991–6998.
- [74] A. C. Chen, L. Ren, A. Decken, C. M. Crudden, *Organometallics* **2000**, *19*, 3459–3461.
- [75] a) A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 4322–4326; b) A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1759–1766.
- [76] G. Bouquet, A. Loutellier, M. Bigorgne, *J. Mol. Structure* **1967**, *1*, 211–237.
- [77] W. Strohmeier, F.-J. Müller, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2812–2821.
- [78] A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, *22*, 1663–1667.
- [79] S. Wolf, H. Plenio, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1487–1492.
- [80] H. V. Huynh, Y. Han, R. Jothibas, J. A. Yang, *Organometallics* **2009**, *28*, 5395–5404.
- [81] D. Yuan, H. V. Huynh, *Organometallics* **2012**, *31*, 405–412.
- [82] a) Y. Han, H. V. Huynh, G. K. Tan, *Organometallics* **2007**, *26*, 6447–6452; b) Y. Han, H. V. Huynh, *Dalton Trans.* **2009**, 2201–2209.
- [83] T. Dröge, F. Glorius, *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 7094–7107.
- [84] D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6723–6753.
- [85] Bruker, "NMR tables Bruker 2012", zu finden unter http://kodu.ut.ee/~laurit/AK2/NMR_tables_Bruker2012.pdf, **2012**.
- [86] a) H. Dudgeck, *Prog. NMR Spectrosc.* **1995**, *27*, 1–323; b) H. Dudgeck, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* **2004**, *52*, 105–166.
- [87] T. C. Wong, F. S. Guziec Jr., C. A. Moustakis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1983**, *2*, 1471–1475.
- [88] a) R. Marek, L. Králik, V. Sklenář, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 665–668; b) J. Šibor, D. Žurek, R. Marek, M. Kutý, O. Humpa, J. Marek, P. Pazdera, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1999**, *64*, 1673–1695.
- [89] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48B*, 973–977.
- [90] S. T. Manjare, H. B. Singh, R. J. Butcher, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 10561–10566.
- [91] a) M. Hesse, H. Meyer, B. Zehh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 8. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2012**, S. 86; b) H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2013**, S. 47–49.
- [92] D. J. Nelson, A. Collado, S. Manzini, S. Meiries, A. M. Z. Slawin, D. B. Cordes, S. P. Nolan, *Organometallics* **2014**, *33*, 2048–2058.
- [93] K. Pal, O. B. Hemming, B. M. Day, T. Pugh, D. J. Evans, R. A. Layfield, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 1722–1725; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1690–1693.
- [94] a) D. J. Williams, M. R. Fawcett-Brown, R. R. Raye, D. van Derveer, Y. T. Pang, R. L. Jones, K. L. Bergbauer, *Heteroatom Chem.* **1993**, *4*, 409–414; b) G. Roy, P. N. Jayaram, G. Mugesh, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 1910–1921.

- [95] M. Arca, F. Demartin, F. A. Devillanova, F. Isaia, F. Lejl, V. Lippolis, G. Verani, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1147–1157.
- [96] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1121–1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1121–1123.
- [97] T. Schulz, D. Weismann, L. Wallbaum, R. Guthardt, C. Thie, M. Leibold, C. Bruhn, U. Siemeling, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 14107–14121.
- [98] S. Fantasia, J. L. Petersen, H. Jacobsen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2007**, *26*, 5880–5889.
- [99] L. Pause, M. Robert, J. Heinicke, O. Kühl, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 1383–1388.
- [100] F. Ragone, A. Poater, L. Cavallo, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 4249–4258.
- [101] S. V. C. Vummaleti, D. J. Nelson, A. Poater, A. Gómez-Suárez, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, L. Cavallo, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1895–1904.
- [102] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2013**, S. 104–106.
- [103] a) J. A. Pople, D. P. Santry, *Molecular Physics* **1964**, *8*, 1–18; b) P. S. Pregosin, *NMR in Organometallic Chemistry*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, 207.
- [104] a) H. A. Bent, *J. Chem. Educ.* **1960**, *37*, 616–624; b) H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275–311.
- [105] R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2485–2495.
- [106] a) N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Cryst.* **1978**, *A34*, 909–921; b) P. Coppens, *X-ray Charge Densities and Chemical Bonding*, Oxford, Oxford University Press, Oxford, **1997**; c) T. S. Koritsanszky, P. Coppens, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1583–1628.
- [107] a) R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules a Quantum Theory*, Oxford University Press, New York, **1990**; b) R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893–928.
- [108] M. E. Brezgunova, E. Aubert, S. Dahaoui, P. Fertey, S. Lebègue, C. Jelsch, J. G. Ángyán, E. Espinosa, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 5373–5386.
- [109] M. Ahmed, C. Jelsch, B. Guillot, C. Lecomte, S. Domagala, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 315–325.
- [110] a) A. E. Whitten, P. Turner, W. T. Klooster, R. O. Piltz, M. A. Spackman, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8763–8776; b) I. V. Fedyanin, K. A. Lyssenko, *Cryst. Eng. Comm.* **2013**, *15*, 10086–10093; c) S. Cenedese, V. V. Zhurov, A. A. Pinkerton, *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 875–883.
- [111] a) N.-E. Ghermani, N. Bouhaida, C. Lecomte, *Acta Cryst.* **1993**, *A49*, 781–789; b) N. Bouhaida, N.-E. Ghermani, C. Lecomte, A. Thalal, *Acta Cryst.* **1997**, *A53*, 556–563; c) P. Politzer, J. S. Murray, *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *108*, 134–142; d) A. Volkov, H. F. King, P. Coppens, L. J. Farrugia, *Acta Cryst.* **2006**, *A62*, 400–408.
- [112] Bruker, *APEX2, data collection program for the CCD area-detector system*, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison (WI), **2006**.
- [113] Bruker, *SAINT, data collection program for the CCD area-detector system*, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison (WI), **2006**.
- [114] G. Sheldrick, *Program SADABS*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1996**.
- [115] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *64*, 112–122.
- [116] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [117] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565.
- [118] H. Buhl, C. Ganter, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5417–5419.
- [119] R. Savka, H. Plenio, *Dalton Trans* **2015**, *44*, 891–893.
- [120] L. Hintermann, *Beilstein J. Org. Chem.* **2007**, *3*, No. 22.
- [121] A. Makhouloufi, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2012**, *31*, 2001–2008.

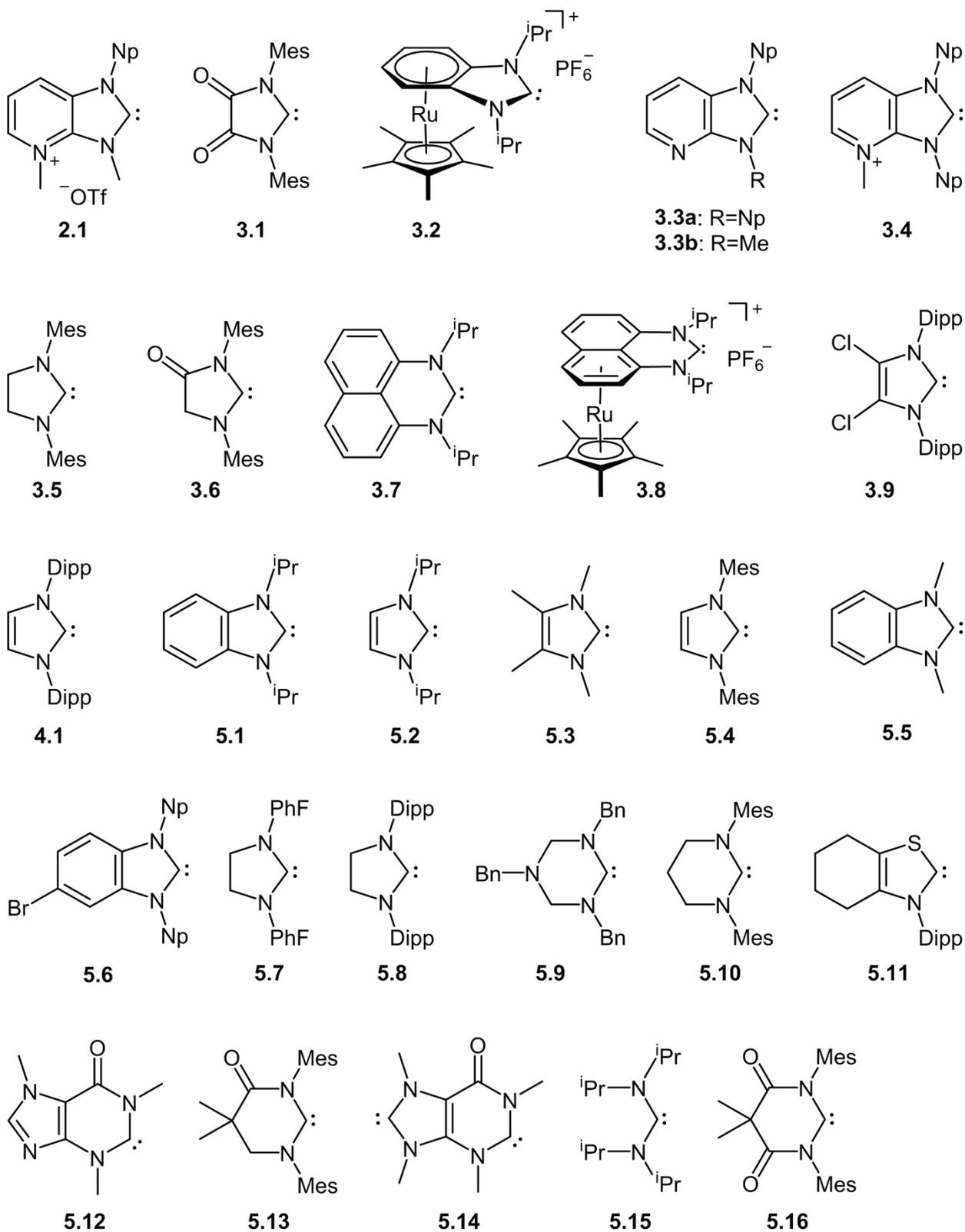
- [122] I. Piel, M. D. Pawelczyk, K. Hirano, R. Fröhlich, F. Glorius, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2011, 5475–5484.
- [123] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, 55, 14523–14534.
- [124] D. J. Nelson, F. Nahra, S. R. Patrick, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Organometallics* **2014**, 33, 3640–3645.
- [125] A. S. Clark, B. Deans, M. F. G. Stevens, M. J. Tisdale, R. T. Wheelhouse, B. J. Denny, J. A. Hartley, *J. Med. Chem.* **1995**, 38, 1493–1504.
- [126] X.-Y. Yu, B. O. Patrick, B. R. James, *Organometallics* **2006**, 25, 2359–2363.
- [127] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.
- [128] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829–5835.
- [129] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, JR., K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, J. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, Ö. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. g. Baboul, S. Clifford, J. Ciolowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzales, J. Pople, *Gaussian 03, Revision E.01*.
- [130] n. v., *Turbomole V6.5 2013*, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH since 2007; available from: <http://www.turbomole.com>.
- [131] a) F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294, 143–152; b) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297–3305.

9 Anhang

9.1 Abkürzungsverzeichnis

acac	Acetylacetonat
COD	1,5-Cyclooctadien
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Elektronstoß Ionisation
ESI	Elektrospray Ionisation
Fpl	Cyclopentadienyleisendicarbonyliodid
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
NHC	N-heterocyclisches Carben
NP	Neopentyl
OTf	Trifluormethansulfonat
TEP	Tolman Electronic Parameter

9.2 Verbindungsverzeichnis



9.3 Kooperationen und Veröffentlichungen

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden teilweise in Kooperationen erarbeitet. So sind die Ergebnisse in Kap. 5 und teilweise in Kap. 3.3.2 in Zusammenarbeit mit *Kathrin Verlinden* und im Rahmen der von uns betreuten Bachelorarbeit von *Annika Liske* entstanden. Dabei stellte *Annika Liske* die Verbindungen **3.1**·Se, **3.3a**·Se, **3.7**·Se, **4.1**·Se, **5.1**·Se, **5.8**·Se, **5.10**·Se, **5.12**·Se, **5.13**·Se, **5.15**·Se, [**3.3a**·Se-Me][OTf] und [**3.4**·Se-Me][OTf] im Laufe ihrer Bachelorarbeit her. Die Verbindungen **3.6**·Se, **5.2**·Se, **5.3**·Se, **5.7**·Se und **5.14**[Rh(CO)₂Cl]₂ wurden im Rahmen der Dissertation von *Kathrin Verlinden* dargestellt.

Für die experimentelle Ladungsdichteanalyse in Kap. 5.6 wurden die Experimente von *Kathrin Verlinden* und mir unter Anleitung von Sladjana Novaković und Goran Bogdanović durchgeführt. Die Auswertung der Daten erfolgte ausschließlich durch Sladjana Novaković und Goran Bogdanović am Vinča Institute of Nuclear Sciences der University of Belgrade.

Teile der Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Publikationen

1. Hannes Buhl, Christian Ganter, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 5417-5419.

“Tuning the electronic properties of an N-heterocyclic carbene by charge and mesomeric effects”

Eigenanteil: 80%

2. Annika Liske, Kathrin Verlinden, Hannes Buhl, Klaus Schaper, Christian Ganter, *Organometallics* **2013**, 32, 5269-5272.

“Determining the π -Acceptor Properties of N-Heterocyclic Carbenes by Measuring the ⁷⁷Se NMR Chemical Shifts of Their Selenium Adducts”

Eigenanteil: 35%

3. Kathrin Verlinden, Hannes Buhl, Walter Frank, Christian Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2416-2425.

“Determining the Ligand Properties of N-Heterocyclic Carbenes from ⁷⁷Se NMR Parameters”

Eigenanteil: 40%

4. Hannes Buhl, Christian Ganter, *J. Organomet. Chem.* **2016**, 809, 74-78.

“Investigations on the lability of CO in (NHC)Rh(CO)₂Cl complexes”

Eigenanteil: 80%

5. Hannes Buhl, Kathrin Verlinden, Christian Ganter, Sladjana Novaković, Goran Bogdanović, *Eur. J Inorg. Chem* **2016**, zur Publikation angenommen.

“Electrostatic properties of N-heterocyclic carbenes obtained by experimental charge density analysis of two selenium adducts”

Eigenanteil: 20%

Posterbeiträge

Hannes Buhl, Christian Ganter, “Tuning the electronic properties of an N-heterocyclic carbene by charge and mesomeric effects”, 5th Münster Symposium on Cooperative Effects in Chemistry, **2014**, Westfälische Wilhelms-Universität Münster.

Kathrin Verlinden, Hannes Buhl, Annika Liske, Klaus Schaper, Christian Ganter, “Separated determination of σ -donor and π -acceptor properties of N-heterocyclic carbenes based on their selenium adducts”, 17. Vortragstagung für Anorganische Chemie der Wöhler-Vereinigung, **2014**, Universität des Saarlandes, Saarbrücken.

9.4 Eidesstattliche Erklärung

Die hier vorliegende Dissertation habe ich selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Hannes Buhl

Düsseldorf, den

Unterschrift: _____