



Experimentelle und theoretische Untersuchungen zu kationischen *N*-heterocyclischen Carbenen

INAUGURAL-DISSERTATION

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

VORGELEGT VON

Björn Hildebrandt

Düsseldorf, April 2012

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
Koreferent:	Prof. Dr. M. Braun

Tag der mündlichen Prüfung:

Diese Arbeit wurde in der Zeit von April 2009 bis April 2012 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.

Teile dieser Arbeiten wurden bereits veröffentlicht.

Wissenschaftliche Publikationen:

Björn Hildebrandt, Guido Reiß, Christian Ganter: „The first structurally characterized *N*-heterocyclic carbene complex with a ligand derived from pyrimidine“, *Journal of Organometallic Chemistry* **2010**, 695, 474-477

Björn Hildebrandt, Walter Frank, Christian Ganter: „A Cationic *N*-Heterocyclic Carbene with an Organometallic Backbone: Synthesis and Reactivity“, *Organometallics* **2011**, 30 (13), 3483-3486

Björn Hildebrandt, Stephan Raub, Walter Frank, Christian Ganter: „Expanding the Chemistry of Cationic *N*-Heterocyclic Carbenes: Alternative Synthesis, Reactivities and Coordination Chemistry“, *Chemistry - A European Journal* **2012**, DOI: 10.1002/chem.201103707.

Björn Hildebrandt, Christian Ganter: „Reactivity of a cationic *N*-heterocyclic carbene and the corresponding dicationic precursor“, *Journal of Organometallic Chemistry* **2012**, *accepted*

Vortragsbeiträge:

Björn Hildebrandt, „A New *N*-Heterocyclic Carbene Containing a Cationic Metallocene Backbone“, 9th Ferrocene Colloquium **2011**, Technische Universität Chemnitz

Posterbeiträge:

Björn Hildebrandt, Christian Ganter, „*N*-Heterocyclic Carbene Complexes Based On The Unsaturated Pyrimidine-heterocycle“, 8th Ferrocene Colloquium **2010**, Ruhr-Universität Bochum

Björn Hildebrandt, Christian Ganter, „A New *N*-Heterocyclic Carbene Containing a Cationic Metallocene Backbone“, 15. Vortragstagung der Wöhlervereinigung **2010**, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

*Für meine Eltern
und
für meine Frau*

Danksagung

Ich möchte mich zuallererst und besonders bei *Prof. Dr. C. Ganter* für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis, das angenehme und konstruktive Arbeitsklima und die hervorragende Begleitung während meiner Arbeit bedanken. In ihm hatte ich zu jeder Zeit einen Ansprechpartner und kompetenten Ratgeber. Neben der chemischen Sachkompetenz habe ich darüber hinaus enorm von seiner Offenheit, Authentizität und Bodenständigkeit profitiert und lernen können. Dafür meinen herzlichsten Dank.

Herrn *Prof. Dr. M. Braun* danke ich sehr für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Herrn *Prof. Dr. W. Frank* danke ich für die Lösung der Röntgenstrukturen.

Ich bedanke mich herzlich bei *Dr. Markus Hölscher* (RWTH Aachen) für seine Heranführung an die computerchemische Bearbeitung von chemischen Fragestellungen, seine stete Ansprechbarkeit und seinen kompetenten Rat.

Besonderen Dank möchte ich *Dr. Stephan Raub* aussprechen, der nicht nur stetes Interesse an meiner Forschung gezeigt hat, was in zahlreichen fruchtbringenden Kooperationen mündete, sondern der mir auch in sämtlichen quantenchemischen Fragestellungen mit Rat und Tat zur Seite stand.

Mein Dank gilt ebenso dem *Zentrum für Informations- und Medientechnologie* der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf für die freundliche Bereitstellung der Rechnerkapazitäten und dem gesamten Team des *High-Performance-Computing (HPC)* Service für die permanente Ansprechbarkeit und Instandhaltung des Clusters.

Darüber hinaus möchte ich mich bei allen *Mitarbeitern/innen des Arbeitskreises* für die schöne Arbeitsatmosphäre und Hilfsbereitschaft bedanken. In diesem Zusammenhang möchte ich auch meinen Vertiefungsstudierenden für ihren hohen Einsatz und ihr gewissenhaftes Arbeiten im Labor danken (fettgedruckt): Sebastian Appel, Dagmar Biercher, Markus Braun, Hannes Buhl, Julia Faßbender, **Markus Jonek**, **Patrizia Kandemir**, Maximilian Klopotoski, Philip Koch, Abdelaziz Makhloufi, Gamall Makhloufi, **David Pollak**, **Kathrin Verlinden**, Michaela Wahl, Holger Willms

Für die Aufnahme der Spektren und kompetenten Rat in analytischen Fragestellungen, danke ich:

Herrn Dr. W. Peters und Herrn P. Behm (NMR)

Herrn Dr. P. Tommes und Herrn R. Bürgel (MS)

Vorwort und Danksagung - der etwas anderen Art

Es mag nur wenige Menschen interessieren, aber die Frage nach den echten Motiven für eine Promotion und deren Nutzen stellte sich mir weit öfter als nur einmal. Deswegen, so denke ich, ist es keine vergeudete Zeit, einige Minuten darüber nachzudenken, mit welcher Absicht ich promovieren möchte.

Warum und für wen promoviere ich eigentlich? Ist es der Wunsch nach Anerkennung? Einerseits unter Akademikern und Wissenschaftlern. Andererseits und insbesondere unter Menschen, die noch immer mit einem Hauch von Ehrfurcht und mit offenem Mund vor einem Dr.-Titel verharren, gleichwie er erworben wurde und wie groß oder klein der Nutzen seines Tätigkeitsfeldes auch gewesen sein mag. Ist es das Gefühl etwas verpasst zu haben, sich nachträglich zu ärgern, wenn man die Chance auf den Titel ungenutzt verstreichen liesse? Soll der Titel die zukünftigen Gehaltsvorstellungen legitimieren dürfen? Habe ich mir durch acht Jahre Studium und Forschung an einer Hochschule ein Leben in der sozialen Oberschicht verdient? Oder sind naturwissenschaftliche Akademiker etwa zu jung, wenn sie von der Uni kommen? Muss ich nach fast fünf Jahren Studium noch unter Beweis stellen, dass ich mich selbst organisieren kann? Oder, dass ich etwa eigenständig arbeiten kann? Und wenn ja, zertifiziert dieser Titel die geforderte Fähigkeit überhaupt? Ist diese Art der Ausbildung nicht doch vielleicht eher ein Privileg? Welche Ansprüche stellen andere an mich, welche ich selbst? Ist es mein Wunsch solchen immerwährenden, ständig wechselnden Ansprüchen zu genügen? Worüber definiere ich mich, woher kommt mein Wert als Mensch? Und wie wichtig nehme ich mich, meine Forschung, meine Bedürfnisse, meine Wünsche? - Das ist nur ein kleiner Ausschnitt der Fragen, die sich mir immer wieder während meiner Promotion gestellt haben. Antworten kamen aus einer ganz anderen Perspektive.

"Das grandios aufgeblähte ICH ist wie ein haltloser riesiger Gummiball, der im Zimmer umher hüpfte; je straffer man ihn aufbläst, umso härter wird seine Haut. In der postmodernen Welt blasen sich Menschen oft so stark wie möglich auf, um sich unverletzlich zu fühlen und alles an sich abprallen zu lassen. Diese Selbstaufblähung begründet zugleich ihr Anspruchsdenken.

Doch unser eigentlicher, wahrer Wert gründet in Gott, nicht in uns selbst. Wenn mein Name « im Himmel verzeichnet » ist, dann werden alle anderen Titel, auf die ich mich berufen könnte, in Wahrheit überflüssig, ja lästig."

- **Richard Rohr**, Franziskanerpater

Rückblickend kann ich sagen. Es geht nicht darum nur einem Ziel - dem Titel - nachzujagen. Auch wenn sich der größte Teil der Zeit genau so anfühlt.

Es kann nicht nur darum gehen. Vielmehr ist es ein fantastisches Privileg in einer solchen Atmosphäre, einem solchen Rahmen, in Ruhe lernen zu dürfen. Und das in den verschiedensten Lebensbereichen. Ob im Studium oder der nachfolgenden Forschung - so lernen zu dürfen, ist ein Geschenk. Ein Geschenk, das viel zu vielen Menschen ein Leben lang unzugänglich bleiben wird. Würde mehr Menschen die Zeit, die Ruhe und der Zugang gestattet, sich mit den kleinen und kleinsten Bausteinen unseres Universums und jener gigantomaniischen Vielfalt, Schönheit, Größe und Einzigartigkeit der Schöpfung auseinandersetzen zu dürfen, dann gäbe es erheblich mehr sinnvolle, fokussierte Ehrfurcht, Ruhe und Weisheit im Alltag der Menschen. Aber all jene Grundbedürfnisse des Menschen werden heute weitgehend unterbunden und wer meint, es läge in der Hand jedes Einzelnen sich dieses Geschenk selber wiederzubeschaffen, der irrt.

Die Tatsache, dass ich eine solche Zeit in meinem Leben haben durfte, macht mich sehr dankbar. Dankbar für meine Eltern, von denen ich diese Zeit, Ruhe, immerwährende Ermutigung und Unterstützung und vor allem diese sinnvoll, fokussierte Ehrfurcht mit auf den Weg bekommen habe. Dankbar für meine Geschwister, unsere Unterschiedlichkeit und die daraus resultierende Produktivität und Lebensschule. Dankbar für meine lieben Großeltern, die, seit ich meinen ersten Atemzug getan habe, für mich gebetet haben und damit mein Leben auf eine wunderbare Weise beeinflusst haben, die mir vielleicht noch lange verborgen bleiben wird. Unendlich dankbar bin ich für meine Ehefrau, die mich nicht nur in allem unterstützt und erträgt, sondern mich auch noch in allem liebt - unglaublich.

Vor allen anderen und am meisten aber, danke ich meinem Gott und Vater im Himmel. Dem Schöpfer des Universums, dem Geber und Erhalter allen Lebens. Dem Lehrmeister und Urheber all jener Dinge, die mir in den letzten drei Jahren so viel Freude und so oft Kopfzerbrechen bereitet haben. Der sich trotz seiner kosmischen Dimensionen - oder gerade deshalb - und auf Grund seiner unendlichen Liebe zu seinen Geschöpfen, nicht zu schade ist in allen Belangen meines Lebens bei mir zu sein. Und dessen Allgegenwart kein psychosomatisches Festklammern an einem transzendentalen Strohalm ist, sondern erlebbare, reale, spürbare Beziehung mit dem lebendigen und unendlich kreativen Schöpfer.

"Der erste Trunk aus dem Becher der Natur führt zum Atheismus - doch auf dem Grund wartet Gott."

- **Werner Heisenberg**, Nobelpreis für Physik 1932

Ich bin weit davon entfernt, den Becher ausgetrunken zu haben, aber die Flüssigkeit in meinem Becher ist schon lange klar!

- **Björn Hildebrandt**, Düsseldorf im April 2012

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeiner Teil	5
2.1	Eine <i>kurze</i> Geschichte der NHCs	5
2.2	Carbene - die Großfamilie der NHCs	7
2.2.1	Klassifizierung von Carbenen	8
2.3	Einordnung von NHCs anhand ihrer Reaktivität	10
2.3.1	Das freie NHC	10
2.3.2	Das NHC als Ligand im Übergangsmetallkomplex	19
2.4	NHC-Liganden in der Übergangsmetall-Katalyse	30
2.5	Wichtige Darstellungsmöglichkeiten von NHCs	34
2.5.1	Darstellung geeigneter NHC-Precursor	35
2.5.2	Darstellung freier NHCs	37
2.5.3	Darstellung von NHC-Übergangsmetallkomplexen	39
3	Stand der Forschung	43
3.1	Kationische <i>N</i> -heterocyclische Carbene	43
3.2	NHCs mit Metallocen-Substituenten	48
3.3	Erkenntnisse über die Bindungssituation in NHC-Übergangsmetallkomplexen - Theorie und Experiment	53
3.4	Motivation	63
4	Ergebnisse und Diskussion	65
4.1	Kationische NHCs auf Pyrimidin-Basis	65
4.2	Kationische NHCs mit metallorganischem Gerüst	73
4.2.1	<i>N</i> -substituierte Imidazolium-Metallocene	73
4.2.2	Kationische NHCs auf Basis des Benzimidazol-2-ylidens	79
4.2.3	Dikationische NHCs auf Basis des 4,5-Diphenylimidazol-2-ylidens	122
4.2.4	Kationische NHCs auf Basis des Perimidin-2-ylidens	127

4.3	Theoretische Untersuchungen zu NHCs	133
4.3.1	Der Einfluss von Ladungen auf die Orbitalenergien Metallocoen-basierter NHCs	133
4.3.2	Elektronische Modifikation - Rückgrat oder <i>N</i> -Substitution?	138
5	Zusammenfassung	147
6	Summary	153
7	Experimenteller Teil	157
7.1	Allgemeine Arbeitstechniken	157
7.2	Analytik	158
7.3	Chemikalien	158
7.4	Synthesen und spektroskopische Daten	159
7.4.1	1,3-Diethyl-2-chlorpyrimidinium-ditetrafluoroborat	159
7.4.2	$[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1-phenylimidazol})\text{eisen(II)}]\text{-}$ $\text{hexafluorophosphat}$	160
7.4.3	$[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1-phenyl-3-ethylimid-}$ $\text{azolium})\text{eisen(II)}]\text{-hexafluorophosphat-tetrafluoroborat}$	161
7.4.4	$[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1-mesityl-3-}$ $\text{methylimidazolium})\text{ruthenium(II)}]\text{-dihexafluorophosphat}$	162
7.4.5	$[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-brommesitylen})\text{-}$ $\text{ruthenium(II)}]\text{-hexafluorophosphat}$	163
7.4.6	$[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3-dimethyl-}$ $\text{benzimidazolium})\text{ruthenium(II)}]\text{-hexafluorophosphat-}$ $\text{trifluormethansulfonat}$	164
7.4.7	$[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3-diisopropyl-}$ $\text{benzimidazolium})\text{ruthenium(II)}]\text{-dihexafluorophosphat}$	165
7.4.8	$[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3-diisopropyl-}$ $\text{benzimidazolium})\text{ruthenium(II)}]\text{-ditetraphenylborat}$	166
7.4.9	$[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3-dimethyl-}$ $\text{benzimidazolium})\text{ruthenium(II)}]\text{-dihexafluorophosphat}$	167
7.4.10	$[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3-dimethyl-2-}$ $\text{thiobenzimidazol})\text{ruthenium(II)}]\text{-hexafluorophosphat}$	168
7.4.11	$[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3-dimethyl-2-}$ $\text{hydro-2-nitromethyl})\text{ruthenium(II)}]\text{-hexafluorophosphat}$	169
7.4.12	$[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1-isopropyl-}$ $\text{formamid-2-isopropylaminobenzol})\text{ruthenium(II)}]\text{-}$ $\text{hexafluorophosphat}$	170

7.4.13	1-Isopropylformamid-2-isopropylaminobenzol	171
7.4.14	$[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3-diisopropyl-2-hydro-2-methoxy-benzimidazol})\text{ruthenium(II)}]\text{-tetraphenylborat}$	172
7.4.15	$\text{Chloro}(\eta^4\text{-1,5-cyclooctadien})[(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3-Diisopropylbenzimidazol-2-yliden})\text{ruthenium(II)}]\text{rhodium(I)-hexafluorophosphat}$	173
7.4.16	$\text{Chloro}(\eta^4\text{-1,5-cyclooctadien})(1,3\text{-Diisopropylbenzimidazol-2-yliden})\text{rhodium(I)}$	175
7.4.17	$\text{Chloro}(\eta^4\text{-1,5-cyclooctadien})[(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3-diisopropylbenzimidazol-2-yliden})\text{ruthenium(II)}]\text{rhodium(I)-hexafluorophosphat}$	176
7.4.18	$\text{Bromo}(\eta^4\text{-1,5-cyclooctadien})(1,3\text{-Diisopropylbenzimidazol-2-yliden})\text{iridium(I)}$	177
7.4.19	$\text{Bromo}(\eta^4\text{-1,5-cyclooctadien})[(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3-diisopropylbenzimidazol-2-yliden})\text{ruthenium(II)}]\text{iridium(I)-hexafluorophosphat}$	178
7.4.20	$\text{Chloro(dicarbonyl)}(1,3\text{-diisopropylbenzimidazol-2-yliden})\text{rhodium(I)}$	180
7.4.21	$\text{Chloro(dicarbonyl})[(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3-diisopropylbenzimidazol-2-yliden})\text{ruthenium(II)}]\text{rhodium(I)-hexafluorophosphat}$	181
7.4.22	$\text{Bromo(dicarbonyl)}(1,3\text{-diisopropylbenzimidazol-2-yliden})\text{iridium(I)}$	182
7.4.23	$\text{Bromo(dicarbonyl})[(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3-diisopropylbenzimidazol-2-yliden})\text{ruthenium(II)}]\text{iridium(I)-hexafluorophosphat}$	183
7.4.24	$[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\text{dicarbonyl})(1,3\text{-dimethylbenzimidazol-2-yliden})\text{eisen(II)}]\text{-iodid}$	184
7.4.25	$[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\text{dicarbonyl})(1,3\text{-dimethylbenzimidazol-2-yliden})\text{eisen(II)}]\text{-hexafluorophosphat}$	185
7.4.26	$[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\text{dicarbonyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3-dimethylbenzimidazol-2-yliden})\text{ruthenium(II)eisen(II)}]\text{-dihexafluorophosphat}$	186
7.4.27	$\text{rac-}[(\text{Acetonitril})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\text{carbonyl})(1,3\text{-dimethylbenzimidazol-2-yliden})\text{eisen(II)}]\text{-hexafluorophosphat}$	187
7.4.28	$\text{Bromo}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(1,3\text{-diisopropylbenzimidazol-2-yliden})\text{nickel(II)}$	188

7.4.29	1-Isopropyl-3-methyl-6-nitrobenzimidazolium-trifluor- methansulfonat	189
7.4.30	Chloro(η^4 -1,4-cyclooctadien)(1-isopropyl-3-methyl- 6-nitrobenzimidazol-2-yliden)iridium(I)	190
7.4.31	Chloro(η^4 -1,4-Cyclooctadien)(1-Isopropyl-3-methyl- 6-nitrobenzimidazol-2-yliden)rhodium(I)	191
7.4.32	Chloro(dicarbonyl)(1-Isopropyl-3-methyl-6-nitrobenz- imidazol-2-yliden)iridium(I)	192
7.4.33	2-Chlor-1-methylbenzimidazol	192
7.4.34	2-Chlor-1,3-dimethylbenzimidazolium-trifluormethan- sulfonat	193
7.4.35	$[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-2-Chlor-1,3-di-}$ $\text{methylbenzimidazolium})\text{ruthenium(II)}]\text{-trifluor-}$ $\text{methansulfonat-hexafluorophosphat}$	194
7.4.36	1,3-Dimethyl-4,5-diphenylimidazolium- hexafluorohosphat	195
7.4.37	1,3-Dimethyl-4,5-diphenylimidazolium- trifluormethansulfonat	196
7.4.38	$[1,3\text{-Dimethyl-4,5-di}(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl-}$ $\eta^6\text{-phenylruthenium(II))imidazolium}]\text{-}$ $\text{trihexafluorophosphat}$	197
7.4.39	Chloro(η^4 -1,5-cyclooctadien) $[1,3\text{-dimethyl-4,5-di-}$ $(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl- } \eta^6\text{-phenylruthen-}$ $\text{ium(II))imidazolium}]\text{iridium(I)-dihexafluorophosphat}$	198
7.4.40	Chloro(η^4 -1,5-cyclooctadien) $[1,3\text{-dimethyl-4,5-di-}$ $(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl- } \eta^6\text{-phenylruthen-}$ $\text{ium(II))imidazolium}]\text{rhodium(I)-dihexafluorophosphat}$	199
7.4.41	Chloro(dicarbonyl) $[1,3\text{-dimethyl-4,5-di}(\eta^5\text{-pentameth-}$ $\text{ylcyclopentadienyl-}\eta^6\text{-phenylruthenium(II))imidaz-}$ $\text{olium}]\text{iridium(I)-dihexafluorophosphat}$	201
7.4.42	Chloro(dicarbonyl) $[1,3\text{-dimethyl-4,5-di}(\eta^5\text{-pentameth-}$ $\text{ylcyclopentadienyl-}\eta^6\text{-phenylruthenium(II))imidaz-}$ $\text{olium}]\text{rhodium(I)-dihexafluorophosphat}$	201
7.4.43	1-Isopropyl-3-methylperimidinium- trifluormethansulfonat	202
7.4.44	$[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3-diisopropyl-}$ $\text{perimidinium})\text{ruthenium(II)}]\text{-dihexafluorophosphat}$	202
7.4.45	Chloro(η^4 -1,4-cyclooctadien)(1-isopropyl-3- methylperimidin-2-yliden)rhodium(I)	203

7.4.46	Chloro(η^4 -1,4-cyclooctadien)(1-isopropyl-3-methylperimidin-2-yliden)iridium(I)	204
7.4.47	Chloro(η^4 -1,4-cyclooctadien){(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(η^6 -1-isopropyl-3-methylperimidin-2-yliden)ruthenium(II)}rhodium(I)	206
7.4.48	[Chloro(η^4 -1,4-cyclooctadien){(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(η^6 -1-isopropyl-3-methylperimidin-2-yliden)ruthenium(II)}iridium(I)]	207
7.5	Kristallstrukturdaten	208
7.5.1	Verbindung 3	208
7.5.2	Verbindung 15	209
7.5.3	Verbindung 18	210
7.5.4	Verbindung 19	211
7.5.5	Verbindung 27	212
	Literatur	213

:

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angstrom ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
Abb.	Abbildung
Ad	Adamantyl; Tricyclo[3.3.1.1]decyl
B3LYP	Becke-Lee-Yang-Parr-Dichtefunktional ^{[1],[2]}
BP86	Becke-Perdew-Dichtefunktional ^{[3],[4]}
cc-pVTZ	correlation-consistent-polarized-Valence-Triple-Zeta (Basissatz) ^[5]
cod	η^4 -1,5-Cyclooctadien
Cp*	η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-
Cy	Cyclohexyl
def2-TZVP	Triple-Zeta-Valence-Polarized Basissatz nach Ahlrichs und Weigend ^[6]
DCE	1,2-Dichlorethan
DFT	Density-Functional-Theory, entwickelt von Kohn und Sham
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Electro-Spray-Ionisation
Et	Ethyl
et al.	et alii (m); et aliae (f) - lat. und andere
eV	Elektronenvolt (Energieeinheit)
Ferrocen	η^5, η^5 -Bis-cyclopentadienyleisen(II)
G03	Gaussian '03-Programm-Paket ^[5]
h	Stunden
Hex	Hexyl
HOMO	Highest-Occupied-Molecular-Orbital
HV	Hochvakuum
Hz	Hertz
ⁱ Propyl	isopropyl
IR	Infrarot
K	Kelvin
KO ^t Bu	Kalium-tertiär-butanolat
L	Ligand
LANL2DZ	Double-Zeta Basissatz nach Dunning et al. ^[7]
LUMO	Lowest-Unoccupied-Molecular-Orbital
MALDI	Matrix-Assisted-Laser-Desorption-Ionisation
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril (auch: AN)
Mes	Mesityl; 2,4,6-Trimethylphenyl

MS	Massenspektrum
NMR	Nuclear-Magnetic-Resonance(-Spektroskopie)
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
rac	racemisch (1:1-Gemisch eines Enantiomerenpaares)
^t Bu	tertiär-butyl
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
Tol	Tolyl

1 Einleitung

Das vorangegangene 20. Jahrhundert war aus Sicht der Natur- und Ingenieurwissenschaften geprägt von einem gigantischen Wissenszuwachs. Revolutionäre Erkenntnisse über die uns umgebende Natur und das Universum führten, über den in der Regel langen Weg von der Grundlagenforschung bis zur Anwendung, zu großartigen Fortschritten im technologischen Bereich, der auf kurz oder lang den komfortablen Alltag eines jeden Menschen der westlichen Welt streifte.

Dennoch gibt es auch im 21. Jahrhundert im Bereich der Wissenschaften noch große Herausforderungen, denen sich die Menschheit wohl oder übel stellen muss, wenn sie diesen Planeten mit Verantwortung und Nachhaltigkeit bewohnen und bewirtschaften möchte. Und kaum ein Thema der vergangenen Jahre beschäftigt die Natur- und Ingenieurwissenschaften gleichermaßen wie Politik, Gesellschaft und letztlich jeden Konsumenten und Kleinverbraucher. Das Thema *Energie*.

"Forschung und Entwicklung sind die Voraussetzung für den Weg in eine sichere, wirtschaftliche und umweltverträgliche Energiezukunft. Wirtschaft und Wissenschaft in Deutschland sind jetzt gefordert, einen Beitrag zu leisten und das nächste Kapitel der Energiegeschichte zu schreiben."^[8]

- Dr. Philip Rösler, Bundesminister für Wirtschaft und Technologie

"Moreover, developing major new technologies, where the time frames necessary for true innovation stretch past the normal horizons of patent protection, requires up-front investments that are too large for venture capital and traditional energy companies. ... Energy transformations take generations. ... The return on this kind of investment could change - perhaps even save - the world and provide generations to come with a brighter future."^[9]

- Bill Gates, Chairman of Microsoft
and Member of the American Energy Innovation Council

In diesen durchaus pathetischen Worten sucht der Einzelne jedoch nach seinem Beitrag, seinem Aufgabengebiet, um an diesen Zielen mitwirken zu können.

Für das Gebiet der akademischen- und industriellen Chemie konkretisieren sich diese Ziele u. a. in den Begriffen *Green Chemistry* und *Katalyse* - den beiden Bereichen, die für einen umweltschonenden, nachhaltigen und energiesparenden Umgang mit den Ressourcen dieser Erde stehen. Gerade im Bereich der Katalyse¹ hat die Forschung in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts massiv zugenommen und der Trend setzt sich weiter fort (s. Abb. 1.1).

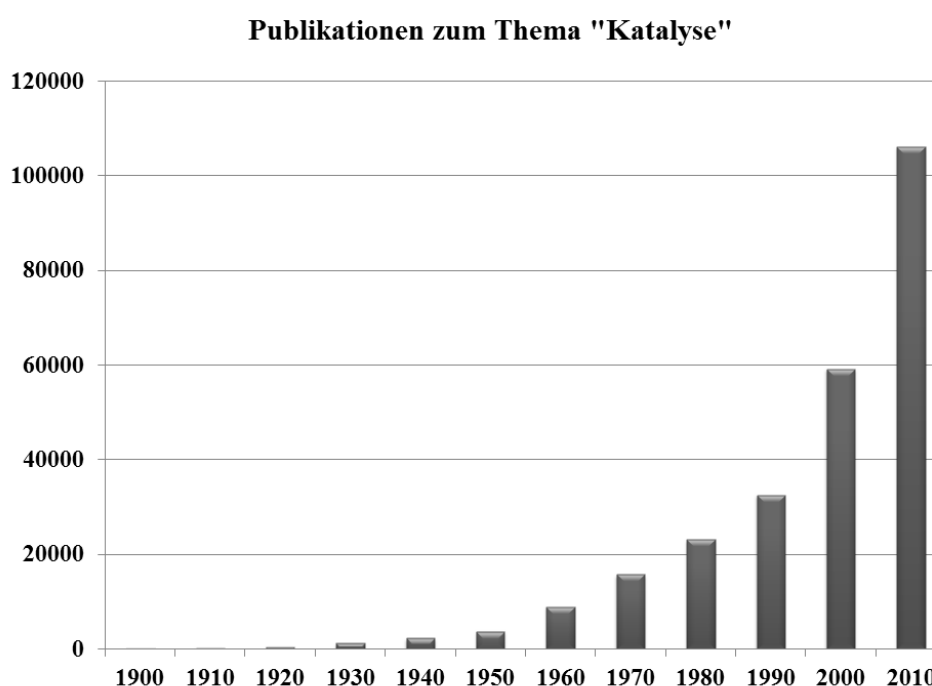


Abbildung 1.1: Anzahl der wissenschaftlichen Publikationen auf dem Gebiet der Katalyse in den Jahren 1900-2010

Die Wichtigkeit des Themas Katalyse wird ebenso eindrucksvoll durch die gehäufte Vergabe der Chemie-Nobelpreise auf diesem Gebiet hervorgehoben. Während im gesamten 20. Jahrhundert diese Auszeichnung nur im Jahre 1909 dem Pionier der Katalyse, Wilhelm Ostwald, und 1975 Cornforth und Prelog für die Erkenntnisse auf dem Gebiet der Stereochemie und Enzym-Katalyse zugesprochen wurde, fand der Chemie-Nobelpreis allein im ersten Jahrzehnt des 21. Jahrhunderts gleich viermal seinen Weg in das Teil-

¹Als Katalysatoren bezeichnet man Stoffe, die durch die Eröffnung neuer Reaktionspfade zu kleineren Aktivierungsenergien der gewünschten Reaktion beitragen und eine chemische Reaktion somit beschleunigen. Idealerweise geht der Katalysator aus dieser Reaktion am Ende unverbraucht hervor, ist also entsprechend langlebig und kann zu erheblichen Energieeinsparungen beitragen.

gebiet der Katalyse. Nämlich im Jahre 2001 an Knowles, Noyori und Sharpless "für ihre Arbeiten über chiral katalysierende Hydrierungsreaktionen", 2005 an Chauvin, Grubbs und Schrock "für die Entwicklung der Metathese-Methode in der organischen Synthese", 2007 an Gerhard Ertl "für seine Studien von chemischen Verfahren auf festen Oberflächen"² und 2010 an Heck, Negishi und Suzuki "für Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen in organischer Synthese".^[11]

Und obwohl sich der Nutzen und Gewinn aus grundlegenden Forschungen nicht immer gleich in angewandten Zahlen und Fakten niederschlägt, ist die Wichtigkeit eben dieser Untersuchungen nicht zu unterschätzen.

"Katalyse ist die Schlüsseltechnologie der Chemie - ohne katalytische Prozesse sind viele Verfahren und Produkte der modernen Welt undenkbar. ... Eine starke Grundlagenforschung, die Freiraum für Ideen und ungewöhnliche Denkansätze nutzen kann, ist die Basis für den Erhalt dieser Spitzenposition. Darüber hinaus muss eine enge Vernetzung der Grundlagenforschung und der angewandten Forschung stattfinden, um einen kontinuierlichen wissenschaftlichen Erkenntnisgewinn zu gewährleisten und diesen schnell in Innovationen in der Praxis umzusetzen."^[12]

- Gerhard Ertl, Chemie-Nobelpreisträger

In genau diese grundlegenden Forschungen soll sich diese Arbeit zum Verständnis einer besonderen Ligandenklasse einreihen, die sich in den letzten zwei Jahrzehnten schnell einen Namen gemacht hat. Die Verbindungsklasse der *N*-heterocyclischen Carbene hat sich schnell und erfolgreich von ihrer als reaktiv und schlecht handhabbar verrufenen Großfamilie - den Carbenen -^[13] zu einem alltagstauglichen Laborwerkzeug entwickelt, das nicht nur in erhöhtem Maße akademisches Interesse weckt, sondern auch in der eben erwähnten Schlüsseltechnologie - der Katalyse - erstaunliche Resultate erzielt.

²Unter anderem dem Haber-Bosch-Verfahren zur Synthese von Ammoniak. Eine Verbindung, die mit über 130 Mio. Tonnen Jahresproduktion und rund 1,4 % des weltweiten Energieverbrauchs zu etwa 83 % in der Nahrungsmittelindustrie Verwendung findet. Ein katalysierter Prozess der besondere Aufmerksamkeit verdient.^[10]

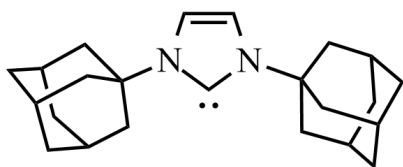
2 Allgemeiner Teil

In diesem einführenden Teil der Arbeit soll ein Überblick über die Substanzklasse der *N*-heterocyclischen Carbene als solche, ihre Klassifizierung und Einordnung in die Klasse der Carbene, ihre typischen Eigenschaften und Reaktivitäten und die grundlegenden Konzepte zur Synthese und Untersuchung von *N*-heterocyclischen Carbenen gegeben werden. Im Weiteren wird durchgehend die Kurzform für *N*-heterocyclische Carbene (NHCs) verwendet.

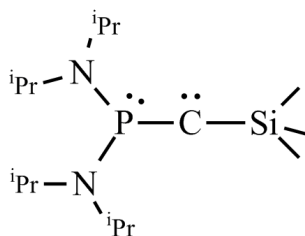
2.1 Eine *kurze* Geschichte der NHCs

Obwohl erst in den späten 1960er Jahren die ersten NHC-Übergangsmetallkomplexe synthetisiert wurden,^{[14],[15]} wies Wanzlick schon in den Jahren 1960 und 1962 in Artikeln über *Nukleophile Carben-Chemie* auf die zu erwartende reichhaltige Chemie der NHCs hin und stellte schon einige Reaktivitäten und Versuche zur Isolation freier Carbene vor.^{[16], [17]}

Als eigentlicher Anfang der NHC-Chemie steht jedoch die Synthese und strukturelle Charakterisierung des ersten freien NHC **2.1** durch Arduengo et al. im Jahre 1991 (s. Abb. 2.1).^[18] An dieser Stelle soll nicht unerwähnt bleiben, dass Bertrand et al. schon 1988 ein in Lösung stabiles Trimethylsilyl-bis(dialkylamino)phosphinocarben **2.2** nachweisen konnten, das sich als rotes Öl isolieren und sogar destillieren ließ.^[19]



2.1



2.2

Abbildung 2.1: Erstes freies NHC **2.1**, sowie das erste Silyl-phosphanyl-stabilisierte Carben **2.2**

Neben daraufhin folgenden, vielfachen Strukturaufklärungen von freien NHCs verschiedenster Fassung waren es wiederum Bertrand et al., denen im Jahre 2009 die Synthese und strukturelle Charakterisierung des ersten freien rNHC (r = *remote*; steht für die Bildung des Carben-Zentrums nicht an der üblichen C2-Position des Heterozyklus, sondern an einem *entfernten* C-Atom im Rückgrat des Moleküls) **2.3** gelang (s. Abb. 2.2).^[20]

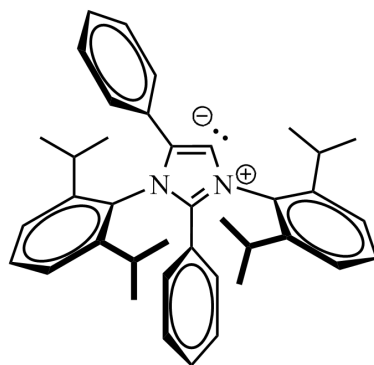
**2.3**

Abbildung 2.2: 2009 durch Bertrand et al. synthetisiertes, erstes freies rNHC **2.3**

Das Anwendungsspektrum von NHC-Komplexen in der Katalyse konnte Ende der neunziger Jahre auch auf Reaktionen ausgeweitet werden, die in wichtigen großindustriellen Prozessen eine Rolle spielen.^[21] Als ein Beispiel sei hier nur die ROMP¹ erwähnt^{[22],[23]} und man darf optimistisch noch vielen weiteren Beispielen entgegensehen. Zur ausführlichen Entwicklung der Anfänge in der Chemie der freien Carbene sei an dieser Stelle auf einen Übersichtsartikel hingewiesen.^[24]

Auch wenn die Chemie der Carbenkomplexe schon bedeutend älter ist: erst mit dem Startschuss im Jahre 1991 durch Arduengo et al. erlebte die Metallorganische Carbenchemie ihre wahre Renaissance und trat einen bis heute ungebremsten Forschungseifer auf dem Gebiet der NHCs los, deren Anwendungen sich weit über das rein akademische Interesse hinaus, hin zu Übergangsmetall-katalysierten^{[25], [26], [27]} und organokatalytischen^{[28], [29], [30]} Reaktionen entwickelt haben.

¹Ring-Opening-Metathesis-Polymerisation

2.2 Carbene - die Großfamilie der NHCs

Die NHCs sind ihrer chemischen Konfiguration nach eingebettet in die Familie der Carbene. Carbene sind Moleküle, die Kohlenstoffatome einer besonderen und - in Bezug auf die gesamte organische Chemie - eher seltenen Elektronenkonfiguration tragen. Nämlich Kohlenstoffatome, deren vier Valenzelektronen nur zur Hälfte in kovalenten Bindungen zu anderen Atomen involviert sind (divalent) und deren restliche zwei Valenzelektronen in den verbleibenden zwei nicht bindenden Orbitalen des Kohlenstoffatoms verbleiben (näheres s. Kap. 2.2.1).

Die ersten dokumentierten Versuche zur Synthese des einfachsten Vertreters der Carbene - des Methylen **2.4** - wurden von J. B. Dumas im Jahre 1835 unternommen. Seine vollkommen logische, wenn auch aus heutiger Sicht etwas naive, Herangehensweise beinhaltete die Dehydratisierung von Methanol mit Hilfe von stark wasserentziehenden Substanzen, wie Phosphorpentoxid oder konzentrierter Schwefelsäure (s. Abb. 2.3).^[31]

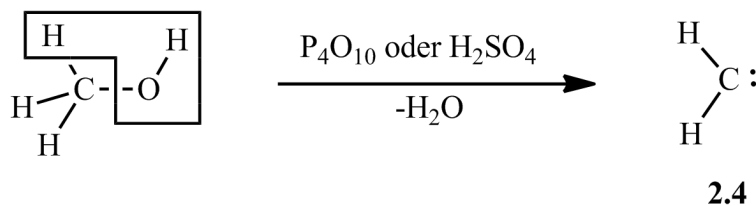


Abbildung 2.3: Früheste Versuche zur Darstellung des Methylen **2.4** im Jahre 1835

Bei dieser Reaktion kommt es jedoch lediglich zur Bildung von Dimethylether durch Kondensation zweier Methanol-Moleküle unter Abspaltung von Wasser.^[24] Nachdem A. Geuther 1862 seinen Fokus auf das Dichlorcarben durch α -Eliminierung von HCl aus Chloroform legte,^[32] sollte es allerdings noch beinahe 100 Jahre dauern bis gesicherte Synthesen und Nachweise dieser Verbindung durch Anschlussreaktionen (z.B. Phosgen und Dichlornorcaran) im Jahre 1960 folgten.^[24] Nachdem die akademische Forschung zu dem Thema *Stabile Carbene* in der Nachkriegszeit etwas eingefroren war, gab die Firma DuPont den entscheidenden Anstoß für weitere Durchbrüche auf dem Gebiet der NHCs. Auf Grund dringend benötigter Substanzen - den Imidazol-2-thion-Derivaten - schlug die Firma DuPont 1988 eine neuartige Syntheseroute zu eben diesen ein, die über das freie Imidazol-2-yliden führte. Die Erkenntnis, dass sich das Schwefel-Abfangprodukt² sogar unter nicht-inerten Bedingungen im Reaktor in guten Ausbeuten bildete, lieferte die Steilvorlage zur Isolation und ersten Einkristall-Strukturanalyse des freien Carbens

²Die Abfangreaktion durch höhere Chalkogenide (S, Se) ist heute zur Standard-Methode geworden, um die Existenz des freien Carbens nachzuweisen.

2.1 durch Arduengo et al. im Jahre 1991.^[18] Es ist daher nicht übertrieben zu behaupten, dass in den Jahren um 1990 ein wahrer Paradigmenwechsel auf dem Gebiet der Carben-Chemie eingeleitet wurde.

2.2.1 Klassifizierung von Carbenen

Wie in Kapitel 2.1 erwähnt, sind Carbene Moleküle, an dessen Carben-Kohlenstoffatom zwei nicht in chemischen Bindungen involvierte Valenz-Elektronen verbleiben. Für diese beiden Elektronen gibt es grundsätzlich vier verschiedene Anordnungen - elektronische Zustände -, die sich in ihrer potentiellen Energie mehr oder weniger voneinander unterscheiden. Abbildung 2.4 illustriert die vier verschiedenen Zustände und deren relative Energien zueinander.

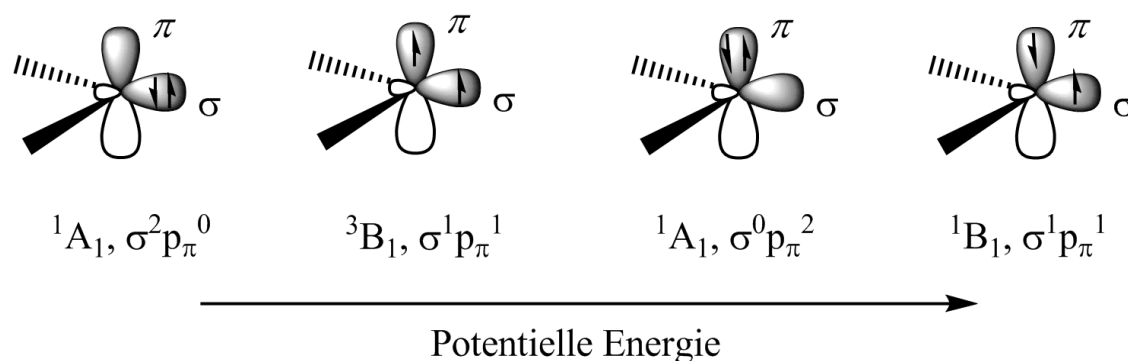


Abbildung 2.4: Mögliche elektronische Zustände eines Carben-Kohlenstoffatoms und ihre relativen potentiellen Energien

Intuitiv ist die Besetzung des jeweiligen Zustandes im Molekül verknüpft mit den beteiligten Orbitalen, in denen sich die beiden Elektronen aufhalten, deren energetische Lage wiederum durch sterische und vor allem elektronische Einflüsse der Substituenten bestimmt wird.^[33] Im Allgemeinen liegen der 1A_1 -Singulett-Zustand ($\sigma^0 p_\pi^2$) und der angeregte 1B_1 -Singulett-Zustand für eine nennenswerte Besetzung energetisch viel zu hoch.^[34] Für die tatsächliche Besetzung der elektronischen Zustände in Carbenen sind im Wesentlichen nur der 1A_1 -Singulett- ($\sigma^2 p_\pi^0$) und der 3B_1 -Triplett-Zustand relevant. Es konnte gezeigt werden, dass die Kombination aus σ -Donor-/ π -Akzeptor-Substituenten zu einem nahezu linearen Carben-C-System mit Triplett-Grundzustand führt (Bsp.: Verbindung **2.2**),^[19] wohingegen die Kombination aus σ -Akzeptor-/ π -Donor-Substituenten (Bsp.: NHCs, $:\text{CCl}_2$, $:\text{CF}_2$) einen deutlich kleineren Winkel in den Carben-C-Bindungen mit einem Singulett-Grundzustand erzeugt.

Nach frühen quantenchemischen Rechnungen von Hoffmann et al. ist für eine Stabilisierung des Singulett-Grundzustandes ein Energieunterschied zwischen dem σ - und dem π -Orbital von mindestens 2 eV nötig.^[35] Die meisten Carbene (ausgenommen die NHCs) konnten experimentell als nicht-lineare Triplett-Carbene nachgewiesen werden. Anders als in Lit. [36] dargestellt, gab es schon vor 1964 gewissenhaft durchgeführte Untersuchungen zu persistenten³ Triplett-Carbenen, wenn auch die postulierten Mechanismen auf Grund mangelnder Analytik eher spekulativ blieben. 1960 veröffentlichten Rüchardt und Schrauzer eine Arbeit zur Erzeugung und interessanten Anschlussreaktionen des Diphenylcarbens, einem klassischen Triplett-Carben, welches als solches jedoch noch nicht erkannt wurde. (s. Abb. 2.5).^[37]

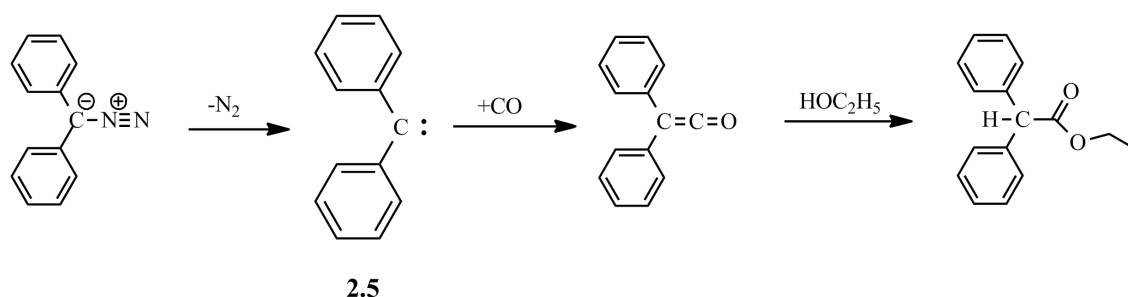


Abbildung 2.5: Erzeugung des persistenten Diphenylcarbens **2.5**

Weitere Arbeiten zu persistenten Triplett-Carbenen wurden von Zimmermann und Paskovich 1964 vorgestellt.^[38] Wesentlich vorangetrieben wurde dieses Arbeitsgebiet in den letzten 20 Jahren jedoch durch Tomioka und Mitarbeiter, die vor allem sterisch enorm anspruchsvolle (kinetische Stabilisierung) diaryl-stabilisierte Spezies, wie das 9-Anthryl(9-triptycyl)-Carben **2.6** oder das modifizierte Di(9-anthryl)-Carben **2.7** untersuchten (s. Abb. 2.6).

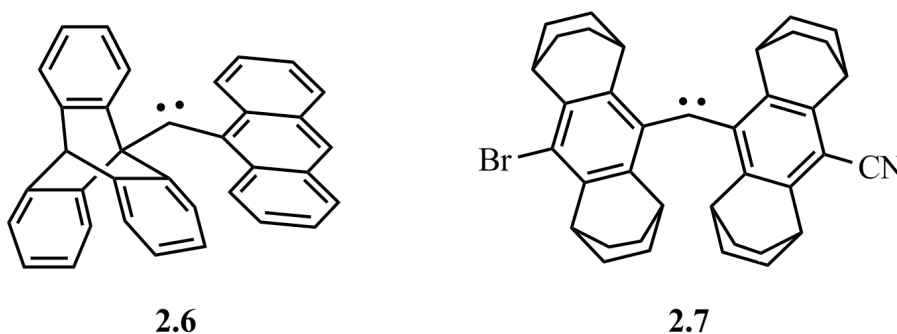


Abbildung 2.6: Zwei Vertreter der persistenten Triplett-Carbene

³*persistent* - dauerhaft, beharrlich; im Gegensatz zu: *transient* - kurzlebig, flüchtig

Zur ausführlichen Chemie der *Persistent Triplet Carbenes* sei an dieser Stelle auf den gleichnamigen Übersichtsartikel verwiesen.^[36]

Mit der Entdeckung der NHCs als stabile Singulett-Carbene stellen diese allerdings mittlerweile den weitaus größten und experimentell wichtigsten Teil der Carben-Familie dar.

2.3 Einordnung von NHCs anhand ihrer Reaktivität

Im Folgenden soll eine Einordnung der NHCs auf Grund ihrer elektronischen Struktur und Reaktivität in die bis zu ihrer Entdeckung bekannten, klassischen Carben-Typen vorgenommen werden. Dabei wird das *NHC als freies Carben* und das *NHC im Übergangsmetallkomplex* gesondert behandelt. Diese Differenzierung bietet sich auf Grund der vollkommen unterschiedlichen Funktionen und Reaktivitäten der NHCs als freies Carben und als Ligand in Übergangsmetallkomplexen an.

2.3.1 Das freie NHC

NHCs sind gekennzeichnet durch die direkte Nachbarschaft von Stickstoff-Heteroatomen zum entsprechenden Carben-Kohlenstoff. Üblicherweise werden Verbindungen auch dann noch als NHCs bezeichnet, wenn eines dieser Stickstoff-Atome gegen ein anderes Heteroatom (z. B. O, S) ausgetauscht wurde, wie in Oxazol, Thiazol und dergleichen. Diese Stickstoff-Atome haben besondere Eigenschaften auf Grund deren die NHCs zu den typischen Singulett-Carbenen gehören und im 1A_1 -Spin-Grundzustand ($\sigma^2 p_\pi^0$) vorliegen. Für den Einfluss der Stickstoff-Atome auf die elektronische Stabilisierung des Singulett-Zustandes wurde der Begriff des *Push-Pull-Effektes*⁴ geprägt, der die in Kapitel 2.2 beschriebene Kombination aus σ -Akzeptor- und π -Donor-Substituenten beschreibt. Abbildung 2.7 soll diesen Effekt noch einmal veranschaulichen.

Im Falle der NHCs nehmen jeweils beide Stickstoff-Atome beide Funktionen wahr. Sie fungieren, als elektronegativere Partner in der Bindung zu dem Carben-Kohlenstoffatom, als Elektronendichte-Akzeptoren, deren Effekt sich über das σ -Bindungsgerüst auswirkt. Außerdem wechselwirken ihre nichtbindenden Elektronenpaare mit dem formal leeren p_π -Orbital des Carben-Kohlenstoffatoms. Der Effekt lässt sich auch als $-I/+M$ -Effekt der Stickstoff-Heteroatome deuten. Galt zu Beginn der Neunziger Jahre noch die Vorstellung, dass die Stabilisierung des Singulett-Grundzustandes in NHCs weitgehend auf den $-I$ -Effekt der Heteroatome zurückzuführen sei,^[40]

⁴Zur genaueren Auseinandersetzung mit der teilweise etablierten push-pull-/push-push-/push-spectator-Nomenklatur siehe Lit. [39].

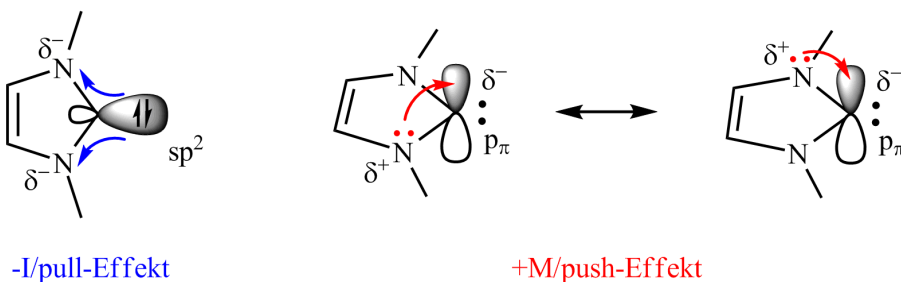


Abbildung 2.7: Push-Pull-Effekt zur Stabilisierung des Singulett-Zustandes in NHCs

konnten Frenking et al. 1996 erstmals anhand geeigneterer Rechnungen zeigen, dass die wesentliche Stabilisierung des Singulett-Grundzustandes und damit des ganzen NHC aus der p_π - p_π -Wechselwirkung des weitgehend planaren π -Systems der NHCs stammt^[41]. Durch die partielle elektronische Population des leeren p_π -Orbitals des Carben-Kohlenstoffatoms durch die benachbarten N -Substituenten wird dieses energetisch angehoben und destabilisiert damit den Triplett-Grundzustand.^{[34],[42]}

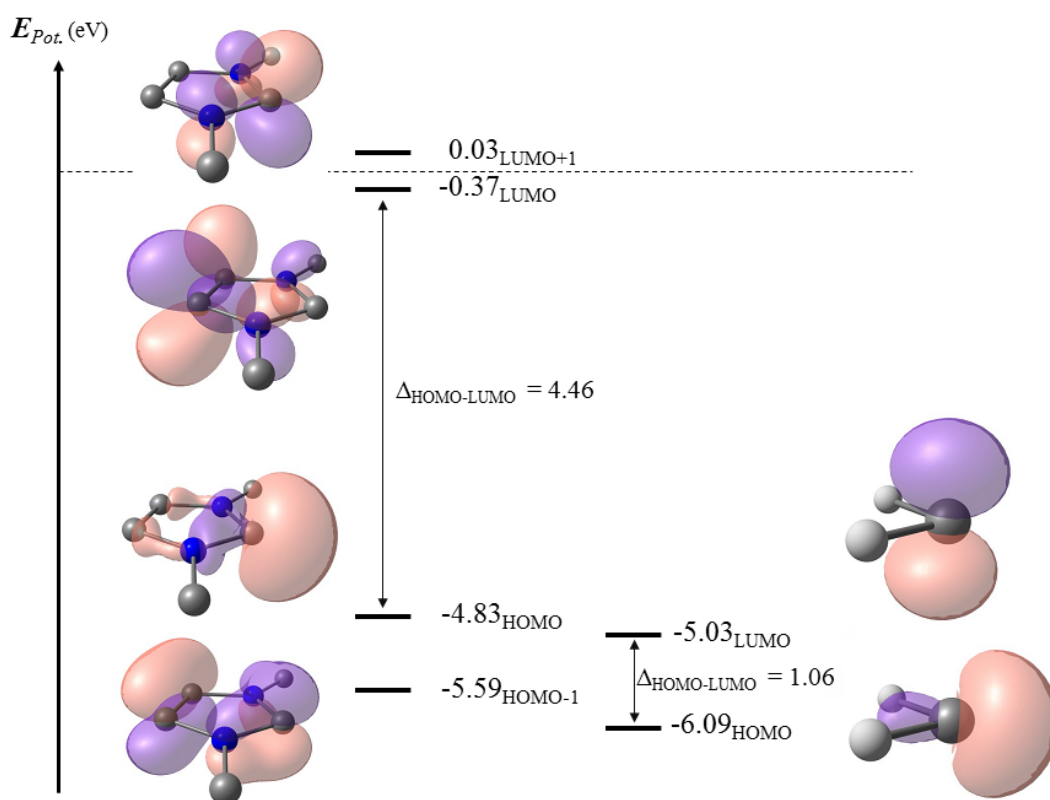


Abbildung 2.8: Vergleich der Molekülorbitale in NHCs und dem Methylen

An dieser Stelle bietet sich eine kleine Anmerkung an. Denn zunächst scheint es intuitiv schwer vorstellbar, warum eine Form der kovalenten Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des benachbarten Stickstoff-Atoms mit dem leeren p_π -Orbital des Carben-Kohlenstoffs zu einer *Anhebung* eben dieses Orbitals führen sollte, wo doch jede Art der kovalenten Bindungsknüpfung mit einer Absenkung der potentiellen Energie der beteiligten Elektronen und damit auch dem Energiegewinn einhergeht. In Abbildung 2.8 sind die partiellen Molekülorbitalschemata eines klassischen NHCs und des Methylen gezeigt.⁵ Demnach ist dieser Umstand sicherlich besser beschrieben, indem das ehemals nichtbesetzte, elektrophile p_π -Fragmentmolekülorbital am Kohlenstoff (in Abb. 2.8 als LUMO des Methylen zu erkennen) nunmehr in einer chemischen Bindung mit den N-Atomen und damit in einem neuen Molekülorbital verschmolzen ist (HOMO-1 des NHCs), dessen Antagonist - das antibindende Molekülorbital - tatsächlich erheblich höher in seiner potentiellen Energie liegt (LUMO des NHCs). Dieses antibindende Orbital wäre damit das nächste unbesetzte Orbital, in das ein Elektron aus dem doppelt besetzten sp^2 -Orbital promoviert werden könnte, um einen Triplett-Zustand zu generieren, was energetisch besonders ungünstig ist. Der HOMO-LUMO-Abstand liegt in diesem NHC bei 4.46 eV. Im Vergleich dazu liegt der HOMO-LUMO-Abstand im Methylen-Singulettcarben bei gerade einmal 1.06 eV, woraus deutlich wird, dass dieses Carben keinen stabilen Singulett-Grundzustand besitzt, sondern als Triplett-Carben vorliegt (s. Kap. 2.2.1). Der elektronenziehende Effekt der N-Substituenten über das σ -Gerüst senkt dabei zusätzlich die Orbitalenergie des sp^2 -Hybridorbitals ab und vergrößert die Energielücke zwischen den beiden elektronischen Zuständen in NHCs.

Obwohl die Substituenten an den N-Atomen der NHCs zunächst einmal keine große Rolle bei der thermodynamischen Stabilisierung des Singulett-Carbens spielen, sind sie zum Schutz des freien Carbens nicht ganz unwichtig, da Carbene eine hohe Tendenz zur Dimerisierung aufweisen (Abb. 2.9). Die Triebkraft der Dimerisierung hängt wiederum sehr stark von der Energiedifferenz des Singulett-Triplett-Abstandes ab.^[43] Je geringer diese Energiedifferenz ist, desto stärker wird der Triplett-Zustand favorisiert und desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich die Potenzialkurven der beiden elektronischen Zustände schneiden.^{[44],[45]} Begünstigt durch Spin-Bahn-Kopplungen können dann Übergänge zwischen den energetisch unterschiedlichen Zuständen stattfinden, die aus der reinen HOMO-LUMO-Differenz nicht zu erklären sind. Das ist auch der Grund dafür, warum die HOMO-LUMO-Differenz nicht gleichzusetzen ist mit dem Singulett-Triplett-Abstand. Je kleiner also der Singulett-Triplett-Abstand, desto größer ist die Tendenz zur Dimerisierung. Da der Energiegewinn der Knüpfung einer olefinischen Bindung hoch und damit thermodynamisch begünstigt ist, kann man diesem

⁵Die quantenchemischen Rechnungen hierzu wurden selbst durchgeführt. Beide Strukturen wurden als Singulett-Carbene mit Hilfe des B-P86-Funktional und dem Basissatz def2-TZVPP optimiert.

Problem nur mit einer Abschirmung der reaktiven Zentren durch voluminöse Substituenten begegnen.^[43] In dem Maße, wie die fortschreitende σ -Bindungsbildung der beiden monomeren Carbene einen Energiegewinn liefert, steigt durch die zunehmende Van-der-Waals-Wechselwirkung der Substituenten die potentielle Energie für das gesamte Molekül an (Abb. 2.9).

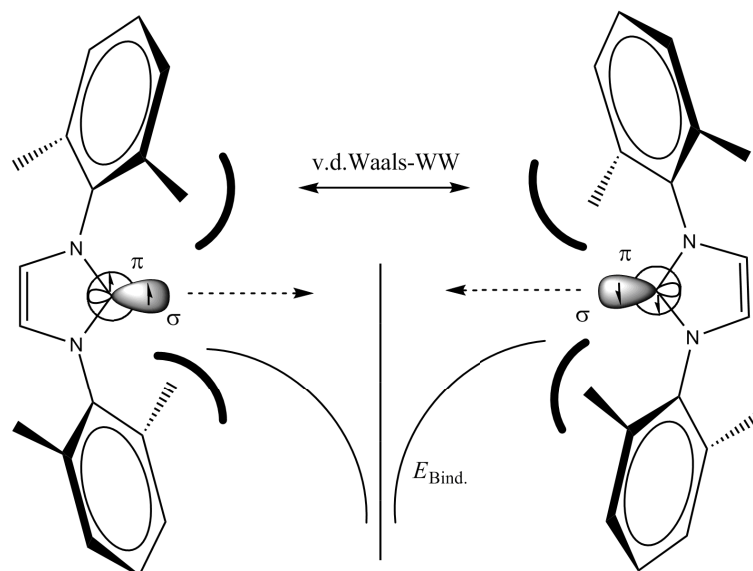


Abbildung 2.9: Konkurrierende Wechselwirkung in der Carben-Dimerisierung

Diese Betrachtung illustriert den gemeinsamen Einfluss der elektronischen und sterischen Situation im freien NHC in Bezug auf seine Reaktivität. Erste Ansätze einer Quantifizierung dieser stereoelektronischen Parameter wurden kürzlich von Nolan et al. veröffentlicht.^[43] Auf Basis überwiegend theoretischer Untersuchungen konnte ein Modell entwickelt werden, in dem eine Abhängigkeit der Dimerisierungsenergie E_{Dim} verschiedener NHCs von den elektronischen und sterischen Eigenschaften der verwendeten *N*-Substituenten gezeigt werden konnte.

Bezüglich ihrer Reaktivität decken NHCs eine recht hohe Spannbreite ab und stellen daher als freie Carbene eine sehr interessante Verbindungsklasse dar. Alle NHCs, auch die zur Zeit elektronenärmsten Vertreter, reagieren zunächst einmal *nukleophil*. Das liegt an der im sp^2 -Orbital gebündelten Elektronendichte dieser Singulett-Carbene. Auf Grund des „push-pull“-Effektes in klassischen NHCs, der rein formal durch mesomere Grenzformeln aus dem Carben-Kohlenstoffatom ein Carbanion erzeugt, sollte sich die Nukleophilie und die Basizität der NHCs zwischen einem Carbanion in einem sp^2 -Orbital eines aromatischen Systems (Bsp. Phenyl-Lithium) und einem Singulett-Carben mit erheblich weniger stabilisierenden *+M*-Substituenten (wie $:CCl_2$ oder $:CF_2$)

ansiedeln. Eine aktuelle Studie von Alder et al. zur Basizität der korrespondierenden Säuren von NHCs (den Azolium-Salzen) 2011 ergab, dass die pK_s -Werte der typischen Carben-Vorläufer in wässriger Lösung zwischen 19 und 29 liegen.^[46] Der pK_s -Wert von Benzol liegt beispielsweise bei 43.^[47] Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Basizität der NHCs den pK_s -Werten der korrespondierenden Azolium-Salzen folgt. Je höher dieser pK_s -Wert, desto höher die Basizität (und der Elektronenreichtum) des entsprechenden NHCs. Eine theoretische Studie zur Protonen-Affinität der NHCs in der Gas-Phase von Cooks et al. identifizierte NHCs als eine der am stärksten basischen, neutralen Verbindungsklasse, die zur Zeit bekannt sind. Dabei lässt sich die Basizität durch das Einführen von möglichst großen Substituenten noch steigern.^[48] Diese Ergebnisse müssen natürlich vorsichtig mit den experimentellen Daten in Lösung verglichen werden, da Lösungsmittel-Einflüsse gerade bei Protonen-Übertragungsreaktionen eine sehr wichtige Rolle spielen.^{[49],[50]}

Für die hohe Nukleophilie der NHCs sprechen auch einige organische Reaktionen, in denen freie NHCs als *Organokatalysatoren* auftreten. Als Beispiele seien hier die Benzoinkondensation und die Stetter-Reaktion erwähnt. In der Benzoinkondensation reagieren zwei Aldehyde unter Bildung eines α -Hydroxy-Ketons miteinander. Diese Reaktion wird durch Thiazolium-Salze^[51] und auch durch natürlich vorkommendes Thiamin (Vitamin B₁)^[52] katalysiert.

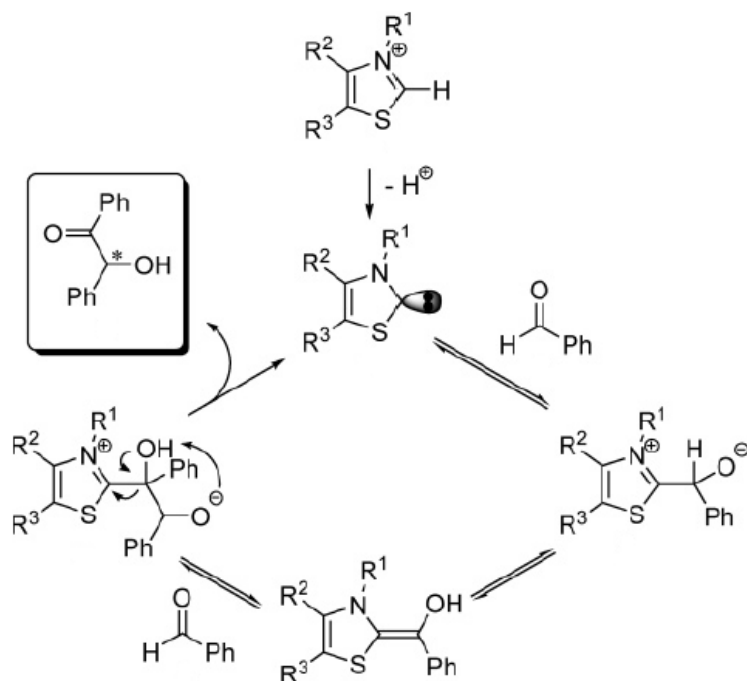


Abbildung 2.10: Mechanismus der NHC-katalysierten Benzoin-Kondensation nach Breslow^[28]

Im hierzu von Breslow et al. untersuchten Mechanismus (Abb. 2.10) spielt die Bildung eines Adduktes des Carbens mit der Carbonyl-Gruppe des Ketons die Schlüsselrolle.^[53] Genauerem Einblick in den Mechanismus der NHC-katalysierten Benzoin-Kondensation konnten kürzlich He et al. durch eine theoretische Untersuchung liefern.^[54] Eine wesentliche Erweiterung der Substrat-Auswahl für diese Art der Kondensation gelang Stetter et al. 1976.^[55] In der Benzoinkondensation werden als Katalysatoren Thiazolium-, Imidazolium und Triazolium-Salze eingesetzt, mit deren Variabilität auch der Zugang zu enantioselektiven Kondensationen dieser Art möglich war.^[28]

In der gleichnamigen Reaktion konnten Stetter et al. 1976 auch Aldehyde mit Michael-Akzeptoren mit Hilfe von NHCs als Katalysatoren umsetzen.^[56] Der Schlüsselschritt ist auch hier wieder die Reaktion des nuklephilen Carbens mit der Carbonyl-Funktion. Für zahlreiche weitere Anwendungen von NHCs als Organokatalysatoren sei auf die einschlägigen Übersichtsartikel zu diesem Thema hingewiesen.^{[28],[30]} Alle diese Reaktionen unterstreichen die hohe Nukleophilie der *freien* NHCs.

Ein besonders bemerkenswerter Aspekt ihrer Reaktivität sind die Reaktionen von einigen NHCs mit kleinen Molekülen, wie Kohlenmonoxid, Isonitrilen, Olefinen, Wasserstoff, Ammoniak und auch Wasser (in einer konzertierten Reaktion). Während sich die klassischen NHCs (Diaminocarbene) gegenüber diesen Molekülen weitgehend inert verhalten, gibt es einige Vertreter von stabilen Singulett-Carbenen, die in der Lage sind, solche Moleküle zu aktivieren, ein Privileg, das bis dahin im Wesentlichen genau zugeschnittenen Übergangsmetallkomplexen vorbehalten war. Im Jahre 2007 stellten Bertrand et al. die Aktivierung von Wasserstoff und Ammoniak unter milden Bedingungen durch ein cyclisches Alkyl-Amino-Carben (CAAC) **2.8** und ein acyclisches Alkyl-Amino-Carben **2.9** vor (Abb. 2.11).^[57]

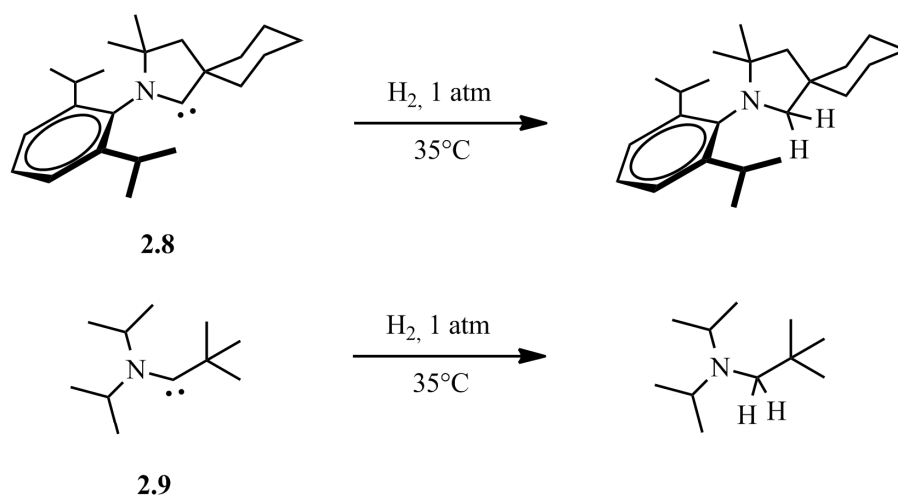


Abbildung 2.11: Aktivierung von H_2 unter milden Bedingungen durch **2.8** und **2.9**

Die entscheidenden Kriterien für solche Reaktionen von NHCs mit kleinen Molekülen scheinen die Orbitalenergie des HOMO als Maß für die Nukleophilie und der Singulett-Triplett-Abstand als Maß für die gleichzeitige Elektrophilie zu sein. Diese beiden Faktoren müssen offensichtlich für jede dieser Reaktionen maßgeschneidert sein, denn es reagiert lange nicht jedes NHC mit allen der oben genannten kleinen Substrate. Das Diamido-Carben **2.10** etwa reagiert bereitwillig mit Isonitrilen zum entsprechenden Ketenimin. Mit Kohlenmonoxid allerdings findet keine Reaktion statt (Abb. 2.12).^[58]

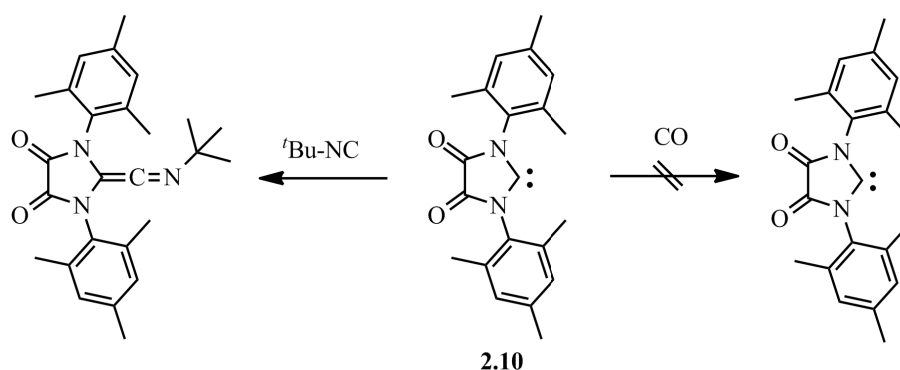


Abbildung 2.12: Reaktivität des Diamidocarbens **2.10** mit CO und *tert.*-Butylisonitril

Die Reaktivität des unabhängig voneinander durch Bielawski et al.^[59] und Siemeling et al.^[60] entwickelten Ferrocenyl-NHCs **2.11** ist in Abbildung 2.13 dargestellt. Dieses NHC reagiert mit Isonitrilen oder Olefinen zum entsprechenden Ketenimin oder Cyclopropan-Derivat, aber die Reaktionen mit Ammoniak und Kohlenmonoxid sind komplizierter. Während das aminierte Produkt unter Ringöffnung zerfällt, demonstriert die Reaktion mit CO die enorme Nukleophilie des Carbens **2.11**, indem das entstandene Keten mit einem weiteren Äquivalent des freien Carbens zu einem Zwitterion abreagiert.^[61]

Auch das von Bielawski et al. synthetisierte Sechsring-Diamidocarben **2.12** reagiert mit Isonitrilen, Ammoniak und CO.^[62] Die Reaktion mit letzterem allerdings ist reversibel und deren Dynamik konnte ¹³C-NMR-spektroskopisch verfolgt werden (Abb. 2.14).^[63]

Neueste theoretische Untersuchungen zu diesem Thema zeigen eine starke Korrelation zwischen der Bindungsenergie in CO-NHC-Addukten (Ketenen) und dem Singulett-Triplett-Abstand des freien NHCs. Hierbei scheint der wesentliche Faktor für die Stabilisierung des Adduktes eine möglichst kleine Pauli-Abstoßung zwischen dem Carben und dem CO-Molekül zu sein. Diese ist dann besonders klein, wenn der +M-Effekt der benachbarten Stickstoff-Atome gering ist, weil diese Konjugation die Doppelbindung im Keten schwächt.^[64]

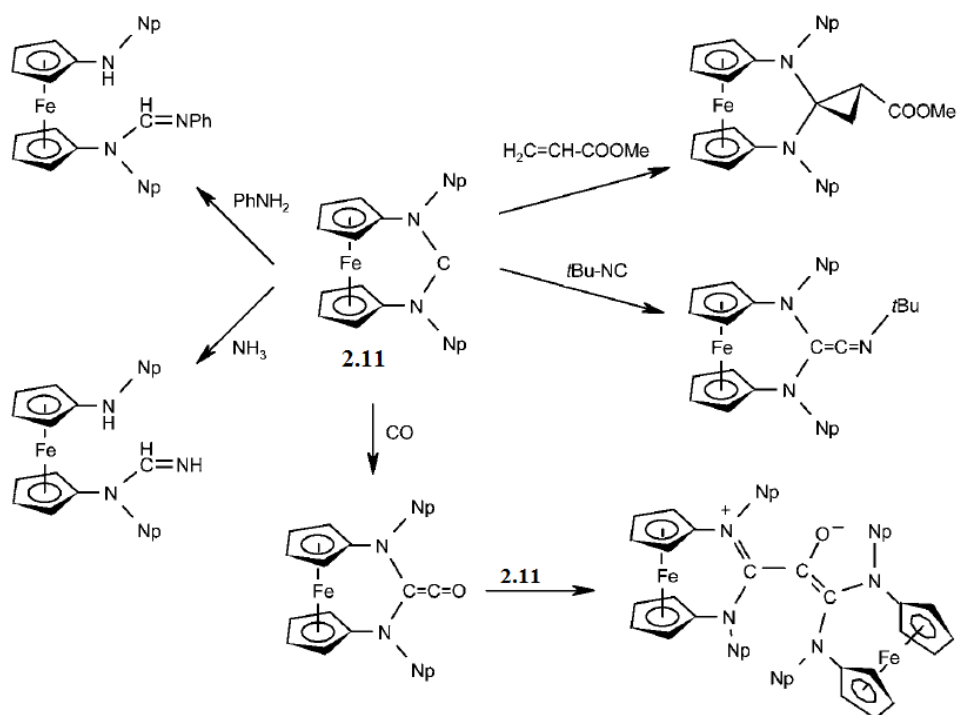


Abbildung 2.13: Reaktivität des Ferrocenyl-Diaminocarbens **2.11** gegenüber CO, Methacrylat, NH_3 und *tert.*-Butylisonitril^[61]

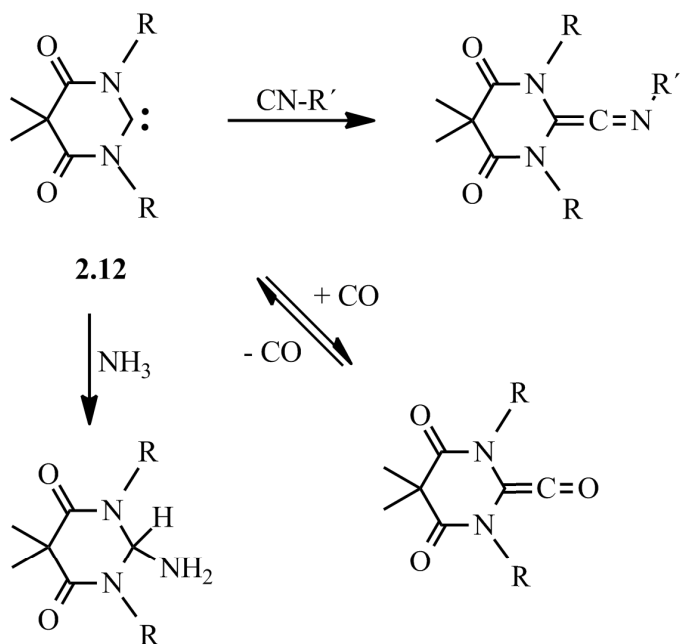


Abbildung 2.14: Reaktivität des Carbens **2.12** gegenüber CO, NH_3 und Isonitrilen

Dennoch liefert diese Studie keine Indizien, warum das Diamido-Carben **2.10** unter normalen Bedingungen *nicht* mit Kohlenmonoxid reagiert, obwohl dieses NHC einen extrem kleinen Singulett-Triplett-Abstand aufweist (näheres in Kapitel 4). Eine vorangehende Studie von Bielawski et al. zur Bildung von Ketenimininen aus NHCs und Isonitrilen ergab ähnliche Resultate. Hier wird die steigende Elektrophilie des Carben-Kohlenstoffatoms und damit die steigende Reaktivität gegenüber den nukleophilen Isonitrilen dem energetisch niedrig-liegenden LUMO zugeschrieben.^[65] Weitere aktuelle Studien, u. a. zur Aktivierung von Kohlendioxid, demonstrieren die Aktualität der NHCs als hochpotente Stoffklasse in der Chemie.^[66]

Anhand der verschiedenen strukturellen Merkmale der NHCs **2.8-2.12** zeigt sich, dass NHCs in ihrer chemischen Reaktivität gezielt beeinflussbar sind, indem man die chemische Umgebung des Carben-Kohlenstoffatoms genau einstellt. Die Reaktivität der freien NHCs ist damit überaus mannigfaltig und lässt noch viele interessante Reaktionen erwarten.

Auf Grund der explosionsartig gestiegenen Zahl und Vielfalt der NHC-Derivate in den letzten 20 Jahren ist die Verbindungsklasse der Singulett-Carbene nun sicherlich nicht mehr als die Ausnahme in der Carbenchemie anzusehen, obgleich natürlich ihre stereoelektronischen Besonderheiten für die Stabilisierung des Singulett-Grundzustandes zwingend sind.

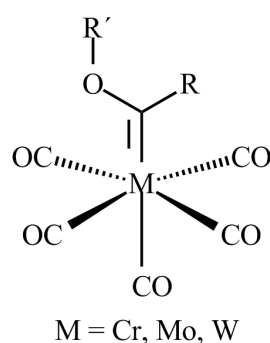
2.3.2 Das NHC als Ligand im Übergangsmetallkomplex

Klassifizierung der NHC-Metallkomplexe als Fischer- bzw. Schrock-Carbenkomplexe

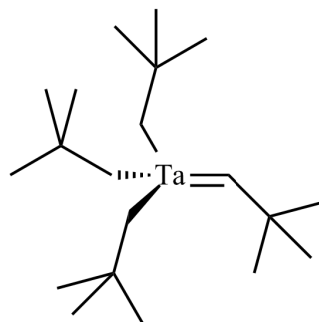
Nach etablierten und vielzitierten Lehrbuch-Meinungen fällt die Einordnung der NHCs in die beiden großen Klassen der Übergangsmetall-Carbenkomplexe - den Fischer- und Schrock-Carbenen - auf Grund ihrer ambivalenten Reaktivität schwer. Haben sie doch strukturell große Ähnlichkeit mit den Fischer-Carbenen, verhalten sich jedoch ihrer Reaktivität nach nukleophil (s. vorangehendes Kapitel). Hier soll ein alternativer Erklärungsansatz dargestellt werden.

Ein gängiger Fehler, der bei dem Versuch der Einordnung der NHCs in die bestehenden Klassen der Fischer- und Schrock-Carbene häufig gemacht wird, ist, die Reaktivität der *freien* NHCs nicht von der Reaktivität der *koordinierten* NHCs zu trennen. Das wäre in etwa so, als würde man behaupten, das Cyanid-Anion ließe sich nicht in die Klasse der π -Akzeptor-Liganden einordnen, weil es sich als freies Anion in vielen Reaktionen verhält wie ein Halogenid, diese aber wiederum zu den π -Donor-Liganden gehören und somit eine Einordnung des Cyanid-Liganden in die spektrochemische Reihe nicht möglich wäre.

Hierbei muss zunächst einmal festgestellt werden, dass die Liganden der Fischer- und Schrock-Carbenkomplexe als *freie* Carbene gar nicht bekannt sind und diese auch bei den Synthesen der gewünschten Komplexe nicht durchlaufen werden, nicht einmal als Intermediate. In Abbildung 2.15 sind jeweils typische Vertreter der beiden Carbenkomplex-Klassen gezeigt.



2.13



2.14

Abbildung 2.15: Darstellung eines typischen Fischer-Carbenkomplexes **2.13** und eines typischen Schrock-Carbenkomplexes **2.14**

Fischer-Carbenkomplexe, zum ersten Mal von E. O. Fischer 1964 hergestellt,^[67] haben typischerweise Heteroatom-stabilisierte Carbenliganden an Metallen in niedrigen Oxidationsstufen, so wie in Verbindung **2.13** dargestellt.^[68] Den größten Anteil der kovalenten Bindungsenergie macht die σ -Hinbindung vom Liganden zum Metall aus. Der Anteil der π -Rückbindung vom Metall zum Liganden liegt bei etwa 25-40%, je nach Substitutionsmuster.^[69] Fischer-Carbenkomplexe reagieren elektrophil, das bedeutet, dass das Carben-Kohlenstoffatom partiell positiv geladen ist, was auch quantenchemische Rechnungen ergeben.^[69]

Schrock-Carbenkomplexe, ähnlich Verbindung **2.14** hingegen, bestehen aus Alkyl-Carbenen ohne Heterosubstituenten, die an Metalle in hohen Oxidationsstufen koordiniert sind. Die kovalente Bindung in solchen Komplexen hat hohen Doppelbindungscharakter und die Elektronendichte der π -Bindung zwischen Metall und Ligand ist verhältnismäßig ausgewogen verteilt.^[69] Das Carben-Kohlenstoffatom besitzt hier aber eine ausgezeichnet negative Partialladung. Das entspricht auch der Reaktivität dieser Komplexe als ausgesprochen gute Nukleophile (Bsp. Tebbe-Reagenz als Wittig-Ylid-Analogon). Die Einordnung der NHC-Übergangsmetallkomplexe sollte in diesem Zusammenhang eindeutig in die Klasse der Fischer-Carben-Komplexe erfolgen. Sie ähneln sich strukturell und elektronisch in hohem Maße und zeigen auch bezüglich ihrer Reaktivitäten ähnliche Tendenzen. Allerdings weisen die Carben-Kohlenstoffatome in NHCs eine erheblich stärkere Stabilisierung durch die zwei benachbarten Heteroatome auf als es das eine Heteroatom in typischen Fischer-Carbenen leisten kann. Die Elektrophilie der NHC-Metallkomplexe ist damit dramatisch herabgesetzt. Jedoch schon Mitte der neunziger Jahre wurde für elektronenarme, hochoxidierte Metallzentren in NHC-Komplexen eine interessante Alternative zur metallzentrierten π -Rückbindung diskutiert. Schleyer et al. publizierten 1996 die durch DFT-Rechnungen bestätigte Wechselwirkung zwischen einem NHC-Liganden und einem *cis*-ständigen Chlor-Liganden, der als π -Donorligand in der Lage ist den Elektronenmangel des benachbarten Carbens intramolekular abzusättigen.^[70] Eine ähnliche Wechselwirkung konnten Shukla et al. 2004 nachweisen.^[71] Abbildung 2.16 illustriert eine solche mögliche Wechselwirkung in dem von Shukla et al. publizierten Komplex $[\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{IMes})]$ **2.15**.

Die von Frenking et al. durchgeführten Studien zeigten auch, dass der Anteil der π -Rückbindung vom Metall zum Liganden in NHC-Metallkomplexen und Fischer-Carbenkomplexen überraschend ähnlich ist.^[69] In einem Gedankenexperiment würde ein *freies* Fischer-Carben, also ein neutrales Alkyl-alkoxy-2-yliden, mit hoher Wahrscheinlichkeit extrem schnell dimerisieren, ähnlich wie besonders elektronenarme NHCs. NHC-Übergangsmetallkomplexe reagieren aber keinesfalls wie Schrock-Carbene. Die einzige Reaktion, die auf ein solches Verhalten hindeutet, ist die Transmetallierung von NHC-Liganden eines NHC-Silber-Komplexes auf andere Metallfragmente. Diese seit vielen Jahren etablierte Methode zur Synthese von NHC-Übergangsmetallkomplexen ist aber

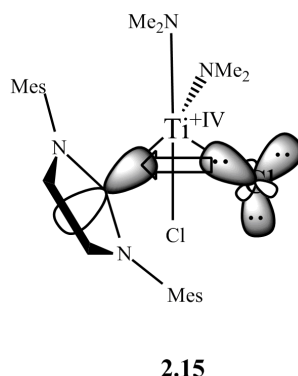


Abbildung 2.16: Ungewöhnliche π -Bindung in $[\text{Ti}(\text{Cl})_2(\text{NMe}_2)_2(\text{IMes})]$ -Komplex.

eher auf die erstaunlich schwache NHC-Silber-Bindung⁶ und die hohe Triebkraft aus der Bildung von schwerlöslichen Silberhalogenid-Niederschlägen zurückzuführen, als auf eine ausgeprägte Nukleophilie dieser Carben-Komplexe.^{[72],[73]} Auch die vermutete Bildung des Schrock-Carbenkomplexes **2.14** durch intramolekulare Deprotonierung eines $[\text{Ta}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_5]$ -Komplexes^[74] gibt Hinweise auf die Unterschiede zwischen *freien* Schrock-Carbenen und NHCs. Zerlegt man den Schrock-Carbenkomplex **2.14** in Gedanken in chemisch sinnvolle Bruchstücke, so würde man den Komplex vielleicht eher in ein dianionisches Alkyl- und ein dikationisches $[\text{Ta}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3]$ -Fragment teilen. Das würde auch die ausgesprochen hohe Nukleophilie des Carben-Kohlenstoffatoms in Schrock-Komplexen erklären und damit wäre das *freie* Schrock-Carben wohl eher einem Carbodianion ähnlich, deren früheste Vertreter doppelten Wittig-Yliden gleich kommen.^[75] Bezüglich der Diskussion der unterschiedlichen Anteile der π -Rückbindung vom Metall zum Liganden in Fischer- und Schrock-Carbenkomplexen sei noch zu erwähnen, dass es intuitiv nicht ganz unerheblich zu sein scheint, welche Coliganden an den jeweiligen Carbenkomplexen koordiniert sind. Während in Verbindung **2.13** das Fischer-Carben (als Ligand) mit fünf starken π -Akzeptor-Liganden um die d-Elektronen des Zentralmetalls konkurrieren muss, wird die Elektronendichte des in Verbindung **2.14** dargestellten Carben-Liganden von der hohen positiven Ladungsdichte des $\text{Ta}(+\text{V})$ -Kations angezogen. Die von Frenking et al. durchgeführten quantenchemischen Untersuchungen zeigen allerdings, dass dies nicht immer der Fall sein muss. Mit zunehmendem π -Donor-Charakter der Coliganden in Schrock-Carbenkomplexen steigt auch die negative Partialladung auf dem Carben-Kohlenstoffatom an.^[69] Das bedeutet, dass die Elektronendichte wieder in Richtung des Carben-Liganden verschoben wird - dieser also rein formal wieder einem Carbodianion ähnelt.

⁶Die äquivalenten Cu- und Au-Komplexe, sowie eine Vielzahl weiterer NHC-ÜM-Komplexe, die sich via Transmetallierung von NHC-Ag-Komplexen herstellen lassen, sind thermodynamisch erheblich stabiler.^[72]

Vergleich von NHC-Liganden und Phosphan-Liganden

In der Übergangsmetallorganischen Katalyse haben NHCs weitgehend alle Domänen erobert, die bis vor einigen Jahren den tertiären Phosphanen vorbehalten waren. Deshalb macht es Sinn, die Koordinationseigenschaften von NHCs und tertiären Phosphanen gegenüberzustellen und Gemeinsamkeiten und Unterschiede kurz zu umreißen.

Viele der in den letzten Jahren synthetisierten NHCs zeigen eine höhere Lewis-Basizität als herkömmliche Phosphane, wie das Triphenylphosphan.^{[40],[76]} Bei den Phosphanen reicht die elektronische Spannbreite von sehr starken Metall-Phosphor- σ -Bindungen des stark basischen Tricyclohexylphosphans bis hin zu sehr schwachen Metall-Phosphor- σ -Bindungen der wenig Lewis-basischen Phosphite oder dem Phosphortrifluorid⁷. Je geringer das σ -Donorvermögen, desto stärker ist in der Regel die π -Akzeptorfähigkeit⁸. Abbildung 2.17 zeigt einen qualitativen Vergleich der Grenzorbitale von tertiären Phosphanen und NHCs und deren Wechselwirkung mit den d-Orbitalen eines Übergangsmetalls.

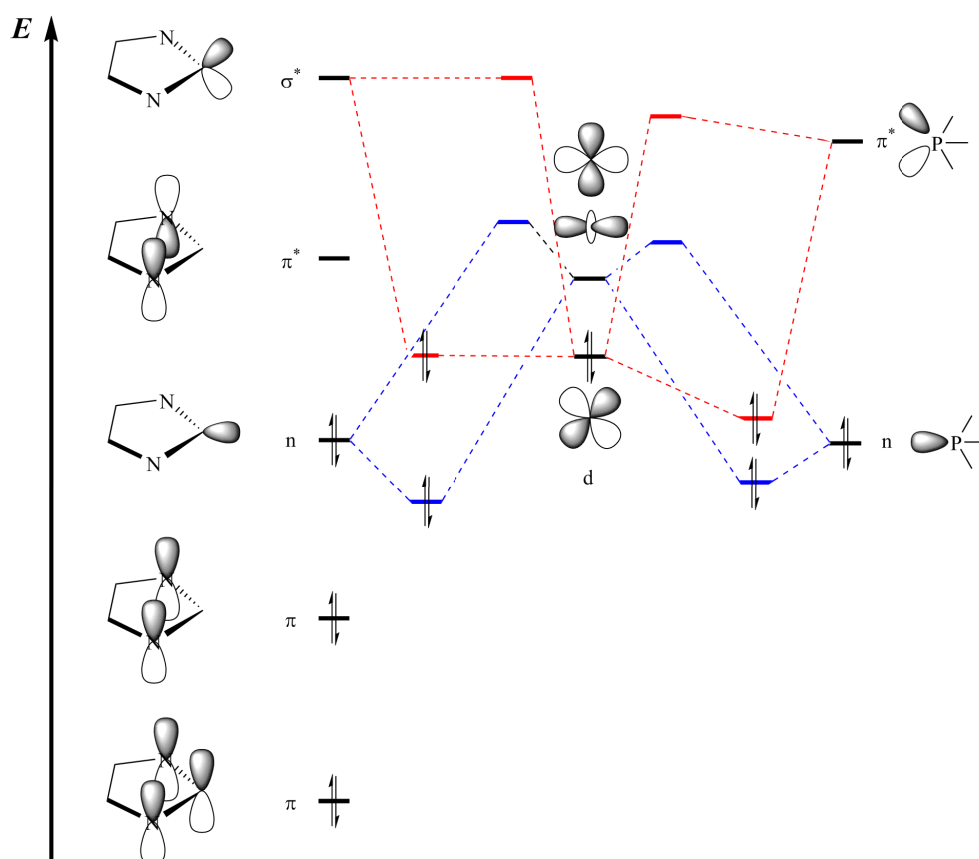


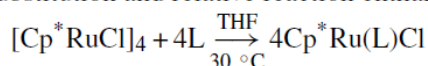
Abbildung 2.17: Qualitativer Vergleich der Lage der Grenzorbitale in tertiären Phosphanen und NHCs^[25]

⁷Was nicht notwendiger Weise bedeutet, dass die Metall-Ligand-Bindung insgesamt schwach ist.

⁸PF₃ ist ein ausgezeichneter π -Akzeptor, vergleichbar mit dem CO- und dem NO⁺-Liganden.

Anhand dieser Abbildung wird deutlich, dass NHCs und Phosphane über ähnliche σ -Donorvermögen verfügen, da die energetische Lage ihrer für die Koordination zur Verfügung stehenden Orbitale sehr ähnlich ist. Die in weiten Teilen aber doch höhere Gesamtbasizität der NHCs^[40] resultiert also eher aus der letztendlich an das Übergangsmetall gelieferten Gesamtelektronendichte. Während Phosphane auf Grund ihrer energetisch relativ niedrig liegenden LUMOs zu π -Rückbindungen tendieren und damit wieder Elektronendichte vom Metall abziehen können, verfügen NHC über eine eingeschränkte π -Akzeptorfähigkeit, da in typischen Diamino-Carbenen die entsprechenden Orbitale mit passender Symmetrie energetisch noch höher liegen. Dennoch bilden die meisten NHC stärkere Bindungen mit Übergangsmetallen als die elektronenreichsten Phosphane, wie Nolan et al. an einem ausgewählten Ruthenium-Modellkomplex anhand kalorimetrisch bestimmter Bindungsdissoziationsenergien quantifizieren konnte (Abb. 2.18).^[40]

Enthalpies of ligand substitution and relative reaction enthalpies (kcal/mol)



L	$-^2H_{\text{rxn}}$	Relative BDE
ICy	85.0 (0.2)	21.2
ITol	75.3 (0.4)	18.8
IpCl	74.3 (0.3)	18.6
IAd	27.4 (0.4)	6.8
IMesCl	48.5 (0.4)	12.1
IMes	62.6 (0.2)	15.6
PCy ₃	41.9 (0.2)	10.5
P ^{<i>i</i>} Pr ₃	37.4 (0.3)	9.4

Abbildung 2.18: Relative Bindungsdissoziationsenergien von NHC- und Phosphan-Komplexen^[40]

Auch der sonst gängige Vergleich von CO-Streckschwingungsfrequenzen in dem C_{3v} -symmetrischen $\text{LNi}(\text{CO})_3$ -Komplex zeigt für alle untersuchten NHC-Komplexe niedrigere A_1 - und E -Schwingungsfrequenzen für die Carbonylliganden, als für die entsprechenden Tricyclohexylphosphan- und Tri-*i*-propylphosphan-Komplexe.^[40]

Diese Unterschiede in den Koordinationseigenschaften von NHCs und tertiären Phosphanen konnten auch in den Mechanismen der Olefinmetathese, eine der herausragenden Anwendungen von NHC-Übergangsmetallkomplexen, nachgewiesen werden. Während in dem Katalysemechanismus von **2.16** (Abb. 2.19) mit Phosphanen als Coliganden als initiiender Schritt die Dissoziation eines Phosphanliganden als allgemein akzeptiert gilt,^[77] bleibt in **2.17** das NHC an das Rutheniumatom gebunden und

verhindert nach neueren theoretischen Untersuchungen sogar die Dissoziation des *trans*-ständigen Phosphans.^{[78],[79]}

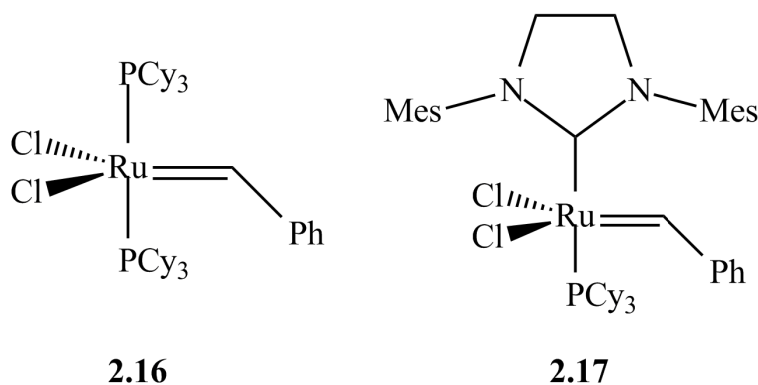


Abbildung 2.19: Grubbs-Katalysatoren für die Olefinmetathese

Die elektronischen Eigenschaften von NHC-Liganden

NHCs sind sehr elektronenreich und haben als Liganden eine bemerkenswerte σ -Donorfähigkeit.^{[80],[34],[81]} Auf Basis quantenchemischer Rechnungen konnte gezeigt werden, dass die erste Ionisierungsenergie eines NHC dem Entfernen eines Elektrons aus dem nichtbindenden Elektronenpaar des Singulett-Carben-Kohlenstoffatom entspricht.^[80] Das legt den Schluss nahe, dass der Orbitalkoeffizient des HOMO hier am größten ist und erklärt damit gut die hohe lokale Elektronendichte des NHC am Carben-C und die außerordentlich hohe σ -Donorfähigkeit in Metallkomplexen.

Mit dem Ziel vor Augen, die elektronischen Eigenschaften der NHCs und speziell die NHC-Metall-Bindung besser zu verstehen, wurden viele experimentelle und theoretische Arbeiten auf diesem Gebiet angefertigt. Nachfolgend sollen kurz die etabliertesten, experimentellen Methoden zur Untersuchung eben dieser Parameter vorgestellt werden.

Die CO-Streckschwingungsfrequenzen in Carbonylkomplexen stellen eine empirisch messbare Größe für die durch andere Liganden an das Metall transportierte Elektronendichte dar. Im IR-Spektrum liefern die charakteristischen Banden der CO-Streckschwingungen ein Maß für die Bindungsordnung in den Carbonylliganden und damit der Elektronendichte am Metall selbst.⁹ Je höher hierbei die experimentell bestimmten Schwingungsfrequenzen der Carbonyl-Banden sind, desto elektronenärmer wird das übrige Metallfragment sein, weil die Bindungsordnung in der CO-Bindung offensichtlich zugenom-

⁹Für eine ausführliche Diskussion der Metall-Carbonyl-Bindung sei auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen, Bsp. Lit. [82].

men hat. Bis vor einigen Jahren wurden solche Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften noch an dem historisch etablierten C_{3v} -symmetrischen LNi(CO)_3 -Komplex untersucht, anhand dessen Tolman im Jahre 1977 den TEP-Wert (Tolman-Electronic-Parameter) zur Quantifizierung der σ -Donorstärke von Liganden einführte.^[83] Dieses Konzept geht wiederum auf Arbeiten von Strohmeier, Müller und Bigorgne zurück.^[81] Seit einigen Jahren jedoch wird dieser TEP-Wert aus anderen, weniger toxischen Metallkomplexen bezogen. Dafür haben sich die quadratisch-planaren $[(\text{cod})\text{MCl(L)}]$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{L} = \text{Ligand}$) etabliert, anhand derer eine mittlerweile große Vielfalt an elektronisch diversen NHC-Liganden klassifiziert wurde.^[81] Anhand von Referenzstudien konnten lineare Regressionen zur Umrechnung, der aus den Iridium- und Rhodium-Komplexen ermittelten Schwingungen, in den TEP-Wert erhalten werden. Hierbei haben Crabtree^[84] und Nolan^[85] die Skala für die Iridium-Komplexe untersucht, während Plenio et al. die Gleichung für die Umrechnung von Rhodium nach Nickel entwickelte.^[86] In Abbildung 2.20 sind die beiden Korrelationsgleichungen dargestellt.

$$\text{Ir nach Ni: } \text{TEP}[\text{cm}^{-1}] = 0.8475\nu_{\text{CO}}^{\text{av/Ir}} + 336.2$$

$$\text{Rh nach Ni: } \text{TEP}[\text{cm}^{-1}] = 0.8001\nu_{\text{CO}}^{\text{av/Rh}} + 420.0$$

Abbildung 2.20: Korrelationsgleichungen für die Umrechnung in TEP-Werte

Hierbei geht man davon aus, dass die jeweils *trans*-ständigen Liganden bezüglich ihrer Metall-Ligand π -Rückbindung um die gleichen d-Orbitale konkurrieren. Da die charakteristischen Banden der CO-Streckschwingungen im IR-Spektrum direkt verknüpft sind mit der Bindungsstärke zwischen dem Carbonyl-Ligand und dem Zentralmetall, stellen diese ein gutes Maß für den elektronischen Einfluss des eingeführten Liganden dar (Abb. 2.21).

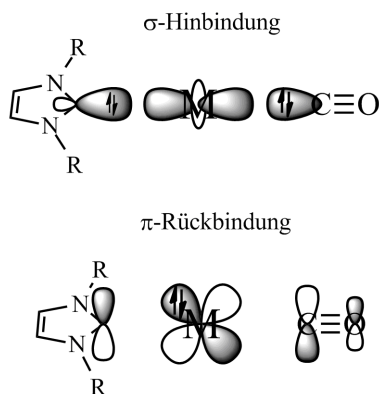


Abbildung 2.21: Veranschaulichtes Bindungsmodell in NHC-M-CO-Komplexen

Leider erlaubt diese Methode keine Differenzierung der σ - und π -Bindungsanteile der untersuchten Liganden, da die Bindung der Carbonyl-Liganden im Endeffekt nur auf die Netto-Elektronendichte am Metall reagiert.^[87] Hierzu bedarf es geeigneter quantenchemischer Methoden und Untersuchungen, um diese Bindungsanteile zu differenzieren. Zwei weitere Methoden zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften von NHCs wurden von Huynh et al. und Lever et al. eingeführt. Dabei nutzte die Arbeitsgruppe um Huynh die chemische Verschiebung eines *trans*-ständigen, Palladium-gebundenen Benzimidazol-2-ylidens, um die elektronischen Eigenschaften des jeweils neu eingeführten Carbens zu quantifizieren (Abb. 2.22).^[88]

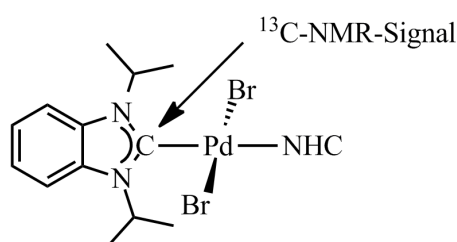


Abbildung 2.22: ^{13}C -NMR-spektroskopische Methode zur Quantifizierung der elektronischen Eigenschaften von NHC-Liganden

Die Methode von Lever et al. (Lever-Electronic-Parameter) korreliert den Elektronenreichtum einer Vielzahl von Liganden (u.a. NHC-Liganden) mit dem elektrochemischen Potential entsprechender Metallkomplexe (z.B. $[\text{Ru}^{+\text{II}}(\text{Bipy})_2\text{L}_2]/[\text{Ru}^{+\text{III}}(\text{Bipy})_2\text{L}_2]$).^{[89],[90],[91],[87]} Diese sehr detaillierten Studien an einer Vielzahl von verschiedenen Metallkomplexen, die eine Fülle von Daten ergaben, haben sich aber in der Bestimmung der elektronischen Eigenschaften von NHCs nicht wirklich durchsetzen können.^[81]

Besondere Aufmerksamkeit wurde in den letzten Jahren der Frage nach den Bindungsmodi von NHC-Liganden gewidmet. Abbildung 2.23 zeigt eine mögliche π -Wechselwirkung der Metall-d-Orbitale mit dem formal leeren p_π -Orbital des Carben-Kohlenstoffatom. Sind NHCs reine σ -Donor-Liganden oder gibt es, ähnlich wie in den Fischer-Carbenkomplexen, auch kleine π -Rückbindungsanteile? Und wenn ja, wie muss man die NHCs modifizieren, um Einfluss auf die Bindungsanteile nehmen zu können?

In frühen quantenchemischen Untersuchungen elektronenreicher NHC-Komplexe mit späten Übergangsmetallen werden bis zu 30 % π -Rückbindungsanteil diskutiert.^{[92],[93]} Das impliziert die Frage, ob es auch experimentelle Hinweise darauf gibt.

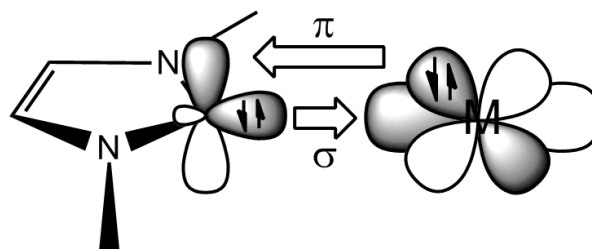


Abbildung 2.23: Qualitatives Schema der Bindungswechselwirkungen in NHC-Metallkomplexen

Erste erhebliche Fortschritte und fundierte experimentelle Nachweise einer π -Rückbindung in NHC-Metallkomplexen konnten Bielawski et al. im Jahre 2007 vorweisen.^[94] Hierbei wurde durch gezielte Änderung der Substituenten in 4,5-Position des Imidazol-2-ylidens die π -Acidität des NHC signifikant gesteigert, indem ausgehend von 4,5-H-, 4,5-Cl- über 4-NO₂ bis hin zu 4,5-CN-Substitution der elektronenziehende Charakter der Carbene erhöht wurde. Die synthetisierten NHC-Precursor wurden mit [(cod)Rh(Cl)]₂ zu den entsprechenden [(cod)Rh(Cl)(NHC)]-Komplexen umgesetzt. Vergleiche der NMR- und Röntgenstrukturdaten (Abb. 2.24) zeigten eine zunehmende Verkürzung der NHC-Metallbindung mit steigender π -Acidität. Dabei werden die N-C-Bindungen im Carben selbst und die Metall-C-Bindungen des koordinierten Olefins leicht aufgeweitet. IR-Spektroskopische Untersuchungen an den entsprechenden [(NHC)Rh(CO)₂(Cl)]-Komplexen stimmten mit den beobachteten Ergebnissen überein.

	X = H	X = Cl	X = NO ₂	X = CN
C-Rh (Å):	2.023	2.021	2.005	2.006
C-N (Å):	1.352	1.360	1.360	1.369
Rh-C ₁ (Å):	2.175	2.195	2.196	2.204
Rh-C ₂ (Å):	2.204	2.218	2.226	2.205

Abbildung 2.24: Vergleich der Röntgenstrukturdaten ausgewählter NHC-Komplexe^[94]

Arnold et al. versuchten eine Metall-NHC-Rückbindung durch d¹-Systeme der frühen Übergangsmetalle zu provozieren. Solche Metalle, wie etwa Ti(III), zeigen eine hohe Tendenz das einzelne *d*-Elektron abzugeben, um die nächst niedrigere Edelgaskonfiguration zu erhalten. Dieses Verhalten kennt man vor allem von d²-Konfigurationen, beispielsweise Ti(II), die als stärkste π -Donoren gelten.^[95]

Dennoch blieb fragwürdig, ob die experimentell beobachtete Bindungsverkürzung durch einen signifikanten Rückbindungsanteil verursacht wird, oder rein elektrostatischer Natur ist.^[96]

Die vielversprechenden experimentellen und theoretischen Untersuchungen der NHC-Metallbindungen im Hinblick auf die π -Akzeptorfähigkeit von NHC-Liganden in den letzten Jahren motivierten, in die Richtung der *elektronenarmen NHCs* weiter zu forschen. Seitdem wurden verschiedenste, elektronenarme NHC-Systeme im Hinblick auf ihre Bindungseigenschaften untersucht (näheres in Kapitel 3).

Die sterischen Eigenschaften von NHC-Liganden

Die Reaktivität der NHC-Übergangsmetallkomplexe hängt ganz erheblich von der sterischen Situation im Molekül ab. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Bindungsenergien der Metall-NHC-Bindungen maßgeblich von der Größe der Substituenten abhängen. Elektronische Unterschiede in den verschiedenen, getesteten NHCs spielten hier eine untergeordnete Rolle.^[97] Zur besseren Vergleichbarkeit mit tertiären Phosphanen haben Cavallo et al. ein Modell entwickelt, das ähnlich dem Tolman'schen Kegelwinkel-Modell^[83] eine geeignete Quantifizierung des Raumbedarfs beider Ligandenklassen - Phosphane wie NHCs - zulässt (Abb. 2.25).^[98]

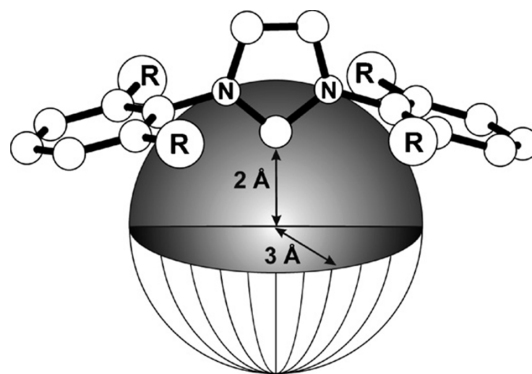


Abbildung 2.25: Raumanspruch eines NHC bezogen auf eine sphärische Metallumgebung in % V_{Bur} .^[98]

Dabei wird der räumliche Anspruch des Liganden in einer sphärischen Umgebung von 3 Å um das Metallzentrum berechnet. Anhand dieses Modells konnten Cavallo et al. nicht nur zeigen, dass einige NHCs einen noch größeren Raumbedarf aufweisen als das sterisch extrem anspruchsvolle Tris-*t*-Butylphosphan, sondern auch, dass eine lineare Abhängigkeit der NHC-Bindungsdissoziationsenergien von dem sterischen Anspruch

der Liganden in den Modellkomplexen $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{NHC})]$ besteht^[99] (s. Abb. 2.26).

CO and ligand BDE and $\%V_{\text{bur}}$ values for $(\text{L})\text{Ni}(\text{CO})_2$ and $(\text{L})\text{Ni}(\text{CO})_3$ complexes (kcal/mol)

Ligand	BDE of CO in $(\text{L})\text{Ni}(\text{CO})_3$	BDE of L in $(\text{L})\text{Ni}(\text{CO})_3$	BDE of L in $(\text{L})\text{Ni}(\text{CO})_2$	$\%V_{\text{bur}}$
I^tBu	13.3	24.0	44.3	37
IAd	7.6	20.4	46.5	37
IMes	28.3	41.1	46.5	26
SIMes	26.8	40.2	47.2	27
IPr	26.7	38.5	45.4	29
SIPr	25.6	38.0	46.1	30
ICy	27.0	39.6	46.3	23
PPh_3	30.4	26.7	30.0	22
P^tBu_3	27.4	28.0	34.3	30

Abbildung 2.26: Abhängigkeit der BDE von dem Raumbedarf der NHC-Liganden^[40]

Diese Abhängigkeit der Reaktivität der NHCs von sterischen Einflüssen unterstreichen auch experimentelle Untersuchungen, die von Cabeza et al. veröffentlicht wurden.^[100] Dabei fanden die Autoren in der Reaktion von $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ mit drei unterschiedlich substituierten NHCs eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von der Größe der Substituenten (s. Abb. 2.27).

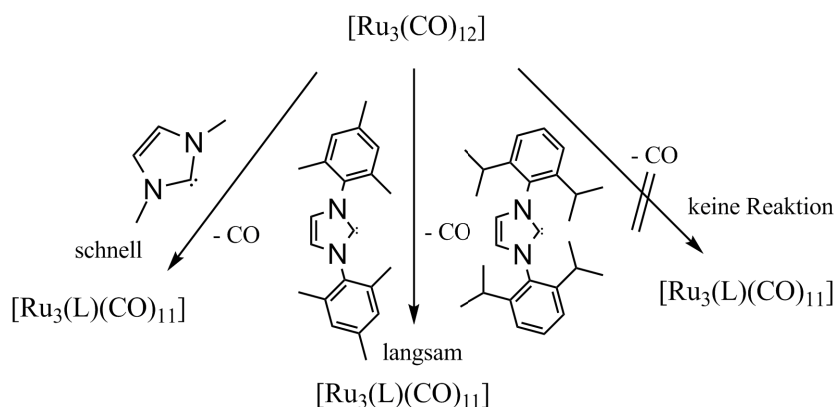


Abbildung 2.27: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der NHC von der Größe der Substituenten

Die Fortschritte in dem Verständnis der stereoelektronischen Eigenschaften von NHCs und die Entwicklung solcher Modelle sind wichtige Schritte hin zu einer gezielten Synthese von homogenen Katalysatoren.

2.4 NHC-Liganden in der Übergangsmetall-Katalyse

Hier soll eine kurze Zusammenfassung der wesentlichen Erkenntnisse im Hinblick auf NHCs als Liganden in der Übergangsmetall-Katalyse gegeben werden.

In den vorangehenden Abschnitten wurde schon erwähnt, dass NHCs als Liganden in der Übergangsmetall-Katalyse ein großes Potenzial darstellen. Nicht nur, dass sie in nahezu alle Bereiche der sonst üblichen Phosphan-Liganden vorgedrungen sind; NHCs zeigen in weiten Teilen eine höhere Aktivität und längere Lebensdauer als vergleichbare Phosphan-basierte Katalysatoren. Ein beeindruckendes Beispiel hierfür ist die Olefin-Metathese an Ruthenium-Katalysatoren.^{[101],[102],[103],[104],[105]} Auch die Vielfalt der Reaktionen, in denen NHC-Übergangsmetallkomplexe als Katalysatoren eingesetzt werden, hat in den letzten Jahren rasant zugenommen. Die Darstellung all dieser Anwendungen würde den Rahmen dieses Kapitels bei Weitem sprengen, daher sei an dieser Stelle auf die einschlägigen Übersichtsartikel verwiesen.^{[26],[27],[25],[21], [106]} Im nachfolgenden Abschnitt werden nur einige ausgewählte Studien zur Aktivität von NHCs in der homogenen Katalyse dargestellt, um am Ende ein vorsichtiges Fazit ziehen zu können.

Die sterischen- und elektronischen Eigenschaften der Liganden sind von besonderer Bedeutung in homogen-katalytischen Anwendungen. Nolan et al. konnten 1999 in einer Studie zeigen, dass die katalytische Aktivität ausgesuchter Ruthenium-Katalysatoren in der Olefin-Metathese von dem sterischen Anspruch der NHC-Liganden abhängt. Dabei verglichen sie das bekannte IMes **2.18** mit dem ITol **2.19** und dem etwas elektronenärmeren, *para*-Chlorphenyl-substituierten NHC **2.20** (Abb. 2.28).^[107]

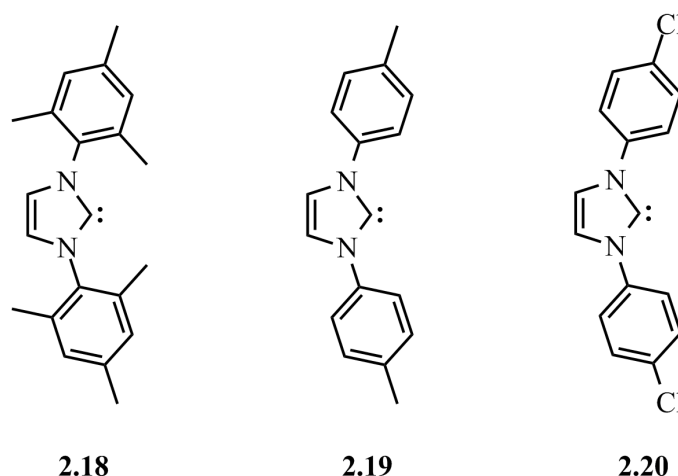


Abbildung 2.28: Einige NHC-Liganden für die Übergangsmetallkatalyse

Die beiden in ortho-Position nicht substituierten NHC-Liganden **2.19** und **2.20** zeigten hierbei eine deutlich geringere Aktivität als das sterisch anspruchsvollere IMes **2.18**. Das legte die Vermutung nahe, dass der sterische Anspruch der Liganden mitentscheidend für die Lebensdauer des Katalysators ist. Seitdem wurden viele Untersuchungen bezüglich der sterischen Einflüsse von NHC-Liganden in der homogenen Katalyse durchgeführt.

2004 konnten Glorius et al. in einer detaillierten Studie zeigen, dass, durch die Erhöhung des sterischen Anspruchs der eingesetzten NHC-Liganden IBiox **2.21-2.23**, eine Umsatzsteigerung von etwa 10 % auf fast 100 % in der Synthese von Biarylen erzielt werden kann (s. Abb. 2.29).^[108]

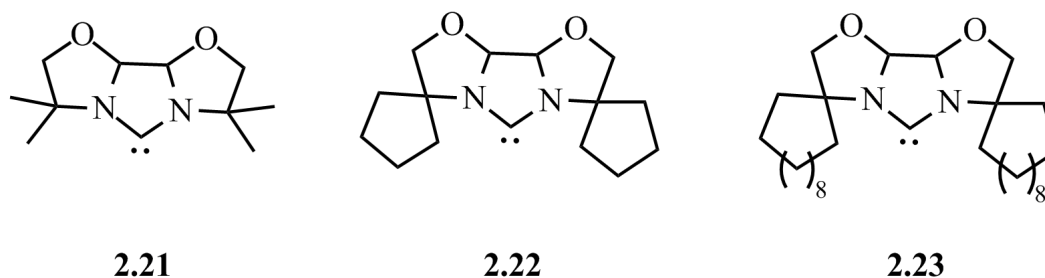


Abbildung 2.29: IBiox-NHCs **2.21-2.23** für die Synthese von Biarylen durch Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung sterisch anspruchsvoller Substrate

Diese Umsatzsteigerung ist nicht auf eine Änderung der elektronischen Eigenschaften zurückzuführen, da die untersuchten Liganden fast alle identische TEP-Werte aufweisen. Außerdem scheint interessanterweise die Fähigkeit des Liganden seinen Raumanspruch flexibel geltend zu machen - also zu *atmen* - von Vorteil zu sein, denn Liganden wie das eingangs beschriebene IAd **2.1** versagten bei der Umsetzung der untersuchten Substrate.

In einer aktuellen Studie zeigten Liu et al., dass selbst bei Reaktionen, die besonders über den sterischen Anspruch der Coliganden gesteuert werden, eine Abschätzung über das Konzept des *verdeckten Volumens* (% V_{Bur}) (s. Kap. 2.3.2) nicht ausreicht, um regiochemische Informationen vorherzusagen.^[109] Theoretische Untersuchungen des sterischen Anspruchs der NHC-Liganden zeigten, dass es in dem hier gewählten Beispiel der Nickel-katalysierten reduktiven Kupplung von Alkinen und Aldehyden auf die exakte sterische Umgebung am Metallzentrum und damit der Orientierung der Substrate am Katalysator ankommt.

Dass der Einfluss der sterischen Parameter wiederum auch begrenzt sein kann, konnten Nolan et al. 2011 in einer Studie zu den stereoelektronischen Einflüssen der NHC-Liganden in der Olefin-Metathese nachweisen.^[110]

Dabei zeigte die Variation des sterischen Anspruchs der NHCs keinen Einfluss auf die E/Z-Selektivität des Produktes aus der Kreuzmetathese von Allylbenzol und *z*-2-Buten-1,4-diacetat (Abb. 2.30). Man hätte erwartet, dass die räumliche Situation im Katalysator, ähnlich wie in manchen nicht elektronisch-differenzierten enantioselektiven Katalysen, großen Einfluss auf die Selektivität nehmen würde. Auch der elektronische Einfluss der NHCs spiegelte hier keinen einheitlichen Trend wider.

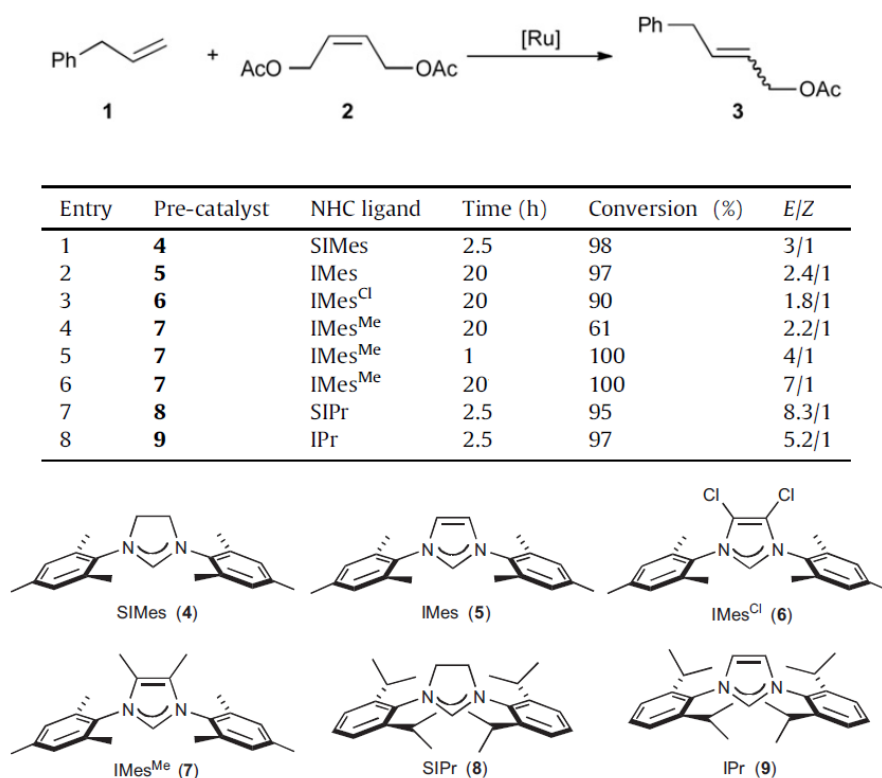
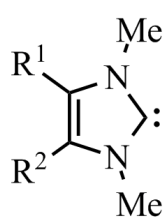


Abbildung 2.30: Einfluss der stereoelektronischen Parameter von NHC-Liganden auf die Ruthenium-katalysierte Kreuzmetathese

Bielawski et al. veröffentlichten 2008 eine Studie, anhand derer es möglich war, eine Aussage über den Einfluss des Bindungssynergismus, des NHC-Liganden zum Zentralmetall, auf die Katalyse zu machen.^[111] Dabei stellten sie fest, dass Substituenten mit -M-Effekt im Rückgrat, die die π -Akzeptorfähigkeit des NHC-Liganden erhöhen, in der Katalyse andere Resultate erzielten, als die entsprechenden Substituenten mit -I-Effekt (vgl. Abb. 2.31). Anhand der TEP-Werte und den Katalyse-Ergebnissen konnte man feststellen, dass nicht allein der *Netto*-Elektronenreichtum des Liganden (bestimmt durch den TEP-Wert) bestimmend war, sondern auch die Bindungssituation zwischen NHC und Metall.



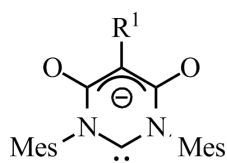
- a:** $R^1 = R^2 = -H$
b: $R^1 = R^2 = -Cl$
c: $R^1 = -H, R^2 = -CF_3$
d: $R^1 = -H, R^2 = -NO_2$
e: $R^1 = R^2 = -CN$

2.24 a-e

Abbildung 2.31: Unterschiedlich substituierte NHCs **2.24 a-e** für den Vergleich in der Rhodium- und Palladium-Katalyse

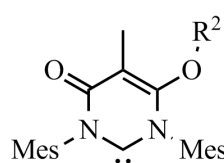
In der Rhodium-katalysierten Hydroborierung von Alkinen waren die NHC-Liganden mit erhöhter π -Akzeptorfähigkeit unterlegen, während sich dieses Verhalten in der Palladium-katalysierten Heck-Reaktion genau umkehrte.

Dagegen konnten Cesár et al. 2010 anhand der Rhodium-katalysierten Hydroborierung sowie der Rhodium-katalysierten Polymerisation von Phenylacetylen eine klare Überlegenheit der anionischen NHCs **2.25** gegenüber den durch Abfangen mit Elektrophilen neutralisierten NHCs **2.26** zeigen (Abb. 2.32).



$R^1 = Me, ^tBu$

2.25



$R^2 = H, Me, Tf$

2.26

Abbildung 2.32: Anionische- und neutrale Sechsring-Diamidocarbene als Liganden in der ÜM-Katalyse

Die anionischen NHCs gehören zu den stärksten Donor-Liganden überhaupt und sind elektronenreicher als alle bis dahin bekannten Sechsring-NHC-Liganden. Das Abfangen der negativen Ladung mit Elektrophilen bewirkt einen dramatischen Einbruch der Donor-Fähigkeit und katapultiert diese Sechsring-Diamidocarbene an das elektronenarme Ende des NHC-Donorvermögens.^[112] Diese Ergebnisse passen auch mit den Untersuchungen von Bielawski et al. zusammen, die ebenfalls in der Rhodium-katalysierten Hydroborierung die Überlegenheit der elektronenreichen NHC-Liganden zeigen konnten.^[111]

Eine ebenfalls von Bielawski et al. durchgeführte Studie zur Aktivität von Sechsring-Diamidocarbenen in der Ruthenium-katalysierten Olefinmetathese offenbarte zwar erneut die generell eher mangelhafte Aktivität elektronenarmer NHC-Liganden in der Katalyse, zeigte aber auch, dass solche Ergebnisse nur vorsichtig verallgemeinert werden dürfen.^[113] Die Diamido-NHC-basierten Katalysatoren ermöglichten beispielsweise die RCM¹⁰ von Diethyl-dimethylallylmalonat zu den entsprechenden tetrasubstituierten Olefinen. Eine Reaktion, die mit Phosphan-basierten Katalysatoren nicht möglich ist. Wiederum in manchen RCM's war kein Unterschied in der Aktivität zwischen den elektronenreichen Pyrimidin-basierten Sechsring-NHCs und den elektronenarmen Diamido-NHCs zu erkennen.

Aus diesen ausgewählten Beispielen der Leistungsfähigkeit von NHC-Liganden in der Übergangsmetallkomplex-Katalyse lässt sich folgendes festhalten. NHCs sind sehr potente Liganden, die mit einem generell hohen Donorvermögen und einem hohen sterischen Raumanspruch viele Arten von Übergangsmetall-Katalysen unterstützen. Dennoch muss im Einzelfall immer eine genaue Analyse der NHC-Katalysator-Substrat-Beziehung durchgeführt werden. Nicht in allen Katalysen ist höchster Elektronenreichtum am Metall von Vorteil und der sterische Anspruch des Liganden muss den Ansprüchen der Substrate angepasst werden. Auch nicht jede Katalyse reagiert empfindlich auf eben diese Parameter. Das Gebiet der enantioselektiven- bzw. regioselektiven Katalyse wiederum erhöht noch einmal die Ansprüche an die Maßanfertigung der eingesetzten Liganden.

Die Stoffklasse der NHCs bietet dabei aber eine extrem hohe Modifikationsvielfalt und eignet sich daher hervorragend für Übergangsmetall-katalytische Anwendungen. Hier dürfen noch viele weitere Errungenschaften erwartet werden.

2.5 Wichtige Darstellungsmöglichkeiten von NHCs

Nach den einführenden Worten über NHCs, ihre stereoelektronischen Parameter, ihre Klassifizierung und ihre Anwendungsmöglichkeiten in der Katalyse, soll der nachfolgende Abschnitt die Brücke zur Praxis der Carbenchemie schlagen. Deshalb werden in diesem Abschnitt die wichtigsten Methoden zur Darstellung von geeigneten NHC-Vorläufer-Verbindungen, freien NHCs und den entsprechenden NHC-Metallkomplexen kurz vorgestellt.

¹⁰Ring-Closure-Metathesis

2.5.1 Darstellung geeigneter NHC-Precursor

Grundsätzlich gibt es eine Vielzahl von Varianten, um ein geeignetes System für einen NHC-Vorläufer aufzubauen. Eine ausführliche Darstellung aller aktuellen Syntheserouten wurde kürzlich von César et al. in einem hervorragenden Übersichtsartikel veröffentlicht.^[114] In Abbildung 2.33 sind die drei wichtigsten Methoden schematisch abgebildet.

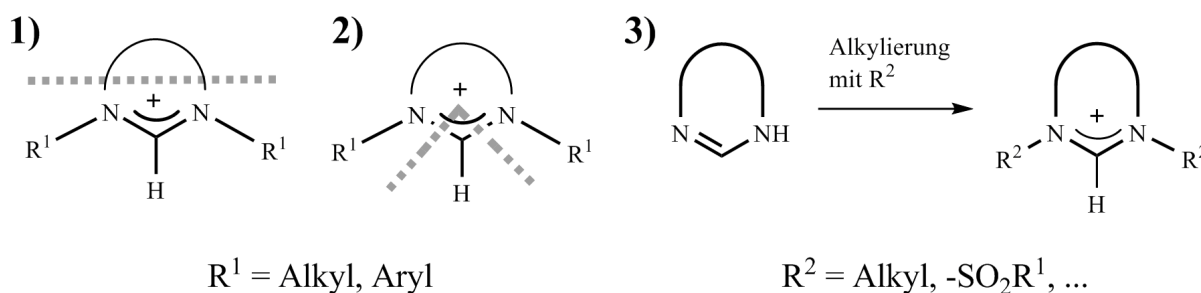


Abbildung 2.33: Allgemeine Synthesemethoden für NHC-Vorläufer-Verbindungen

Methode **1)** stellt die Umsetzung eines beliebigen Formamidins mit geeigneten Elektrophilen dar, die anschließend das Rückgrat des NHC bilden werden. Hier steht eine große Vielfalt an Elektrophilen zur Verfügung. Die Umsetzung von Formamidinen beispielsweise mit 1,2-Dichlorethan^[115] oder Glyoxyl-Aldehyd^[116] führt zum gesättigten Imidazolium-Salz. Erheblich schneller reagieren allerdings solche Formamidine mit stärkeren Elektrophilen, wie Disäurechloriden oder durch DCC¹¹ aktivierten Dicarbonsäuren.^{[117],[118],[63],[119]} Die Umsetzung mit diesen Elektrophilen führt zu den entsprechenden Diamidocarben-Vorläufern. Auch die Umsetzung von Formamidinen mit aktivierten sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen in benzanellierten Systemen funktioniert und führt zu den entsprechenden NHC-Vorläufern.^[120]

Methode **2)** geht von Diimin- oder Diamin-Strukturen aus, denen formal nur noch eine CH-Einheit fehlt. Diese Substrate lassen sich mit einer Vielzahl von C1-Bausteinen ringschließen. Die gängigsten Reagenzien sind die Trialkylorthoformate.^[121] Es sei noch erwähnt, dass die meisten Diimine zunächst zu Diaminen reduziert werden müssen, bevor sie mit solchen C1-Bausteinen unter Ringschluss reagieren. Als Reduktionsmittel stehen hier Alkalimetallhydride oder auch Grignard-Reagenzien zur Verfügung, durch die sich auch noch gewünschte Gruppen in das Rückgrat des NHC einbauen lassen. Auch die Kondensation mit Formaldehyd, die historische Synthese-Route von Arduengo et al., funktioniert je nach Substrat in guten Ausbeuten. Dabei stellt die

¹¹Dicyclohexylcarbodiimid; Reagenz zur Aktivierung von Carbonsäuren

Eintopf-Synthese solcher NHC-Vorläufer durch Kondensation von primären Aminen mit einer Dicarboxylfunktion, Reduktion und anschließender Kondensation mit einem C1-Baustein im weiteren Sinne nur eine Kombination aus Methode 1) und 2) dar. Je nach Elektronenarmut des aufgebauten Heterozyklus kann es vorkommen, dass nicht das gewünschte Amidinium-Salz erhalten wird, sondern die Abgangsgruppe des verwendeten Elektrophils die C2-Position besetzt. Das kann in der Regel durch Umsetzung mit starken Lewis-Säuren oder Halogenid-Fängern, wie Ag^+ oder Tl^+ , korrigiert werden. Besonders elektronenreiche Diimine oder Diamine lassen sich sogar mit geminalen Dihalogenomethan-Derivaten (z.B. Diiodmethan) ringschließen.^{[122],[123]} Auch Chlormethylether^{[124],[125]} und Chlormethyl-Pivaloate^[126] sind starke Dielektrophile und gehören zu den gängigen C1-Bausteinen zur Synthese von NHC-Vorläufern. Mit diesen Reagenzien lassen sich vor allem sterisch anspruchsvoll substituierte NHC-Vorläufer darstellen. NHC-Vorläufer, die aus cyclischen Aminen bestehen, lassen sich durch formale Abstraktion eines Hydrids durch geeignete Reagenzien zu den entsprechenden Amidinium-Salzen oxidieren. *N*-Bromsuccinimid und Trityl-tetrafluoroborat¹² sind hier die gängigsten Oxidationsmittel.^{[127],[128]} Besonders leicht können durch Alkylierung elektronenarme Reste eingeführt werden. Setzt man die entsprechenden Amin- bzw. Imin-Funktionen des entsprechenden Heterozyklus mit Säurechloriden oder Sulfonsäurechloriden um, so erhält man meist in hervorragenden Ausbeuten die entsprechenden NHC-Vorläufer zu elektronenarmen Carbenen.

Durch Methode 3) lassen sich im Wesentlichen kleinere Alkyl-Reste oder besonders elektronenziehende Reste einführen. Für diese Variante werden starke Alkylierungsmittel benötigt. Je nach Elektronenreichtum des zu alkylierenden Heterozyklus reicht die Reaktivität der Reagenzien von Methyljodid bis zum Meerwein'schen Salz¹³. Mit den sterisch anspruchsvollsten Resten, die auf diese Synthese-Route eingeführt werden können, sind Benzyl- und Isopropyl-Reste. Für *tert*.-Butyl und Neopentyl-Substituenten muss man für gewöhnlich schon auf alternative Synthese-Routen ausweichen.

Insgesamt stehen noch eine Vielzahl an Zyklisierungs-Reaktionen zur Verfügung, die alle ihrer Natur gemäß besondere Edukte benötigen und deshalb in dieser allgemeinen Beschreibung nicht erwähnt werden.

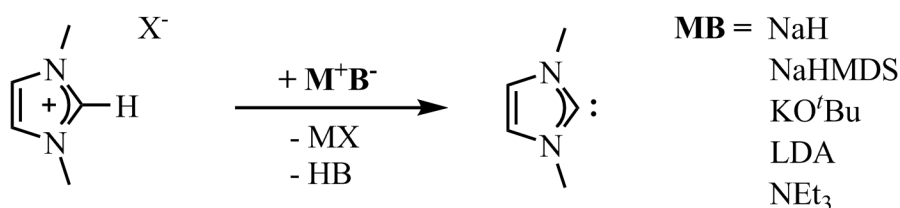
¹²Das Triphenylmethyl-Kation ist bekannt für seine besondere Affinität zu Hydriden.

¹³Trimethyloxonium-tetrafluoroborat

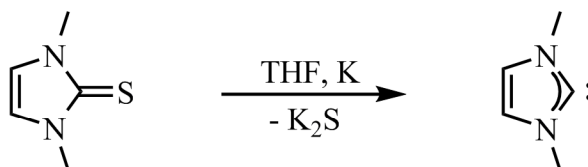
2.5.2 Darstellung freier NHCs

Im Folgenden werden kurz die üblichen Verfahren zur Darstellung freier NHCs vorgestellt. Auch wenn die Methoden verhältnismäßig trivial anmuten, kommt es sehr auf die elektronische Konfiguration und sterische Konstitution des jeweiligen NHCs an, ob es sich tatsächlich als freies Carben isolieren und charakterisieren lässt. In Abbildung 2.34 sind die drei gängigsten Methoden schematisch abgebildet.

1) Deprotonierung



2) Reduktion von Thioharnstoff-Derivaten



3) α -Eliminierung

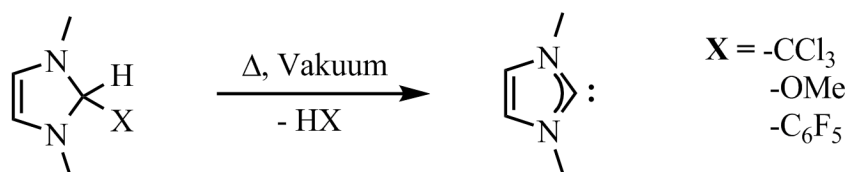


Abbildung 2.34: Allgemeine Synthesemethoden zur Darstellung freier NHCs

Die sicherlich am weitesten etablierte und am häufigsten angewendete Methode zur Erzeugung freier NHCs ist die Deprotonierung der entsprechenden NHC-Vorläufer mit geeigneten Basen (**Methode 1**). Abhängig von der Stärke der eingesetzten Base verlaufen diese Deprotonierungen unterschiedlich schnell. Deshalb werden im Allgemeinen sehr starke Basen bei tiefen Temperaturen gewählt, um gleichzeitig eine eventuelle Dimerisierung des freien Carbens zu verhindern. Generell kommen sterisch anspruchsvolle, nicht nukleophile Basen zum Einsatz, um ungewünschte Nebenreaktionen oder Additionen der Base an den NHC-Vorläufer zu vermeiden. Mit Natriumhydrid als

Base, Tetrahydrofuran als Lösungsmittel und einer katalytischen Menge Dimethylsulfoxid, gelang es Arduengo et al. als Erstem ein freies NHC (**2.1**) zu erzeugen und auch zu isolieren. Dennoch wurde die Deprotonierung von Imidazolium-Salzen schon viel früher sogar im industriellen Maßstab angewendet (s. Kapitel 2.2).

Eine zweite probate Methode zur Erzeugung freier NHCs ist die reduktive Entschwefelung von Thioharnstoff-Derivaten. Hierbei erhitzt man das neutrale Harnstoff-Derivat und elementares Kalium für mehrere Stunden in Tetrahydrofuran. Sofern das Carben unter diesen Bedingungen nicht dimerisiert, lässt es sich leicht isolieren, da als Nebenprodukte nur das schwerlösliche Kaliumsulfid anfällt, welches sich leicht abtrennen lässt. Nebenreaktionen des Carbens mit dem elementaren Kalium sind nicht zu erwarten.^{[129],[130]} Diese Reaktion funktioniert auch in Toluol und führt zu vergleichbaren Resultaten.^{[131],[132],[133]}

Die Synthese von freien NHCs über eine α -Eliminierung von kleinen, stabilen Molekülen gehört zu den selteneren Methoden zur Erzeugung von Carbenen.^{[134],[17],[135],[136],[137]} Dennoch gehört sie, historisch gesehen, zu den ältesten Verfahren. Wanzlick gelang es 1960, Chloroform aus der C2-Position eines Imidazol-Kerns zu eliminieren. Isolieren konnte er jedoch nur das Dimer des Carbens.^[16]

Eine kürzlich durch Siemeling et al. entwickelte Methode zur Darstellung von NHCs soll hier nicht unerwähnt bleiben.^[138] Dabei nutzten sie die Gegenwart einer basisch-funktionellen Gruppe innerhalb des Amidinium-Ylids des Nitrons um die C2-Position intramolekular zu deprotonieren. Streng genommen ist diese Reaktion als Gleichgewichtsreaktion zu verstehen, aus der man das Carben mit geeigneten Reagenzien abfangen kann (Abb. 2.35).

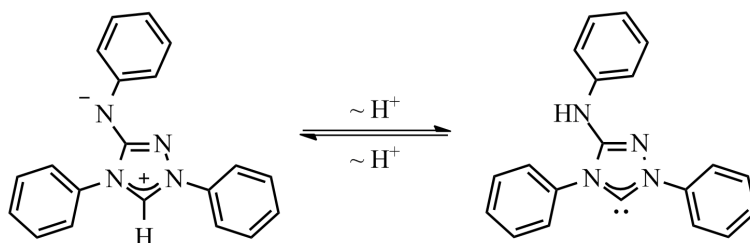


Abbildung 2.35: Nutzung einer intramolekularen Tautomerie zur Darstellung freier NHCs

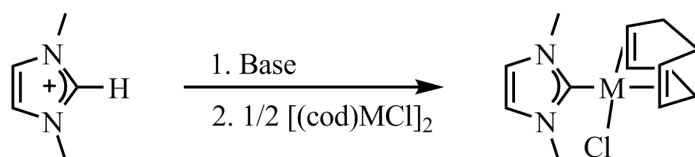
Auch César et al. konnten kürzlich ein ähnliches System auf Basis des Imidazol-Kerns vorstellen.^[139]

2.5.3 Darstellung von NHC-Übergangsmetallkomplexen

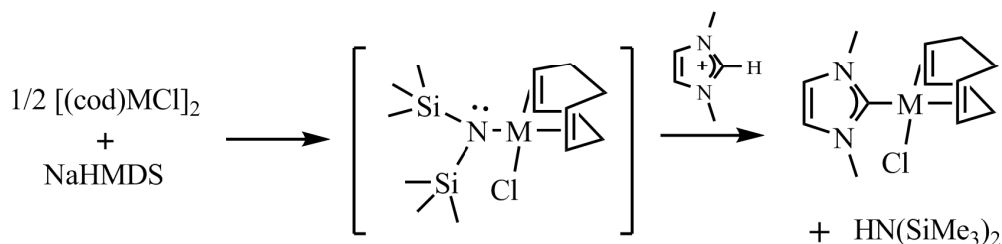
Es gibt eine Vielzahl an Möglichkeiten NHC-Metallkomplexe herzustellen.^{[140],[34]} Hier sollen die wichtigsten in Kürze besprochen werden. In Abbildung 2.36 sind die wichtigsten Methoden und ihre verschiedenen Varianten skizziert.

1) Deprotonierung und Koordination

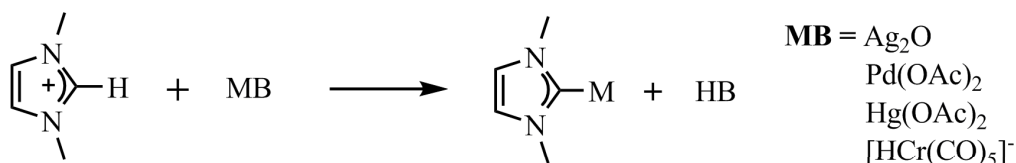
a) Umsetzung des freien Carbens



b) Deprotonierung durch Metall-Base-Addukt



c) Deprotonierung mit basischen Metall-Salzen



d) Deprotonierung und anschließende Liganden-Substitution

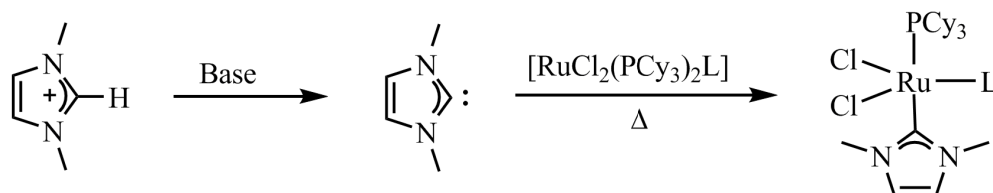


Abbildung 2.36: Darstellung von NHC-Metallkomplexen via Deprotonierung

Die meisten NHC-Metallkomplexe, die auf den klassischen Heterozyklen wie Imidazol, Benzimidazol, Tetrahydropyrimidin usw. basieren, lassen sich durch direkte Deprotonierung des NHC-Vorläufers und Abfangen mit den entsprechenden Metall-Fragmenten darstellen. Solange die freien Carbene nicht zur Dimerisierung oder Aktivierung ebenfalls anwesender Moleküle (Lösungsmittel, Schutzgase, Sauerstoff, Wasser) neigen, gehört diese Methode 1a) zu den einfachsten Verfahren.

Sofern die Base selbst als Ligand fungieren kann, lässt sich diese auch mit geeigneten Metall-Fragmenten zunächst zu einem Addukt umsetzen, das dann wiederum langsamer mit dem entsprechenden NHC-Precursor abreagiert. Die Reaktivität der Base lässt sich so herabstufen.^[141]

Durch den Einsatz basischer Metall-Salze lässt sich *in situ* das Carben erzeugen und direkt mit dem gewünschten Metall-Ion in einem Komplex abfangen. Die Basizität eines vergleichsweise schwachen Acetat-Anions kann in manchen Fällen ausreichen, um eine quantitative Deprotonierung der Amidinium-Salze zu verursachen. Hierbei entfernt die Bildung des NHC-Metallkomplexes das freie Carben aus dem vorliegenden Gleichgewicht und verschiebt dieses quantitativ auf die Seite des Produkt-Komplexes. Auf diese Art wurden die ersten beiden NHC-Metallkomplexe überhaupt synthetisiert.^{[15],[14]}

Eine vierte Variante der Deprotonierung ist der anschließende Liganden-Austausch. Hier reagiert das freie NHC mit einem koordinativ gesättigten Komplex, indem es einen labilen Liganden verdrängt. Da NHC-Liganden in der Regel hohe Bindungsenergien zu den korrespondierenden Metallzentren aufweisen, lässt sich über diese Methode oft ein hoher Umsatz erzielen. Im Besonderen lassen sich über diese Liganden-Substitution die Grubbs-Katalysatoren der I. Generation in die der II. Generation umwandeln (s. Abb. 2.19).^[135]

Abbildung 2.37 zeigt darüber hinaus Möglichkeiten zur Synthese von NHC-Übergangsmetallkomplexen. Hierbei stellt die *Transmetallierung* ebenfalls eine wichtige und besonders effiziente Methode dar. Als hervorragendes Transmetallierungs-Reagenz haben sich die Bis-NHC-Silber-Komplexe etabliert. Durch Umsetzung der entsprechenden NHC-Precursor mit Ag_2O bzw. $\text{Ag}(\text{OAc})_2$ erhält man die $[\text{Ag}(\text{NHC})_2]\text{AgX}_2$ - bzw. die monomeren $[\text{Ag}(\text{NHC})\text{X}]$ -Komplexe. Diese übertragen die Carbenliganden sehr schnell und in quantitativer Ausbeute auf andere Metall-Precursor, wie z. B. die $[(\text{cod})\text{MCl}]$ -Dimere ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$). Auch auf andere Münz- und Edelmetalle werden die NHCs effizient übertragen.^{[73],[72],[142]} Die *Oxidierende Addition* stellt eine hervorragende Variante zur Darstellung von NHC-Übergangsmetallkomplexen dar, die es erlaubt die Erzeugung des freien Carbens zu umgehen. Hierbei werden 2-Halogeno-NHC-Precursor mit elektronenreichen Metallkomplexen umgesetzt, die ihre Oxidationsstufe um +II erhöhen können (z. B. Pd^0 , Ir^{+I}). Auf diese Weise lassen sich eine Vielzahl von NHC-Metallkomplexen darstellen.^{[143],[144],[145],[146],[147],[148],[149]}

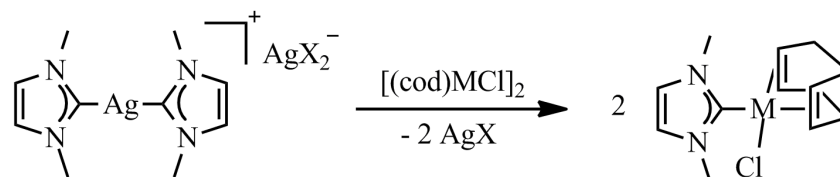
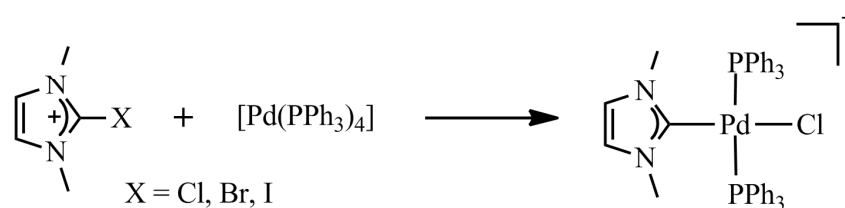
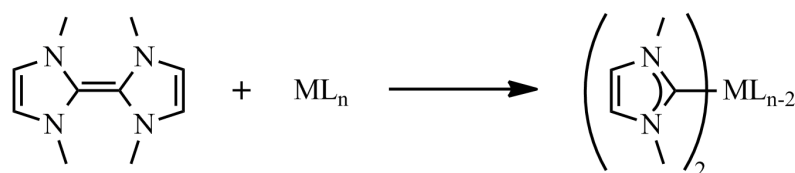
2) Transmetallierung**3) Oxidierende Addition von C-X-Bindungen****4) Spaltung elektronenreicher Entetraamine**

Abbildung 2.37: Varianten zur Darstellung von NHC-Metallkomplexen

Mit geeigneten Metall-Komplexen lassen sich sogar die C-H-Bindungen gewöhnlicher NHC-Precursor aktivieren. Man erhält dann die entsprechenden Hydrido-Komplexe.^{[150],[151]} Die im Wesentlichen von Lappert et al. entwickelte Methode zur Darstellung von NHC-Metallkomplexen nutzt die Insertion geeigneter Metall-Fragmente in die olefinische Doppelbindung von Entetraaminen.^{[133],[132],[152]} Diese Methode findet aber eher selten Anwendung, da sie auf den Einsatz elektronenreicher Entetraamine beschränkt ist und die meisten Entetraamine das Produkt dimerisierter NHCs sind, welche unter den geeigneten Bedingungen auch direkt mit den entsprechenden Metallen umsetzbar wären.

3 Stand der Forschung

Auf Grund der ausführlichen Darstellung der Entwicklungen und Eigenschaften von *N*-heterocyclischen Carbenen in Kapitel 2, werden in diesem Kapitel ausschließlich die literaturbekannten Ergebnisse dargestellt, die unmittelbar mit den in dieser Arbeit präsentierten Ergebnissen verknüpft sind.

3.1 Kationische *N*-heterocyclische Carbene

Das Gebiet der kationischen NHCs ist in der NHC-Forschung bisher äußerst selten gestreift worden. Deshalb existieren nur wenige Beispiele echter kationischer NHC-Derivate, zu denen im folgenden auch die Vertreter der höheren Homologen und Vertreter aus anderen Gruppen vorgestellt werden.

Die Anfänge der kationischen NHCs sind im Jahre 2000 zu suchen. Auf Basis des 1,2,4-Triazolylidens hatte die Gruppe um Bertrand im Jahre 1997 ein Koordinationspolymer **3.1** herstellen können, in dem jedes Triazolylid als verbrückender Ligand auftritt und damit selbst neutral ist.^[153] Basierend auf diesen Arbeiten stellten Bertrand et al. im Jahre 2000 die erfolgreiche Synthese des trikationischen Bis(NHC)silber-Komplexes **3.2** vor.^[154] In diesem Komplex übernimmt jedes Triazolylid die Rolle eines kationischen NHCs. Die Umsetzung des 1,2,4-Triazol-Dikations mit Natriummethanolat in Methanol führte jedoch zu der irreversiblen Insertion des intermediär gebildeten NHCs in die Methanol O-H-Bindung. Die Isolation des freien kationischen NHCs blieb somit erfolglos auf der Stufe des Methanol-Adduktes **3.3** stehen (s. Abb. 3.1). Damit konnte jedoch zumindest die Komplexierung des ersten, kationischen NHCs nachgewiesen werden.

Auf dem Weg zu heterodinuklearen *N*-heterocyclischen Bis-Carbenkomplexen veröffentlichten Peris et al. 2007 ebenfalls Übergangsmetallkomplexe des kationischen 1,2,4-Triazol-NHC, in diesem Fall an [(cod)IrCl] und [(cod)RhCl] koordiniert, als vermutete Zwischenstufe **3.4** zum zweikernigen Zielkomplex **3.5** (s. Abb. 3.2).^[155] Solche homo- und heterodinuklearen NHC-Komplexe konnten erfolgreich in der homogenen Katalyse einer oxidativen Zyklisierung von Aminoalkoholen mit anschließender Alkylierung durch primäre Alkohole zu 3-Alkylindolen eingesetzt werden.^[156]

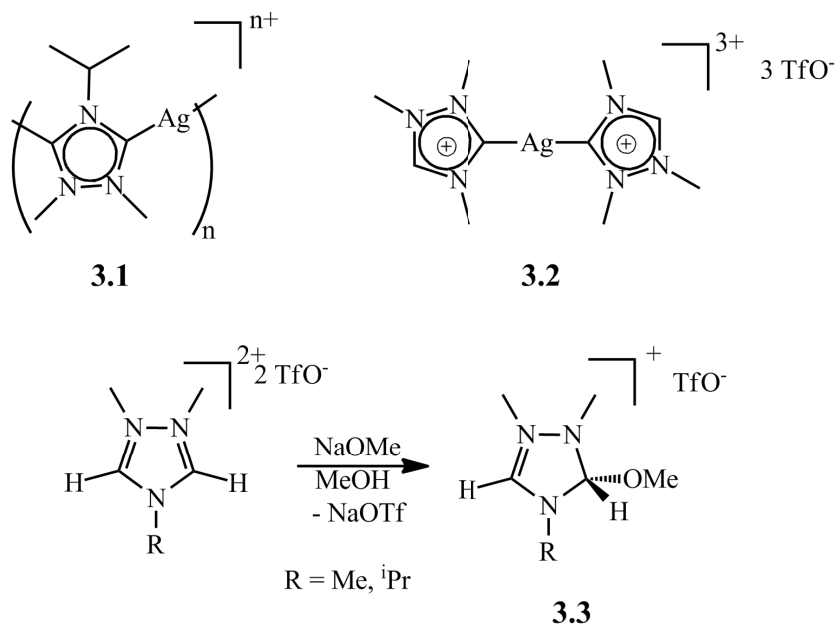


Abbildung 3.1: Der erste Übergangsmetallkomplex eines kationischen NHCs **3.2**

Kurze Zeit später konnten die vorher nur als Zwischenstufen angenommenen Komplexe des kationischen NHC an Ir(III)- **3.6** und Ir(I)-Fragmenten **3.7** isoliert und vollständig charakterisiert werden (s. Abb. 3.2).^[156]

Im Jahre 2006 veröffentlichten Driess et al. das erste kationische Silylen-Analogon **3.8** eines NHC auf Basis des Pyrimidins (s. Abb. 3.3).^[157] Dabei gelang die Synthese über Umsetzung des 2,6-Diisopropylphenylamins mit Acetylaceton und anschließender Deprotonierung zu dem entsprechenden Lithium- β -diketiminato-Liganden, der anschließend mit SiBr_4 und einer stöchiometrischen Menge Tetramethylethylendiamin zum entsprechenden 2-Dibromosilapyrimidin umgesetzt wurde. Eine anschließende Reduktion mit der Interkalationsverbindung C_8K führte zu dem gewünschten, neutralen Silylen.^[158]

Setzt man diesen neutralen 1,3-Diaza-2-sila-Heterozyklus entweder mit $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ oder mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ um, so erhält man im ersten Fall das Lewis-Säure-Base-Addukt **3.9** mit einer Koordination der exo-cyclischen Doppelbindung an die Lewis-Säure $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ unter Ausbildung eines 6π -Elektronensystems. Im zweiten Fall allerdings erhält man in 61 % Ausbeute das in Methylenchlorid lösliche, kationische Silylen **3.8** (s. Abb. 3.4).^[157]

Auf Grundlage dieser experimentellen Befunde wurden in unserem Arbeitskreis schon zahlreiche Versuche zur Synthese des freien, kationischen Pyrimidin-2-ylidens unternommen. Nach erfolgreicher Synthese des diquartärnisierten Salzes 1,3-Diethyl-4,6-

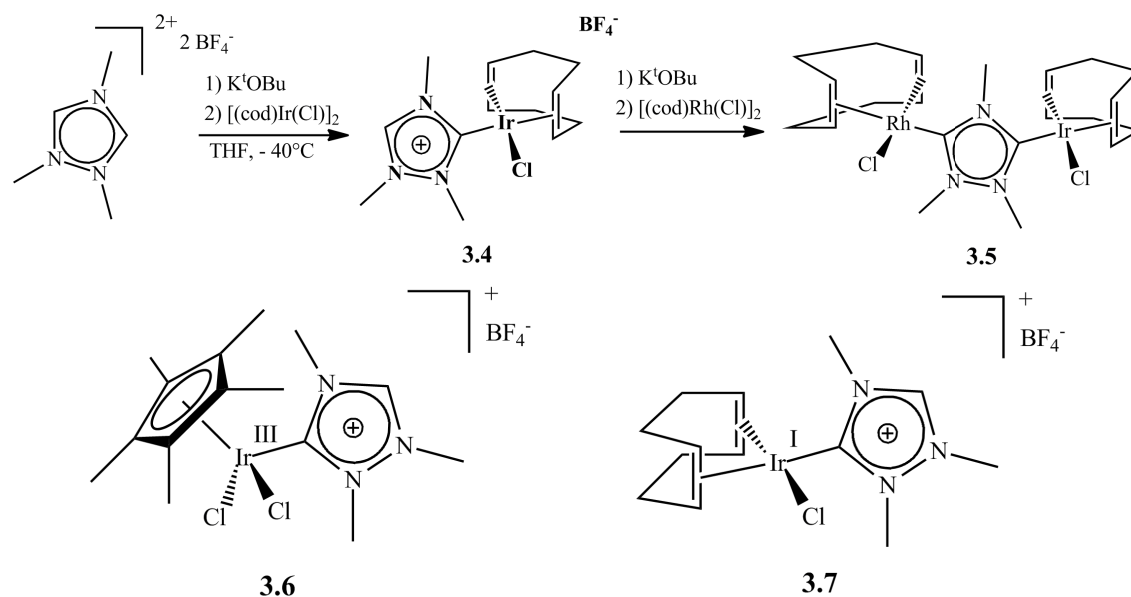
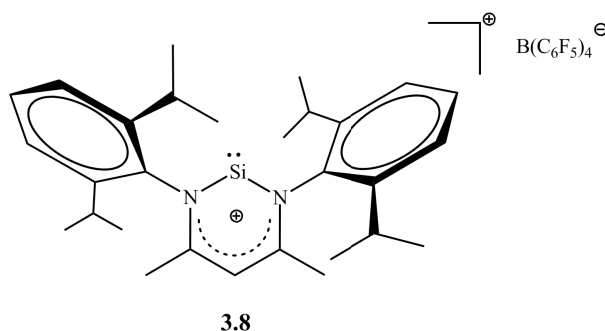
Abbildung 3.2: Kationischer NHC-Ligand an Ir(III)- **3.6** und Ir(I)-Zentren **3.7**

Abbildung 3.3: Kationisches Silylen auf Pyrimidin-Basis

dimethylpyrimidinium-ditetrafluoroborat wurden zahlreiche Deprotonierungsversuche und -methoden getestet, um zu dem entsprechenden 1,3-Diethyl-4,6-dimethylpyrimidin-2-yliden-monotetrafluoroborat zu gelangen.^[159] In keiner der durchgeführten Deprotonierungsversuche konnte dabei das freie Carben nachgewiesen werden.

Theoretische Untersuchungen an diesem Molekül legten eine kinetisch begünstigte Deprotonierung der Methylgruppen im Rückgrat des Pyrimidins nahe. Dennoch konnten zumindest die ersten NHC-Palladium-Komplexe auf Basis des neutralen Pyrimidins hergestellt und kristallografisch nachgewiesen werden.^[148]

Zu dieser Zeit veröffentlichten Wang et al. eine theoretische Studie, in der sie sich detailliert mit den Eigenschaften und Reaktivitäten des kationischen Pyrimidin-2-ylidens (Vgl. **3.8**) und seinen Carben-Analoga der 14. Gruppe des PSE auseinandersetzten.^[160] Ein Ergebnis dieser Studie ist die Abstufung der Reaktivität der verglichenen Verbin-

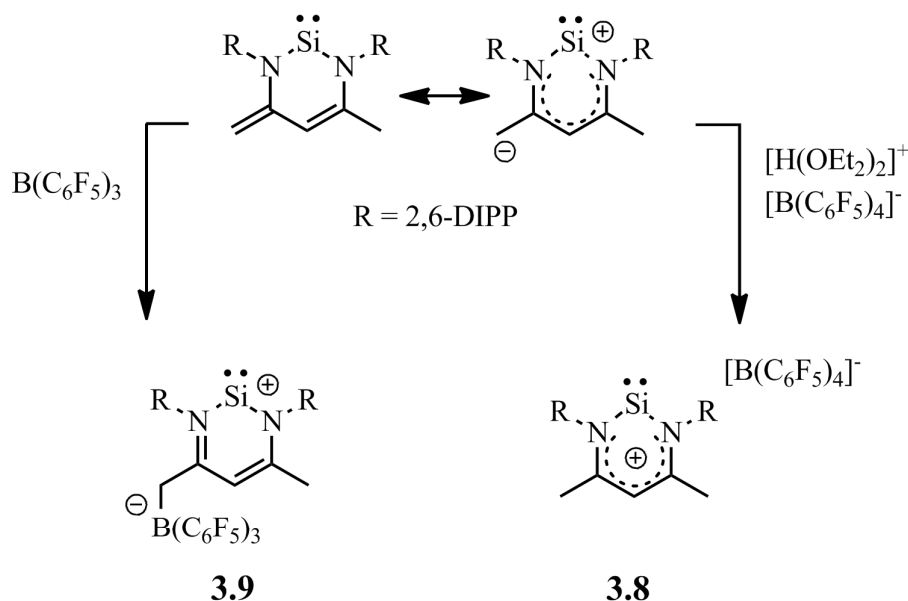


Abbildung 3.4: Synthese des ersten kationischen 2-Silapyrimidin-2-ylidens **3.8**

dungen. Dabei nimmt die Stabilität vom Carben zu den höheren Homologen innerhalb der Gruppe von oben nach unten zu. Das NHC ist also das reaktivste Derivat. Ein Vergleich der HOMO-LUMO-Abstände der verschiedenen Geometrien bestätigte die zunehmende Stabilität innerhalb der Gruppe. Neben der Insertion dieser Carbene in die C-H-Bindung von Methan und die Cycloaddition von Ethen, wurde auch der Mechanismus der Dimerisierung untersucht. Dabei konnten die Autoren keinen Übergangszustand für die Reaktion zweier Monomere zum Dimer finden. Die berechneten Werte der freien Enthalpie und der korrigierten Gibbs-Energien für die Dimerisierungen aller untersuchten Geometrien sind bei Raumtemperatur positiv. Die Dimerisierung ist also in allen Fällen endergonisch - also thermodynamisch ungünstig. Die Autoren postulierten daher für alle untersuchten Moleküle stabile Monomere bei Raumtemperatur.^[160]

In Abbildung 3.5 ist eine schematische Übersicht aller derzeit bekannten *N*-heterocyclischen Carben-Typen und ihrer isoelektronischen Carbenoiden der Gruppen 13 und 15 dargestellt.^[161] Alle gezeigten Derivate besitzen eine ähnliche Struktur, sowohl in theoretischen, als auch in experimentellen Untersuchungen.^[162] Die beobachteten kleinen Unterschiede sind in dem unterschiedlichen Maß der Stabilisierung durch die *N*-Atome begründet. Gerade bei den schweren Homologen wird die π -Wechselwirkung mit den kleinen Stickstoff-Atomen immer ungünstiger.^[161]

In den Jahren 2006 und 2010 konnten Ragogna et al. das Spektrum positiv geladener Carbenoide auf die Chalkogen-Gruppe ausweiten (Abb. 3.6). Zunächst gelang die Synthese des ersten dikationischen Selen-Carbenoiden **3.10** durch die Umsetzung eines 1,4-Diazabutadiens mit einem Äquivalent SnCl_2 und SeCl_4 bei Raumtemperatur.^[163]

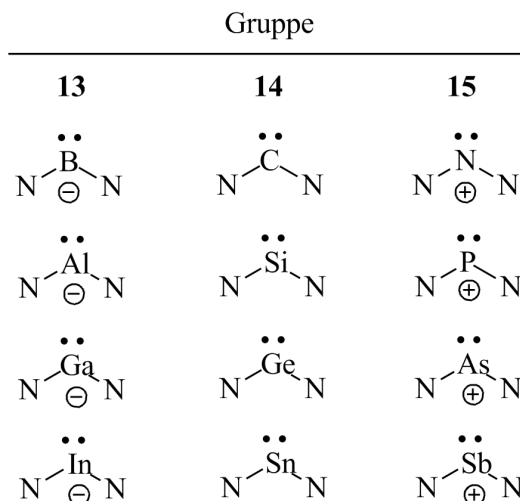


Abbildung 3.5: Übersicht über die bekannten *N*-stabilisierten Carbene und isoelektronischen Carbenoide

Später gelang auch die Synthese des ersten Tellur-Carbenoids **3.11** über eine ähnliche Syntheseroute mit (4,4'-Bipy)TeCl₂ und dem entsprechenden 1,4-Diazabutadien. Die anschließende Abstraktion der beiden Chlorid-Ionen mit Silbertriflat setzte hier das dikationische Tellur-Carbenoid frei.^[161]

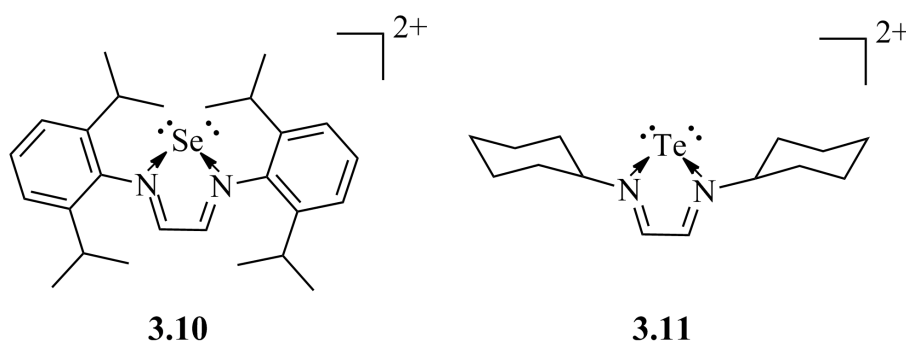


Abbildung 3.6: Die ersten dikationischen Carbenoide **3.10** und **3.11**

Alle oben genannten NHCs bzw. Carbenoide besitzen eine ausgesprochen hohe Elektrophilie auf Grund ihrer positiven Ladungen und teilweise einer geringeren Stabilisierung durch π -Wechselwirkungen mit den benachbarten *N*-Atomen.^[163] Kleinere HOMO-LUMO-Abstände und Singulett-Triplett-Abstände als gewöhnlich haben ebenfalls eine erhöhte π -Acidität zur Folge.

Diese verhältnismäßig einheitlichen Tendenzen unter den wenigen bisher bekannten kationischen Carbenen versprechen hoch interessante Eigenschaften, sowohl für Liganden in Übergangsmetallkomplexen, als auch für entsprechende freie NHCs.

3.2 NHCs mit Metallocen-Substituenten

Die bei weitem häufigsten Vertreter der NHCs, die Metallocen-Derivate als Substituenten tragen, gehören zu den Ferrocenyl-substituierten Carbenen.¹ Auf diesem Gebiet lieferte die Gruppe um Bildstein ab 1998 bedeutende Beiträge zur Metallocen-basierten NHC-Chemie. Die Umsetzung des (Ferrocenylmethyl)trimethylammonium-iodids mit Imidazol bzw. Benzimidazol führte unter Verwendung der entsprechenden Stöchiometrien zu den mono- bzw. dialkylierten, methylen-verbrückten (Benz-)Imidazolium-Salzen, deren Deprotonierung und Abfangreaktionen mit geeigneten Reagenzien zu den ersten Ferrocenyl-substituierten NHC-Derivaten führten (Beispiele, s. Abb. 3.7).

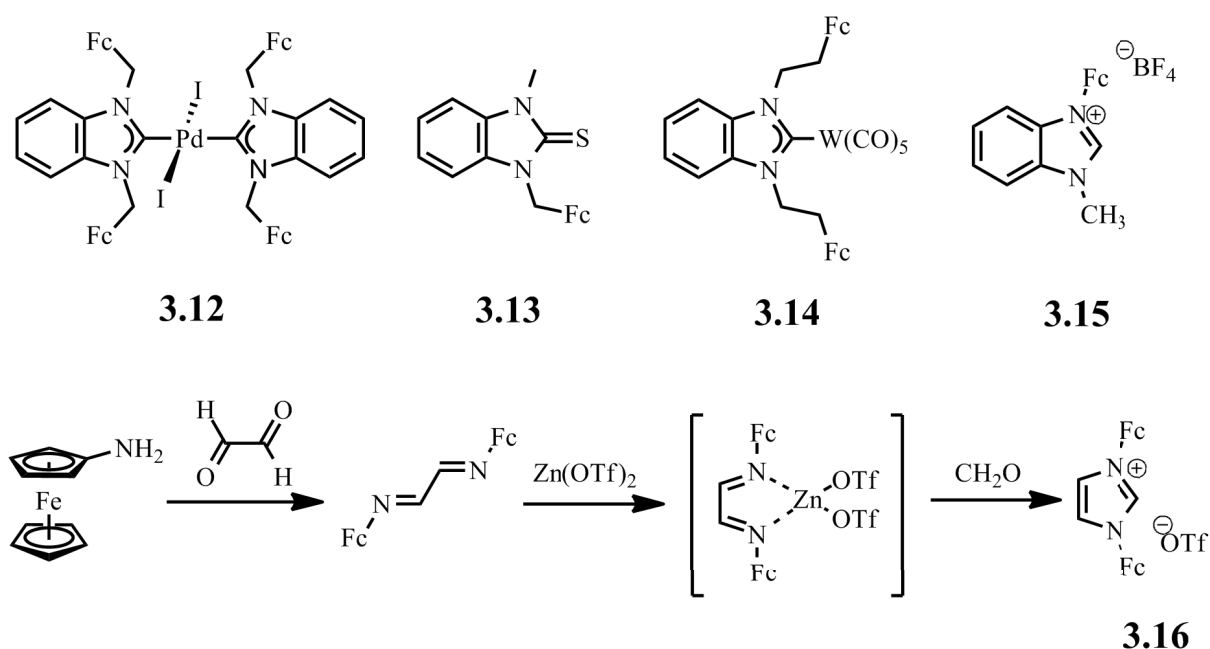


Abbildung 3.7: Beispiele der ersten Ferrocenyl-substituierten NHC-Derivate

Durch Deprotonierung des Benzimidazols und Umsetzung mit 2-Brom-1-ferrocenylethan konnten die entsprechenden ethylen-verbrückten Derivate synthetisiert werden (s. Verb. **3.14**). Die ersten unverbrückten Ferrocenyl-substituierten NHC-Derivate **3.15-3.16** konnten ebenfalls durch Bildstein et al. hergestellt werden. Da aber eine direkte Umsetzung der Heterozyklen mit halogenierten Ferrocen-Derivaten nicht möglich ist, kam hier eine eher *exotische* Methode eines Ringschlusses zum Einsatz.^{[165],[128],[166]} Ein entsprechender Palladium-Komplex eines einfach Ferrocenyl-substituierten Vertreters der Imidazolidin-2-ylidene konnte kürzlich von Cetinkaya et al. veröffentlicht

¹An dieser Stelle sei Dipl.-Chem. Markus Jonek für die hervorragende Recherche zu diesem Thema in seiner Diplomarbeit gedankt, welche in manchen Teilen als Vorlage für diesen Abschnitt 3.2 gedient hat.^[164]

werden.^[167] Wenige Jahre später stellten Togni und Bolm nahezu zeitgleich die beiden ersten chiralen Vertreter ferrocenyl-substituierter NHCs vor (Abb. 3.8). Hierbei konnten sogar beide Arbeitsgruppen die freien Carbene isolieren.^{[168],[169]} Wenige Jahre später gelang Togni et al. auch die Isolierung des freien NHCs von Verbindung **3.16**.^{[170],[171]} Auf dieser Basis entwickelten Togni et al. im gleichen Jahr auch mehrzählige PCP-Liganden, deren Palladium-Komplexe (Bsp. **3.19**) erfolgreich in der asymmetrischen Übergangsmetall-Katalyse angewendet wurden.^[172]

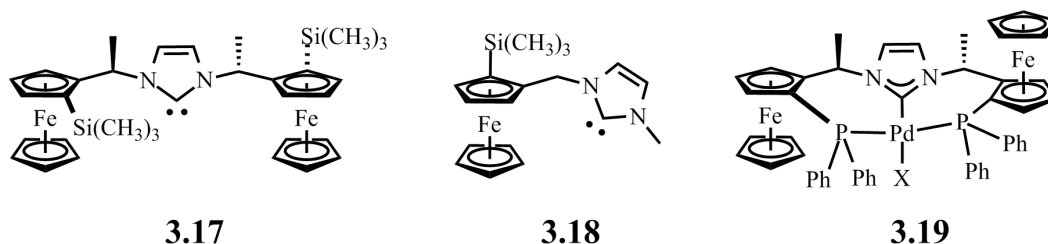


Abbildung 3.8: Die ersten chiralen Ferrocenyl-substituierten NHC-Derivate

Die planare Chiralität eines *ortho*-disubstituierten Ferrocen-Derivates nutzte die Gruppe um Kuang für eine enantioselektive Transferhydrierung des Phenylmethylketons. Dafür entwickelte sie einen neuartigen *ortho*-Oxazolin-(imidazol-2-yliden)-ferrocen Chelat-Liganden und setzte diesen mit $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ zu dem entsprechenden chiralen Katalysator um.^{[173],[174]}

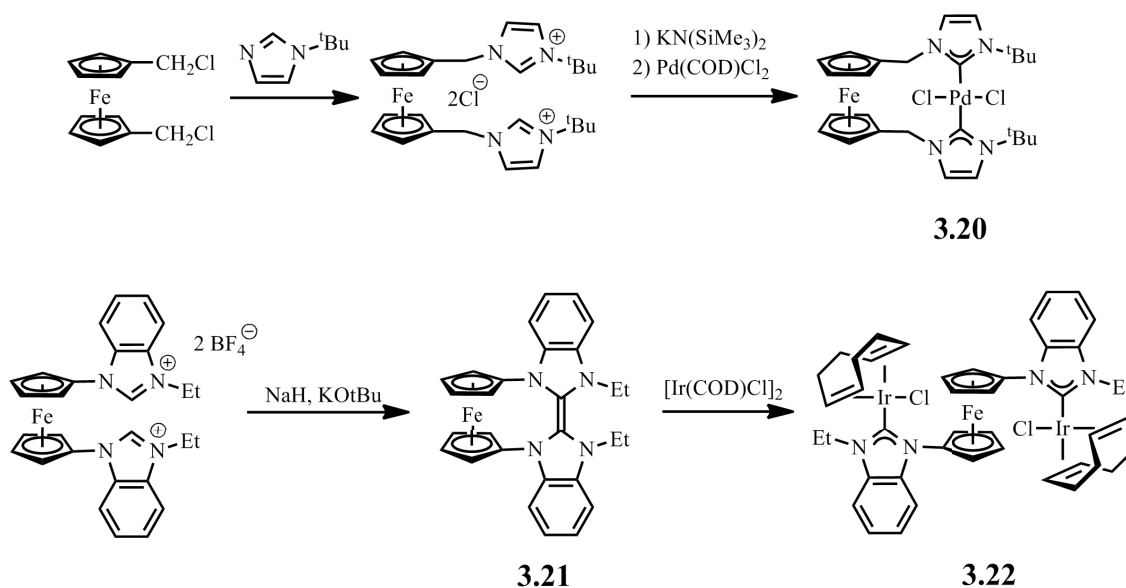


Abbildung 3.9: Die ersten Ferrocen-bis(NHC)-Derivate **3.20-3.22**

Den ersten chelatisierenden 1,1'-Ferrocendiimidazol-2-yliden-Komplex konnten Coleman et al. 2005 vorweisen.^[175] Dabei führte die Umsetzung ihres methylen-verbrückten NHC-Precursors mit $[(cod)PdCl_2]$ zu dem seltenen *trans*-Bis(NHC)palladium-Komplex **3.20** (Abb. 3.9). Im Jahre 2009 dagegen, erhielten Bielawski et al. aus der Deprotonierung ihres unverbrückten Precursors das Dimer **3.21**, welches sich mit $[(cod)IrCl]_2$ zu dem zweikernigen Komplex **3.22** umsetzen ließ. Auch mit Luftsauerstoff konnte **3.21** gespalten werden. Dabei erhielt man das entsprechende Bis-Harnstoff-Derivat.^{[176],[177]}

Etwa zeitgleich konnten in unserer Arbeitsgruppe die ersten phosphoferrocenyl-substituierten NHCs hergestellt werden (Abb. 3.10). Ausgehend von dem Phosphoferrocenmethyl-substituierten Trimethylammonium-iodid **3.23** gelang sowohl die Synthese des dreizähligen PCP-Liganden **3.24**, als auch die Synthese des zweizähligen PC-Liganden **3.25**. Zahlreiche Übergangsmetallkomplexe und erfolgreiche Anwendungen in der enantioselektiven Katalyse waren Ergebnisse dieser hochinteressanten NHC-Derivate.^{[178],[179]}

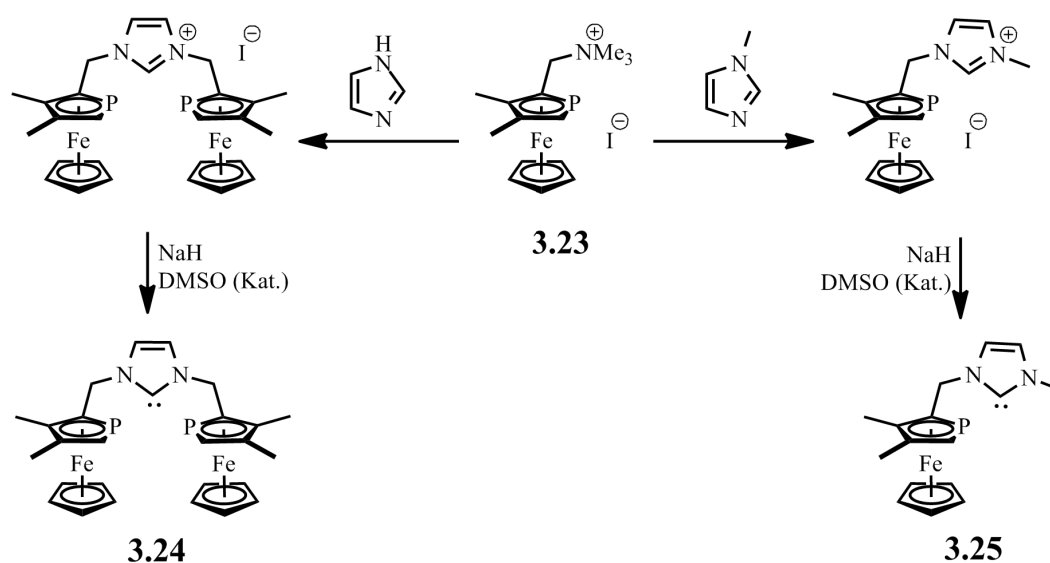


Abbildung 3.10: Die ersten Bis(Phosphoferrocenyl)-NHC-Derivate **3.24** und **3.25**

Ein in zweierlei Hinsicht interessanter Vertreter der Ferrocenyl-substituierten NHCs ist das unabhängig voneinander durch Bielawski und Siemeling et al. entwickelte 1,1'-Ferrocendiyl-NHC **3.27/2.11** (Abb. 3.11). Nicht nur die Rückgrat-Struktur ist in diesem NHC-Derivat bemerkenswert, sondern auch seine Fähigkeit durch elektrochemische Oxidation des Fe(II)-Zentrums ein kationisches NHC darzustellen. Die von beiden Arbeitsgruppen genutzte Synthesestrategie ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Die Untersuchung entsprechender Dicarbonyl-Komplexe zu **3.26a,b** durch kombinierte CV-/IR-Messungen wurden durch Bielawski et al. durchgeführt und ergaben eine verstärkte

π -Acidität des kationischen NHCs gegenüber seinem neutralen Verwandten.^[59] Weitere Übergangsmetallkomplexe dieses neuartigen Carbens **3.28-3.30** und deren katalytische Aktivität konnten von Siemeling et al. veröffentlicht werden, die außerdem detaillierte Studien zur Reaktivität des Carbens **2.11** gegenüber kleinen Molekülen unternahmen, wie schon in Kapitel 2 beschrieben.^{[60],[180],[61],[181]}

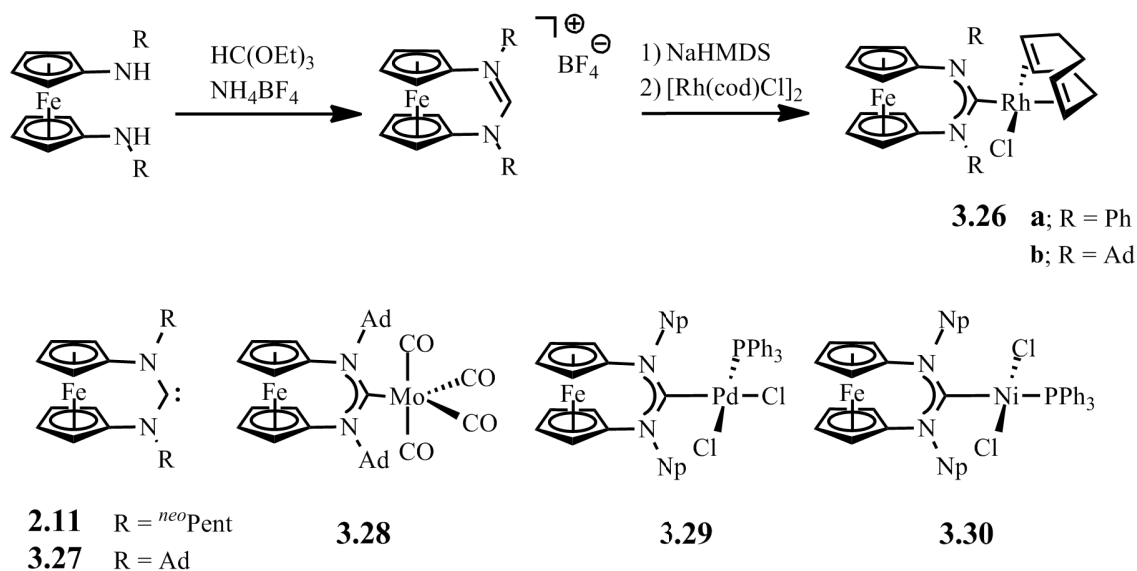


Abbildung 3.11: Das 1,1'-Ferrocendiyl-NHC **2.11/3.27** als bemerkenswerter Vertreter der Metallocen-substituierten NHCs

Den wohl wichtigsten Vertreter der Metallocen-basierten NHCs in Bezug auf die vorliegende Arbeit stellten Arduengo et al. im Jahre 2005 vor. Abgesehen von dem 1,1'-Ferrocendiyl-NHC **2.11/3.27** war dies das erste Metallocen-basierte Derivat, indem das organische Rückgrat des NHC-Precursors modifiziert wurde (Abb. 3.12).

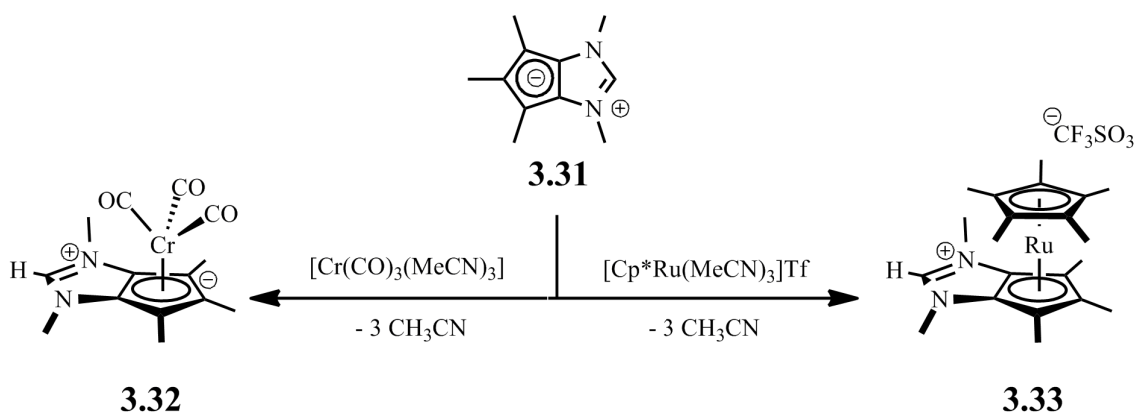


Abbildung 3.12: NHC-Precursor mit modifiziertem Rückgrat

Ausgehend von dem zwiterionischen Cyclopentadienyl-anellierten Imidazolium-Ion **3.31**^[182] führte die Umsetzung mit $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ zu dem neutralen Klavierstuhl-Komplex **3.32** und die Umsetzung mit $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{Tf}$ zum kationischen, anellierten Ruthenocen-Analogon **3.33**.^[183]

Die entsprechenden Schwefel-Abfangprodukte und einige Übergangsmetallkomplexe solcher Ferrocen- und Ruthenocen-anellierter NHCs sind in Abbildung 3.13 gezeigt.

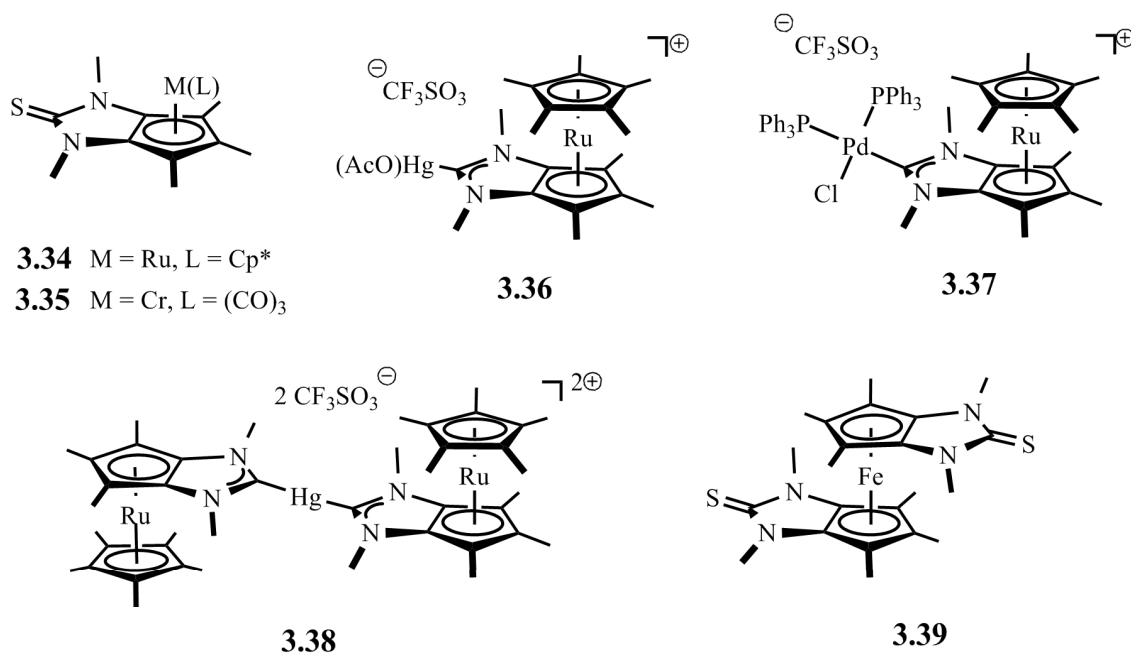
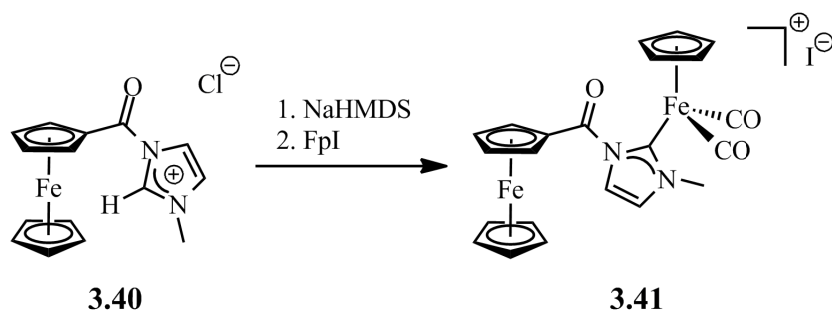


Abbildung 3.13: NHC-Derivate mit modifiziertem NHC-Rückgrat

Verbindung **3.37** wurde via oxidierende Addition des 2-halogenierten NHC-Precursors an $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ hergestellt. Die selektive Bildung des *cis*-Komplexes ist eher unüblich und wurde auf den hohen sterischen Anspruch des neuartigen Liganden zurückgeführt.^[184]

Aktuelle Arbeiten aus unserem Arbeitskreis beschäftigten sich mit der Synthese und Charakterisierung von *N*-Ferrocenoyl-substituierten NHC-Derivaten (Abb. 3.14). Hierbei führte die Deprotonierung und anschließende Umsetzung, des in quantitativer Ausbeute hergestellten NHC-Precursors **3.40**, mit FpI zu dem Halbsandwich-Komplex **3.41** des neuartigen 1-Ferrocencarboxy-3-methylimidazol-2-ylidens.^[164]

Die Verknüpfung der immensen Bandbreite metallorganischer Verbindungen und neuer NHC-Strukturen wurde bisher nur spärlich untersucht. Vor allem nicht-ferrocenyl-substituierte NHC-Derivate mit metallorganischen Gerüststrukturen scheinen in vielerlei Hinsicht hochinteressant zu sein, erhielten aber bisher so gut wie keine Aufmerksamkeit.

Abbildung 3.14: Erster Vertreter **3.41** der *N*-Ferrocenoyl-imidazol-2-ylidene

3.3 Erkenntnisse über die Bindungssituation in NHC-Übergangsmetallkomplexen

- Theorie und Experiment

Ein besonderer Aspekt der bisher bekannten NHC-Chemie ist die Frage nach der Bindungssituation in NHC-Metallkomplexen (siehe auch Kapitel 2.2). Ganz allgemein werden Liganden in der Koordinationschemie in ihren Bindungseigenschaften klassifiziert, indem man ihnen dominante Bindungsanteile zuschreibt. Man unterscheidet hierbei die elektrostatischen- von den kovalenten (früher *dative Bindungen*) Bindungsanteilen, wobei letztere noch einmal in σ -Donor-, π -Donor- und π -Akzeptor-Anteile differenziert werden. Die spektrochemische Reihe liefert eine grobe Klassifizierung einiger Ligandenklassen und ermöglicht damit eine schnelle Vorhersage von Eigenschaften solcher Liganden gegenüber gängigen Metallfragmenten.

Die Einordnung der NHCs in eine solche Reihe wäre demnach wünschenswert, unterliegt aber ähnlichen Schwierigkeiten wie beispielsweise die Einordnung aller trisubstituierter Phosphor-Liganden in eine Kategorie. Auch hier muss mindestens zwischen Trialkyl-, Triaryl- und Triphosphit-Liganden unterschieden werden. Deshalb sollte von vorneherein festgehalten werden, dass die Vielfalt der NHCs und damit ihre elektronische Variabilität zu groß ist, als das alle bisher bekannten NHCs vereinheitlicht dargestellt werden könnten.

Die Entwicklung der Erkenntnis über die Bindungssituation in NHC-Metallkomplexen lässt sich grob in drei Phasen einteilen. Ab der eigentlichen Geburtsstunde der Chemie der stabilen Carbene 1991 galten NHCs mindestens die ersten zehn Jahre (bis etwa 2002) als reine σ -Donor-Liganden. In allen bis dahin veröffentlichten Übersichtsartikeln

oder Einzelstudien wurde ein möglicher π -Bindungsanteil in NHC-Metallkomplexen als „vernachlässigbar“ oder bestenfalls „schwach“ bezeichnet.^{[185],[80],[186],[21]}

1996 konnten Frenking und Boehme in ersten theoretischen Untersuchungen an NHCs und den schweren Homologen der Gruppe 14 die bis dahin kaum verstandene Stabilisierung der neuartigen, stabilen Singulett-Carbene erklären und etablierten damit das Konzept des *push-pull*-Effektes.^[41] Die ersten ernstzunehmenden theoretischen Untersuchungen der NHC-Metall-Wechselwirkungen wurden ebenfalls von Frenking und Boehme 1998 unternommen. Die Ergebnisse einer Reihe von NHX-M-Cl -Komplexen ($\text{X} = \text{C, Si, Ge}$; $\text{M} = \text{Cu, Ag, Au}$) ergaben eine enorm starke NHC-Au-Bindung, aber verglichen mit Fischer-Carbenen nur sehr kleine π -Bindungsanteile in NHC-MCl-Komplexen („pure σ -Donor“). Interessant war jedoch die Erkenntnis, dass die Gesamtbindungsenergie der NHC-M-Wechselwirkung zum größten Teil aus der elektrostatischen Anziehung zwischen dem partiell positiv geladenen Metallfragment (Lewis-Säure) und den Elektronen des *lone-pairs* vom NHC-Liganden besteht. Dies konnte in späteren Arbeiten bestätigt und auf Werte zwischen 60 und 78 % für die elektrostatischen Bindungsanteile an der Gesamtbindungsenergie quantifiziert werden.^{[92],[69]}

Darauf folgte eine Umbruchphase (2003-2005), in der neuere experimentelle und theoretische Untersuchungen diese alte Vorstellung über die NHC-Übergangsmetallbindung in Frage stellten. Einheitlich wurde dieses Umdenken jedoch nicht vollzogen. Anhand einer Analyse der Molekülorbitale von experimentell hergestellten dreikernigen Bis(NHC)-silber-Komplexen im Jahre 2003 beobachteten Meyer et al. zum ersten Mal „nicht-vernachlässigbare“ Metall-Ligand π -Wechselwirkungen.^[187] Genauere Untersuchungen der Molekülorbitale und *EDA*-Studien² an den oben genannten Komplexen und zusätzlichen Verbindungen von NHCs mit elektronenreichen d^{10} -Metallen ($\text{Cu(I), Ag(I), Au(I), Pd(0)}$) aus dem Jahre 2004 bestätigten $\text{M} \rightarrow \text{L}$ π -Rückbindungsanteile mit bis zu 15-30 % der Orbitalwechselwirkungen. In Tabelle 3.1 sind die Ergebnisse aus den einschlägigen Veröffentlichungen zu dem Thema in den Jahren 2003-2005 zusammengefasst.

Obwohl es so scheint, als wären sich manche Autoren selbst nicht einig darüber gewesen, ob NHC-Metallwechselwirkungen nun π -Rückbindungsanteile besitzen oder nicht und welchen Stellenwert sie einnehmen, müssen diese Aussagen gegeneinander etwas relativiert werden. Abgesehen von wenigen Ausnahmen wurden alle Studien an unterschiedlichen NHC-Metallsystemen durchgeführt und da die Summe der kovalenten Bindungsanteile in solchen NHC-Metallkomplexen insgesamt gerade einmal 20-40 % der gesamten Bindungsenergie ausmacht, erklären sich die unterschiedlichen Resultate der Studien fast von selbst. Dazu kommt der immer wieder verwendete Ausdruck „vernachlässigbare π -Rückbindungsanteile“, welcher höchst subjektiv ist und nur wenig wissenschaftliche Aussagekraft besitzt.

² *Energy-Decomposition-Analysis*

Tabelle 3.1

Ergebnisse von Studien zur NHC-M-Bindung von 2003-2005

Autoren	Journal	Jahr	Hauptaussage
Meyer et al.	<i>Organometallics</i>	2003	<i>significant π-interaction</i> ^[187]
Termaten et al.	<i>Chem. Eur. J.</i>	2003	<i>weak π-acceptor spectator ligand</i> ^[188]
Meyer et al.	<i>Organometallics</i>	2004	<i>15-30 % π-backbonding</i> ^[93]
Frenking et al.	<i>Organometallics</i>	2004	<i>20 % π-backbonding</i> ^[92]
Frenking et al.	<i>J. Organom. Chem.</i>	2005	<i>16-27 % π-backbonding</i> ^[92]
Hu et al.	<i>J. Organom. Chem.</i>	2005	<i>kinetic indications for π-acceptor</i> ^[69]
Hu et al.	<i>Organometallics</i>	2004	<i>π-Backdonation is negligible</i> ^[189]
Baba et al.	<i>Inorg. Chim. Acta</i>	2005	<i>no metal-carbene double bond</i> ^[190]

Die Mehrheit der in diesen Jahren durchgeführten Studien belegte aber eindeutig die signifikante Existenz von π -Rückbindungsanteilen zwischen den NHC-Liganden und den Metallfragmenten, so dass ab dieser Zeit nicht nur mit solchen Wechselwirkungen gerechnet wurde, sondern auch sehr bewusst danach gesucht wurde. Besonders hervorzuheben ist hier die sehr ausführliche Arbeit von Frenking et al., in der die gesamte Bandbreite der zur Verfügung stehenden quantenchemischen Methoden (*NBO*, *CDA*, *AIM*, *EDA*)³ zur Untersuchung solcher Wechselwirkungen genutzt wurde.^[69] An dieser Stelle sei auch auf den ausführlichen Übersichtsartikel über die *Energy-Decomposition-Analysis* von Frenking und Hopffgarten hingewiesen.^[191] Der direkte Vergleich mit den etablierten Fischer- und Schrock-Carben-Typen ergab hier eine große Ähnlichkeit der NHC-Metallkomplexe zu den Fischer-Carbenen, die, wenn auch durch einen etwas höheren kovalenten Bindungscharakter gekennzeichnet, ganz ähnliche π -Rückbindungsanteile $M \rightarrow L$ aufwiesen.

Im Jahr 2006 konnten Cavallo et al. dann, zu der allmählich akzeptierten Vorstellung von existenten π -Rückbindungsanteilen, weitere interessante Aspekte der NHC-Metallbindung vorstellen.^[192] In einer ausführlichen Studie berichteten sie über das Verhältnis von π -Donor- zu π -Akzeptor-Bindungsanteilen in eben solchen Komplexen (Abb. 3.15). Abhängig von der Anzahl der am Zentralmetall vorhandenen *d*-Elektronen variiert der π -Rückbindungsanteil $M \rightarrow \text{NHC}$ zwischen 65 % (*d*⁰) und 90 % (*d*¹⁰). Der jeweils übrige Prozentsatz wird von π -Donor-Bindungsanteilen $\text{NHC} \rightarrow M$ aufgefüllt. Auch hier muss berücksichtigt werden, dass der gesamte π -Bindungsanteil hier auf etwa 10-17 % des kovalenten Bindungsanteils berechnet wurde und das wiederum nur etwa ein Drittel der gesamten Bindungsenergie zwischen Ligand und Metall ausmacht. Dennoch konnte diese Studie einen weiteren Aspekt der zu Anfang doch stark vereinfachten NHC-Metall-Bindungen beleuchten.

³Natural-Bond-Analysis, Charge-Decomposition-Analysis, Atoms-In-Molecules

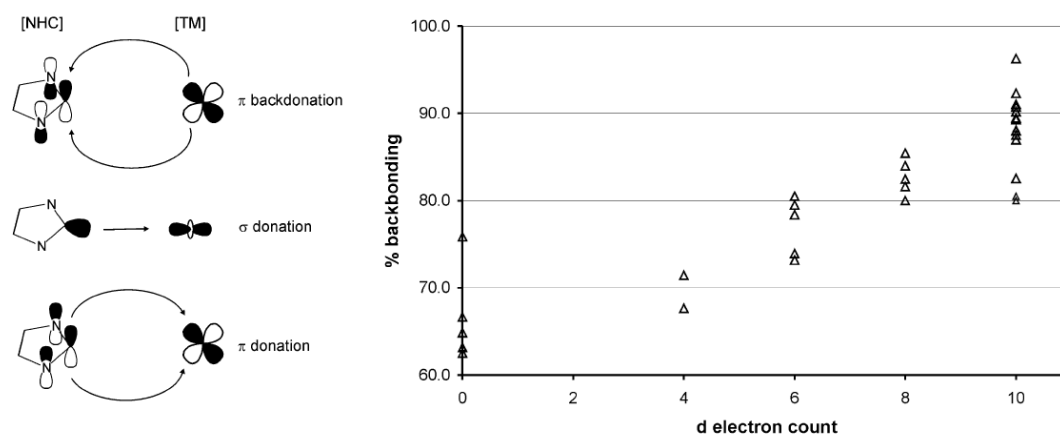
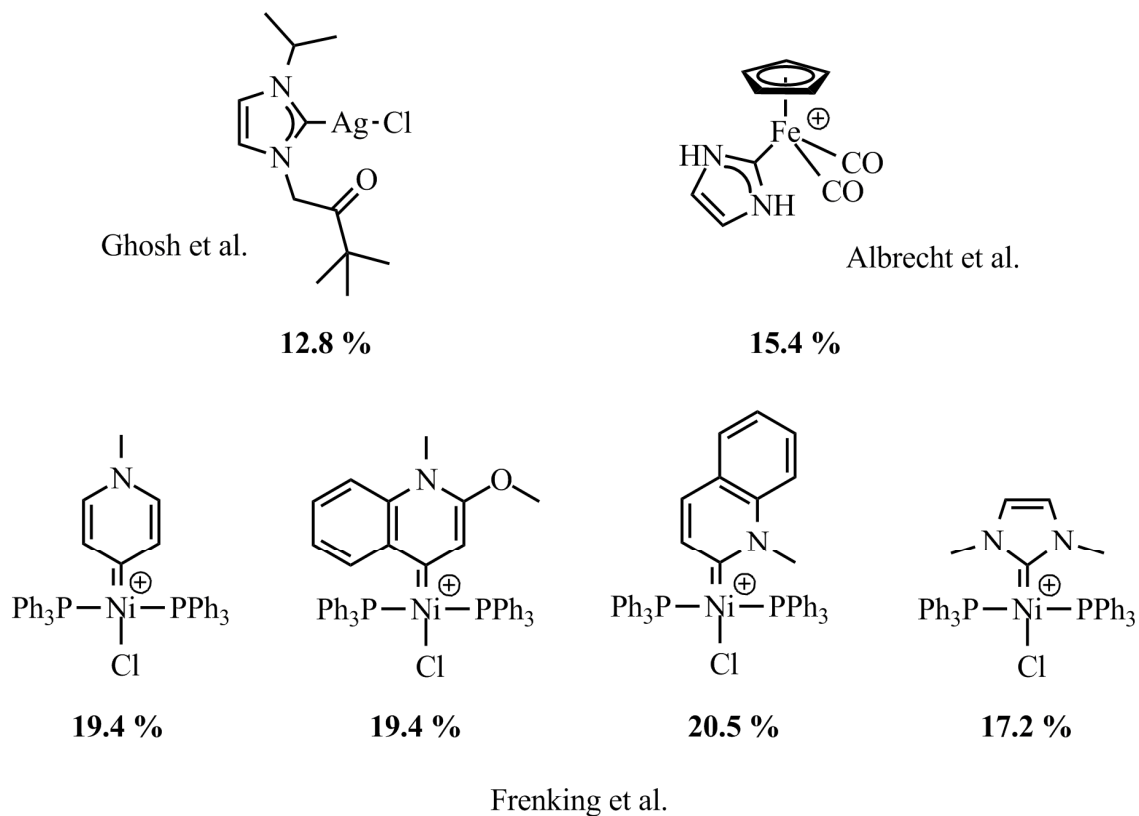
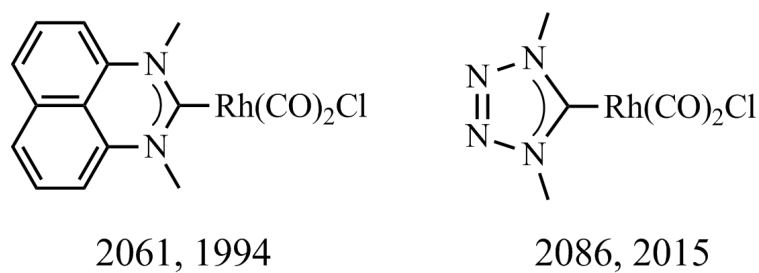


Abbildung 3.15: Verhältnis der π -Donor- zu π -Akzeptor-Bindungsanteile in NHC-Übergangsmetallkomplexen^[192]

Ein gutes Beispiel für die durchaus immer noch unterschiedlichen Sichtweisen zu diesem Thema sind zwei ebenfalls im Jahre 2006 unabhängig voneinander durchgeführte Studien von den Arbeitsgruppen Ghosh und Albrecht. Während die Gruppe um Ghosh einen (NHC)AgCl-Komplex hergestellt hatte und nach theoretischen *CDA*- und *NBO*-Studien zu dem Ergebnis kamen, dass etwa 13 % π -Rückbindungsanteil „vernachlässigbar“ wären,^[193] bezeichneten Albrecht et al. ihre durch ausführliche Studien an [(NHC)CpFe(CO)_x]⁺-Komplexen gefundenen π -Rückbindungsanteile von etwa 15 % als absolut „nicht vernachlässigbar“ (Abb. 3.16).^[194] Frenking et al. konnten indes anhand einer kombinierten Studie aus experimentellen und theoretischen Ergebnissen an (NHC)NiCl(PPh₃)₂-Komplexen zeigen, dass die π -Rückbindungsanteile in rNHCs etwas größer sind, als in normalen NHCs.^[195]

Weitere experimentelle Hinweise für signifikante π -Rückbindungsanteile in NHC-Metallkomplexen konnten ebenfalls 2006 Bielawski et al. vorweisen. Eine systematische Untersuchung der kombinierten elektrochemischen- und IR-spektroskopischen Eigenschaften eines neuartigen Quinon-anellierten Imidazol-2-ylidens ergaben „ultimately, unambiguous and non-negligible π -backbonding“ in den entsprechenden [(cod)RhCl(NHC)]-, [(CO)₂RhCl(NHC)]- und (NHC)AgCl-Komplexen (Abb. 3.17).^[120]

Auch Hermann et al. konnten in einer umfangreichen experimentellen Studie die Leistungsfähigkeit der IR-Spektroskopie bei einer Einschätzung der σ -Donor-/ π -Akzeptor-Eigenschaften von NHC-Liganden belegen. Dabei stellte sich das Tetrazolinyliiden als verhältnismäßig elektronenarmer Vertreter der NHC heraus, womit man hier zu Recht einen erheblich höheren π -Akzeptor-Bindungsanteil als in dem beispielsweise sehr elektronenreichen Perimidinyliiden NHC erwarten würde (Abb. 3.18).^[196]

Abbildung 3.16: π -Akzeptor-Bindungsanteile in verschiedenen NHC-KomplexenAbbildung 3.17: Langreichweitige π -Wechselwirkungen in Benzoquinon-annelierten NHC-Rh-Komplexen^[120]Abbildung 3.18: ν_{CO} der Perimidinylidene- und Tetrazolinylidene-Rh(CO)₂Cl-Komplexe; in DMSO-*d*₆

Im Jahr 2007 konnten Bielawski et al. dann eine elegante Studie vorlegen, in der sie den Einfluss der Substituenten in 4,5-Position auf die elektronischen Eigenschaften belegen konnten (s. dazu auch Kapitel 2.3.2, Seite 26).^[94] Eine ganz ähnliche Studie an vergleichbaren Modellsystemen veröffentlichten Hermann et al. ein Jahr später.^[197] Ebenfalls im Jahre 2007 veröffentlichten Albrecht et al. vergleichende DFT-Untersuchungen zwischen NHC- und Pyridin-Metallkomplexen. Aus den kombinierten quantenchemischen Methoden an $[\text{NHC}/\text{Pyridin-MX}_3]^+$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{X} = \text{I}, \text{Cl}, \text{H}$) ging hervor, dass NHCs zwar absolut gesehen stärkere π -Akzeptor-Liganden darstellen als das Pyridin, ihr relativer π -Bindungsanteil aber auf Grund der sehr dominanten σ -Hinbindung geringer als in den entsprechenden Pyridin-Metallkomplexen ist.^[198] Nolan et al. konnten im gleichen Jahr anhand von strukturellen und spektroskopischen Daten einiger $[\text{PtCl}_2(\text{dmsO})(\text{NHC})]$ -Komplexe mit elektronenreichen NHC-Liganden einen π -Rückbindungsanteil von etwa 13 % ausmachen.^[199] Dabei wiesen sie darauf hin, dass dieser Wert in NHC-Komplexen mit elektronenreicheren Metallen als dem hier verwendeten Pt(II)-Ion durchaus wachsen könnte. Erste Auswirkungen dieser neuen Erkenntnisse über die Bindungssituation in NHC-Metallkomplexen und deren Unterschiede zu den korrespondierenden Phosphan-Komplexen auf die Ruthenium-katalysierte Metathese wurden von Kennepohl et al. untersucht.^[200] Plenio et al. konnten 2007 erste systematische Untersuchungen zur Variation der *N*-Substituenten vorweisen. Aus den sehr umfangreichen experimentellen Studien anhand von IR-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie konnte ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Donorstärke der NHC-Liganden und den in *para*-Stellung der *N*-Phenyl-Gruppen variierten Substituenten abgeleitet werden. Neue Erkenntnisse über die Metall-Carben-Bindung gingen daraus allerdings nicht hervor.^[201]

Im Jahr 2008 diskutierten Arnold et al. Indizien für π -Rückbindungsanteile in NHC-Metallkomplexen der frühen Übergangsmetalle Y(III) und Ti(III). Hierbei waren in den Ti(III)-Komplexen (d^1) etwas kürzere Carben-Metall-Bindungen im Vergleich zu den entsprechenden Y(III)-Komplexen (d^0) zu beobachten. DFT-Rechnungen an diesen Verbindungen ließen aber die Vermutung aufkommen, dass dieser Umstand eher auf die stärkeren elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den NHC-Liganden und dem kleineren Ti(III)-Ion zurückzuführen sei.^[96] Bielawski et al. untersuchten im gleichen Jahr die Auswirkung der Bindungsunterschiede in NHC-Metallkomplexen auf die Übergangsmetallkatalyse (s. Kapitel 2.4).^[111]

Eine erkenntnisreiche theoretische Studie zur Bindungssituation in NHC-Metallkomplexen konnten ebenfalls im Jahre 2008 Radius und Bickelhaupt vorlegen.^[202] In dieser kurzen, jedoch eleganten Studie konnten Radius und Bickelhaupt zeigen, wie entscheidend das koordinierte Metallfragment Einfluss auf die Natur der NHC-Metallbindung nimmt. Hierfür untersuchten sie eine Reihe von NHC-Nickel-Komplexen (s. Abb. 3.19),

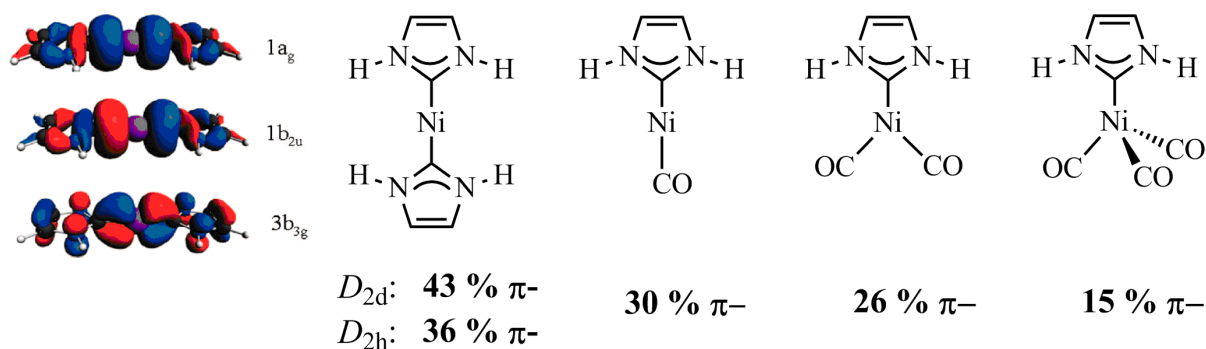


Abbildung 3.19: links: σ - und π -Molekülorbitale im $(\text{NHC})_2\text{-Ni}$ -Komplex; rechts: π -Rückbindungsanteile in den entsprechenden $[(\text{NHC})\text{Ni}(\text{CO})_n]$ -Komplexen ($n = 0\text{-}3$)

in denen die π -Acidität des Nickelfragmentes durch sukzessive Addition von CO-Liganden stetig erhöht wurde. Somit konnten die Autoren einen abnehmenden π -Rückbindungsanteil $\text{ML}_n \rightarrow \text{NHC}$ von 43-15 % berechnen.

Auch im Jahr 2009 gab es zahlreiche Studien zu den elektronischen Eigenschaften der NHC-Liganden und deren Bindungssituation in NHC-Übergangsmetallkomplexen. Eine interessante Studie von Frenking et al. offenbarte eine starke Abhängigkeit der Bindungsenergie zwischen NHCs und Metallfragmenten von der energetischen Lage der σ -hinbindenden HOMO's auf den NHC-Liganden. Im Vergleich zahlreicher *normal*-, *abnormal*- und *remote* NHCs stellte sich heraus, dass diese Liganden ähnliche σ -Donor-/ π -Akzeptor-Eigenschaften ausweisen, deren Bindungsenergien in den entsprechenden Metallkomplexen aber stark von der energetischen Lage der HOMO's und diese wiederum stark von der Position der *N*-Heteroatome im Molekül abhängen. Je höher das σ -HOMO-Orbital des Carben-Liganden, desto stärker werden sowohl die Orbital- als auch die elektrostatischen Wechselwirkungen der NHC-Metall-Bindung.^[203]

Eine DFT-Studie von Maron und Bourissou konnte neue Erkenntnisse zu der Bindungssituation von Pyridyl-bis(NHC)-Lanthanoid-Komplexen vorstellen.^[204] Eine NBO-Analyse ergab, dass der größte Teil der kovalenten Bindungsenergie aus der NHC-Metall- σ -Bindung resultiert, diese aber wiederum nur einen kleinen Teil vergleichen mit den elektrostatischen Bindungsanteilen ausmacht. Diese Ergebnisse sind konsistent mit früheren Studien (s.o.). Des Weiteren gaben diese Untersuchungen Hinweise auf π -Wechselwirkungen $\text{N}_{\text{amid}} \rightarrow \text{C}_{\text{carben}}$ zwischen dem Carben-Kohlenstoffatom und einem benachbarten Amid-Liganden. Ähnliche Wechselwirkungen mit benachbarten Chlorid-Ionen wurden schon 2004 von Shukla et al gefunden.^[71] Solche Halogenido-Carben-Wechselwirkungen fanden Maron und Bourissou in vergleichbaren NHC- MX_3 -Komplexen allerdings nicht.

Eine ausführliche DFT-Studie von Srebro und Michalak beschäftigte sich mit den im Jahr 2007 durch Bielawski et al. vorgestellten NHC-Rh-Komplexen, in denen die 4,5-Position der NHC-Liganden durch Substituenten mit zunehmend stärkeren π -Akzeptoreigenschaften variiert wurden.^[94] Dabei ergaben die EDA-Studien, sowohl der $[(\text{cod})\text{RhCl}(\text{NHC})]$ -Komplexe, als auch der $[(\text{CO})_2\text{RhCl}(\text{NHC})]$ -Komplexe, dass in den Komplexen mit den elektronenärmsten NHC-Liganden die σ - und π -Bindungsbeiträge der Orbitalwechselwirkungen nahezu ausgeglichen sind (40-50 % π -Rückbindung).^[205] Ähnlich zu den Resultaten von Bickelhaupt und Radius 2008 (s.o.) wurde hier eine starke Abhängigkeit der π -Akzeptoreigenschaften der NHC-Liganden von der Natur des *trans*-ständigen Liganden gefunden ($\text{Olefin}_{\text{cod}} > \text{CO}$). Durch die Einführung des CO-Liganden anstelle des COD-Liganden wird der Anteil der π -Rückbindung um etwa ein Drittel reduziert. Darüber hinaus zeigten die Substituenten der 4,5-Position einen großen Einfluss auf die π -Acidität des NHC-Liganden (NO_2 (bis) $> \text{CN} > \text{NO}_2$ (mono) $> \text{Cl} > \text{H}$). Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen von Bielawski et al.

D. Gusev veröffentlichte ebenfalls 2009 eine DFT-Studie zur Klassifizierung von 76 NHC-Liganden anhand des Tolman-Electronic-Parameters (TEP).^[206] Hierbei wurden u.a. NHC-Liganden untersucht, die in der Literatur bisher nicht bekannt sind. Obwohl keine expliziten Rückschlüsse aus den vorgestellten Ergebnissen auf die π -Akzeptoreigenschaften der NHC-Liganden gezogen wurden, lassen die präsentierten Daten diese jedoch zu. Eine Auftragung der TEP-Werte gegen die durchschnittliche C-O-Bindungslänge in den entsprechenden $[(\text{NHC})\text{Ni}(\text{CO})_3]$ -Komplexen ergab eine zunehmende Bindungsverkürzung mit steigendem TEP-Wert. Das bedeutet, dass die π -Acidität der NHC-Liganden mit steigendem TEP-Wert zunimmt, weil eine Bindungsverkürzung in der C-O-Bindung dann auftritt, wenn die Bindungsordnung der Ni-C_{CO}-Bindung abnimmt (schwächere π -Rückbindung in der Ni-CO-Bindung).

Weitere elektronenarme NHC-Liganden wurden im Jahre 2010 durch Bielawski et al. und unsere Arbeitsgruppe entwickelt (Abb. 3.20). Dabei synthetisierte die Arbeitsgruppe um Bielawski den Quinon-verbrückten Bis-NHC-Liganden **3.42**, dessen Elektronenreichtum durch Reduktion der Quinon-Einheit signifikant veränderbar ist.^[207] Die Rh-C_{carben}-Bindung des korrespondierenden Bis $[(\text{cod})\text{RhCl}(\text{NHC})]$ -Komplexes liegt mit 2.033(2) Å im Bereich der kurzen Carben-Rhodium-Bindungen. Im neutralen Zustand gehört dieses Bis-NHC also zu den elektronenärmeren NHC-Liganden. Die oben beschriebenen Resultate der quantenchemischen Untersuchungen in Bezug auf die π -Akzeptorstärke der NHCs in Abhängigkeit von den *trans*-ständigen Liganden (COD bzw. CO) war hier anhand von Kristallstrukturdaten zu beobachten. Die Bindung des NHC-Liganden **3.42** im entsprechenden Bis $[(\text{CO})_2\text{RhCl}(\text{NHC})]$ -Komplex ist mit 2.067(4) Å länger als die Carben-Rhodium-Bindung im entsprechenden COD-

koordinierten Komplex. Auch der TEP-Wert von 2057 cm^{-1} charakterisiert diesen NHC-Liganden eher als elektronenarm.

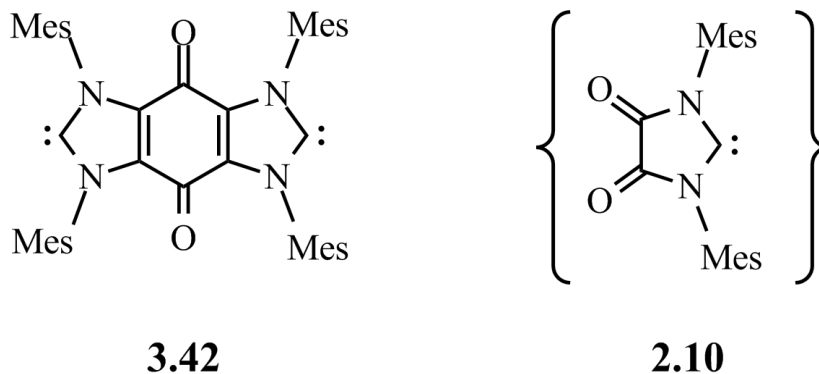
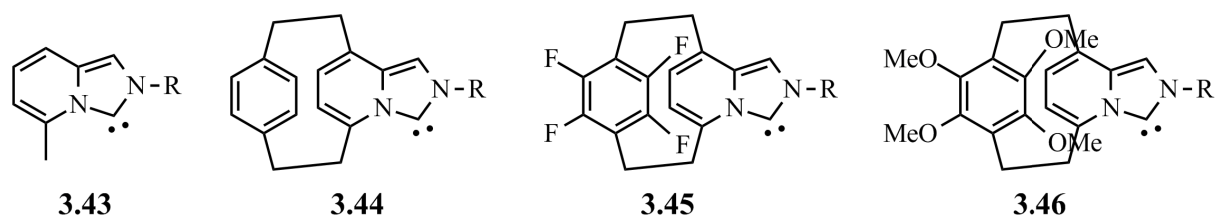


Abbildung 3.20: Elektronenarme NHC-Liganden mit teilweise ausgeprägtem π -Rückbindungscharakter

Die Carben-Metallbindungen der entsprechenden $[(\text{cod})\text{MCl}(\text{NHC})]$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$) des bisher elektronenärmsten NHC-Liganden **2.10** sind mit $1.931(9)\text{ \AA}$ (Ir) und $1.942(3)\text{ \AA}$ (Rh) außergewöhnlich kurz.^{[119],[58]} Diese experimentellen Daten aus Röntgenstrukturanalysen weisen auf ein außergewöhnlich hohes Maß an π -Akzeptorstärke des Carbens **2.10** hin. Da auf Grund der Elektronenarmut des Liganden nicht mit einer erhöhten elektrostatischen Wechselwirkung des Carben-lone pairs mit dem Metallfragment zu rechnen ist, lassen sich die enorm kurzen Carben-Metallbindungen nur durch eine erhöhte π -Acidität erklären. Auch der TEP-Wert von 2068 cm^{-1} ist der bislang höchste, gemessene Wert für einen NHC-Liganden. Somit wäre dieser rein formal genauso elektronenreich wie ein Triphenylphosphan-Ligand. Allerdings wies Gusev schon 2009 darauf hin, dass die Vergleichbarkeit der elektronischen Eigenschaften verschiedener Ligandenklassen allein anhand der TEP-Werte anzuzweifeln sei.^[206]

Die Arbeitsgruppe um Fürstner konnte ebenfalls im Jahre 2010 Hinweise auf die Signifikanz von π -Rückbindungsanteilen von NHC-Metall-Wechselwirkungen vorstellen. Schon im Jahre 2007 entwickelten sie die neuartigen Cyclophan-NHC-Liganden **3.44-3.46** auf Basis des bekannten Imidazopyridin-2-ylidens **3.43** (Abb. 3.21).^[208] Im Jahre 2010 stellten Fürstner et al. dann kombinierte quantenchemische und experimentelle Studien zu den NHC-Liganden **3.43-3.46** vor. Eine Analyse der Orbitalenergien der freien NHCs und Cyclovoltammetrie-Experimente an den entsprechenden $[(\text{cod})\text{RhCl}(\text{NHC})]$ -Komplexen indizierten eine zunehmende π -Akzeptorstärke der Carbene **3.43-3.45**. Diese Unterschiede in den Reaktivitäten der NHC-Liganden ließen sich sogar anhand von Katalyse-Experimenten auf Basis der entsprechenden NHCAuCl -Komplexe belegen.^[209]

Abbildung 3.21: NHC-Liganden mit steigenden π -Rückbindungsanteilen

Zu Beginn des Jahres 2011 wurden zwei theoretische Studien zur Bindungssituation in verschiedenen Ru-NHC-Komplexen veröffentlicht. Auch hier ist gut nachzuvollziehen, wie sensibel die NHC-Liganden auf die chemische Umgebung am Metallzentrum reagieren. Während Jensen et al. Grubbs-Metathese-Katalysatoren untersuchten und als Ergebnis die entsprechenden NHC-Ru-Komplexe als „elektrophile Schrock-Carbene“ vorstellten,^[210] kamen Poblet et al. anhand von Untersuchungen zu einem Polyoxometallierten-bis(NHC)Ru-Komplex zu dem Ergebnis, dass diese Komplexe eher „classical donor-acceptor complexes formed by Fischer-type carbenes“ entsprechen.^[211] In NHC-Komplexen mit Alkali-Metallionen beispielsweise, identifizierten MacDougall et al. das „klassische“ NHC 1,3-Bis(1,6-Diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden anhand von kombinierten DFT-Rechnungen mit NBO-Analysen als reinen σ -Donor, was auch auf Grund der mangelnden Besetzung von π -symmetrischen Orbitalen seitens des Metalls zu erwarten wäre.^[212] Zwei Veröffentlichungen zu diesem Thema sollen hier nur der Vollständigkeit halber Erwähnung finden. Eine von Ghiasi et al. durchgeführte DFT-Studie an NHC-Nickel-Halbsandwich-Komplexen bestätigte ebenfalls signifikante π -Wechselwirkungen zwischen dem Zentralmetall und dem Carben-Kohlenstoffatom.^[213] Erwähnenswert ist hier die Nutzung der AIM-Methode von Bader, deren Ergebnisse mit den meisten anderen Veröffentlichungen zu diesem Thema übereinstimmt. Auf Grund des schwachen Theorie-Levels ist diese Studie trotzdem eher zu vernachlässigen. Auch Spicer et al. führten DFT-Rechnungen an ihren NHC-Wolfram-Komplexen durch und konnten geringe π -Rückbindungsanteile in Kombination mit schwachen $\text{Cl} \rightarrow \text{C}_{\text{carben}}$ -Wechselwirkungen nachweisen.^[214] Auch diese Untersuchungen trugen aber nicht wirklich zum besseren Verständnis der NHC-Metallbindungen bei.

Eine ausführliche und vielleicht aktuellste DFT-Studie zu diesem Thema von Comas-Vives und Harvey beleuchtete eine Vielzahl von NHC-Übergangsmetallkomplexen, deren Hin- und Rückbindungsanteile durch geeignete NBO-Analysen quantifiziert wurden.^[215] Den geringsten π -Rückbindungsbeitrag mit 5.1 % fanden die Autoren hier für den schon weiter oben erwähnten $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{NHC})]$ -Komplex, dessen π -Rückbindungsanteil von Radius und Bickelhaupt auf etwa 15 % berechnet wurde. Den höchsten π -Rückbindungsanteil mit 38.8 % dagegen wiesen sie dem sehr elektronenreichen $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NHC})]$ -Komplex zu.

Ungeachtet manch scheinbarer Widersprüche in solchen theoretischen Studien, fasst der Artikel von Comas-Vives und Harvey die Thematik um die Natur der NHC-Metallbindung in hervorragender Weise zusammen:

„In conclusion, ... backbonding is quite strong in diaminocarbene complexes: in many cases, these ligands act not as pure σ -donors but also as π -acceptors to quite a significant degree. ... insight into the factors that can determine the strength of backbonding, such as the electron-rich character of the metal center, the nature of the ancillary ligands, and the energy difference and overlap between the donor (metal) and acceptor (carbene) orbitals.“^[215]

3.4 Motivation

Auf Grund der bisher defizitären Untersuchung von Metallocen-substituierten bzw. kationischen NHC-Liganden, motivierten diese ersten, raren Ergebnisse in besonderer Weise gezielt in diese Richtung vorzustoßen.

Aktuelle Grundlagenforschung sollte hierbei nicht nur in beide Bereiche getrennt voneinander Einblick gewähren, sondern es sollten vor allem auch die kombinierten Effekte, sowohl der Metallocen-Einheiten, als auch der kationischen Ladungen auf die Eigenschaften neuartiger NHC-Liganden untersucht werden.

Zwei Schwerpunkte waren hierbei von besonderer Bedeutung: zum einen die Reaktivität der neuartigen Metallocen-Derivate, sowie der freien NHC-Liganden und zum anderen die Auswirkungen der Metallocen-Einheiten und der positiven Ladungen auf die elektronische Natur des Carben-Kohlenstoffatoms der NHCs.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die eigenen Ergebnisse vorgestellt und im Licht der gegenwärtigen Erkenntnisse über die Substanzklasse der NHCs (s. *Allgemeiner Teil* und *Stand der Forschung*) wissenschaftlich diskutiert.

4.1 Kationische NHCs auf Pyrimidin-Basis

Angeregt durch die vielversprechenden Arbeiten von Driess et al. zum Thema der kationischen Silylene, entstand die Fragestellung nach analogen kationischen NHCs auf Basis des Pyrimidins.^[216] Theoretische Untersuchungen legten die Vermutung nahe, dass ein NHC auf Basis eines kationischen Pyrimidinium-2-ylidens zu den elektronenärmsten bis heute bekannten NHCs gehören würde. Dazu wurden DFT-Rechnungen¹ des entsprechenden kationischen NHC **1-frei** und dem $[(\text{CO})_2\text{RhCl}(\mathbf{1}\text{-frei})]$ -Komplex durchgeführt. Die Analyse der Molekülorbitale und der Orbitalenergien des freien Carbens, sowie des Singulett-Triplett-Abstandes, zeigte, dass dieses NHC ein vergleichsweise schwacher σ -Donor, dafür aber wahrscheinlich ein starker π -Akzeptor-Ligand wäre. Die tief-liegenden Molekülorbitale sprechen für diese Einschätzung. Überraschend waren die Symmetrien der relevanten Molekülorbitale (Abb. 4.1).

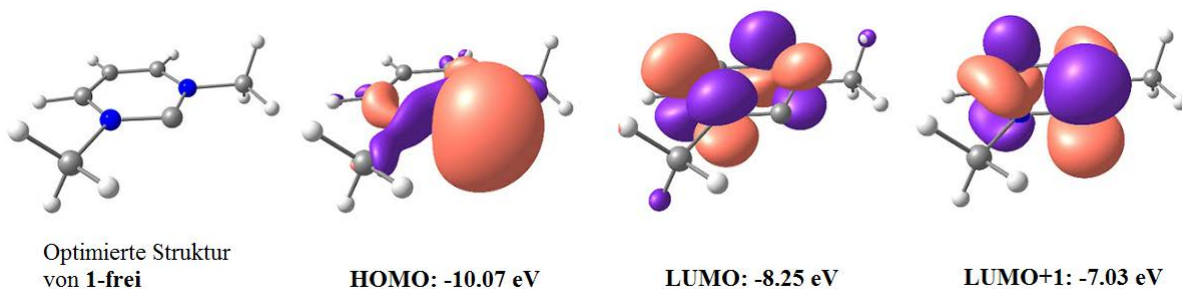


Abbildung 4.1: Molekülorbitale des kationischen NHCs **1-frei**

Während das LUMO von NHCs vergleichbarer Donorstärke in der Regel dem p_π -Orbital auf dem Carben-Kohlenstoffatom zugunsten einer π -Rückbindung entspricht,

¹Gaussian03; DFT-Rechnung mit BP86/def-2-TZVP

im Gegensatz zu der Orbitalreihenfolge in *normalen* Diaminocarbenen (SImes, IMes, IMe, ...),^[217] beobachtet man hier die „übliche“ Reihenfolge der Orbitalsymmetrien mit der antibindenden Kombination der NCN-Bindung als LUMO und der gewünschten π -Symmetrie auf dem Carben-Kohlenstoffatom als LUMO+1. Der Singulett-Triplett-Abstand liegt hier bei gerade einmal 38.2 kcal/mol. Das ist verglichen mit den Werten für andere NHCs ein sehr geringer Wert, liegen die Singulett-Triplett-Abstände der normalen Diaminocarbene doch eher in der Größenordnung um 80 kcal/mol.^[61] Ähnliche S-T-Werte wie das NHC **1-frei** weisen das 1,1'-Ferrocendiyl-NHC **2.11** (36.9 kcal/mol) und das Sechsring-Diamidocarben **2.12** (42.2 kcal/mol) auf. Es sei allerdings noch erwähnt, dass solche berechneten S-T-Werte recht stark mit den *N*-Substituenten variieren.

Darüber hinaus zeigt die Darstellung ausgewählter Molekülorbitale des entsprechenden [(CO)₂RhCl(**1-frei**)]-Komplexes, dass es relevante π -Wechselwirkungen zwischen dem Metall und dem Carben-Kohlenstoffatom gibt (Abb. 4.2).

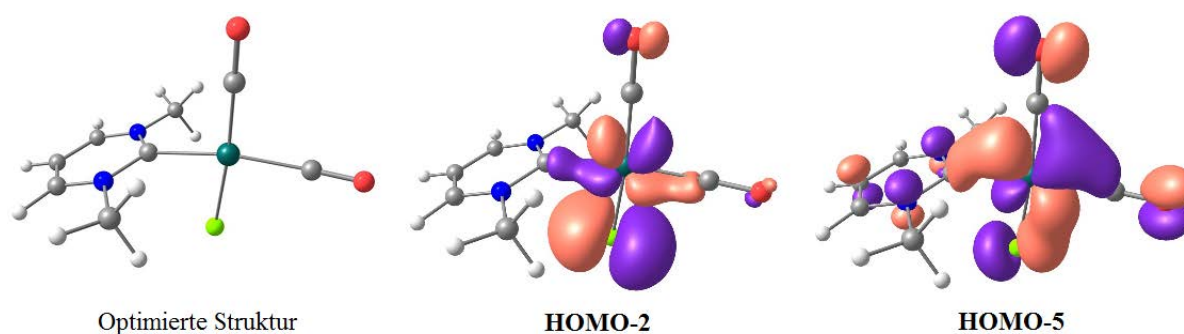


Abbildung 4.2: Molekülorbitale mit π -symmetrischen Wechselwirkungen des kationischen Chlorodicarbonyl(1,3-dimethylpyrimidinium-2-yliden)-rhodium(I)-Komplexes

Es handelt sich hierbei um die besetzten d-Orbitale des Rhodium-Atoms die ebenso mit den Carbonyl-Liganden in Wechselwirkung treten. Eine Frequenz-Analyse des Komplexes klassifiziert das kationische NHC als sehr elektronenarm. Die zwei relevanten Carbonyl-Streckschwingungen liegen bei 2097.6 und 2061.9 cm⁻¹, das entspricht einem TEP-Wert von 2070 cm⁻¹.² Ein Vergleich der berechneten TEP-Werte ausgewählter NHCs zeigte, dass das kationische Pyrimidin-basierte NHC bei Weitem selbst das gegenwärtig experimentell elektronenärmste NHC, das fünfring Diamidocarben **2.10** (berechneter TEP-Wert: 2046 cm⁻¹), überträfe.

²Diese TEP-Werte können nicht direkt mit den experimentell ermittelten TEP-Werten in der einschlägigen Literatur verglichen werden, sondern werden nur in ihrem relativen Vergleich zu anderen NHCs in äquivalenten DFT-Rechnungen aussagekräftig.

Nach den vielversprechenden Resultaten der theoretischen Studien gestalteten sich die synthetischen Anläufe allerdings schwierig. Ein Problem bei der Synthese der entsprechenden dikationischen NHC-Vorläufer stellte die zweifache Alkylierung des Pyrimidin-Heterozyklus dar. Auf Grund der relativen Elektronenarmut der Imin-Stickstoffatome im 2-Chlorpyrimidin benötigt man sehr starke Alkylierungsreagenzien, um das Pyrimidin zweifach zu alkylieren. Nach der erfolgreichen Synthese der ersten Pyrimidin-basierten NHCs während der Diplomarbeit war nun das Ziel, durch die zweite Alkylierung, ein kationisches NHCs herzustellen und mit Hilfe eines Übergangsmetallkomplexes zu stabilisieren. Mehrere Versuche, die schon hergestellten Pyrimidin-2-yliden-Palladium-Komplexe **4.1 a,b** nachträglich zu alkylieren, schlugen fehl. Deshalb wurde als Ausgangsverbindung wiederum das 2-Chlorpyrimidin gewählt, welches unter den verschiedensten Bedingungen mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat umgesetzt wurde (Abb. 4.3).

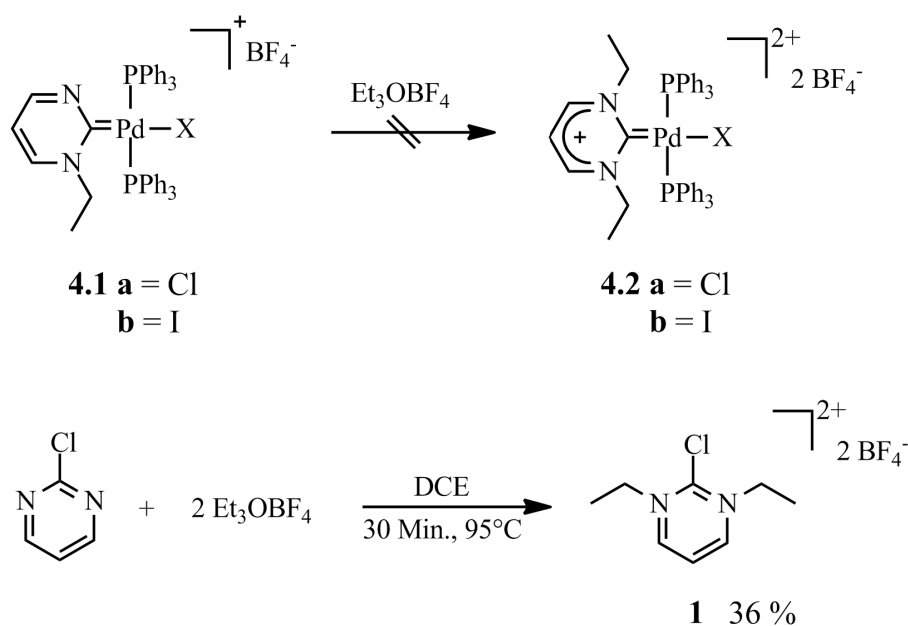


Abbildung 4.3: Synthese des dikationischen NHC-Vorläufers **1**

Solche dikationischen Pyrimidin-Derivate ohne Halogenide in 2-Position sind in der Literatur schon lange bekannt.^[218] Die Umsetzung des 2-Chlorpyrimidins unter den für eine Alkylierung recht drastischen Bedingungen war schließlich erfolgreich. Dabei war die Wahl des geeigneten Lösungsmittels mit entscheidend, da das Monoalkylierungsprodukt, das 1-Ethylpyrimidinium-tetrafluoroborat, in 1,2-Dichlorethan löslich ist, das zweifach alkylierte 1,3-Diethylpyrimidinium-tetrafluoroborat aber nicht. Somit fiel das Produkt als farbloser Feststoff während der Reaktion aus. Das anschließende Waschen des Feststoffs mit trockenem Acetonitril führte zwar zu einem analysenreinen Produkt, brachte jedoch auch erhebliche Ausbeuteverluste mit sich.

Die anschließende Charakterisierung des Dikations **1** gab Aufschluss über die Reaktivität, da es mit geringsten Spuren von Wasser hydrolysiert. Die Hydrolyseprodukte konnten NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch beobachtet werden (s. Abb. 4.4).

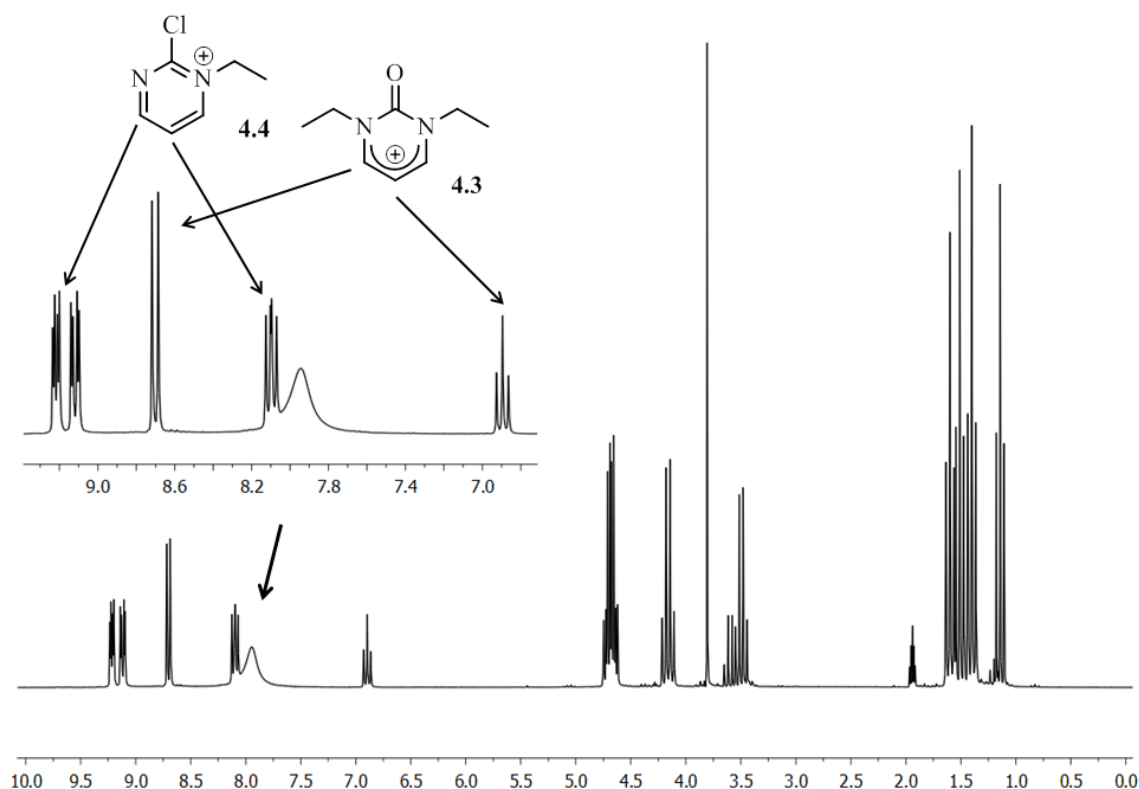
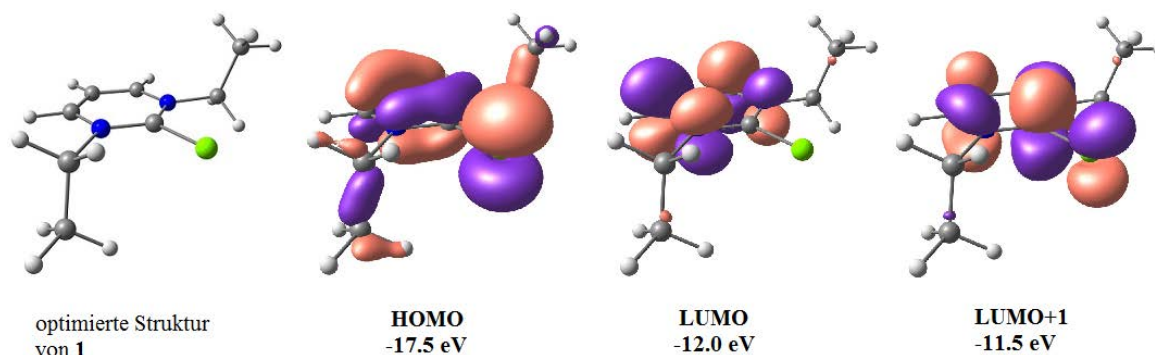


Abbildung 4.4: Hydrolyseprodukte des dikationischen NHC-Vorläufers **1** im ^1H -NMR-Spektrum, gemessen in CD_3CN

Das kationische Pyrimidinon **4.3** wurde durch die symmetrischen Signale der Protonen im Rückgrat des Pyrimidins identifiziert. Hierbei weist das Triplet des C5-Protons eine chemische Verschiebung von 6.9 ppm und die beiden Protonen in C4- und C6-Position eine Verschiebung von 8.7 ppm auf. Das monoalkylierte 2-Chlorpyrimidin **4.4** wurde anhand des unsymmetrischen Signalsatzes der Rückgrat-Protonen und Vergleichsspektren aus vorangegangenen Arbeiten identifiziert. Hier sind die drei Dubletts von einem Dublett bei 8.1, 9.1 und 9.2 ppm charakteristisch.

Eine Betrachtung der Molekülorbitale³ des Dikations **1** gab Hinweise zum Verständnis dieser Reaktivität. In Abbildung 4.5 sind die optimierte Struktur des Dikations und die für die Reaktivität entscheidenden Molekülorbitale dargestellt.

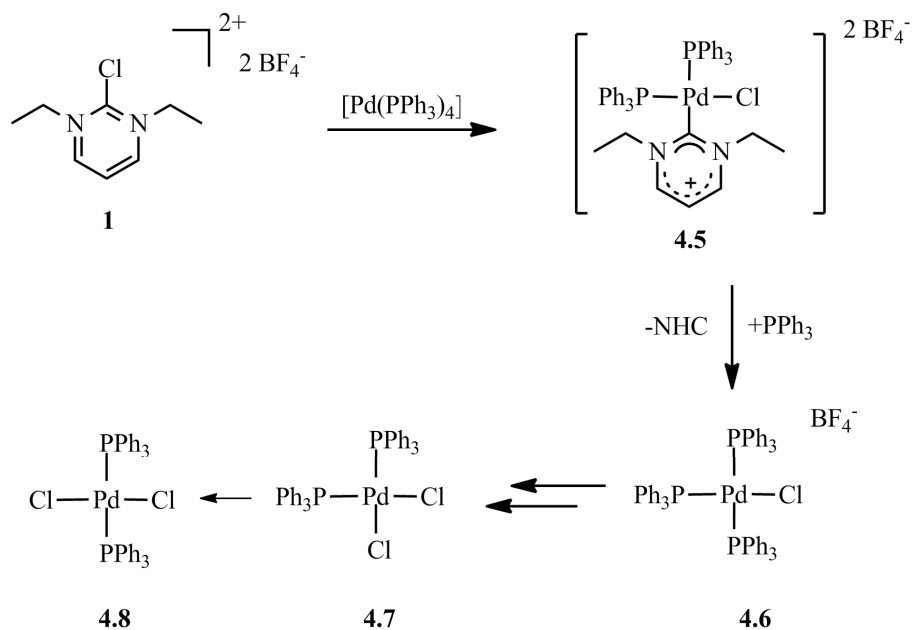
³Gaussian03; DFT-Rechnung mit B3LYP/cc-pVTZ

Abbildung 4.5: Relevante Molekülorbitale des Dikations **1**

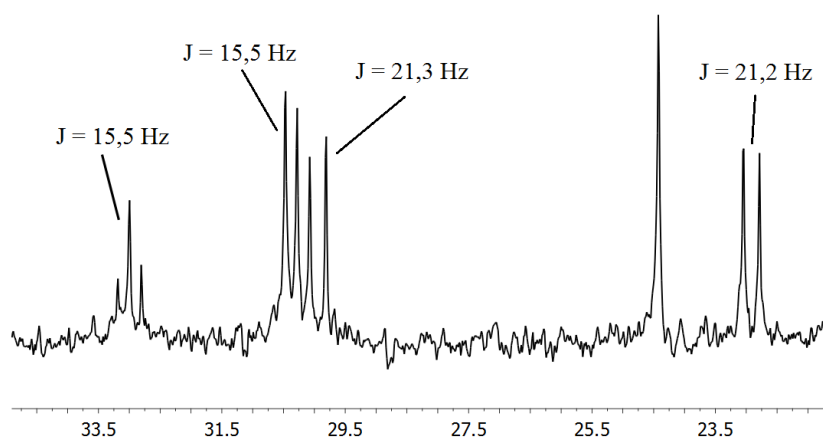
Durch die beiden positiven Ladungen des Moleküls liegen die Orbitalenergien sehr tief. Das bedeutet, dass das Molekül vor allem auf Grund der niedrig liegenden nicht-besetzten Orbitale für nukleophile Angriffe empfänglich ist. Das LUMO besitzt einen hohen Orbitalkoeffizienten auf den Stickstoff-Atomen und erklärt damit den Angriff des Wasser-Moleküls unter Abspaltung einer Ethyl-Gruppe zum Hydrolyseprodukt **4.4**. Das Nebenprodukt Ethanol ist ebenfalls im ^1H -NMR-Spektrum in Abb. 4.4 zu erkennen. Das LUMO+1 ist zu einem hohen Anteil auf dem C2-Kohlenstoff-Atom lokalisiert und erklärt die Elektrophilie an dieser Stelle und den Angriff des Wassers unter Bildung des Pyrimidinons **4.3**.

Aus vorangegangenen Ergebnissen bezüglich der leichten oxidierenden Addition monokationischer 2-Chlorpyrimidinium-Derivate konnte geschlossen werden,^[148] dass auch im Falle des Dikations **1** eine leichte, vielleicht sogar noch schnellere, Insertion eines elektronenreichen Metall-Fragments in die C-Cl-Bindung stattfinden würde. Deshalb wurde das Dikation **1** mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ umgesetzt, um den gewünschten Übergangsmetallkomplex **4.5** des kationischen Pyrimidinium-2-ylidens zu erhalten (Abb. 4.6).

Die Umsetzung in verschiedensten, trockenen Lösungsmitteln ergab in allen Fällen die in Abb. 4.6 gezeigten kationischen- bzw. neutralen Palladium-Komplexe. Andere Palladium-Spezies konnten am Ende der Reaktion nicht identifiziert werden, auch wenn während der Reaktion im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum viele verschiedene koordinierte Phosphan-Spezies zu beobachten waren. Das Triplett und Dublett gleicher Kopplungskonstante (15.5 Hz) lässt sich dabei Komplex **4.6** zuordnen, der schon literaturbekannt war.^[219] Das Singulett bei 24 ppm indiziert den *cis*-Komplex **4.7** oder den *trans*-Komplex **4.8** (Abb. 4.7), die beide ebenfalls literaturbekannt sind.^[220] Komplex **4.8** kristallisierte aus der Reaktionslösung aus und konnte kristallographisch charakterisiert werden. Einzig die beiden Dubletts mit einer Kopplung von rund 21 Hz deuten darauf hin, dass die oxidierende Addition des Dikations **1** zu Komplex **4.5** stattgefunden hat. Dafür sprechen die C_s -Symmetrie des Komplexes (zwei Dubletts),

Abbildung 4.6: Reaktion des Dikations **1** mit dem elektronenreichen $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$

die chemische Verschiebung von rund 26 ppm der beiden Signale und die Kopplungskonstanten der Dubletts, die mit vergleichbaren *cis*- $[\text{Pd}(\text{NHC})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ übereinstimmen. [216],[148] Aus der vorliegenden Analytik konnte jedoch gesichert nur auf eine Oxidation des Palladium-Eduktkomplexes geschlossen werden. Die Entstehung des gewünschten NHC-Pd-Komplexes **4.5** kann nur vermutet werden.

Abbildung 4.7: Ausschnitt des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **1** mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$

Das MALDI-Massenspektrum der Reaktionslösung zeigte einen intensiven Peak für das Dimer des 2-Chlor-1,3-Diethylpyrimidinium-Kations **4.9**. Es scheint recht naheliegend, dass das Dikation **1** als Oxidationsmittel des Palladium-Eduktes gewirkt hat.

Demnach gäbe es zwei Mechanismen nach denen dieses Dimer entstanden sein könnte. Einerseits durch eine 2-Elektronen-Reduktion eines Dikations **1**, welches anschließend mit einem nukleophilen Angriff auf ein weiteres Dikation zum entsprechenden Dimer abreagierte. Oder andererseits durch die Dimerisierung zweier Radikal-Kationen, die jeweils durch eine 1-Elektronen-Reduktion entstanden sind (Abb. 4.8).

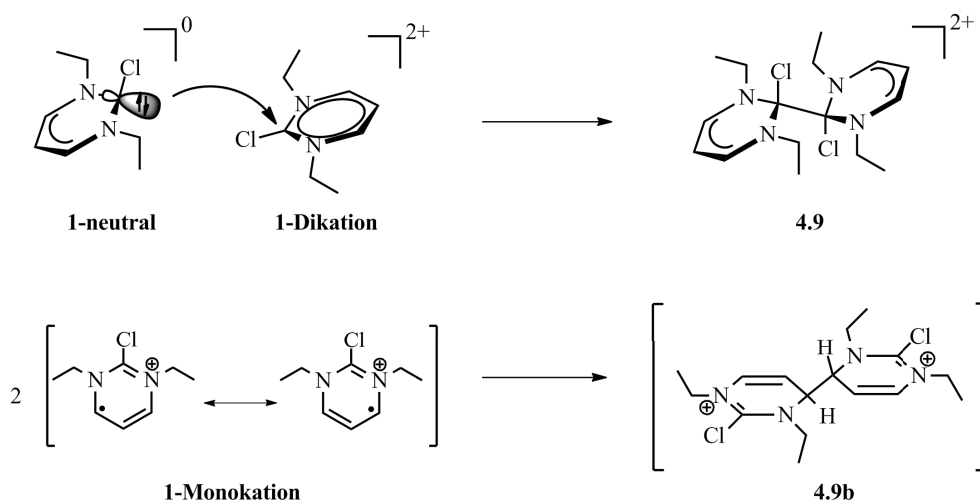


Abbildung 4.8: Dimerisierungsmechanismen der Reduktionsprodukte von **1**

Die beiden Dimerisierungsprodukte wären sehr wahrscheinlich nicht identisch, da die beteiligten Spezies unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen. Theoretische Untersuchungen der Molekülorbitale und der Mulliken-Spin-Dichten, zeigten, dass sich das ungepaarte Elektron der Verbindung **1-Monokation** in der Mesomerie-stabilisierten Allyl-Einheit des Rückgrates befindet (Abb. 4.8).

Demnach würde die Dimerisierung hier nicht über die C2-Position des NCN-Kohlenstoffatoms, sondern über die C4- bzw. C6-Position des Heterozyklus ablaufen und zu Produkt **4.9b** führen. Da das 1-Elektronen-Reduktionsprodukt **1-Monokation** relativ zu dem Edukt **1-Dikation** nicht die thermodynamisch stabilste Spezies darstellt (s. Abb. 4.9) und Palladium(0) auch nicht unbedingt als 1-Elektronen-Reduktionsmittel bekannt ist, erscheint die Dimerisierung über die Radikal-Kationen unwahrscheinlich. Erheblich stabiler (-356.5 kcal/mol) ist die zweifach reduzierte Spezies **1-neutral**, deren optimierte Struktur verglichen mit der Eduktgeometrie erheblich verzerrt ist. Besonders auffällig sind hier die [C2-Cl]-Bindungslängen, die mit fortschreitender Reduktion stetig aufgeweitet werden ($168 < 171 < 183$ pm). Die berechnete Bindungsaufweitung der C-Cl-Bindung könnte auch die leichte Übertragung der Chlorid-Liganden auf das Metall erklären, was durch die oben genannten Chlorid-Palladium-Komplexe **4.6-4.8** nachgewiesen werden konnte.

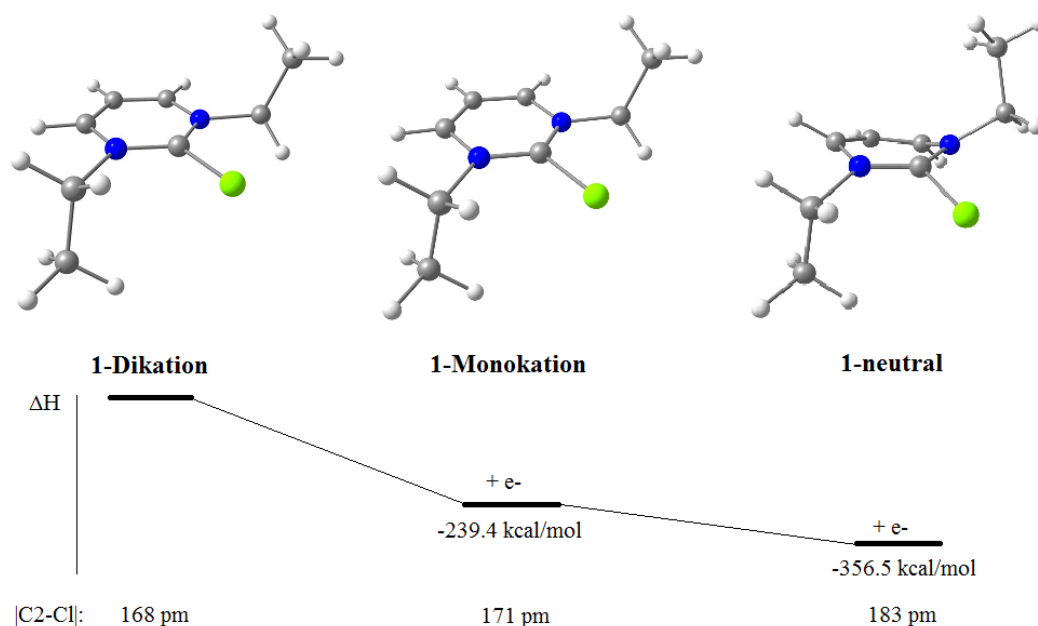
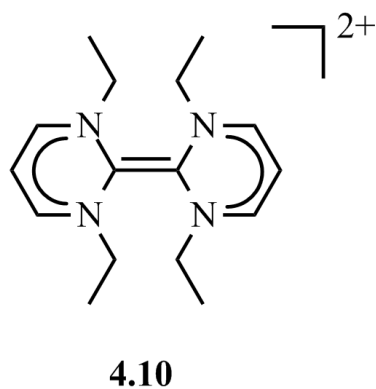


Abbildung 4.9: Relative thermodynamische Stabilität der Reduktionsprodukte von **1**

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Synthese des NHC-Precursors **1** erfolgreich durchgeführt wurde. Dieses Dikation **1** ist hochreaktiv gegenüber Nukleophilen und damit sehr hydrolyseempfindlich. Die intermediäre Koordination zum Palladium-Komplex des kationischen NHCs **4.5** kann hierbei nur vermutet werden. Sollte das kationische NHC **1-frei** intermediär an das Palladium-Atom gebunden gewesen sein, wurde es wahrscheinlich durch freie Triphenylphosphan- oder Chlorid-Liganden substituiert. Obwohl die quantenchemischen Untersuchungen zu **1-frei** eine stabile Spezies (Vakuum, 0 Kelvin) vorhersagen, konnte das freie Carben nicht nachgewiesen werden. Analytische Hinweise auf die Entstehung des zu erwartenden dikationischen Entetraamins **4.10** gab es keine.



4.2 Kationische NHCs mit metallorganischem Gerüst

Nach dem Versuch, kationische NHCs auf der Basis von rein organischen Heterozyklen aufzubauen, erschien die Synthese geeigneter metallorganischer NHC-Precursor vielversprechend. Die kationische Ladung sollte hier über das metallorganische Fragment in das Molekül eingeführt und die Auswirkungen auf die sterischen- und elektronischen Eigenschaften untersucht werden.

4.2.1 *N*-substituierte Imidazolium-Metallocene

Ausgehend von dem einfachen Zugang zu Derivaten des $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})]$ -Kations **4.11**,^{[221],[222],[223]} sollte die Möglichkeit untersucht werden, ein $[\text{CpFePh}]$ -substituiertes NHC auf Basis des Imidazol-Heterozyklus herzustellen. Dazu wurde das in der Literatur bereits bekannte Cyclopentadienyl(1-phenylimidazol)eisen(II)-hexafluorophosphat **2** durch eine Modifikation der bekannten Synthese dargestellt. Durch die milderen Reaktionsbedingungen konnte hier die Ausbeute der Reaktion erhöht werden. Dazu wurde die Umsetzung bei Raumtemperatur in Acetonitril über 24 h durchgeführt, anstelle des Erhitzens in Aceton für etwa eine Stunde.^[224] Die anschließende Alkylierung mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat lieferte in guten Ausbeuten den gewünschten NHC-Precursor **3** (Abb. 4.10).

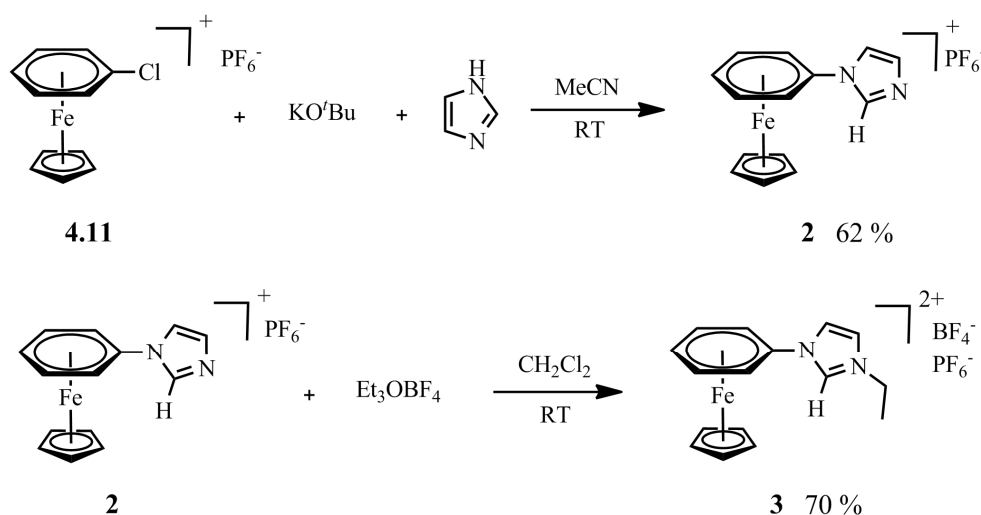


Abbildung 4.10: Synthese des metallorganischen NHC-Precursors **3** via Verbindung **2**

Von Verbindung **3** konnten Kristalle erhalten werden, die sich für eine Einkristallstrukturanalyse eigneten (Abb. 4.11). Hierbei sind drei Strukturparameter besonders erwähnenswert.

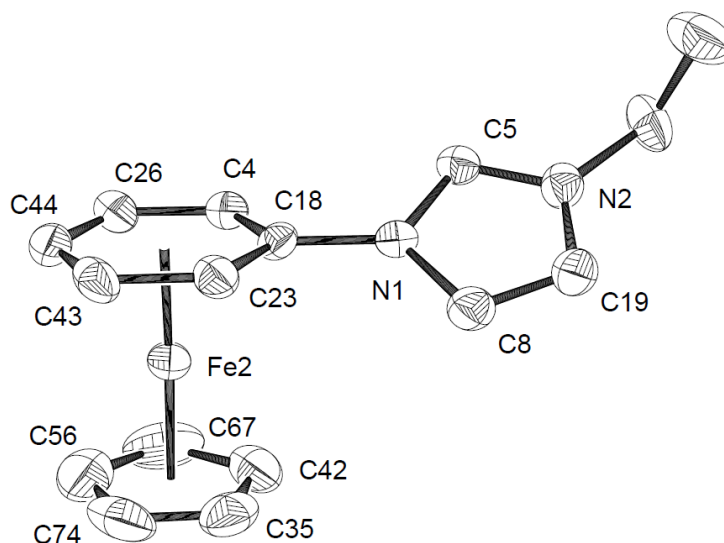


Abbildung 4.11: Kristallstruktur des NHC-Precursors **3** ohne die beiden BF_4^- -Anionen

Zum einen die Bindungslänge der Atome C18 und N1, und zum anderen die Bindungslängen der $\text{Fe}-\text{C}_{\text{Aren}}$ -Bindungen. Die Bindung C18-N1 weist einen Abstand von $1.4407(3) \text{ \AA}$ auf, was für vergleichbare *N*-substituierte Derivate (Bsp. $[\text{CpFe}(\text{PhNHNH}_2)]^+$) eine verhältnismäßig lange C-N-Bindung darstellt.^[225] Die Fe2-C18-Bindung wiederum ist mit $2.0688(4) \text{ \AA}$ kürzer, verglichen mit dem oben erwähnten Derivat. Die übrigen $\text{Fe}-\text{C}_{\text{Aren}}$ -Bindungen sind mit durchschnittlich $2.0773(4) \text{ \AA}$ länger als die Fe2-C18-Bindung. Aus diesen Bindungslängen kann man schließen, dass die Elektronendichte der beiden über die C18-N1-Bindung verknüpften aromatischen Systeme nur wenig delokalisiert ist. Das stärker elektronenziehende π -System stellt hier eigentlich das $[\text{CpFeAren}]^+$ -Fragment dar, wie in anderen Untersuchungen gezeigt werden konnte.^[225] Bei starker Delokalisation der Elektronendichte des Imidazolium-Substituenten müsste demnach die C18-N1-Bindung kürzer und die Fe2-C18-Bindung länger sein. Dieser Befund lässt sich durch die relative Elektronenarmut des Imidazolium-Substituenten deuten. Durch die Alkylierung des zweiten Stickstoff-Atoms im Heterozyklus werden die Orbitalenergien des Imidazol-Kerns abgesenkt und die Elektronen des 6π -Hückel-Aromaten stehen nicht mehr zur Delokalisation ins benachbarte π -System zur Verfügung. Auch die Dieder-Winkel zwischen der Aren- und der Substituenten-Ebene unterstützen diese Schlussfolgerung. In dem oben verglichenen $[\text{CpFe}(\text{PhNHNH}_2)]^+$ -Derivat liegt der Dieder-Winkel zwischen der Aren- und der Hydrazin-Ebene bei nahezu 0° . In Verbindung **3** beträgt dieser Winkel 30.7° , was auf ein erheblich verringertes Maß an Delokalisation der π -Elektronendichte schließen lässt.

Nach der erfolgreichen Synthese dieses neuartigen NHC-Precursors **3** sollte nun die Deprotonierung zum entsprechenden Carben erfolgen. Leider blieben sämtliche Versuche, Verbindung **3** mit Hilfe einer Vielzahl von verschiedenen Basen (NaHMDS , NaH ,

KO^tBu, Chinuklidin, DBU, ⁿBuLi, MeLi) zu deprotonieren, erfolglos. In allen Fällen wurde die Deprotonierung bei -80°C begonnen; mit steigender Temperatur jedoch färbte sich die Lösung tief dunkel-braun, was auf Grund der nachfolgenden Analytik mit einer Zersetzung der vorhandenen Metallocen-Spezies assoziiert wurde. Typische Reaktionen solcher kationischer [CpFe(Aren)]-Komplexe sind Substitutionen an den Aren-Liganden (s. Synthese von **2**) oder die Reduktion zu den entsprechenden 19 VE-Spezies bei tiefen Temperaturen. Dafür verwendet man in der Regel starke Reduktionsmittel wie LiAlH₄ oder Na/K-Legierungen in THF.^[226] Es kann an dieser Stelle nicht ausgeschlossen werden, dass die elektronenreichen Basen eventuell mit dem Dikation **3** unter Bildung der 19 VE-Spezies reagiert haben könnten. Das elektrochemische Potential für die Reduktion des Dikations **3** dürfte auf Grund der zusätzlichen positiven Ladung gegenüber den [CpFe(Aren)]⁺-Derivaten aus der Literatur (Bsp.: [CpFe(C₆Me₆)]⁺ $E^0 = -1.78$ V; [CpFe(Anthrachinon)]⁺ $E^0 = -0.49$ V) noch größer sein.^[226]

Auf Grund der höheren Stabilität der entsprechenden [Cp*Ru(Aren)]⁺-Derivate^{[227],[228],[229]} wurde die Möglichkeit überprüft, analoge NHC-Precursor auf Ruthenium-Basis herzustellen und die entsprechenden Reaktivitäten zu untersuchen.

Auch hier gaben theoretische Untersuchungen Hinweise darauf, dass sich der Einfluss der kationischen Metallocen-Derivate nicht nur auf die Orbitalenergien, sondern auch auf die Bindungssituation in Übergangsmetallkomplexen auswirken könnte. Die einfach- und zweifach substituierten Imidazol-2-yliden-Derivate **1-(Cp*RuPh)** und **1,3-(Cp*RuPh)₂** sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Hierbei sind deutlich die passenden Orbitalsymmetrien der σ -Donor-Orbitale (HOMO) bzw. der π -Akzeptor-Orbitale (LUMO) zu erkennen (s. Abb. 4.13).

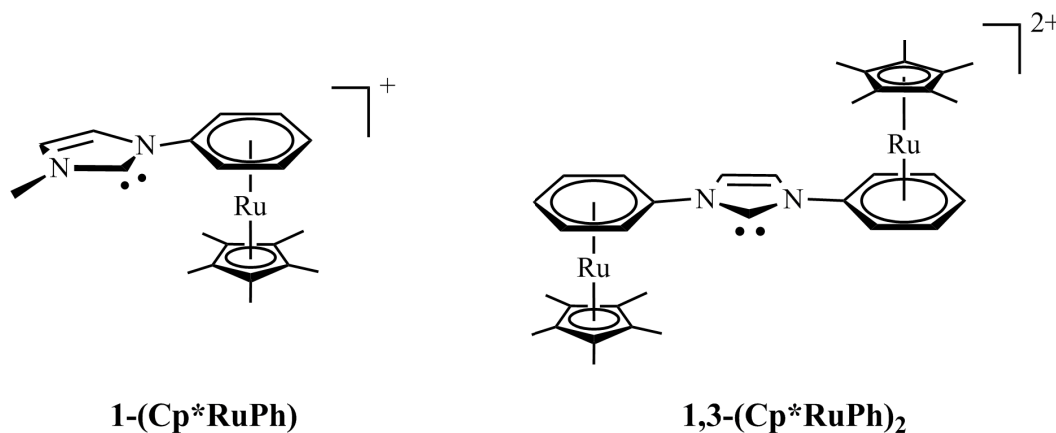


Abbildung 4.12: *N*-substituierte Metallocen-Derivate **1-(Cp*RuPh)** und **1,3-(Cp*RuPh)₂**

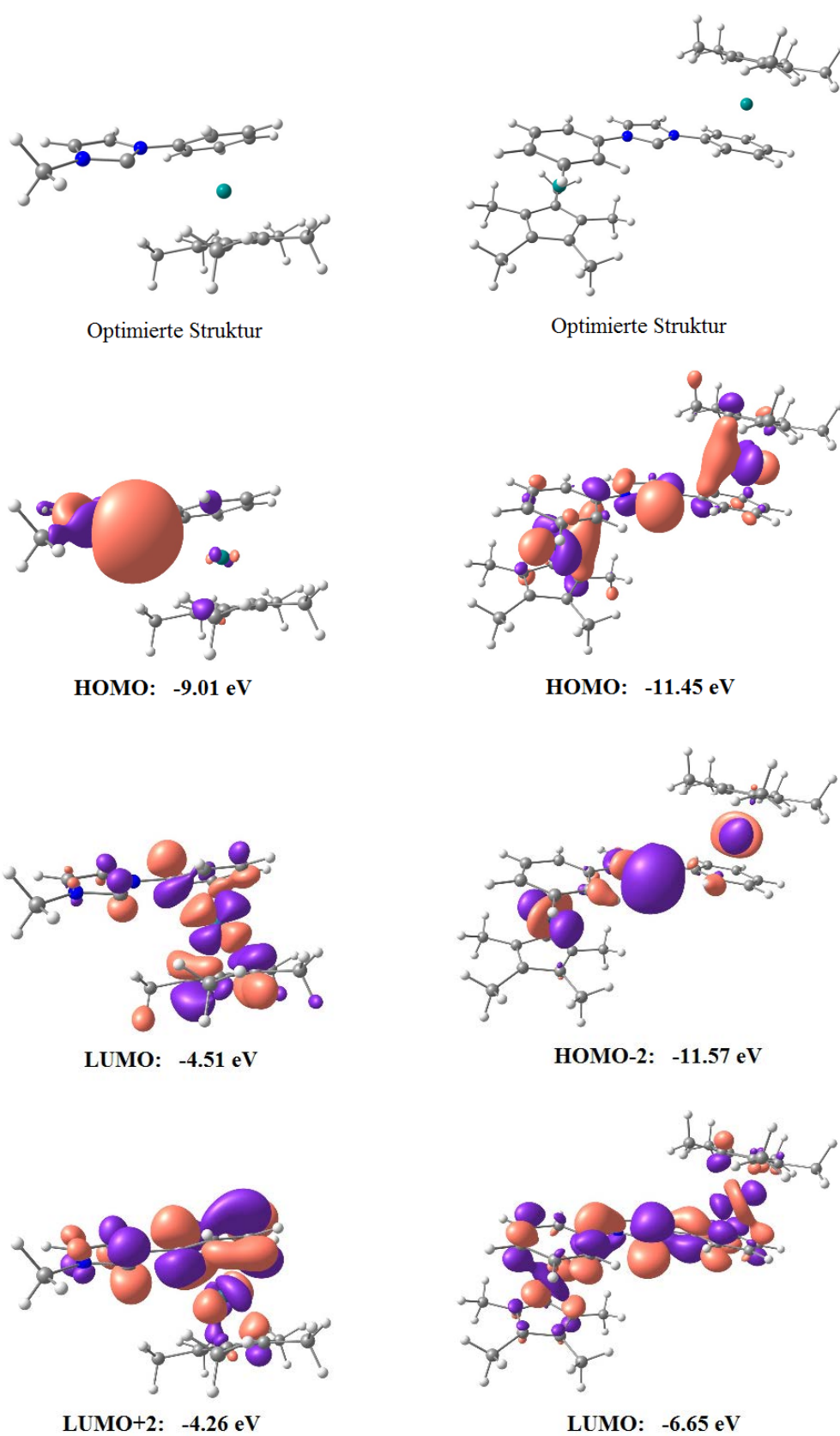


Abbildung 4.13: Molekülorbitale und deren Energien von $1-(\text{Cp}^*\text{RuPh})$ und $1,3-(\text{Cp}^*\text{RuPh})_2$

In Abbildung 4.13 sind die relevanten Molekülorbitale und deren Energien dargestellt.⁴ In beiden Derivaten gibt es zu den Carben-zentrierten Orbitalen einige Metallocen-zentrierte Orbitale, deren Energien aber sehr nahe beieinanderliegen. Der HOMO-LUMO-Abstand in **1-(Cp*RuPh)** liegt bei 4.50 eV, in **1,3-(Cp*RuPh)₂** bei 4.80 eV. Der HOMO-LUMO+1-Abstand des unsubstituierten 1,3-Diphenylimidazol-2-ylidens dagegen liegt bei 5.47 eV. Dieses Resultat war dennoch unerwartet, führt eine Erhöhung der positiven Ladungen in einer Verbindung doch in der Regel zur Absenkung aller beteiligten Molekülorbitale und einer kleineren Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO. Offensichtlich werden im Derivat **1,3-(Cp*RuPh)₂** die besetzten Orbitale stärker abgesenkt als die unbesetzten.

Um den synthetischen Zugang zu dem Derivat **1-(Cp*RuPh)** zu überprüfen, wurde das 1-Mesityl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat **4.12** gemeinsam mit [Cp*Ru(MeCN)₃]PF₆ in THF für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Durch die anschließende Aufarbeitung konnte der gewünschte NHC-Precursor **4** in 96 % Ausbeute erhalten werden (Abb. 4.14).

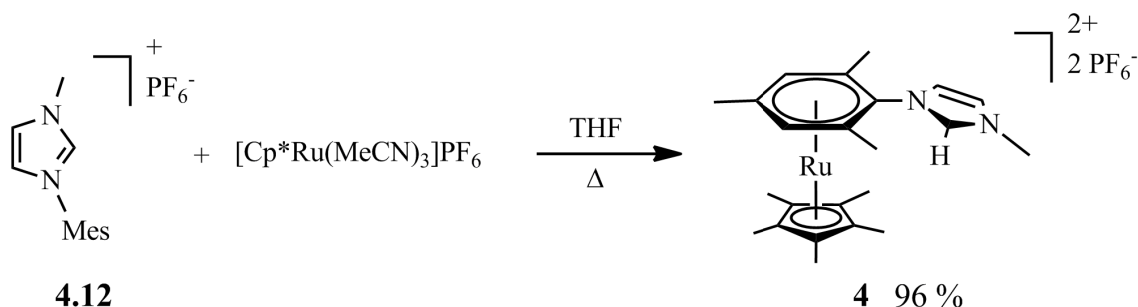


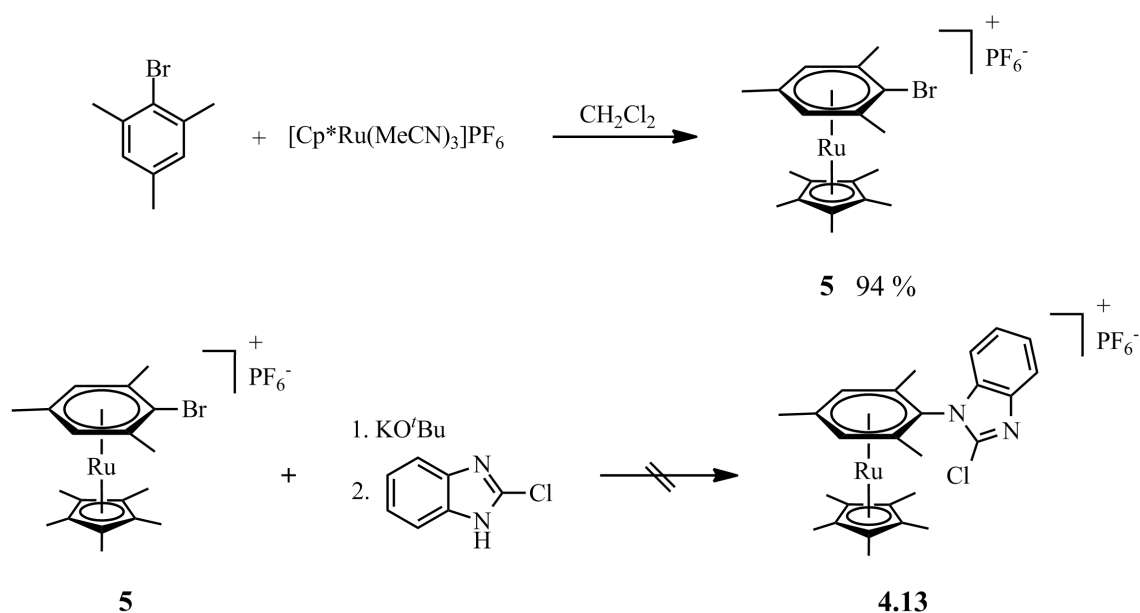
Abbildung 4.14: Synthese des NHC-Precursors **4**

Das Metallatom in Verbindung **4** erfährt deutlich mehr sterische Abschirmung als in der strukturverwandten Verbindung **3**. Daher wurden auch hier Versuche zur Deprotonierung und Koordination an Übergangsmetalle durchgeführt. Leider blieben auch diese Versuche erfolglos.

Um die Erzeugung des freien Carbens zu umgehen, wurde eine alternative Syntheseroute solcher neuartigen metallocen-basierten NHC-Komplexe gewählt (Abb. 4.15).

Wie in Kapitel 2.5.3 beschrieben, gibt es die Möglichkeit, aus 2-halogenierten NHC-Vorläufern durch oxidierende Addition NHC-Übergangsmetallkomplexe herzustellen. Dazu wurde das bisher nicht literaturbekannte [Cp*Ru(Brommesitylen)]PF₆ **5** mit

⁴Gaussian03; DFT-Rechnung mit B3LYP/LANL2DZ

Abbildung 4.15: Synthese des $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Brommesitylen})]\text{PF}_6$ **5**

einer Ausbeute von 94 % dargestellt (Abb. 4.15). In einer anschließenden Substitution des Bromatoms durch einen 2-Chlorbenzimidazolyl-Rest sollte **4.13** als halogeniertes Analogon zu Verbindung **2** synthetisiert werden. Solche Substitutionsreaktionen an $[\text{CpRu}(\text{Aren-X})]^+$ -Derivaten sind schon lange literaturbekannt.^{[230],[231],[232],[233]} Durch eine anschließende Alkylierung des zweiten Stickstoffatoms sollte man somit zum gewünschten, in 2-Position halogenierten, NHC-Precursor gelangen. Doch auch diese Syntheseroute stellte sich als Sackgasse heraus, da die gewünschte Substitutionsreaktion nicht stattfand. Eine mögliche Erklärung könnte ein zu geringer Elektronenreichtum des 2-Chlorbenzimidazolyl-Anions sein.

Obwohl theoretische Untersuchungen einen deutlichen Einfluss der kationischen Metallocen-Substituenten indizierten, blieben experimentelle Ansätze zu diesem Thema auf der Höhe der dikationischen NHC-Precursor stehen.

4.2.2 Kationische NHCs auf Basis des Benzimidazol-2-ylidens

Bei der elektronischen Modifikation von NHCs stellte sich immer wieder die Frage, in welchem Bereich des NHC-Gerüsts eine Änderung des Substitutionsmusters den stärksten Einfluss erzielen würde. Nach experimentellen Ergebnissen *scheint* die Modifikation des Rückgrates in NHC-Strukturen gegenüber der *N*-Substitution überlegen zu sein. Eine Untersuchung geeigneter NHC-Derivate, deren Rückgrat-Struktur sich durch kationische, metallorganische Fragmente modifizieren liesse, schien daher interessant.

Betrachtet man die hohe Affinität des $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Fragmentes gegenüber 6π -Aromaten, so schien das schon seit 1999 bekannte Benzimidazol-2-yliden^[131] ein sehr potentes System für eine solche Rückgrat-Modifikation zu sein. Das durch Hahn et al. synthetisierte 1,3-di(*neo*Pentyl)-benzimidazol-2-yliden ist selbst schon elektronenärmer als ein entsprechendes dialkyliertes Imidazol-2-yliden, was durch die unterschiedlichen TEP-Werte der beiden NHCs gekennzeichnet ist (der TEP-Wert der entsprechenden Benzimidazol-2-ylidene liegt rund 6 cm^{-1} höher). Die stärkere Delokalisierung der π -Elektronen des Imidazol-Kerns über die Phenylen-Einheit des Benzimidazols führt offensichtlich schon zu einer Absenkung der Orbitalenergien.

Hier sollte die Wechselwirkung eines kationischen Metallocen-Fragmentes mit einem Imidazol-Kern interessante Neuerungen geben.

Synthese der dikationischen NHC-Precursor

Die einfachste Route zu einem solchen kationischen NHC auf Basis eines Benzimidazol-2-ylidens sollte über den entsprechenden dikationischen NHC-Precursor **4.14** verlaufen, der dann im zweiten Schritt zu dem gewünschten kationischen NHC **4.15** deprotoniert würde (Abb. 4.16).

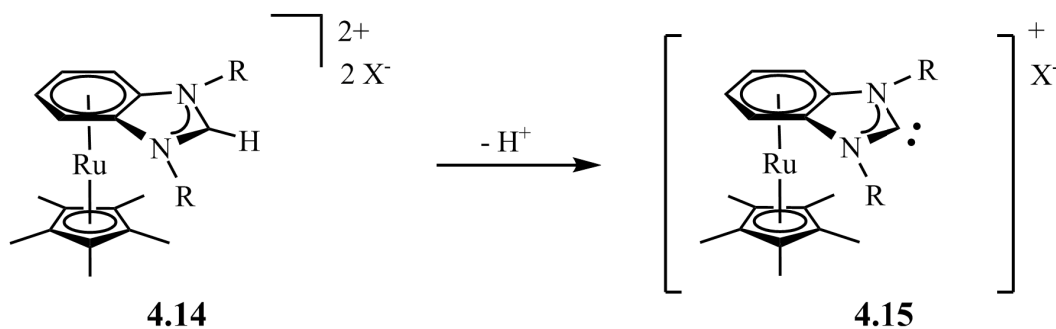


Abbildung 4.16: Dikationischer NHC-Precursor und das korrespondierende NHC

Für die Synthese dieser neuartigen, dikationischen Metallocen-Derivate wurden die entsprechenden 1,3-dialkylierten Benzimidazolium-Salze mit $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{X}$ umgesetzt. Verschiedene Precursor mit unterschiedlichen Anionen ließen sich auf diese Weise in sehr guten Ausbeuten herstellen (Abb. 4.17). Die Methyl-substituierten Precursor **6** und **9** fallen dabei während der Reaktion in THF nahezu quantitativ aus. Selbst in Aceton sind diese Dikationen nur schwach löslich. Anders verhält es sich dagegen mit den Isopropyl-substituierten Dikationen. Die Vergrößerung der Alkyl-Reste erhöht die Lipophilie der Moleküle enorm, so dass die beiden Precursor **7** und **8** in Aceton hervorragend löslich sind, in THF und Methylenchlorid jedoch nur mäßig. Eine detaillierte Kenntnis über das Löslichkeitsverhalten und die Reaktivität dieser metallorganischen Dikationen gegenüber bestimmten Lösungsmitteln sollte sich noch als entscheidend für die Handhabung solcher Verbindungen herausstellen.

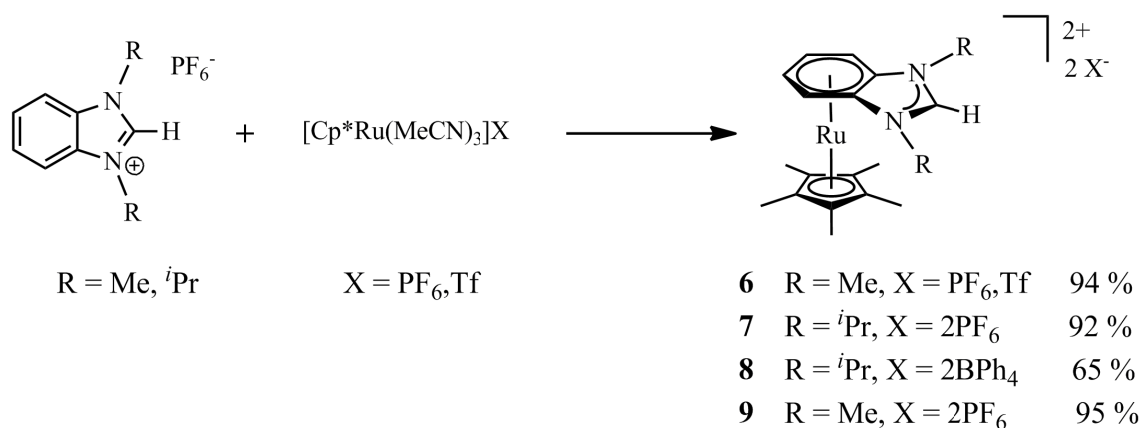


Abbildung 4.17: Synthese dikationischer NHC-Precursor

Für die Synthese wurden verschiedenste Reaktionsbedingungen gewählt. THF, Methylenchlorid und Aceton entpuppten sich als geeignete Lösungsmittel, in denen die NHC-Precursor in einem Temperaturbereich von 20-70°C problemlos über Stunden erhitzt werden konnten. Bei der Synthese war ebenfalls zu berücksichtigen, dass die Wahl der *N*-Substituenten einer gewissen Einschränkung unterliegt. Einerseits verlangsamten zu große Reste **R** die Reaktionsgeschwindigkeit der Metallocen-Bildung. Andererseits stellen Aryl-Substituenten, die sich für die sterische Abschirmung des Carbens hervorragend eignen würden, eine Konkurrenz zu der Phenylen-Einheit des Benzimidazols dar. Eine Substitution an dieser Stelle würde wieder zu *N*-substituierten Derivaten führen, die in den vorangehenden Abschnitten schon besprochen wurden. Deshalb wurden die Reste **R** auf Methyl- und Isopropyl-Gruppen beschränkt.

Eigenschaften und Reaktivitäten der dikationischen NHC-Precursor **6-9**

Trotz des breiten Spektrums an Lösungsmitteln unterlag die Wahl dennoch gewissen Einschränkungen, zeigten diese dikationischen NHC-Precursor doch eine interessante und unerwartete Reaktivität. Zwar stehen vom Prinzip her alle polar/protischen bzw. polar/aprotischen Lösungsmittel zur Verfügung, aber letztlich bestimmend für eine erfolgreiche Handhabung der dikationischen Precursor war hier die Natur des entsprechenden Donoratoms.

Während sich beispielsweise Lösungsmittel mit Sauerstoff-Donoratomen (THF, Aceton, Nitromethan) für die Handhabung der Dikationen eigneten, führte die Verwendung von Lösungsmitteln mit *weiche*ren Donoratomen, wie Stickstoff (Acetonitril) oder Schwefel (DMSO), zum dissoziativen Abbau der Precursor **6-9**. Selbst in Gegenwart von Wasser bleiben die metallorganischen Dikationen über lange Zeiträume vollkommen intakt. Abbildung 4.18 zeigt die NMR-spektroskopische Untersuchung von Verbindung **7** in Aceton- d_6 mit zwei Äquivalenten H_2O über einen Zeitraum von 42 Stunden.

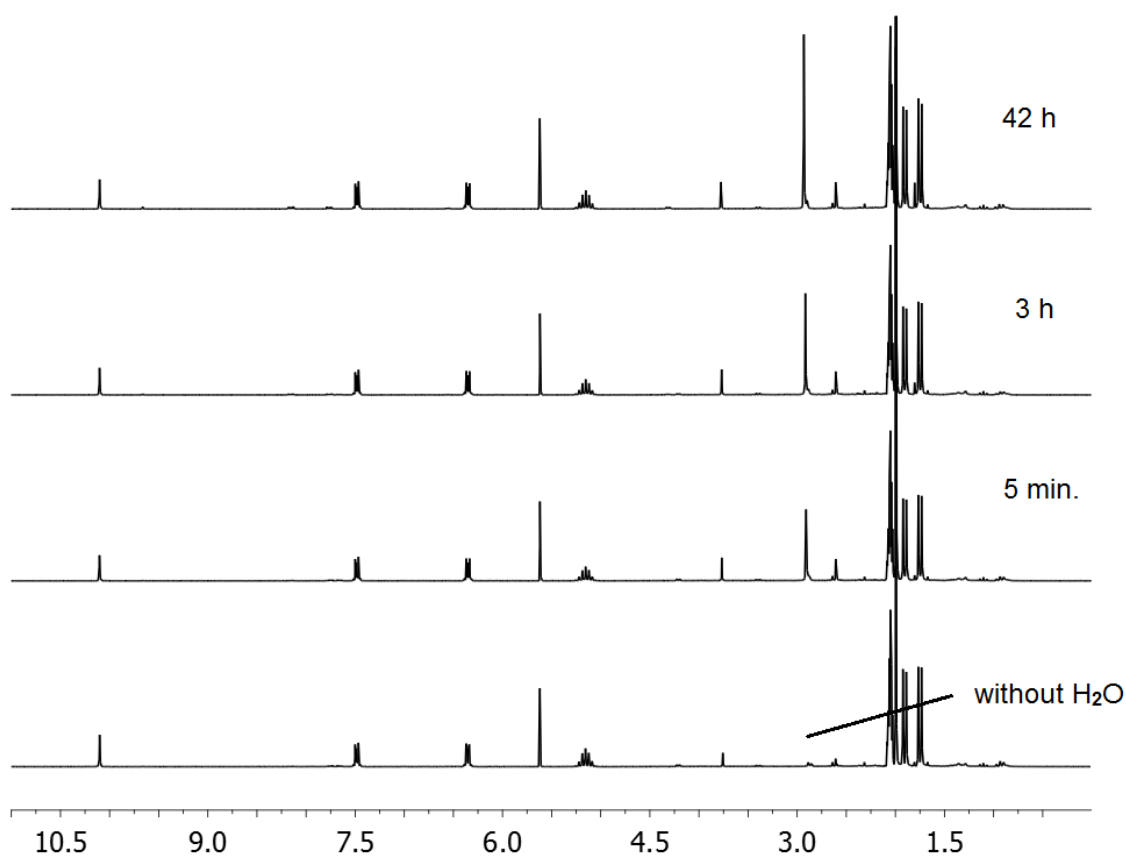


Abbildung 4.18: Dikation **7** in Gegenwart von H_2O

In Acetonitril dagegen dissoziiert das Dikation **9** innerhalb kürzester Zeit entgegen der Bildungsreaktion zu den entsprechenden Edukten (s. Abb. 4.17). In Abbildung 4.19 ist das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **9** in $\text{CH}_3\text{CN}-d_3$ fünf Minuten nach Zugabe des Lösungsmittels gezeigt.

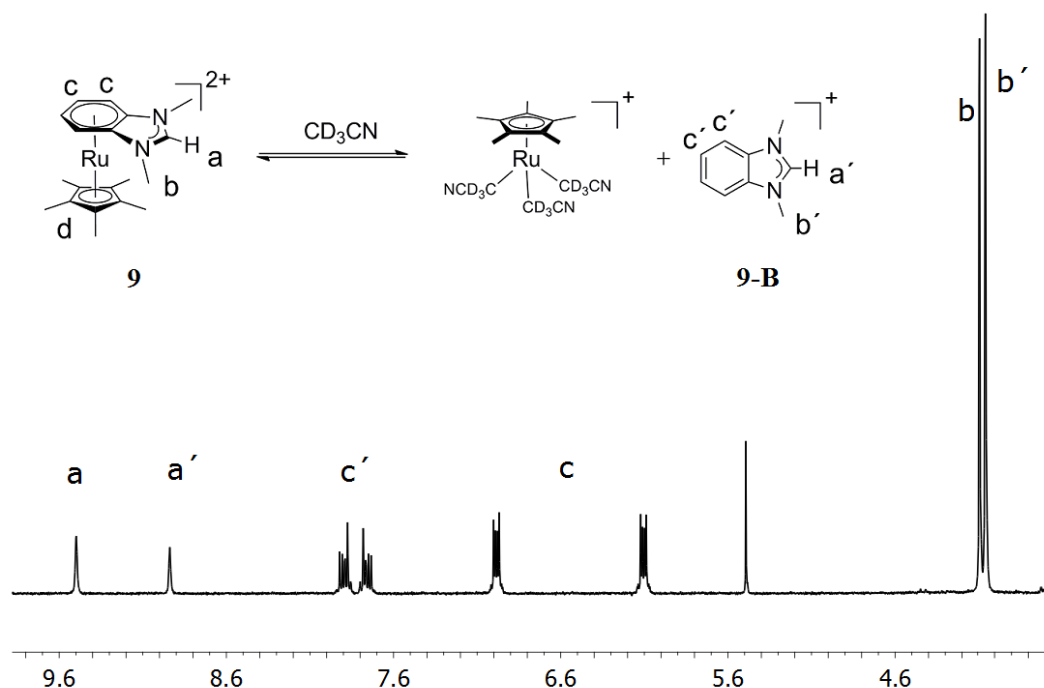


Abbildung 4.19: Ausschnitt ^1H -NMR-Spektrums des Dikations **9** in $\text{CH}_3\text{CN}-d_3$

Hierbei lassen sich die beiden Spezies hervorragend durch die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Phenylen-Protonen unterscheiden. Die Koordination des $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Fragmentes bewirkt eine charakteristische Hochfeldverschiebung und stärkere Separation der beiden Phenylen-Multipletts. In DMSO als Lösungsmittel läuft die Dissoziation genauso, jedoch etwas langsamer ab.

Durch eine Studie dieser Abbaureaktion war es möglich Aufschluss sowohl über die Kinetik der Reaktion, als auch über das thermodynamische Gleichgewicht und die Art des Mechanismus zu erhalten.

Dazu wurde eine NMR-Probe des Dikations **9** in $\text{CH}_3\text{NO}_2-d_3$ gelöst und mit drei Äquivalenten CH_3CN (1:1-Stöchiometrie gemäß der Bildungsreaktion in Abb. 4.17) versetzt. Die Reaktion wurde über einen Zeitraum von vier Tagen NMR-spektroskopisch verfolgt. Zur Bestimmung des thermodynamischen Gleichgewichtes der Reaktion wurden die Integrale der C2-Protonen beider beteiligter Spezies verwendet.

Als interner Standard diente das Integral des Methylenchlorid-Signals bei 5.5 ppm. Abbildung 4.20 zeigt den zügigen Abbau des Dikations **9** schon innerhalb der ersten Stunden.

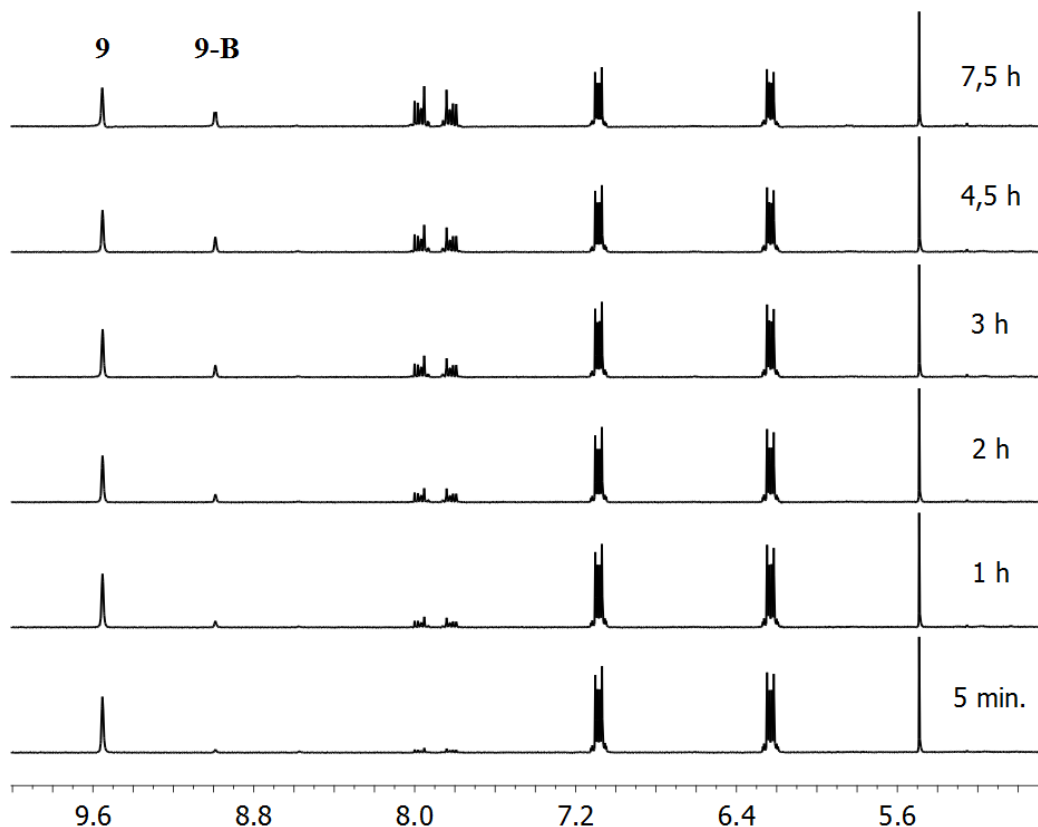


Abbildung 4.20: Abbau des Dikations **9** zum Benzimidazolium-Monokation **9-B**

Abbildung 4.21 zeigt die zeitliche Entwicklung der Reaktion über einen Zeitraum von etwa vier Tagen. Aus den Gleichgewichtskonzentrationen der beiden beteiligten Spezies **9** und **9-B** konnte die Gleichgewichtskonstante des Zerfalls von **9**: $K_{eq} = 12 \pm 2 \frac{L^2}{mol^2}$ und die freie Gibbs'sche Reaktionsenthalpie: $\Delta G^0 = -6 \pm 0.4 \frac{kJ}{mol}$ bei einer Temperatur von 298 K berechnet werden.

Durch eine Variation der CH_3CN -Konzentrationen konnte darüber hinaus Erkenntnis über den Mechanismus der Reaktion gewonnen werden. Dazu wurde die Reaktion des Dikations **9** mit 3, 6 und 9 Äquivalenten CH_3CN NMR-spektroskopisch verfolgt. In Abbildung 4.22 sind die Entwicklungen der C2-H-Integrale über die ersten acht Stunden und die dazugehörigen Steigungen der Regressionsgeraden dargestellt.

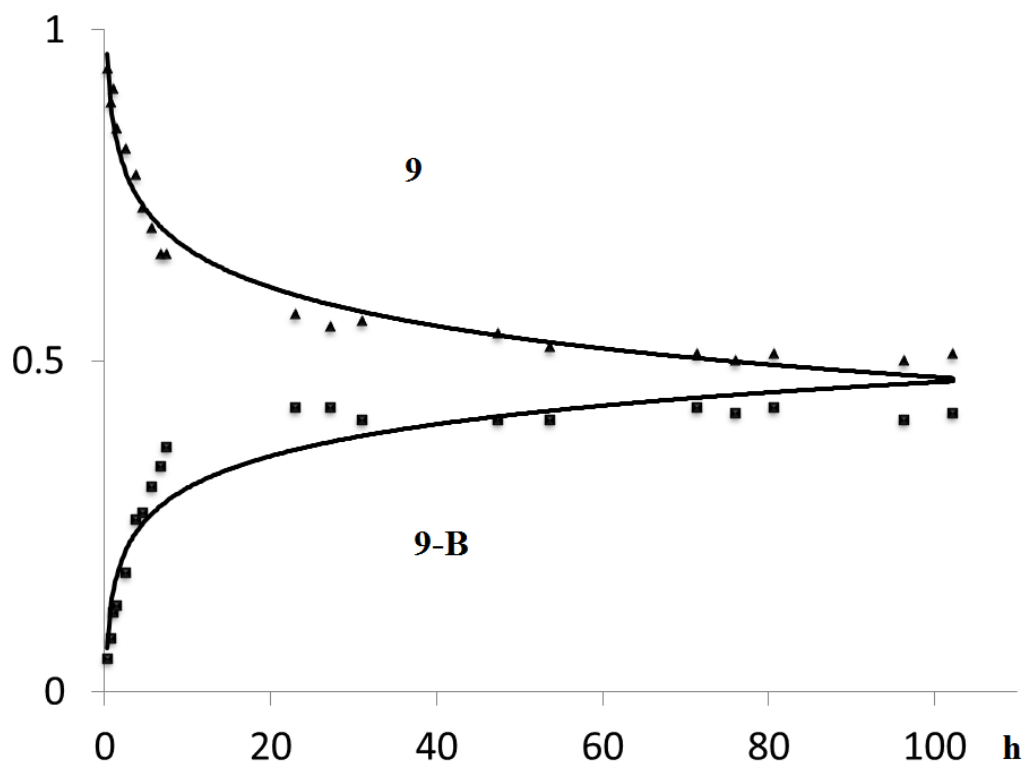


Abbildung 4.21: Entwicklung der C2-H-Integrale von **9** und **9-B** im ^1H -NMR-Spektrum

Zusätzlich dazu wurde die Abbaureaktion mit dem etwas sterisch anspruchsvolleren Pivalonitril untersucht. Abgesehen davon, dass die Reaktion bei gleicher Konzentration, verglichen mit der äquivalenten Menge Acetonitril, langsamer abläuft, konnte auch hier eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Donor-Substrat-Konzentration beobachtet werden.

Beide NMR-Studien legen den Schluss nahe, dass es sich hierbei um eine bimolekulare Reaktion handelt und somit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nicht nur die einfache Dissoziation des Dikations **9** sein kann. Eine Erklärung für diese Beobachtung liefert der *Indenyl-Effekt*. Der Begriff wurde 1984 von Basolo geprägt und beschreibt das schon 1969 von Mawby et al. beobachtete Phänomen, dass anellierte Cp-Derivate in einer assoziativ aktivierten Substitution erheblich schneller reagieren als nicht anellierte Cp-Derivate.^{[234],[235],[236]} Dies beruht auf der flexiblen Koordination benzanellierter Cp-Derivate sowohl als 6π -Elektronendonoren-Liganden (Cp^-), als auch als 4π -Elektronendonoren-Liganden (Allyl^-). Durch diesen Effekt wird an dem Zentralmetall eine Koordinationsstelle frei, die durch einen anderen Liganden (Bsp. hier: MeCN) besetzt werden kann. Dies erklärt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von beiden Konzentrationen (Dikation und MeCN).

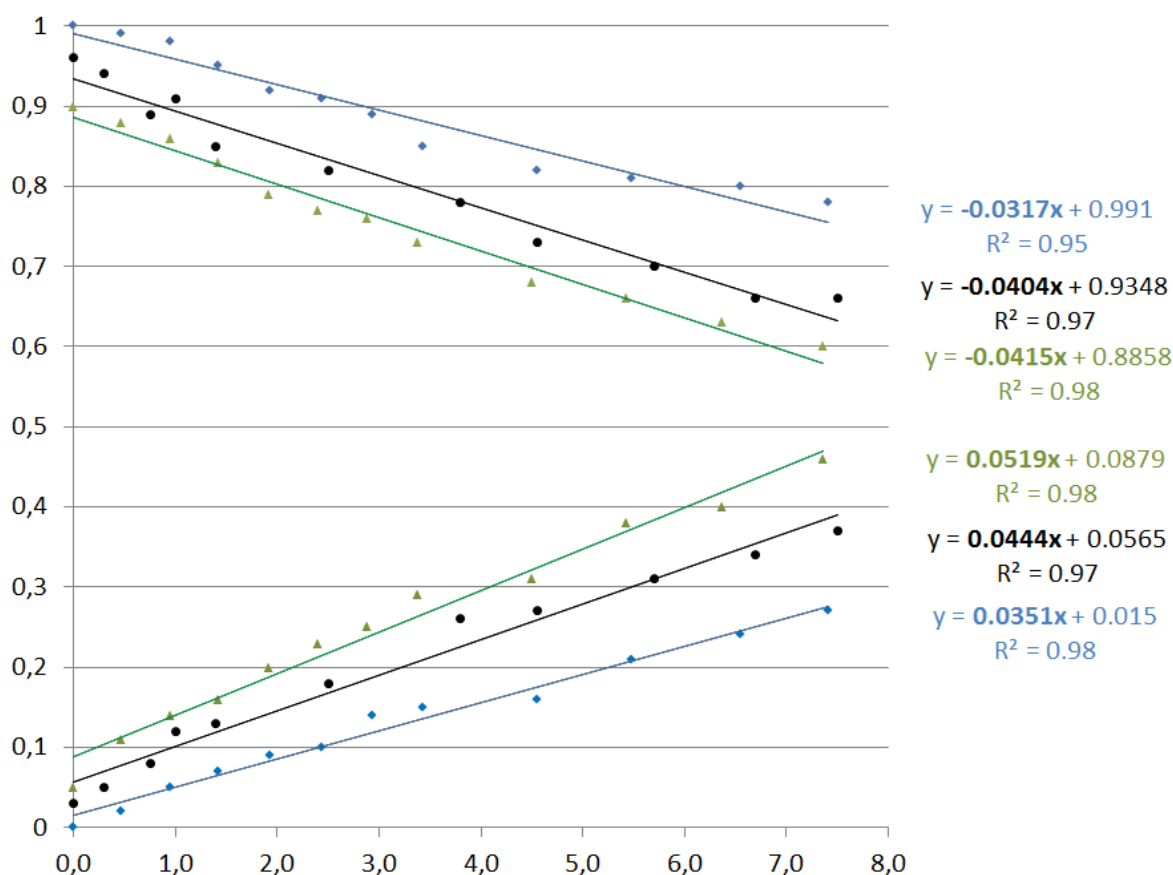


Abbildung 4.22: Konzentrationsabhängige Entwicklung der C2-H-Integrale von **9** und **9-B** im ^1H -NMR-Spektrum; 3 eq - blau, 6 eq - schwarz, 9 eq - grün

Eine weitere Abbaureaktion wurde bei dem Versuch beobachtet, aus Dikation **8** *in situ* einen NHC-BPh₃-Komplex darzustellen. Solche Komplexe sind zwar bekannt, bisher wurden aber nur wenige Beispiele davon synthetisiert und diese auch nicht über die hier beschriebene Route.^{[237],[238],[239]} Da das Tetraphenylborat-Anion eine gewisse Basizität besitzt^[240] und die CH-Acidität der Benzimidazolium-Einheit in dem dikationischen NHC-Precursor gesteigert sein sollte, wurde eine NMR-Probe von **8** in Aceton-*d*₆ für 48 Stunden erhitzt. Dabei war die quantitative Spaltung des Dikations **8** durch jeweils ein BPh₄-Anion zu dem Zwitterion **4.16** zu beobachten (Abb. 4.23). Dieses Zwitterion **4.16** konnte im Jahre 1997 schon von Kirchner et al. strukturell charakterisiert werden.^[241]

Eine detaillierte Studie zum Koordinationsverhalten und der thermodynamischen Stabilität verschiedenster [Cp*Ru]⁺-Komplexe wurde von Fagan et al. in den frühen neunziger Jahren durchgeführt.^[242]

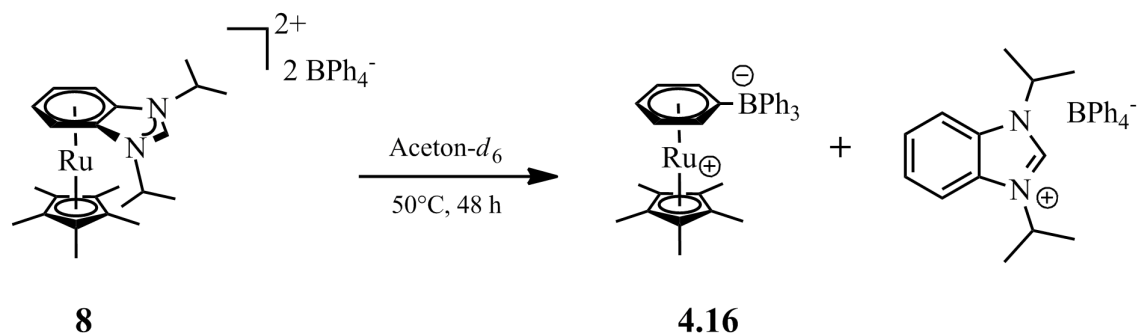


Abbildung 4.23: Substitution der Benzimidazolium-Einheit durch das [BPh₄]-Anion

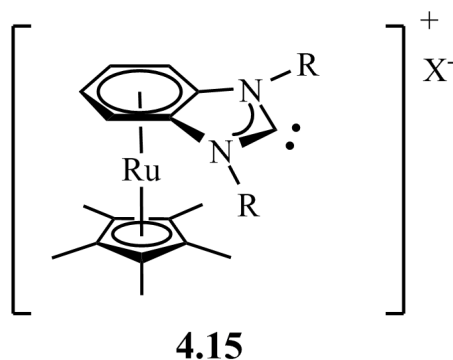
Auch Roberts et al. konnten durch gute Donorliganden wie Pyridin, DMSO, 2,2'-Bipyridin und 1,8-Phenanthrolin eine Reihe von [CpFe(Aren)]⁺-Komplexen spalten.^[243] Die oben aufgeführten Untersuchungen stehen im Einklang mit diesen Ergebnissen. Dabei lässt sich die Reaktivität der Dikationen **6-9** gegenüber konkurrierenden Liganden gut anhand des HSAB-Konzeptes erklären. Das eher *weiche* [Cp*Ru]⁺-Fragment bildet mit *weichen* Donor-Liganden bzw. elektronenreichen Aromaten stabilere Komplexe als mit entsprechenden *harten* Liganden bzw. elektronenarmen Aromaten.

Auch photolytische- und oxidative Spaltungsreaktionen sind an solchen kationischen Metallocen-Derivaten bekannt.^{[244],[230]} Die Oxidation des Dikations **9** mit elementarem Iod führt langsam zu einer quantitativen Freisetzung des Benzimidazolium-Salzes. Der Verbleib des oxidierten [Cp*Ru]⁺-Fragmentes konnte aus dem NMR-Experiment jedoch nicht nachvollzogen werden.

Aus diesen Untersuchungen konnten detaillierte Kenntnisse über das Verhalten der neuartigen dikationischen Sandwich-Komplexe **6-9** in Lösung erhalten werden. Da diese Dikationen verschiedensten Arten von Abbaureaktionen unterliegen (u. a. dissoziativ, oxidativ), ist die Kenntnis über die geeignete Wahl von Lösungsmitteln, Temperaturen und Reagenzien im Umgang mit diesen Verbindungen entscheidend für den Erfolg weiterer präparativer Ansätze.

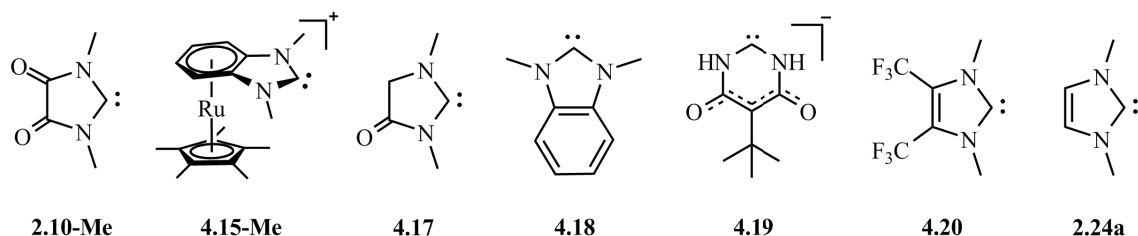
Reaktivität des freien, kationischen NHCs **4.15**

Nach der Untersuchung der chemischen Eigenschaften der dikationischen NHC-Precursor **6-9**, wurde der Fokus nun auf die Reaktivität des neuartigen NHC **4.15** gerichtet.



Auch hier war es möglich mit Hilfe theoretischer Untersuchungen eine erste Einschätzung der Reaktivität solcher kationischen NHCs vorzunehmen. In Tabelle 4.1 sind die Orbitalenergien einiger bekannter NHCs und des kationischen NHC **4.15-Me** dargestellt.

Tabelle 4.1



Orbitalenergien ausgewählter NHCs ^a							
Verbindung	2.10-Me	4.15-Me	4.17	4.18	4.19	4.20	2.24a
HOMO (eV)	-5.67	-8.32	-5.20	-5.05	-0.80	-5.66	-4.83
LUMO (eV)	-4.11	-5.46	-1.92	-1.57	+2.95	-0.87 ^b	+0.04 ^b
Δ HOMO-LUMO	1.56	2.86	3.29	3.47	3.75	4.78	4.86

^aAlle Geometrien wurden durch DFT-Rechnungen mit Hilfe des BP86-Funktional und dem def2-TZVP-Basissatz optimiert. ^bHierbei handelt es sich auf Grund der geforderten π -Symmetrie jeweils um das LUMO+1.

Durch die positive Ladung des Moleküls werden die Orbitalenergien abgesenkt.⁵ Das HOMO liegt in Verbindung **4.15-Me** bei -8.32 eV, das LUMO bei -5.46 eV. Daraus resultiert ein HOMO-LUMO-Abstand von 2.86 eV, welcher schon deutlich unter den HOMO-LUMO-Abständen einiger schon bekannter elektronenarmer NHCs liegt. Aus Abbildung 4.24 wird deutlich, dass sowohl das 1,3-Dimethylbenzimidazol-2-yliden **4.18** als auch das kationische NHC **4.15-Me** geeignete Molekülorbitale für eine σ - und π -Wechselwirkung mit einem Übergangsmetall haben. Sowohl das HOMO (σ -Symmetrie) als auch das LUMO (π -Symmetrie) sind jeweils zu einem hohen Anteil auf dem Carben-Kohlenstoffatom lokalisiert. Durch die energetisch abgesenkten Molekülorbitale in Verbindung **4.15-Me** sollte hier der π -Akzeptor-Anteil jedoch größer sein.

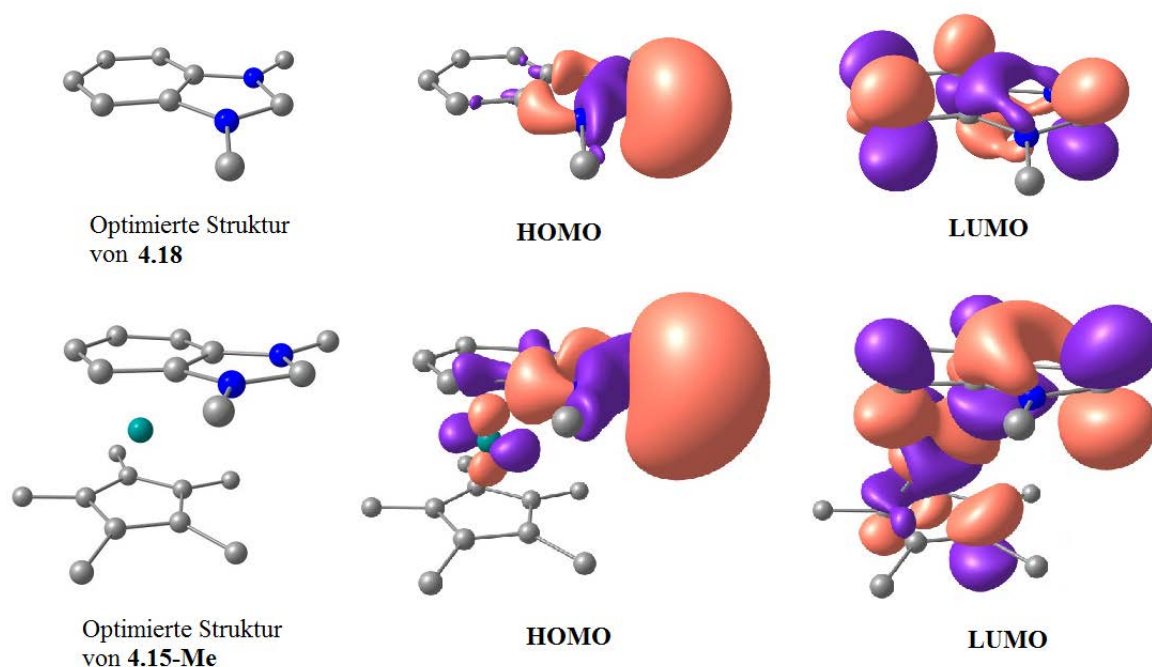
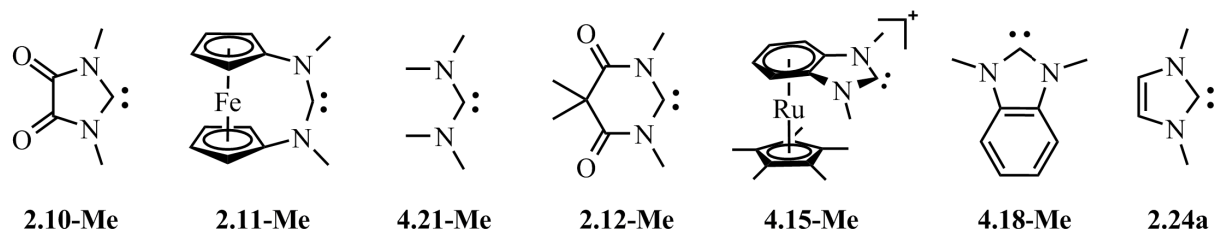


Abbildung 4.24: Vergleich der relevanten Molekülorbitale der Verbindungen **4.18** und **4.15-Me**

Die Abhängigkeit der Reaktivität von NHCs gegenüber kleinen Molekülen, wie CO, Isonitrilen, Wasserstoff, Ammoniak und anderen, vom jeweiligen Singulett-Triplett-Abstand wurde in Kapitel 2.3.1 angedeutet. In einer umfangreichen aktuellen Studie konnten Frenking et al. zeigen, dass bei der Reaktion eines freien Carbens mit CO bei einem $\Delta S-T$ -Wert des freien Carbens von weniger als 60 kcal/mol die entsprechenden Ketene stabil sein könnten.^[64]

⁵Eine detaillierte Untersuchung zu dem Einfluss von Ladungen auf die Orbitalenergien isoelektronischer NHCs zu **4.15-Me** wird in Kapitel 4.3.1 vorgestellt.

Tabelle 4.2



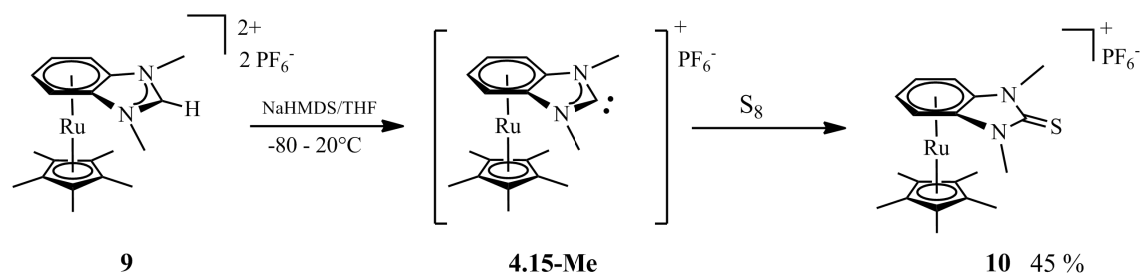
Singulett-Triplett-Abstände ausgewählter NHCs ^a							
Verb.	2.10-Me ^b	2.11-Me ^c	4.21-Me ^c	2.12-Me ^c	4.15-Me ^b	4.18-Me ^b	2.24a ^b
$\Delta S-T^d$	26.8	36.9	37.8	42.2	50.7	74.5	83.3

^aAlle Geometrien wurden durch DFT-Rechnungen mit Hilfe des BP86-Funktional und dem def2-TZVP-Basissatz optimiert. Der S-T-Abstand ergibt sich aus der getrennten Optimierung des elektronischen Singulett- bzw. des Triplett-Zustandes und der Differenz der ZPVE-korrigierten Bildungsenthalpien. ^bS-T-Abstände wurden im Zuge dieser Arbeit bestimmt. ^cS-T-Werte wurden aus Lit. [61] übernommen. ^dWerte in kcal/mol.

Dennoch zeigte sich anhand der Reaktivitäten von Verbindung **2.11** und **4.21** mit CO, dass hierbei durchaus überraschende Nebenreaktionen auftreten können.^[61]

Ebenso wie die Orbitalenergien, wird auch der Singulett-Triplett-Abstand der Benzimidazol-basierten NHCs durch die Einführung des $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Fragmentes beeinflusst (s. Tabelle 4.2). Hieraus ergaben sich recht vielversprechende Ansätze für eine besondere Reaktivität des kationischen NHC **4.15**.

Zu Beginn der Untersuchung eben dieser Reaktivität wurde die Reaktion des *in situ* erzeugten Carbens mit elementarem Schwefel durchgeführt. Diese nukleophile Addition des Carbens gilt allgemein als Nachweis für die Existenz des jeweiligen freien Carbens in Lösung. Die erfolgreiche Umsetzung des Carbens **4.15-Me** mit Schwefel ist in Abbildung 4.25 dargestellt. Zunächst wurde dazu der NHC-Precursor **9** in THF vorgelegt und die Suspension auf -80°C gekühlt. Da der dikationische Precursor in THF nicht löslich ist, beobachtet man bei Zugabe der Base eine stetige Veränderung der Reaktionsmischung. Der Feststoff löst sich nach und nach auf und die vorher farblose Suspension wird zu einer kräftig oliv-farbenen Lösung. Dieser Reaktionsverlauf war bei allen *in situ* Deprotonierungsversuchen der Precursor **6-9** zu beobachten. Die anschließende Zugabe von elementarem Schwefel führt in akzeptablen Ausbeuten zu dem Thioharnstoff-Derivat **10**. Die veränderte Löslichkeit des Eduktes und die Bildung des

Abbildung 4.25: Umsetzung des Carbens **4.15-Me** mit elementarem Schwefel

Thioharnstoff-Derivates sind nur durch die Bildung des freien, kationischen NHC **4.15-Me** zu erklären. Die etwas geringe Ausbeute des Thioharnstoff-Derivates **10** von 45 % ist sehr wahrscheinlich auf die säulenchromatografische Aufreinigung des Rohproduktes zurückzuführen. Spätere Synthesen belegten, dass sich das freie Carben **4.15-Me** nahezu quantitativ bildet und in Lösung hinreichend stabil ist.

Mehrere Versuche, das freie NHC **4.15-ⁱPr** zu isolieren, schlugen fehl. Durch die Anwesenheit schon geringster Spuren an Wasser hydrolysiert das Carben unter Bildung des ring-geöffneten Amin-Formamid-Derivates **12** (s. u.). Dennoch gelang es unter extrem *trockenen* Bedingungen, NMR-Spektren des freien Carbens **4.15-ⁱPr** aufzunehmen. Dazu wurde eine geeignete Menge des Precursors **7** in ein NMR-Rohr, mit über Nacht getrocknetem (NaH-Überschuss) THF-*d*₈, gegeben und in Gegenwart einer katalytischen Menge DMSO-*d*₆ deprotoniert. Die chemische Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum liegt hier bei 199.7 ppm. Das entspricht einer Tieffeld-Verschiebung des C2-Signals von etwa 45 ppm, verglichen mit dem Dikation **7**. Im Vergleich zu allen bisher bekannten freien NHCs ist dies eine etwas Hochfeld-verschobene Resonanz für das Carben-Kohlenstoffatom, liegen die Resonanzen der meisten freien NHCs doch eher im Bereich zwischen 205-260 ppm.^[245] Die chemische Verschiebung des neutralen Benzimidazol-2-ylidens **4.18-^{neo}Pent** beispielsweise liegt bei 231.5 ppm.^{[246],[131]} Die üblichen Tieffeld-Verschiebungen zwischen C2-H- und C2-Carben-Resonanz liegen im Bereich von 75-80 ppm. Dieser Effekt wird zurückgeführt auf einen speziellen Abschirmungstensor, der die chemische Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms im NMR-Experiment stark beeinflusst.^{[247],[80]} Warum das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum des kationischen Carbens **4.15-ⁱPr** eine etwas Hochfeld-verschobene Resonanz des Carben-Kohlenstoffatoms zeigt, bleibt unklar. Plausibel erscheint jedoch die Annahme, dass das kationische [Cp*Ru]⁺-Fragment hier seinen Einfluss geltend macht. Anzeichen für eine Dimerisierung des freien Carbens hingegen gab es keine. Über mehrere Tage war lediglich die oben beschriebene Hydrolyse des Carbens zu erkennen.

Eine Dimerisierung des freien Carbens wäre auch aus verschiedenen Gründen eher unvorteilhaft; zum einen bieten schon die Isopropyl-Substituenten an den Stickstoff-Atomen reichlich sterische Abschirmung, zum anderen verhindert der Cp^{*}Ru-Rest zusätzlich eine Annäherung zweier Carbene. Dazu kommt die elektrostatische Abstoßung der positiven Ladungen der freien Carbene. Insofern stimmen die experimentellen Beobachtungen mit den Argumenten gegen eine Dimerisierung des NHC **4.15-iPr** überein.

Auf Grund der schlechten Löslichkeit der dikationischen Precursor **6-9** in THF wurde ein Deprotonierungsversuch in dem erheblich stärker polaren, allerdings auch CH-aciden Nitromethan (pK_s -Wert von etwa 11) durchgeführt (Abb. 4.26).

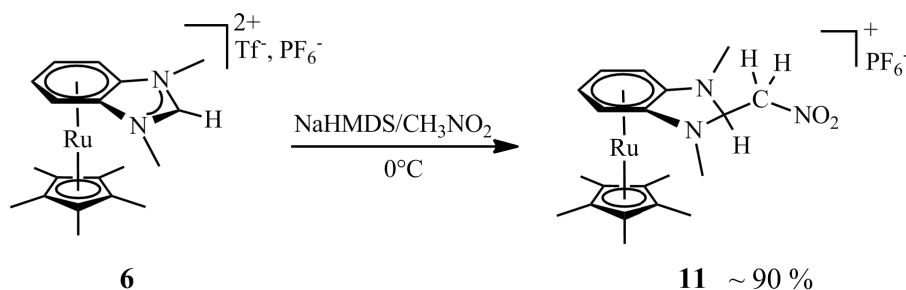
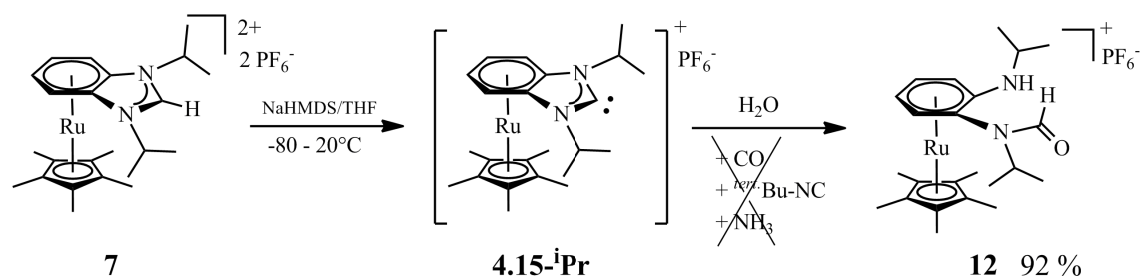


Abbildung 4.26: Deprotonierung des Dikations **6** in Nitromethan

Das Produkt **11** dieser Umsetzung resultiert aus der Addition einer Nitromethylen-Gruppe an das C2-Kohlenstoffatom. Charakteristisch für diese Verbindung ist die $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung des C2-Protons (Triplett) und der Methylen-Gruppe (Dublett) von 2.5 Hz. Der Ablauf der Reaktion ist sicherlich durch die schnelle Bildung des CH_2NO_3^- -Anions zu erklären, welches sich dann als weiches Carbanion an das C2-Kohlenstoffatom des Dikations **6** addierte. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich Verbindung **11** durch eine Insertion des freien Carbens in eine CH-Bindung des Nitromethans gebildet hat, scheint gering.

Im folgenden sollte die Reaktivität des kationischen Carbens **4.15-iPr** gegenüber CO, *tert.*-Butylisocyanid und Ammoniak untersucht werden. Dazu wurde das kationische Carben jeweils durch Deprotonierung bei -80°C erzeugt und mit den entsprechenden Gasen bzw. dem flüssigen Isonitril umgesetzt. Dabei war keine Umsetzung mit den entsprechenden Reagenzien zu beobachten. Stattdessen konnte in jedem Fall das Hydrolyse-Produkt **12** erhalten werden (Abb. 4.27).

Da die Hydrolyse als offensichtliche Konkurrenzreaktion zu den oben beschriebenen Versuchen zur Aktivierung kleiner Moleküle abläuft, wurde diese näher untersucht.

Abbildung 4.27: Hydrolyse des Carbens **4.15-ⁱPr** in Gegenwart von H₂O-Spuren

Verbindung **12** bildet sich schon bei Temperaturen zwischen -80°C und -60°C innerhalb von zwei Stunden quantitativ. Das ist eine ungewöhnlich schnelle Reaktion freier NHCs mit Wasser. Eine kürzlich veröffentlichte Studie zur Hydrolyse von NHCs durch Nyulaszi et al., zeigte, dass NHCs basierend auf dem Imidazol-Heterozyklus bei Raumtemperatur über mehrere Stunden hydrolysieren.^[248] In dieser Studie wurden detaillierte quantenchemische Untersuchungen zum Mechanismus dieser Hydrolyse vorgestellt. Im folgenden werden kurz die eigenen mechanistischen Studien zur Hydrolyse des kationischen Carbens **4.15-Me** und des neutralen Benzimidazol-2-ylidens **4.18** mit den Ergebnissen von Nyulaszi et al. verglichen.

Die Mechanismen der Hydrolyse beider NHCs, sowohl des kationischen Carbens **4.15-Me** (schwarz, s. Abb. 4.28) als auch des neutralen NHC **4.18** (rot), wurden quantenchemisch⁶ untersucht.

Zunächst wurde bezüglich des kationischen Carbens **4.15-Me** der Angriff des Wassermoleküls *anti* zu dem $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Fragment untersucht. Dabei besteht der erste Schritt (*syn-A* und *A'*) aus der Addukt-Bildung des freien Carbens und des Wasser-Moleküls zwischen dem elektronenreichen Carben-Kohlenstoffatom und dem elektronenarmen H-Atom des Wassers. Diese Wechselwirkung ist wahrscheinlich am Besten durch eine C-H-O-Wasserstoffbrückenbindung beschrieben. In beiden Fällen resultiert diese Addukt-Bildung in einem Enthalpiegewinn von rund 12.8 kcal/mol. Der zweite Schritt ist die Insertion des Carbens in die H-O-Bindung des Wassermoleküls zu den Zwischenprodukten *anti-C* und *C'* via Übergangszustand *anti-B* und *B'*. Dieser Übergangszustand entspricht einer Aktivierungsbarriere von 25.2 kcal/mol für **4.15-Me** bzw. 21.4 kcal/mol für **4.18-Me**. Diese Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie die von Nyulaszi et al. gefundene Aktivierungsbarriere für **2.24a** (IMe) von 25.7 kcal/mol. Der zweite Übergangszustand zur Ringöffnung der cyclischen Hydroxy-Aminale *anti-C* und *C'* führt über erheblich ungünstigere Übergangszustände *anti-D* und *D'* zu den thermodynamischen Senken *anti-E* und *E'*. Hier weist das neutrale Carben **4.18** eine

⁶Gaussian03; DFT-Rechnungen mit B3LYP/LANL2DZ

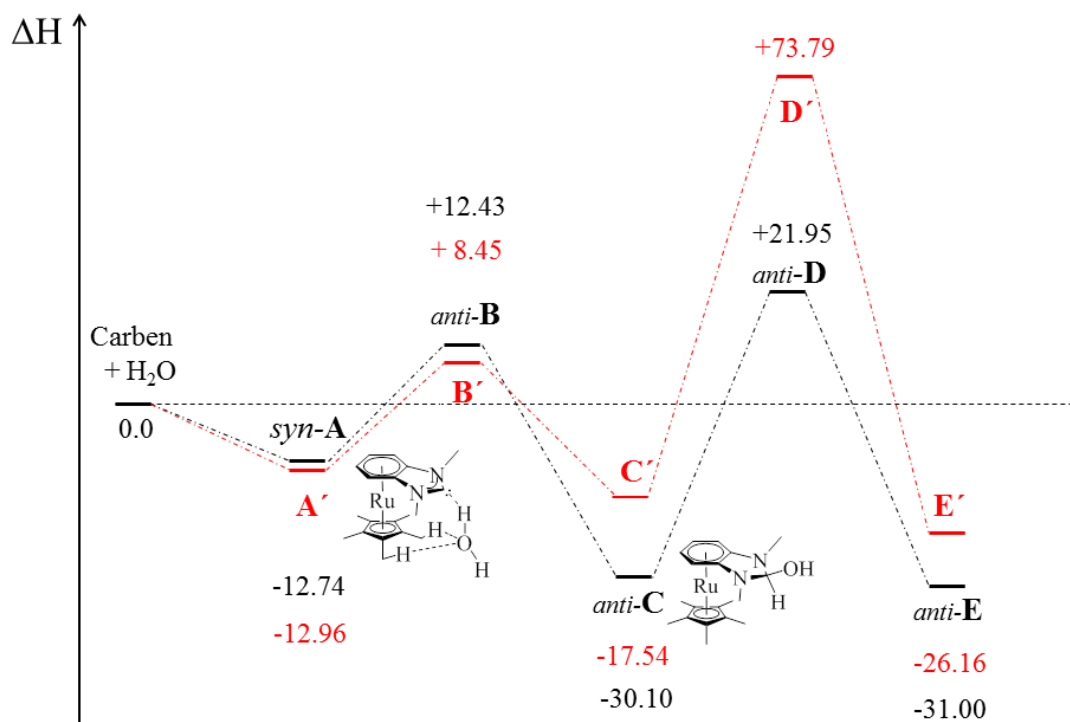


Abbildung 4.28: Hydrolyse der Carbene **4.15-Me** (schwarz) und **4.18** (rot);
Werte in kcal/mol

Barriere von 91.3 kcal/mol und das kationische Carben **4.15-Me** eine Barriere von 52.1 kcal/mol auf. Die Barriere für den zweiten Übergangszustand des Carbens **2.24a** (IMe) liegt bei 42.0 kcal/mol.

Aus den Untersuchungen von Nyulaszi et al. ging hervor, dass diese extrem hohen Barrieren durch die Wechselwirkung der beteiligten Spezies mit mehreren Wassermolekülen in den Übergangszuständen erheblich abgesenkt werden.^[248] Es bleibt festzuhalten, dass in beiden Fällen die Bildung des Amin-Formamid-Derivates *anti-E* und **E'** thermodynamisch favorisiert ist.

Die Tatsache, dass sich für den *anti*-Mechanismus keine Spezies *anti-A* erzeugen liess, in der das Wassermolekül *nicht* in Richtung des [Cp*Ru]⁺-Fragmentes orientiert war (Vgl. Abb. 4.29), weckte das Interesse an dem korrespondierenden *syn*-Mechanismus und dem Einfluss des [Cp*Ru]⁺-Fragmentes auf die entsprechenden Aktivierungsbarrieren. In Abbildung 4.29 sind die Ergebnisse des *syn*-Mechanismus dargestellt. Während die Spezies *syn-A*, *syn-C* und *syn-E* thermodynamisch mehr oder weniger ähnlich stabil sind wie die korrespondierenden *anti*-Spezies,

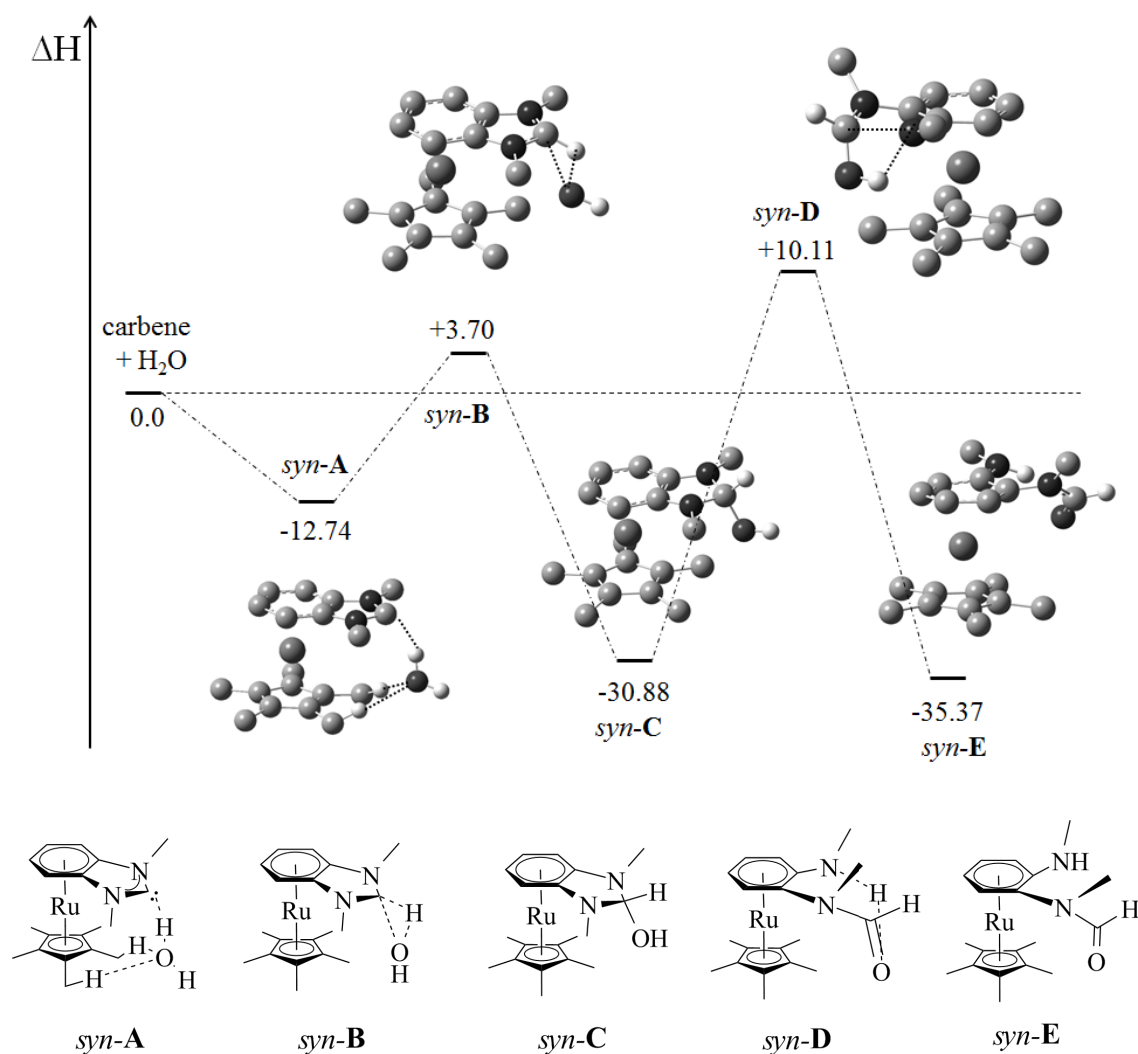


Abbildung 4.29: Hydrolyse des Carbens **4.15-Me** in *syn*-Orientierung; irrelevante H-Atome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen, Werte in kcal/mol

liegen die Unterschiede in den Mechanismen vor allem in den Enthalpien der Übergangszustände *syn-B* und *syn-D*. Die Barrieren für den *syn*-Mechanismus liegen in beiden Fällen rund 10 kcal/mol niedriger als im Falle des *anti*-Mechanismus. Dieser relative Unterschied ist nur auf die Gegenwart des [Cp*Ru]⁺-Fragmentes zurückzuführen. Man könnte hier von einer intramolekular-katalysierten Hydrolyse des Carbens sprechen. Denkbar wären hier Wechselwirkungen mit dem Ruthenium-Atom und den C-H-Bindungen des Cp*-Restes. Auch hier ist die Bildung des Amin-Formamid-Derivates *syn-E* um etwa 4.5 kcal/mol stabiler. Dies erklärt auch die quantitative Bildung von Verbindung **12**. Analytische Hinweise auf die Anwesenheit des entsprechenden *ring-geschlossenen* Derivates *syn-C* gab es keine.

Nach den theoretischen Vergleichen der Hydrolyse-Reaktivitäten des kationischen Carbens **4.15-Me** und des neutralen Carbens **4.18** wurde die Reaktivität des freien Carbens **4.18-ⁱPr** gegenüber Wasser auch experimentell untersucht.

Dazu wurde das 1,3-Diisopropylbenzimidazolium-bromid bei -80°C deprotoniert und mit einem Äquivalent H_2O umgesetzt (Abb. 4.30). Dabei wurde auch hier quantitativ die Bildung des ring-geöffneten Amin-Formamid-Derivates **13** beobachtet (GC-MS und NMR-Spektroskopie).

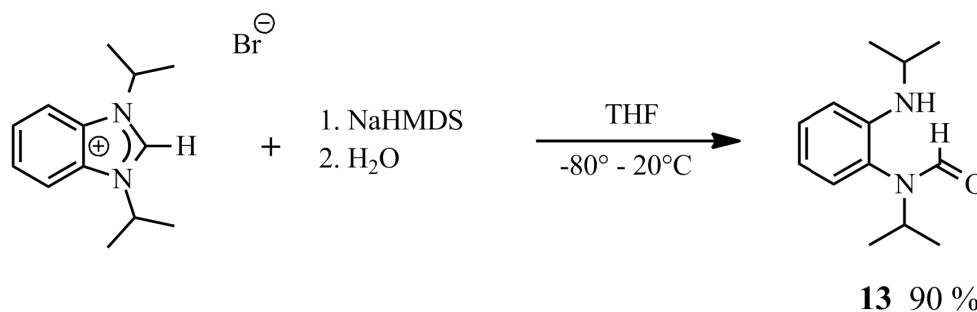
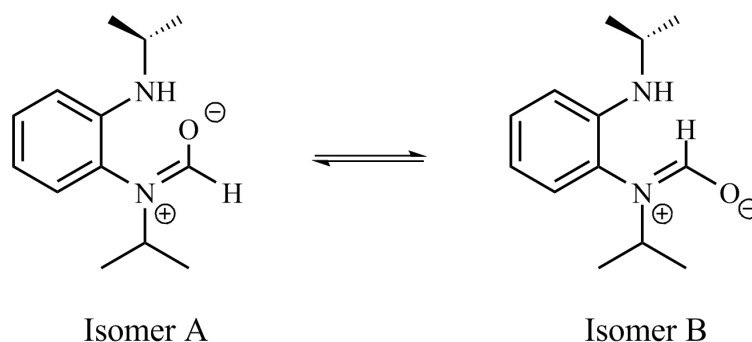


Abbildung 4.30: Hydrolyse des Carbens **4.18-ⁱPr**

Durch die Amid-Resonanz liegen bei RT zwei Isomere von Verbindung **13** vor, die NMR-spektroskopisch untersucht wurden.



Zunächst wurde eine Abhängigkeit des Verhältnisses der beiden Isomere vom verwendeten Lösungsmittel festgestellt. In Abbildung 4.31 sind die Verhältnisse der beiden Isomere in $\text{DMSO-}d_6$ (links) und $\text{CHCl}_3\text{-}d_1$ (rechts) dargestellt.

Aus dem Verhältnis lässt sich der Enthalpie-Unterschied der beiden Isomere bei einer gegebenen Temperatur über $\Delta G = -RT \ln K$ ausrechnen. In $\text{DMSO-}d_6$ ergibt sich demnach ein Enthalpie-Unterschied von

$$\Delta G = -8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 296 \text{K} \cdot \ln\left(\frac{1}{3}\right) \approx 2.7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

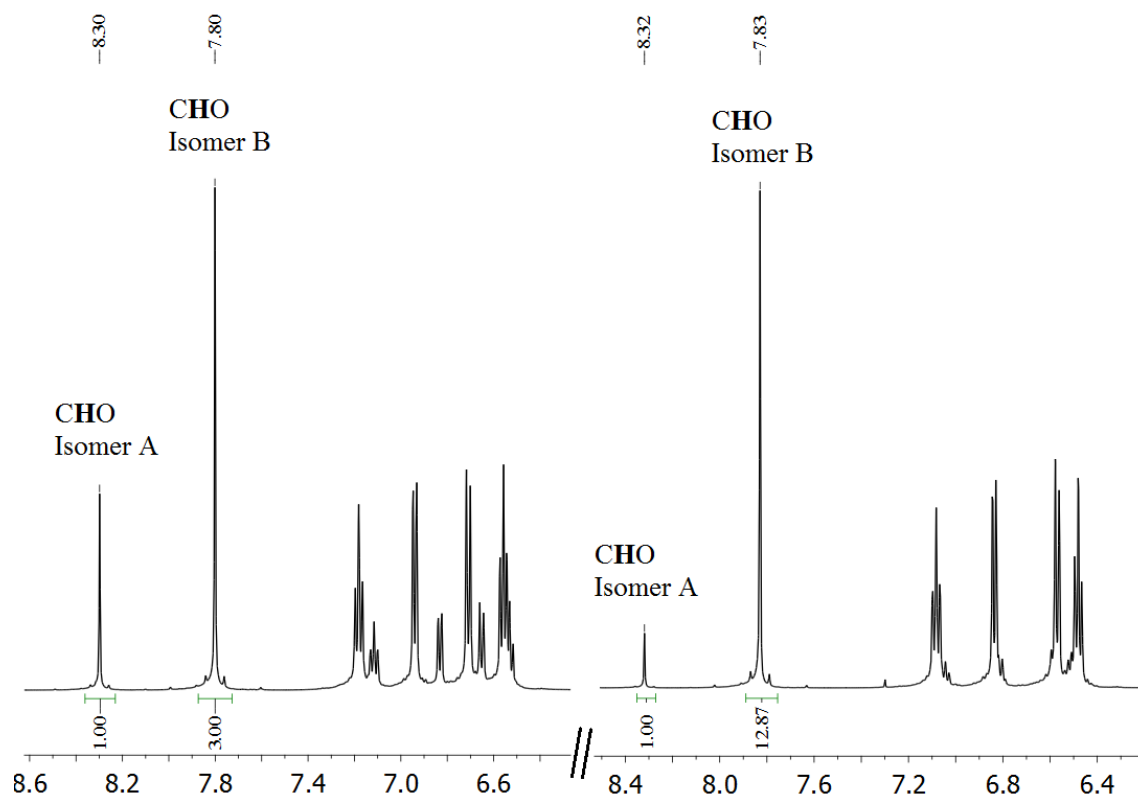


Abbildung 4.31: Isomeren-Verhältnisse von Verbindung **13** in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels

In $\text{CHCl}_3\text{-}d_1$ dagegen von

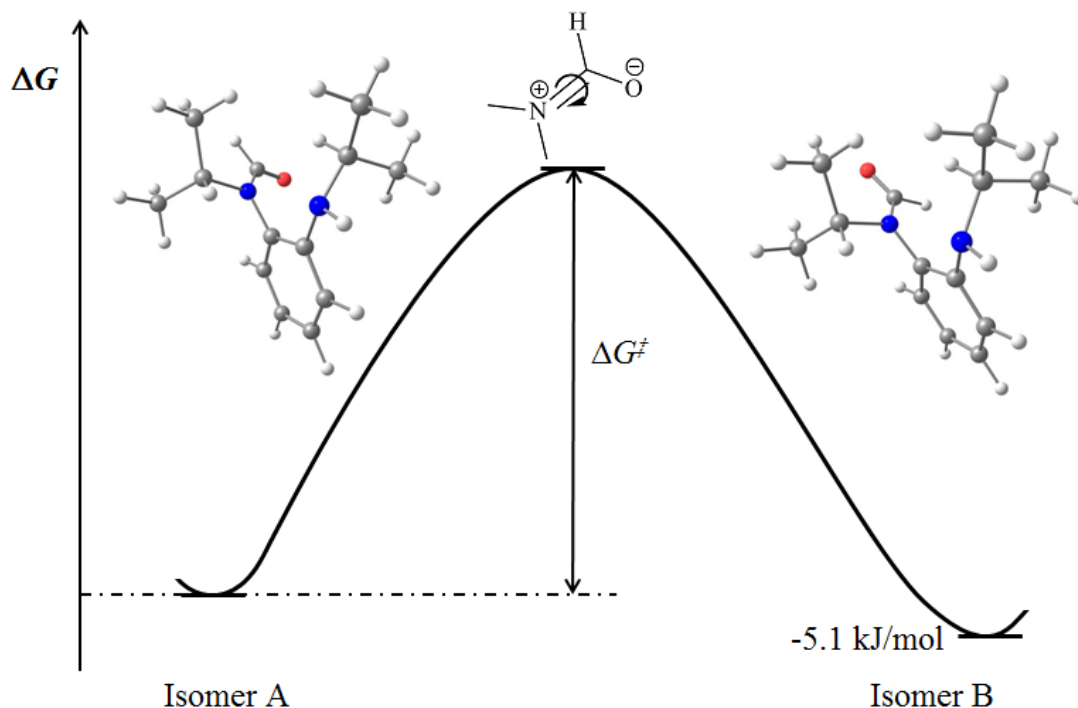
$$\Delta G = -8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 296 \text{K} \cdot \ln\left(\frac{1}{13}\right) \approx \mathbf{6.3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Bei RT erfolgt eine rasche Einstellung des Gleichgewichtes der beiden Isomere.

Quantenmechanische Berechnungen zeigten, dass das Isomer B um etwa 5.1 kJ/mol stabiler ist, als das Isomer-A.⁷ In Abbildung 4.32 sind die beiden optimierten Strukturen der Isomere A und B dargestellt. Die Aktivierungsbarriere $\Delta G^\ddagger$ entspricht der Drehung um die N-C-Bindung um 90°.

Um die Aktivierungsbarriere $\Delta G^\ddagger$ dieser Isomerisierung zu bestimmen, wurden Variable-Temperatur-NMR-Messungen durchgeführt (s. Abb. 4.33). Rotationen, Inversionen und chemische Austauschprozesse können mittels VT-NMR-Spektroskopie untersucht werden, weil die Lebensdauer τ der angeregten Kern-Zustände eine Funktion der Temperatur ist. Sofern gilt $\tau|\nu_a - \nu_b| \gg 1$, also das Produkt der Lebensdauer und der Differenz der Frequenzen der beiden beteiligten Signale des Moleküls deutlich größer als 1 ist, so ist die Dynamik langsam bezüglich der NMR-Zeitskala und man beobachtet zwei

⁷Gaussian03; DFT-Rechnung mit B3LYP/cc-pVTZ

Abbildung 4.32: Thermodynamische Stabilität der Isomeren von Verbindung **13**

getrennte Signale im NMR-Spektrum. Gilt jedoch $\tau|\nu_a - \nu_b| \ll 1$, so ist die Dynamik des Prozesses schnell und man beobachtet im NMR-Spektrum nur noch ein gemittelttes Signal. Die Koaleszenz-Temperatur T_c ist nun jene Temperatur, bei der die beiden beobachteten Signale ineinanderfließen. Es gilt näherungsweise: $\tau|\nu_a - \nu_b| \approx \frac{1}{2\pi}$.^[249] In Abbildung 4.33 sind die ^1H -NMR-Spektren von Verbindung **13** in $\text{DMSO-}d_6$ in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt.

In allen Molekülgruppen (die Methylgruppen der Isopropyl-Substituenten wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht mit abgebildet) war hier das typische Verhalten für einen dynamischen Prozess zu beobachten, der durch eine Aktivierungsbarriere bei RT langsam ist und mit steigender Temperatur beschleunigt wird. Die Koaleszenztemperatur T_c der Aldehyd-Protonen der Amid-Resonanzen bei 7.8 und 8.4 ppm liegt bei etwa 95°C. Mit Hilfe der Koaleszenz-Temperatur und einer modifizierten Eyring-Gleichung lässt sich die freie Aktivierungsenthalpie für diesen Prozess berechnen:

$$\Delta G^\ddagger = 19.1 \cdot 10^{-3} \cdot T_c (9.97 + \log T_c - \log |\nu_a - \nu_b|)$$

Bei einer Koaleszenztemperatur von 368 K und einem Abstand der beiden Signale von 248.75 Hz ergibt sich somit eine freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ von etwa 17.0 kcal/mol für die gehinderte Rotation der Amid-Bindung. Diese Barriere ist vergleichbar mit anderen Amid-Derivaten aus der Literatur (Bsp. Nicotinamid und Picolinamid etwa 13-19 kcal/mol).^[250]

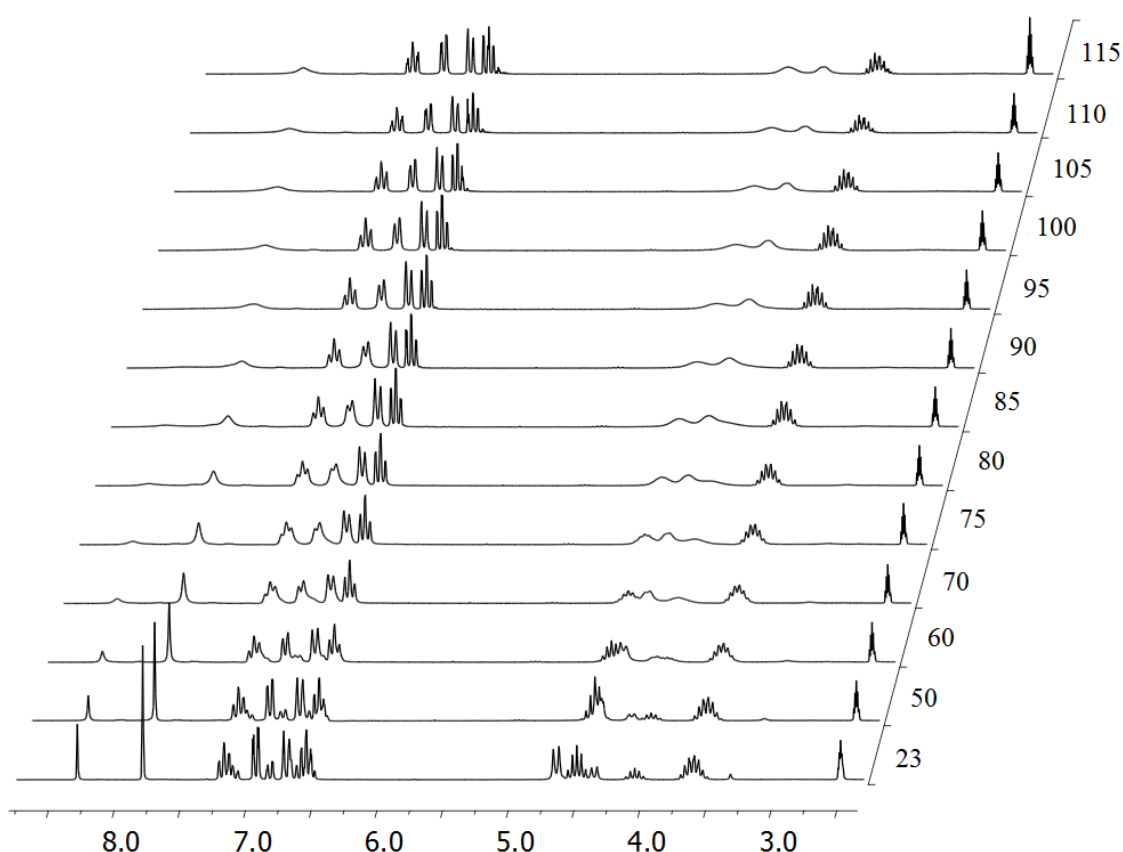


Abbildung 4.33: VT-NMR-Messungen an Verbindung **13** in DMSO- d_6 ;
Temperaturen in °C

Da sowohl die Hydrolyse des kationischen Carbens **4.15-ⁱPr** als auch des neutralen Carbens **4.18-ⁱPr** ausschließlich die ring-geöffneten Derivate **12** und **13** ergab, galt es das cyclische Hydroxy-Aminal als Insertions-Zwischenprodukt während der Hydrolyse nachzuweisen. Dazu wurde das freie Carben **4.15-ⁱPr** mit Methanol umgesetzt und man erhielt in guten Ausbeuten das Insertions-Produkt **14** des Methanols (Abb. 4.34). Der NHC-Precursor **7** ist problemlos in Methanol löslich, ohne mit dem Lösungsmittel zu reagieren. Somit ist auch diese Reaktion nur durch die Umsetzung des freien Carbens **4.15-ⁱPr** mit Methanol zu erklären. Die NMR-Spektren der Verbindung **14** zeigen eine einheitliche Substanz. Aus den Standard-NMR-Experimenten ist allerdings nicht ersichtlich, ob sich bei dieser Reaktion das *syn*- oder das *anti*-Produkt gebildet hat.

Auf Grund der Tatsache, dass die Untersuchung zur Reaktivität des freien Carbens **4.15-ⁱPr** mit CO, Isonitrilen und Ammoniak jeweils in der Hydrolyse des Carbens mündete, schien es aufschlussreich die Hydrolyse-ähnliche Reaktion des Carbens **4.15-ⁱPr** mit NH₃ quantenchemisch zu untersuchen. Da die Hydrolyse offensichtlich

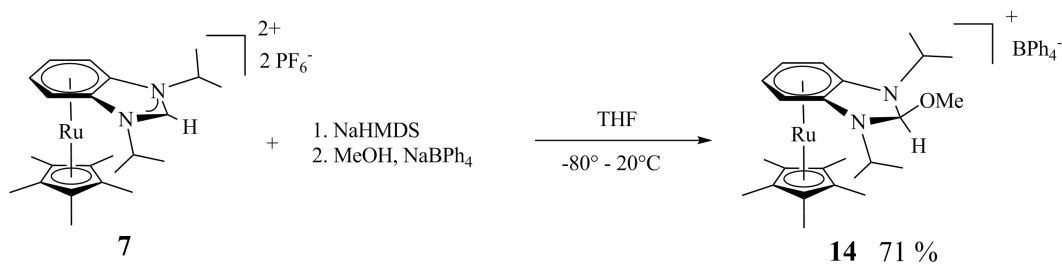


Abbildung 4.34: Reaktion des freien Carbens **4.15-ⁱPr** mit MeOH zu Verbindung **14**

erheblich schneller abläuft als die entsprechende Reaktion mit Ammoniak, wären hier höhere Aktivierungsbarrieren im Mechanismus zu erwarten. Tatsächlich liegt der erste Übergangszustand (s. Abb. 4.29) für die Insertion des Carbens in die N-H-Bindung des NH_3 -Moleküls rund 20 kcal/mol über dem entsprechenden Übergangszustand der Hydrolyse. Dafür liegt der zweite Übergangszustand zur Ringöffnung des cyclischen Aminals rund 10 kcal/mol niedriger. Thermodynamisch stabiler ist in diesem Fall jedoch die ring-geschlossene Form mit etwa 13 kcal/mol. Schon aus den relativen Aktivierungsbarrieren des ersten Übergangszustandes lässt sich hier also schließen, dass die Hydrolyse mit Wasser erheblich schneller ablaufen würde als die entsprechende Hydrolyse mit Ammoniak, zusätzlich begünstigt durch die oben genannten Faktoren, die die Aktivierungsbarrieren noch einmal drastisch absenken können.

Die eingangs erwähnten Singulett-Triplett-Abstände der freien Carbene sind entscheidend für die Reaktivität gegenüber solchen kleinen Molekülen. Am Beispiel der Wasserstoff-Aktivierung zeigt sich der Einfluss des geringeren Singulett-Triplett-Abstandes des kationischen Carbens **4.15-Me** gegenüber dem neutralen Benzimidazol-2-yliden **4.18-Me** (s. Abb. 4.35)⁸. Sowohl der Übergangszustand **B** als auch das Produkt **C** des kationischen Carbens **4.15-Me** sind stabiler als das entsprechende neutrale NHC **4.18-Me**. Im Jahre 2007 konnten Bertrand et al. cyclische Alkyl-amino-carbene (CAACs) darstellen, die tatsächlich unter *Normalbedingungen* Wasserstoff in der in Abbildung 4.35 dargestellten Weise aktivierten.^[57] Theoretische Untersuchungen an diesen Systemen ergab eine Aktivierungsbarriere von rund 24 kcal/mol.⁹

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich das freie Carben **4.15** problemlos und in guten Ausbeuten durch Deprotonierung erzeugen ließ. Dafür sprechen die Abfangreaktion mit Schwefel und das NMR-Spektrum des freien Carbens. Das Carben selber aber reagiert mit geringsten Spuren von Wasser zum Hydrolyse-Produkt **12**.

⁸Gaussian03; DFT-Rechnungen mit B3LYP/LANL2DZ

⁹Die Werte können nur unter Vorbehalt miteinander verglichen werden, da die DFT-Rechnungen mit anderen Basissätzen durchgeführt wurden.

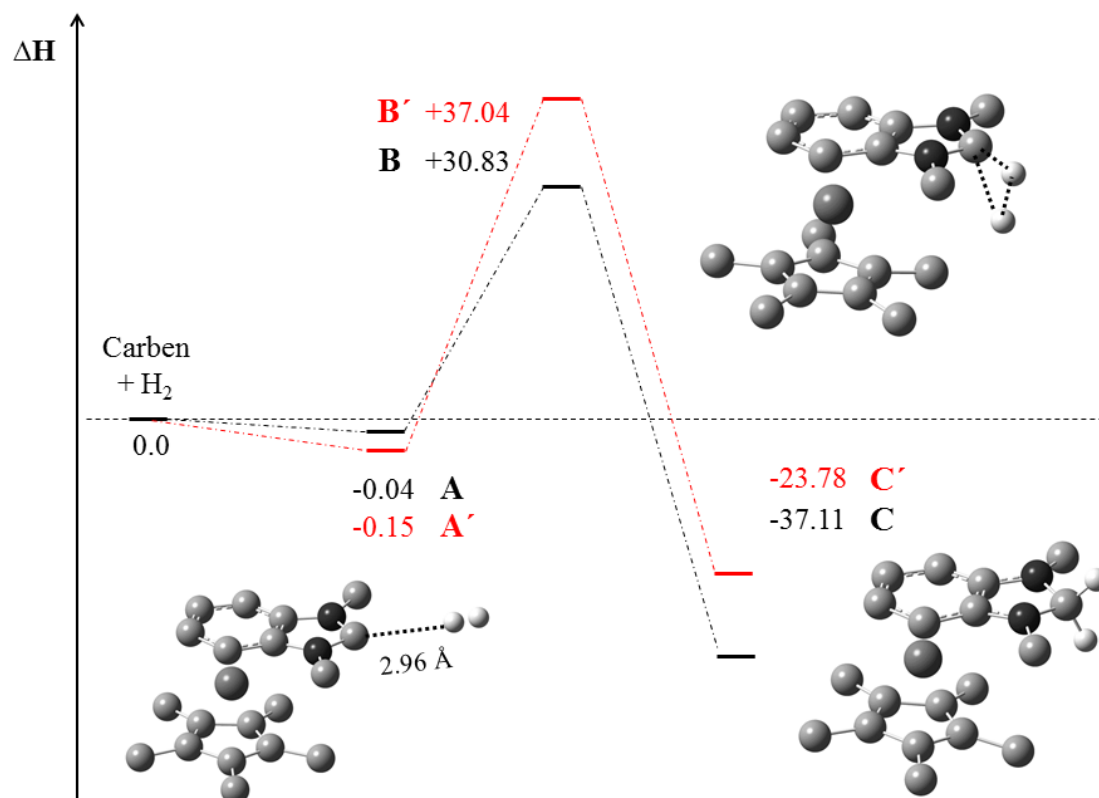


Abbildung 4.35: Reaktion der freien Carbene **4.15-Me** (schwarz) und **4.18-Me** (rot) mit Wasserstoff; Werte in kcal/mol

Diese Hydrolyse ist so schnell und thermodynamisch begünstigt, dass sich die Reaktivität gegenüber anderen *kleinen* Molekülen kaum untersuchen ließ, da eine ausreichende Menge an Wasser nahezu allgegenwärtig war. Aus den detaillierten Untersuchungen der Hydrolyse des kationischen Carbens **4.15**, sowie des neutralen Carbens **4.18** konnten Erkenntnisse über den Mechanismus und die thermodynamischen Parameter dieser Reaktionen gewonnen werden. Darüber hinaus konnte durch verschiedene quantenchemische Untersuchungen der Einfluss des kationischen $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Fragmentes auf die Reaktivität der freien Benzimidazol-basierten NHCs gezeigt werden.

Koordinationschemie und elektronische Eigenschaften des kationischen NHCs **4.15**

Nach den Untersuchungen zur Darstellung und Reaktivität des freien NHC **4.15** werden nun die Eigenschaften des kationischen Carbens als Ligand in Übergangsmetallkomplexen vorgestellt. Hierbei werden Synthese-Varianten, sowie die elektronischen- und sterischen Eigenschaften des NHC **4.15** erörtert.

Zu den etabliertesten und gebräuchlichsten NHC-Metallkomplexen gehören die quadratisch-planaren [(cod)MCl(NHC)]-Komplexe (M = Rh, Ir). Sie sind synthetisch leicht zugänglich, da die entsprechenden Metall-Precursor-Dimere [(cod)MCl]₂ schon bei tiefen Temperaturen sehr schnell mit starken σ -Donorliganden reagieren. Darüber hinaus stellen sie ein geeignetes System zur Analyse der oben genannten Aspekte dar.

Durch Erzeugung des freien NHCs **4.15-ⁱPr** bei -80°C und Umsetzung mit [(cod)RhCl]₂, gelang es, den entsprechenden kationischen NHC-Komplex **15** in akzeptabler Ausbeute darzustellen (s. Abb. 4.36). Auch hier ist die Wahl des Lösungsmittels wieder entscheidend. Gängige Lösungsmittel mit Sauerstoff-Atomen in den funktionellen Gruppen bzw. sehr schwach koordinierende Lösungsmittel eignen sich hervorragend für die Handhabung dieser kationischen Carbenkomplexe (THF, Aceton, Nitromethan oder auch Methylenchlorid). Polare Lösungsmittel wie Acetonitril und Dimethylsulfoxid aber verursachen wieder einen langsamen Abbau der Metallocen-Einheit des kationischen NHCs **4.15-ⁱPr**. Dabei bildet sich der neutrale Benzimidazol-2-yliden-Rhodium-Komplex und der entsprechende Halbsandwich-Komplex [Cp*Ru(L)₃]⁺ (L = Lösungsmittel).

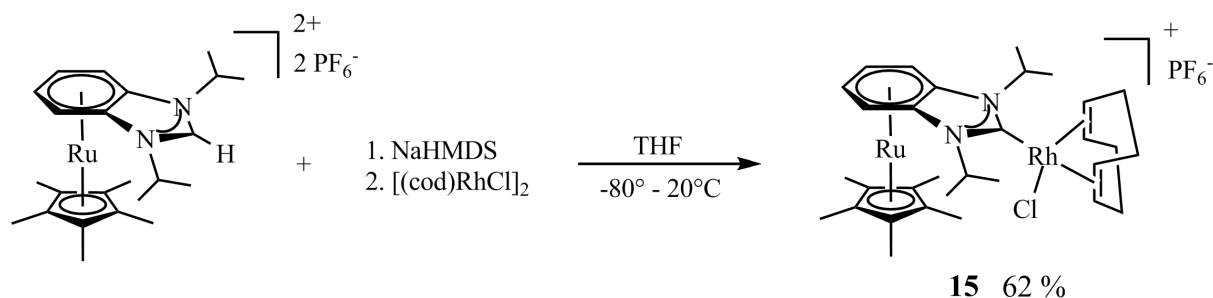


Abbildung 4.36: Reaktion des freien Carbens **4.15-ⁱPr** mit [(cod)RhCl]₂

Durch die säulenchromatografische Aufreinigung von Komplex **15** war eine vollständige Charakterisierung möglich. Aus warmem Methanol konnten darüber hinaus auch geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **15** erhalten werden. In Abbildung 4.37 ist die Struktur des kationischen Komplexes **15** ohne das PF₆-Anion

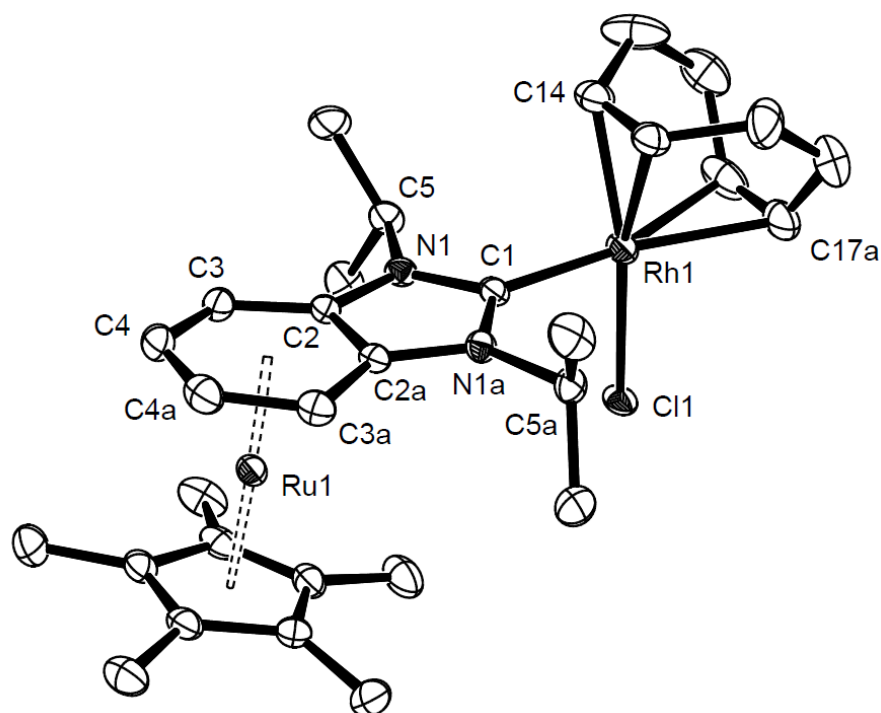
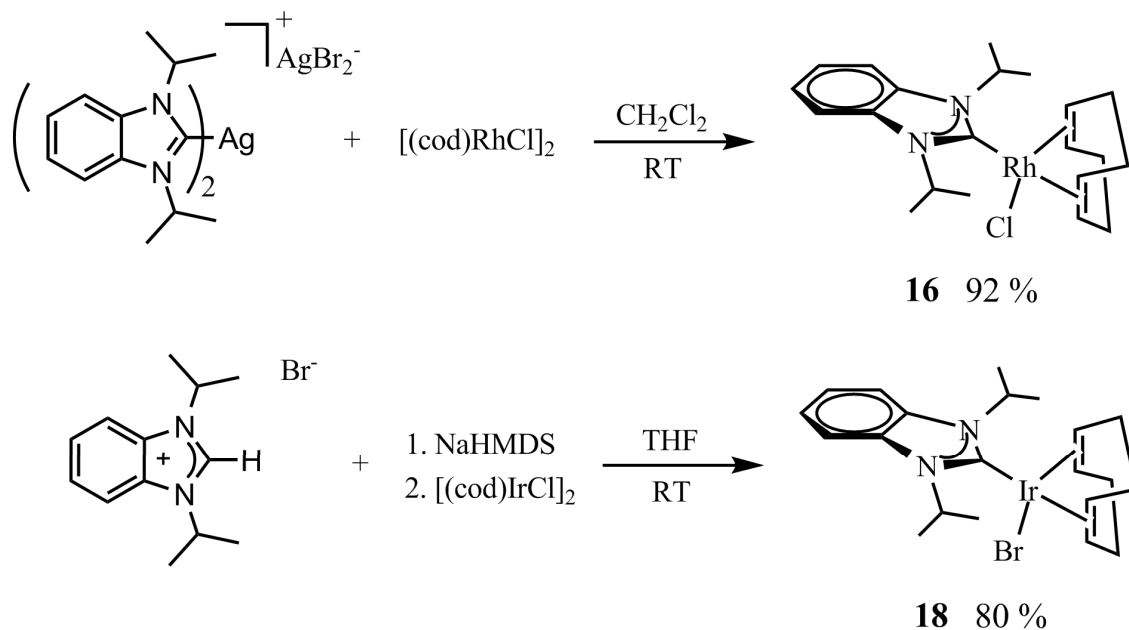


Abbildung 4.37: Einkristallstrukturanalyse des Komplexes **15**; die thermisch bedingten Ellipsoide sind mit 30 % Wahrscheinlichkeit gezeigt

dargestellt. Der C1-Rh1-Abstand beträgt 199.8(9) pm und liegt damit im Bereich der kurzen Carben-Rhodium-Bindungen vergleichbarer NHC-Rh(cod)Cl-Komplexe (199 - 209 pm).^{[59],[60],[180],[94],[251],[252],[253]} Zusätzlich dazu sind die Rh-C_{cod}-Bindungen *trans* zum Carben mit 223.0(9) pm länger, als die *cis*-ständigen (212(1) pm).

Nach der erfolgreichen Koordination des freien kationischen Carbens **4.15**-ⁱ**Pr** konnte eine alternative Darstellungsart des Komplexes **15** erschlossen werden. Auf Grund der hohen Affinität des [Cp*⁺Ru]⁺-Fragmentes gegenüber 6 π -Aromaten wurde die Möglichkeit untersucht, das bereits an ein Metall koordinierte Benzimidazol-2-yliden **4.18** *nachträglich* in das kationische NHC **4.15** umzuwandeln. Dazu wurden die entsprechenden NHC-Metallkomplexe des 1,3-Diisopropylbenzimidazol-2-ylidens **16** und **18** über gängige Verfahren hergestellt. Komplex **16** wurde über die Transmetallierung mittels des entsprechenden Bis(NHC)-Silber-Komplexes und Komplex **18** über die Deprotonierung des Benzimidazolium-Salzes und anschließende Koordination des freien Carbens synthetisiert (s. Abb. 4.38).

Dabei ist zu berücksichtigen, dass diese quadratisch-planaren Rhodium- und Iridium-Komplexe substitutionsanfällig sind. Die Halogenide lassen sich jeweils gegen das höhere Homologe austauschen. Im Falle des Komplexes **18** wurde das Chlorid gegen das Bromid ausgetauscht. Die Substitution der Halogenide ist allerdings vor allem von

Abbildung 4.38: Synthese der Komplexe **16** und **18**

der Reaktionsdauer abhängig. Da sich die entsprechenden NHC-Metallkomplexe sehr schnell bilden, reichen in der Regel Reaktionszeiten von 1-3 Stunden. Da die Reaktion zu Komplex **18** allerdings über einen Zeitraum von etwa 18 Stunden durchgeführt wurde, fand ein quantitativer Austausch des Chlorids gegen das Bromid-Ion statt. Wie im Falle des Komplexes **16** zu sehen, lässt sich diese Substitution umgehen, wenn das entsprechende Halogenid nicht frei in Lösung vorliegt. Auch mit schwach koordinierenden Anionen (Bsp.: BF_4^- , PF_6^- , Tf^-) tritt diese Nebenreaktion nicht auf. Solche Substitutionsreaktionen der Halogenid-Ionen wurden auch schon an anderen Beispielen beobachtet.^[254]

Die anschließende Umsetzung der Komplexe **16** und **18** mit $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ in THF bei Raumtemperatur führte in sehr guten Ausbeuten zu den analogen NHC-Metallkomplexen **17** und **19** (s. Abb. 4.39). Alle Verbindungen wurden vollständig charakterisiert. Ebenfalls durch Einkristallstrukturanalysen der Komplexe **18** und **19** war ein direkter Vergleich der Molekülstrukturen des neutralen Benzimidazol-2-yliden-Liganden und des kationischen NHC **4.15-ⁱPr** und der jeweiligen Wechselwirkung mit dem $[(\text{cod})\text{IrBr}]$ -Fragment möglich. In Abbildung 4.40 und 4.41 sind die jeweiligen Molekülstrukturen der Komplexe dargestellt. Aus Tabelle 4.3 geht hervor, dass der kationische NHC-Ligand **4.15-ⁱPr** in Komplex **19** eine stärkere π -Lewis-Acidität ausübt, als der neutrale Ligand **4.18-ⁱPr**. Vordergründig zu erkennen ist das an der leichten Bindungsverkürzung der Ir1-C1-Bindung. Aber auch alle anderen relevanten Bindungslängen erhärten diesen Eindruck.

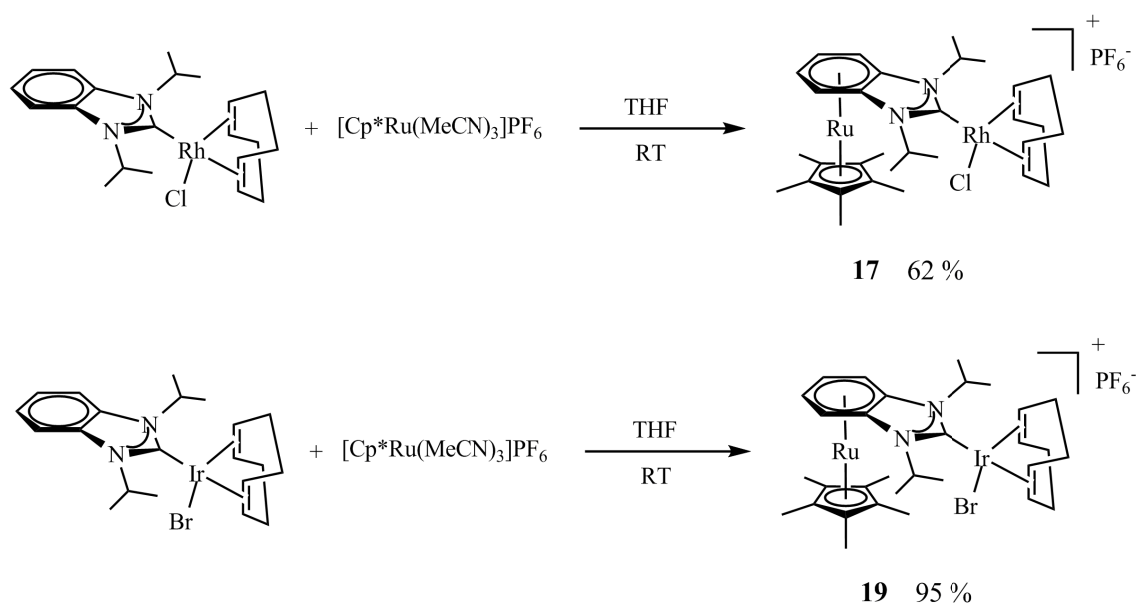
Abbildung 4.39: Synthese der Komplexe **17** und **19**

Tabelle 4.3

Vergleich der Bindungsparameter ^a von 18 und 19			
Verbindung 18		Verbindung 19	
Ir1-C1	2.026(9)	Ir1-C1	2.003(12)
Ir1-C14	2.094(9)	Ir1-C14	2.117(9)
Ir1-C15	2.103(9)	Ir1-C14a	2.117(9)
Ir1-C18	2.158(9)	Ir1-C17	2.198(12)
Ir1-C19	2.195(9)	Ir1-C17a	2.198(12)
Ir1-Br2	2.5066(12)	Ir1-Br1	2.4859(19)
N1-C1	1.367(11)	N1-C1	1.379(10)
N2-C1	1.365(12)	N1a-C1	1.379(10)
N1-C2	1.405(11)	N1-C2	1.379(11)
N2-C3	1.394(12)	N1a-C2a	1.379(11)
C3-C2	1.384(13)	C2-C2a	1.436(17)
C14-C15	1.393(14)	C14-C14a	1.36(2)
C18-C19	1.407(15)	C17-C17a	1.36(3)
C1-Ir1-Br2	89.9(3)	C1-Ir1-Br1	89.1(3)
N2-C1-N1	106.8(7)	N1-C1-N1a	106.6(10)

^aBindungslängen sind in (Å) und Bindungswinkel in (°) angegeben.

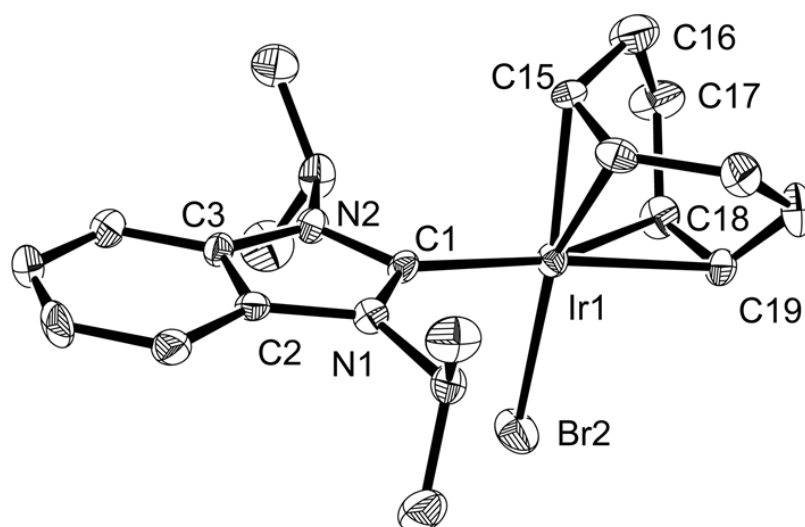


Abbildung 4.40: Einkristallstrukturanalyse des Komplexes **18**; die thermisch bedingten Ellipsoide sind mit 30 % Wahrscheinlichkeit gezeigt

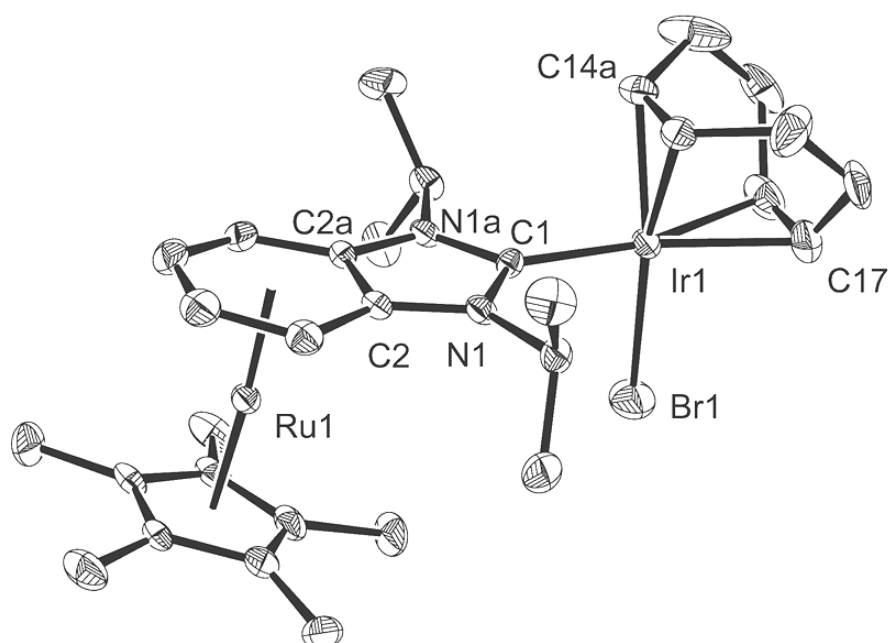


Abbildung 4.41: Einkristallstrukturanalyse des Komplexes **19**; die thermisch bedingten Ellipsoide sind mit 30 % Wahrscheinlichkeit gezeigt

Während die C-C-Doppelbindungen des COD-Liganden im kationischen Komplex **19** verkürzt sind, was für eine Reduktion des π -Donor-Anteils des Metalls in die antibindenden π^* -Orbitale der olefinischen Bindung spricht,¹⁰ sind die N-C-Bindungen des kationischen NHC-Liganden leicht aufgeweitet, was für einen verringerten Anteil des *push*-Effektes und damit für eine erhöhte Elektrophilie des Carben-Kohlenstoffatoms spricht. Eine zusätzliche Analyse der Molekülorbitale von Komplex **15/17**¹¹ zeigte nennenswerte π -Wechselwirkungen zwischen dem Carben-Kohlenstoffatom und dem Rhodium-Atom.

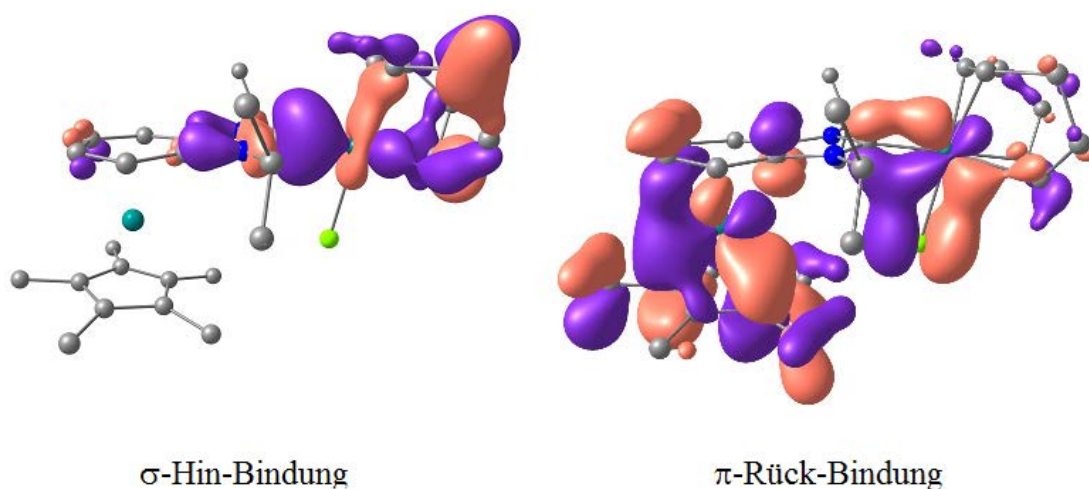


Abbildung 4.42: Ausgewählte Molekülorbitale des Komplexes **15/17**; die Wasserstoff-Atome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt

In Abbildung 4.42 sind die komplexen Molekülorbitale mit dem entsprechend wichtigsten σ -Donor- und π -Akzeptor-Beitrag dargestellt. Links in der Abbildung ist die σ -Hin-Bindung des freien Elektronenpaares des sp^2 -hybridisierten Carben-Kohlenstoffatoms in ein gemischtes Molekülorbital des Rhodium-Atoms mit hohem $d_{x^2-y^2}$ -Anteil zu sehen. Im rechts dargestellten MO des Komplexes ist die eindeutige π -Bindung zwischen dem Carben-Kohlenstoffatom und dem Metall zu erkennen, die von einem besetzten d -Orbital des Rhodium-Atoms ausgeht. Interessant ist hier die hohe Delokalisation dieser Bindungselektronen über das Chlor-Atom. Ein freies Elektronenpaar des Chlor-Atoms mischt hier stark mit in diese Carben-Metall-Wechselwirkung hinein. Diese Beobachtung ist im Einklang mit der *Verkleinerung* des Br-Ir-Carben-Winkels in Struktur **19** auf $89.1(3)^\circ$ *entgegen* dem sterischen Druck, der durch den Cp^*Ru -Rest ausgeübt wird.

¹⁰Zur Beschreibung der Bindungssituation in Olefin-Übergangsmetallkomplexen wird auf das Dewar-Chatt-Duncanson-Modell verwiesen; Bsp. s. Lit. [255].

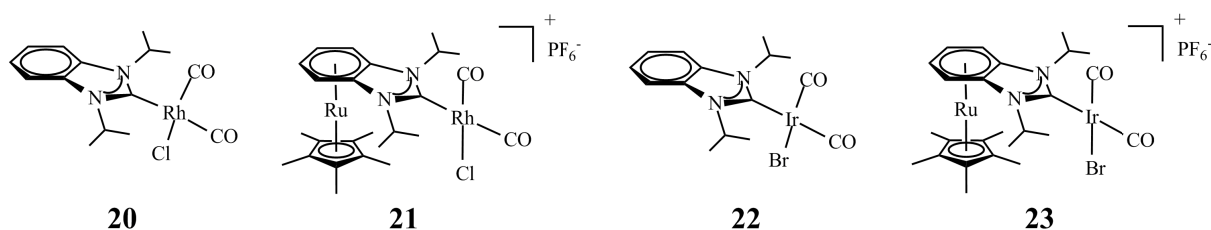
¹¹Gaussian03; DFT-Rechnung mit BP86/def2-TZVP

Demnach scheint es nicht unplausibel, dass das *cis*-ständige Halogenid in diesen quadratisch-planaren NHC-Metallkomplexen an der Absättigung der Elektrophilie dieser NHCs beteiligt ist. Solche Wechselwirkungen wurden schon früher von Schleyer et al. und Shukla et al. entdeckt.^{[70],[71]}

Allerdings sei darauf hingewiesen, dass sich die Änderungen in den Bindungsparametern der Strukturen **18** und **19** nahezu alle im Rahmen der Standardabweichung für Röntgenstrukturanalysen befinden und somit nicht zur alleinigen Beschreibung der Bindungssituation herangezogen werden können. In der Kombination mit anderen experimentellen Untersuchungen allerdings zeigt sich eine große Übereinstimmung der Daten und die Richtigkeit der oben beschriebenen Tendenzen.

Die Bestimmung der dazugehörigen TEP-Werte lieferte zusätzliche Hinweise über die elektronischen Eigenschaften der neuartigen kationischen NHCs **4.15**. Dazu wurden die entsprechenden COD-Metallkomplexe in einem NMR-Röhrchen mit CO begast, was einen schnellen und quantitativen Austausch des COD-Liganden gegen zwei Carbonyl-Liganden zur Folge hat. Die korrespondierenden Dicarbonyl-Komplexe lassen sich hervorragend IR-spektroskopisch untersuchen und geben Aufschluss über die Bindungsstärke der CO-Bindungen und damit den Netto-Elektronenreichtum des Zentralmetalls. In Tabelle 4.4 sind die Frequenzen der CO-Streckschwingungen und die entsprechenden TEP-Werte angegeben.

Tabelle 4.4



Vergleich der TEP-Werte ^a der Komplexe 20-23				
	20	21	22	23
ν_{CO} (cm ⁻¹)	2005, 2085	2011, 2092	1989, 2071	1995, 2077
TEP (cm ⁻¹)	2056	2061	2056	2061

^aAlle IR-Spektren wurden in Methylenchlorid aufgenommen.

Zwei Schlussfolgerungen lassen sich eindeutig aus den Werten in Tabelle 4.4 ableiten. Zum einen zeigte der Vergleich der NHC-RhCl-Komplexe **20** und **21** mit den NHC-IrBr-Komplexen **22** und **23**, dass der Einfluss des Halogenid-Ions, zumindest für den

Austausch von Chlorid gegen Bromid, vernachlässigbar ist, da die gemessenen Werte trotz Korrelation anhand von NHC-RhCl- und NHC-IrCl-Komplexen völlige Übereinstimmung zeigten. Eine Beobachtung, die von Hahn et al. im Jahre 2006 schon postuliert wurde.^[254] Zum anderen wird der Einfluss des kationischen Cp*Ru-Fragmentes auf die elektronische Umgebung der Komplexe deutlich sichtbar. In beiden Fällen erhöhen sich die Frequenzen der CO-Streckschwingungen in den kationischen Komplexen **21** und **23** um jeweils 5 Wellenzahlen. In Abbildung 4.43 ist eine Einordnung des kationischen NHCs **4.15-ⁱPr** in eine Auswahl bereits bekannter NHCs dargestellt.

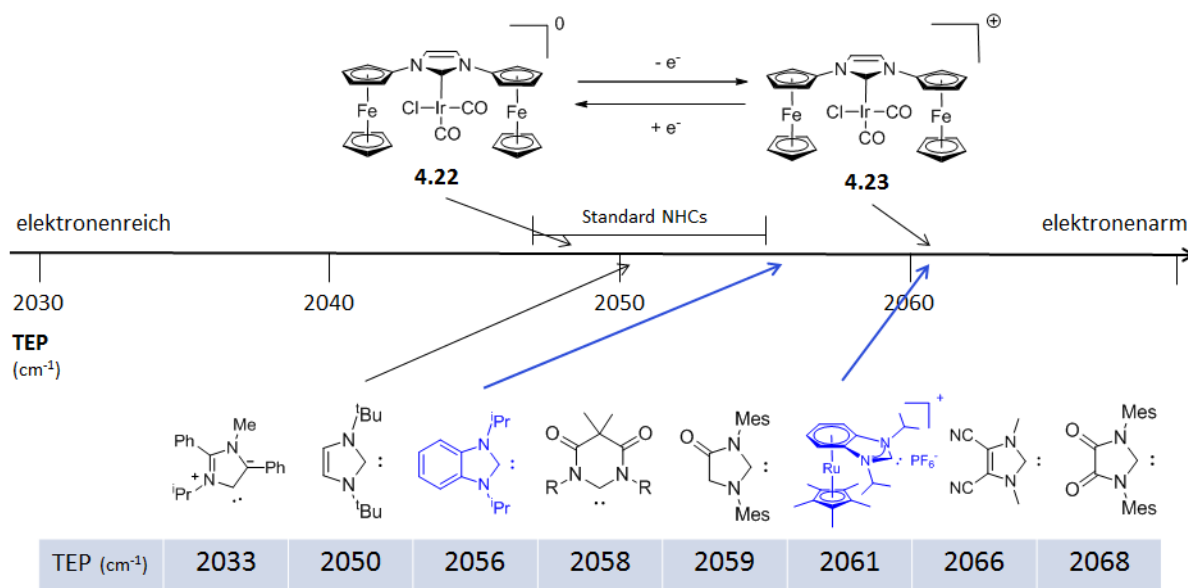


Abbildung 4.43: Vergleich der TEP-Werte einiger NHCs mit dem kationischen NHC **4.15-ⁱPr**

Besonders hervorzuheben ist hier der schon durch Bielawski et al. im Jahre 2009 entdeckte starke Einfluss einer kationischen Ladung auf die elektronischen Eigenschaften der NHC-Liganden. Durch elektrochemische Oxidation des Bis-Ferrocenyl-imidazol-2-yliden Liganden in **4.22** zum Monokation **4.23** wurde eine Erhöhung des TEP-Wertes um fast 13 Wellenzahlen gefunden.^[256]

Der elektronenziehende Charakter des kationischen NHC-Liganden **4.15** wird außerdem in vergleichenden elektrochemischen Oxidationen der Komplexe **16** und **17** sichtbar. Während die reversible Oxidation an Komplex **16** bei einem Potential von $E_{1/2} = +0.875$ V zu beobachten war, zeigte Komplex **17** eine anodische Verschiebung des Potentials um etwa 170 mV ($E_{1/2} = +1.042$ V) (s. Abb. 4.44). Dieses Resultat ist im Einklang mit der zu erwartenden, höheren Elektronenarmut des Metalls in Komplex **17**.

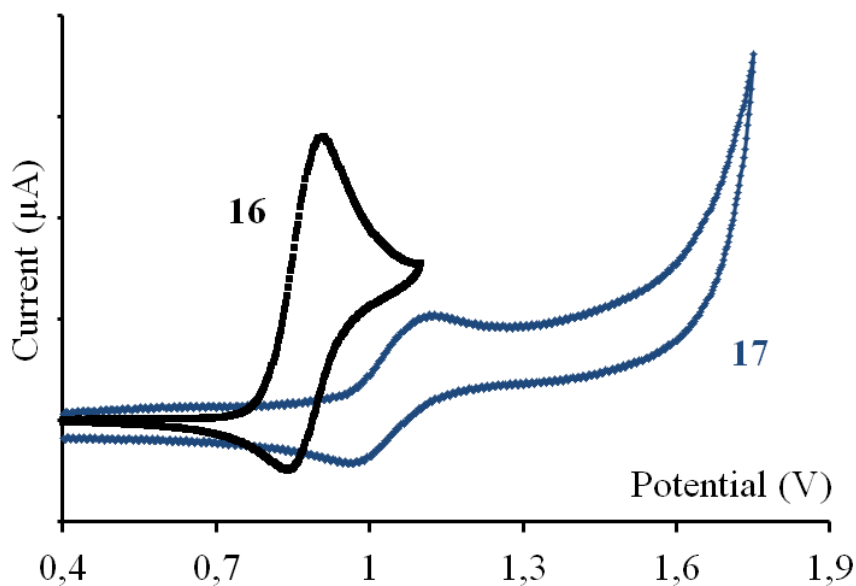


Abbildung 4.44: Cyclovoltamogramme der Komplexe **16** und **17**; gemessen in [1M] $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ CH_2Cl_2 -Lösung, Scan-Rate 100 mV/s

Anhand von DFT-Rechnungen¹² konnte gezeigt werden, dass das HOMO des Komplexes, sowohl in Komplex **16**, als auch in Komplex **17**, im Wesentlichen dem d_{z^2} -Orbital des Rhodium-Atoms entspricht (s. Abb. 4.45).

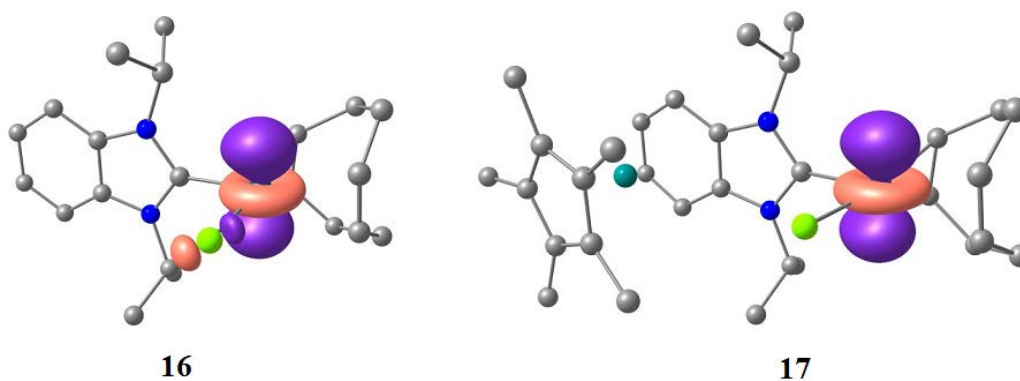


Abbildung 4.45: Höchste-Besetzte-Molekül-Orbitale der Komplexe **16** und **17**

Daher ist die Annahme berechtigt, dass die Entfernung des Elektrons bei der Oxidation aus eben diesem Orbital stattfinden wird und das elektrochemische Potential der Oxidation damit ein direktes Maß für die Elektronendichte und deren potenzielle Energie

¹²Gaussian03; B3LYP/LANL2DZ

am Metallzentrum darstellt. Da die beiden verglichenen Komplexe **16** und **17** darüberhinaus bis auf das $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Fragment isostrukturell sind, liegt der Schluss nahe, den Potential-Unterschied in der elektrochemischen Oxidation direkt auf den Einfluss dieses metallorganischen Fragmentes und damit die elektronischen Eigenschaften des NHC-Liganden zurückzuführen.

Um die Koordinationseigenschaften des kationischen NHCs **4.15** weiter zu untersuchen und die Bandbreite der verwendbaren Übergangsmetalle zu erweitern, wurde die Synthese entsprechender NHC-Eisen(II)-Komplexe untersucht. Die Reaktion freier NHCs mit $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}]$ ist schon lange etabliert.^{[194],[257]} $\text{CpFe}(\text{CO})_2$ -Komplexe der Benzimidazol-2-ylidene waren bisher jedoch unbekannt. In Abbildung 4.46 ist die Synthese des monokationischen Komplexes **24** und der Anionenaustausch zu Verbindung **25** dargestellt.

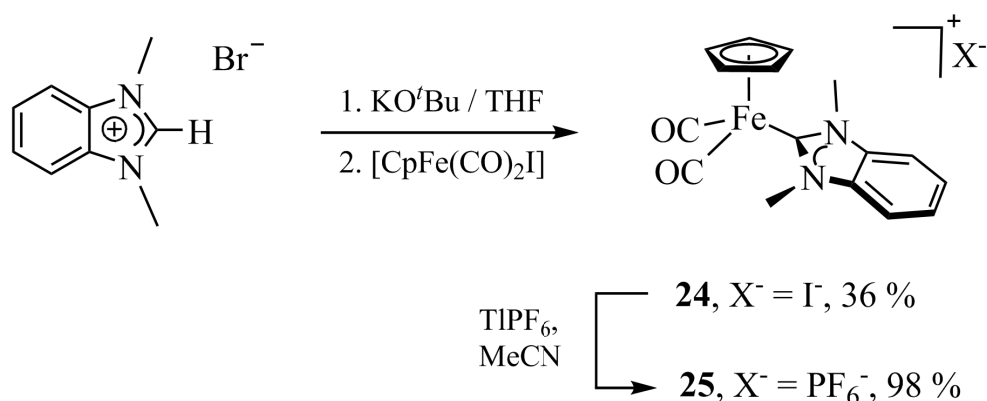
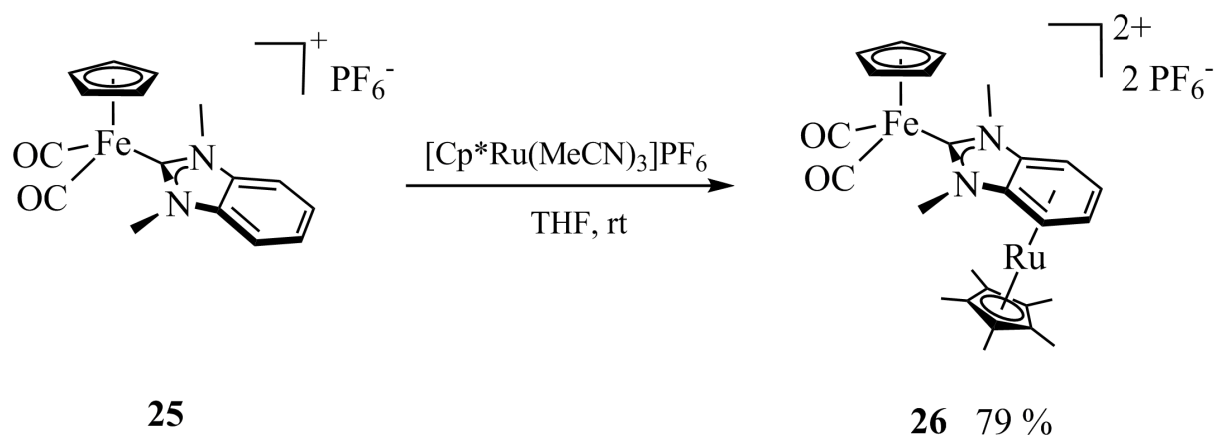
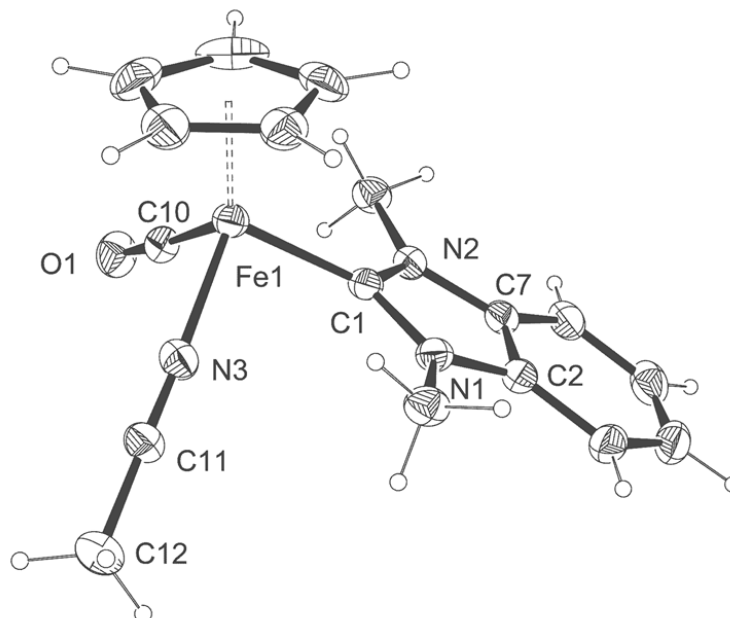


Abbildung 4.46: Synthese der ersten $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{NHC})]^+$ -Komplexe **24** und **25** des Benzimidazol-2-ylidens

Die geringe Ausbeute von Verbindung **24** ist sicherlich durch die schwache sterische Abschirmung des freien Carbens durch die Methyl-Gruppen zu erklären. Da diese Substitution des Iodid-Ions durch den Carben-Liganden erheblich langsamer abläuft, als beispielsweise die Reaktion mit den $[(\text{cod})\text{MCl}]_2$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) (s.o.), ist eine konkurrierende Dimerisierung und damit ein Ausbeuteverlust nicht auszuschließen. Der anschließende Anionenaustausch wurde als Prävention einer eventuellen Reaktion des Iodid-Anions mit dem Metallocen-Fragment des gewünschten kationischen NHCs durchgeführt. Die Umsetzung des kationischen Komplexes **25** mit $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ in THF bei Raumtemperatur führte in sehr guten Ausbeuten zu dem gewünschten dikationischen Komplex **26** (Abb. 4.47).

Abbildung 4.47: Synthese des dikationischen Komplexes **26**

Während des Kristallisationsprozesses von Verbindung **25** aus einem Acetonitril/Diethylether-Gemisch fand eine unerwartete Nebenreaktion statt. Durch eine photolytisch-induzierte Dissoziation eines Carbonyl-Liganden kristallisierte nicht der erwartete Dicarboxyl-Komplex **25**, sondern eine racemische Mischung des Komplexes **27** aus. Die Kristallstrukturanalyse dieser Verbindung ist in Abbildung 4.48 gezeigt. Die Verbindung wies keine besonderen strukturellen Merkmale auf, weswegen an dieser Stelle auf eine ausführliche Diskussion der Bindungsparameter verzichtet wird.

Abbildung 4.48: Kristallstruktur des Komplexes **27**; ohne das PF_6^- -Anion und ein solvatisierendes CH_3CN

Der Versuch, eine analoge Reaktion zu **25** $\Rightarrow$ **26** an einem Nickel-Halbsandwich-Komplex durchzuführen, zeigte, dass diese Umsetzung keinesfalls selbstverständlich ist. Dazu wurde der zu Komplex **24/25** analoge neutrale Komplex **28** über die durch Chetcuti et al. etablierte Route dargestellt (Abb. 4.49).^[258] Ähnliche Nickel-Komplexe mit Benzimidazol-2-ylidenen wurden bereits von Hahn et al. synthetisiert.^{[259],[260]}

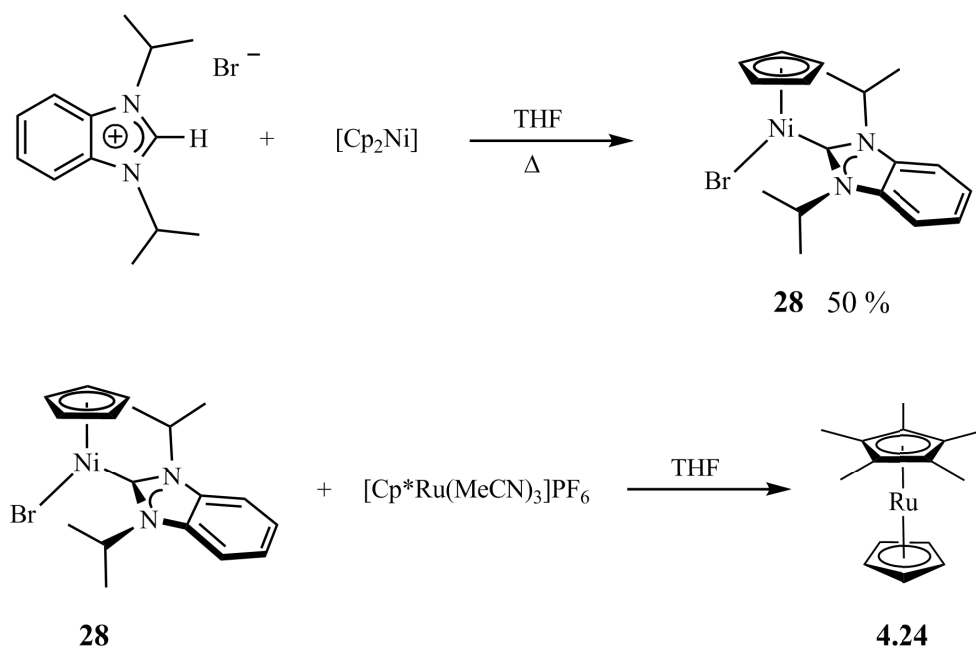
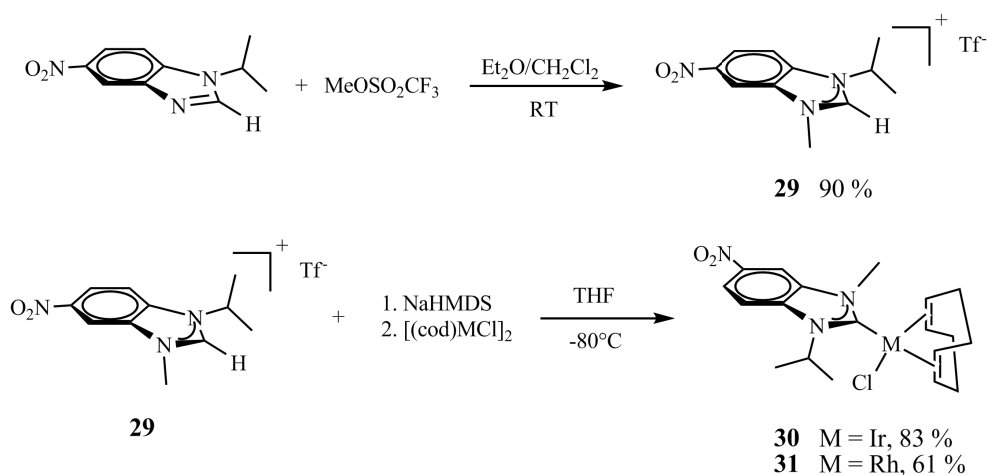
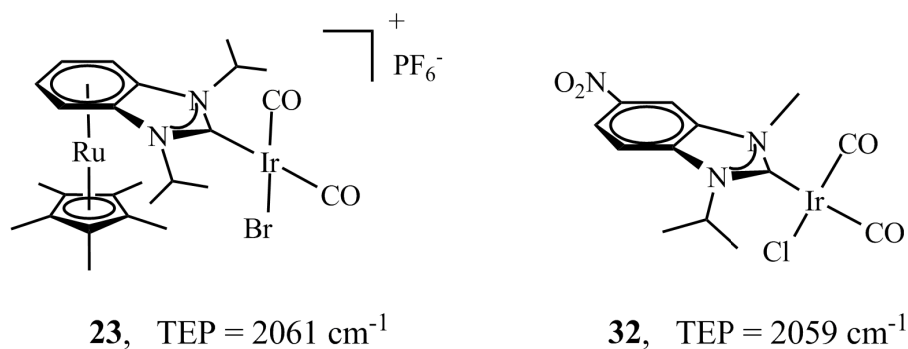


Abbildung 4.49: Synthese des Komplexes **28**

Eine Umsetzung des Komplexes **28** mit $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ unter milden Bedingungen führte allerdings nicht zu dem erwarteten monokationischen, zweikernigen Nickel-Ruthenium-Komplex, sondern zur Abstraktion des Cp-Liganden durch das $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Fragment, welches massenspektrometrisch und ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Über den Verbleib des Nickel-Metallfragmentes gab es keinerlei analytische Hinweise. Bei der *nachträglichen* Erzeugung des kationischen Carbens **4.15** ist also nicht nur auf die Anwesenheit freier, konkurrenzfähiger Aromaten zu achten, sondern auch auf die kinetische Labilität bereits koordinierten 6π -Elektronen-Donorliganden.

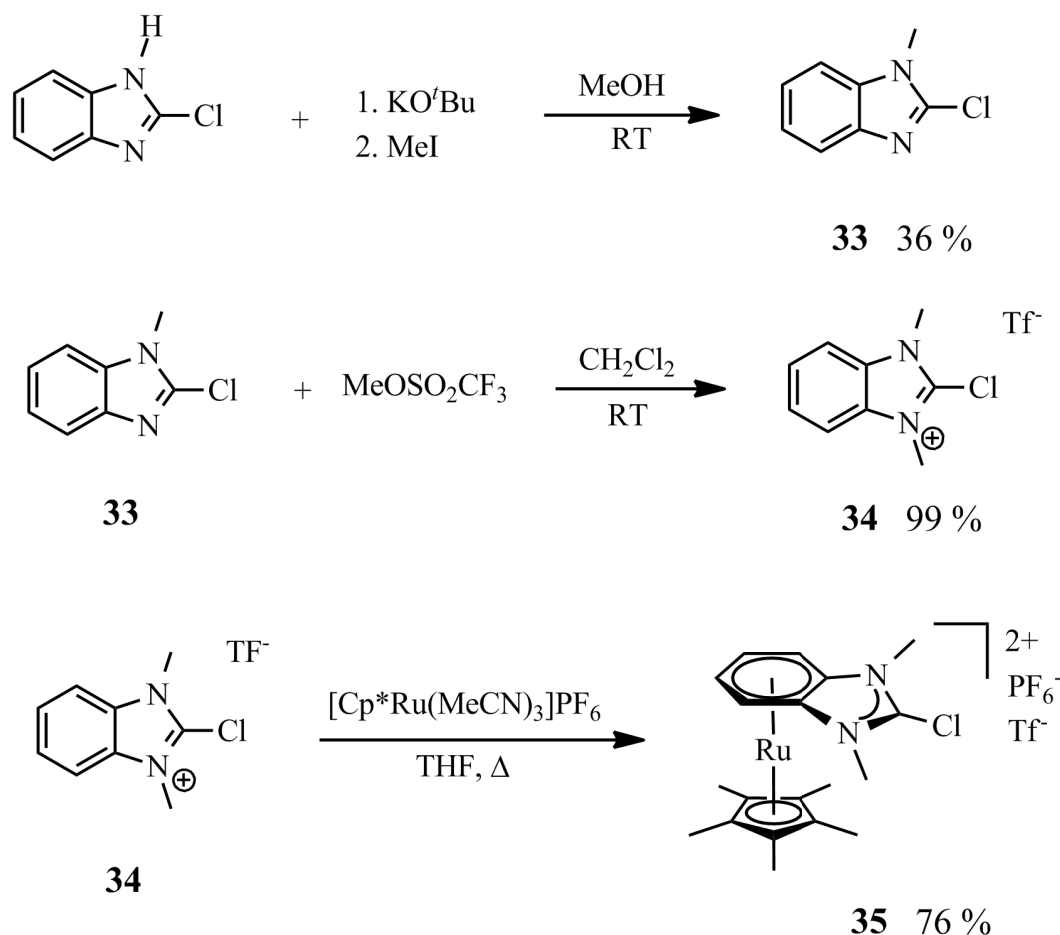
Der dritte Aspekt, der bei der nachträglichen Koordination des $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Fragmentes am aromatischen System des Benzimidazol-2-yliden-Liganden beachtet werden muss, ist der Elektronenreichtum des entsprechenden Aromaten. Die in diesem Zusammenhang erstmalig dargestellten Komplexe **30** und **31** des Nitrobenzimidazol-2-ylidens dienen hierbei in zweierlei Hinsicht dem Erkenntnisgewinn über die Reaktivitäten der kationischen NHCs **4.15** (Abb. 4.50). Zum einen lieferte die Synthese des entsprechenden Iridium-dicarbonyl-Komplexes **32** einen Vergleich zwischen den Einflüssen

Abbildung 4.50: Synthese der Komplexe **30** und **31**Abbildung 4.51: Vergleich der Komplexe **23** und **32** und der dazugehörigen TEP-Werte

der verschiedenen Rückgrat-Modifikationen. Hierbei war festzustellen, dass die Einführung einer Nitrogruppe einen ganz ähnlichen Einfluss auf die elektronische Umgebung des Carben-Kohlenstoffatoms ausübt, wie das kationische $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Fragment (Abb. 4.51).

Zum anderen wurden auch hier mehrere Versuche unternommen, die oben dargestellten Komplexe **30** bzw. **31** durch Umsetzung mit $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ in die entsprechenden kationischen, Nitro-substituierten NHC-Komplexe umzuwandeln. Diese Versuche blieben jedoch erfolglos. Sicherlich ist das auf die durch die Nitro-Gruppe reduzierte Elektronendichte im aromatischen System des Benzimidazol-2-yliden-Liganden zurückzuführen und zeigt an dieser Stelle die Grenzen der Affinität des weichen $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Fragmentes gegenüber elektronenärmeren 6π -Aromaten auf. Daher wurde der Versuch, die entsprechenden NHC-Liganden über die Synthese der dikationischen Precursor herzustellen auf Grund der oben beschriebenen Reaktivitäten der analogen Verbindungen **6-9** unterlassen.

Desweiteren sollte die Möglichkeit untersucht werden, ein kationisches NHC **4.15** mittels oxidierender Addition an ein elektronenreiches Übergangsmetall zu koordinieren. Dafür wurde zunächst der entsprechende, in 2-Position halogenierte, NHC-Precursor **35** hergestellt (Abb. 4.52).



Bezogen auf seine elektronischen Eigenschaften offenbart sich das kationische NHC **4.15-ⁱPr** damit als erheblich elektronenärmerer Vertreter dieser Substanzklasse im Vergleich zu den Standard-Imidazol-basierten NHCs (SIMes, IMes, IMe). Die gemeinsamen Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen, den quantenchemischen Untersuchungen, der IR-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie unterstützen die Hypothese, dass solche kationischen Carbene durch eine gesteigerte Elektrophilie am Carben-Kohlenstoffatom zu einem höheren Maß an π -Acidität gegenüber Übergangsmetallkomplexen neigen. Dennoch transportieren sie immer noch verhältnismäßig viel Elektronendichte an das Metallzentrum, vergleicht man beispielsweise die TEP-Werte dieser NHCs mit denen gebräuchlicher Phosphan-Liganden ($\text{TEP}[\text{PPh}_3] = 2069 \text{ cm}^{-1}$).^[81] Zwei potente Syntheserouten zu Übergangsmetallkomplexen solcher kationischer NHCs wurden erschlossen. Zum einen die Koordination des *in situ* hergestellten freien Carbens, zum anderen die *nachträgliche* Koordination der $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Einheit. Beides führt in sehr guten Ausbeuten zu den entsprechenden Übergangsmetallkomplexen der kationischen NHCs **4.15**. Allerdings unterliegt die zweite Variante gewissen Grenzen was die Anwesenheit zusätzlicher aromatischer Systeme, den Elektronenreichtum der Benzimidazol-2-yliden-Einheit und die Anwesenheit koordinierter, aber labiler aromatischer Systeme (Bsp. Cp-Ligand in Verbindung **28**) angeht.

Sterische Eigenschaften des kationischen NHCs **4.15**

In Kapitel 2.3.2 wurde bereits erwähnt, dass NHC-Liganden durch ihre räumliche Molekülstruktur besondere sterische Eigenschaften aufweisen. Im Gegensatz zu den Phosphan-Liganden weisen die Substituenten der Stickstoffatome zu dem entsprechenden Zentralmetall des Übergangsmetallkomplexes hin und nehmen damit großen Einfluss auf die sterische Abschirmung des Metalls. Zur besseren Quantifizierung entwickelten Nolan und Cavallo et al. das Konzept des *verdeckten Volumens* $\% V_{bur}$.^{[261],[262]} Seitdem wurden eine Vielzahl bekannter NHC- und Phosphan-Liganden anhand dieses Konzeptes quantifiziert. Eine umfassende Übersicht dazu veröffentlichten Nolan et al. im Jahre 2010.^[263]

Anhand der von Cavallo et al. entwickelten Online-Plattform zur Bestimmung des *verdeckten Volumens* aus Kristallstrukturdaten wurden die Werte $\% V_{bur}$ für das neutrale NHC **4.18-ⁱPr** und das kationische NHC **4.15-ⁱPr** bestimmt (Abb. 4.53).

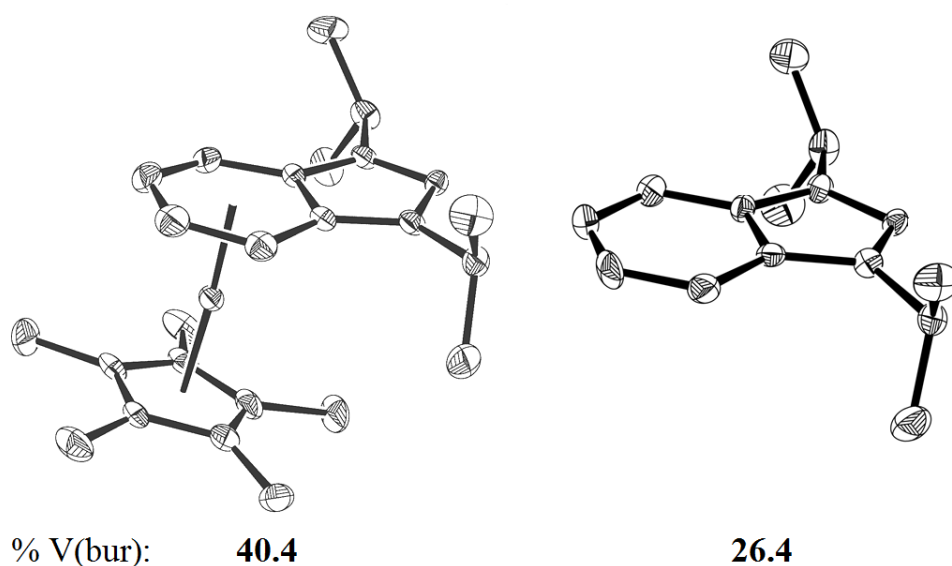


Abbildung 4.53: Sterischer Raumanpruch der NHCs **4.15-ⁱPr** und **4.18-ⁱPr** in $\% V_{bur}$

Durch die Einführung des $[Cp^*Ru]^+$ -Fragmentes erhöht sich der Raumbedarf des NHC-Liganden um 14 %. Im Vergleich mit anderen Benzimidazol-2-yliden-Liganden, die übliche Alkyl- bzw. Aryl-Substituenten an den Stickstoffatomen tragen, stellte sich das kationische NHC **4.15-ⁱPr** als eines der sterisch anspruchsvollsten NHCs überhaupt heraus. Die Summe aus den beiden Isopropyl-Gruppen und dem $[Cp^*Ru]^+$ -Rest (40.4 %) ist vergleichbar mit dem Raumanpruch zweier Adamantyl-Reste (40.8 %). Tabelle 4.5 veranschaulicht die starke Abhängigkeit des sterischen Anspruchs der NHC-Liganden von den Stickstoff-Substituenten.^[264]

Tabelle 4.5

Vergleich des <i>verdeckten Volumens</i> einiger Benzimidazol-2-ylidene								
4.18-	H	Me	<i>i</i> Pr	Ph	Mes	<i>t</i> Bu	4.15-ⁱPr	Ad
% V_{bur}	18.9	25.1	26.4	30.2	31.2	38.9	40.4	40.8

Da die Fähigkeit eines Coliganden, ein katalytisch aktives Metallzentrum wirksam vor kinetisch kontrollierten Abbaureaktionen zu schützen, oftmals ganz entscheidend von seinen sterischen Eigenschaften abhängt, stellt das kationische NHC **4.15-ⁱPr** einen hochinteressanten Vertreter der Substanzklasse der NHCs dar.

Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung der im vorangegangenen Abschnitt dargestellten Komplexe **17** und **19** wurde eine Besonderheit dieser Verbindungen festgestellt. Sowohl der Rhodium- als auch der Iridium-Komplex des kationischen NHCs **4.15-ⁱPr** lag in einem Isomeren-Gemisch vor, dessen Zusammensetzung sich nicht durch Hochtemperatur-Experimente verändern ließ. VT-NMR-Untersuchungen in Nitromethan- d_3 bis zu 100°C bewirkten lediglich eine leichte Verbreiterung der Signale. Ähnliche Anzeichen für eine sehr hohe Rotationsbarriere wurden schon von Crabtree und Fallis beschrieben.^{[84],[265]} Bisher fanden jedoch keine detaillierten Untersuchungen zu diesem Thema statt. Das mag daran liegen, dass dieses Phänomen nur bei geringerer Symmetrie der entsprechenden NHC-Übergangsmetallkomplexe zu beobachten ist. Nahezu alle NHC-Liganden in [(cod)MCl(NHC)]-Komplexen (M = Rh, Ir) koordinieren aus sterischen Gründen senkrecht zu der Ebene des quadratisch-planaren Metallzentrums. Zwar besitzen solche Komplexe keine Drehachsen mehr als Symmetrieelemente, wohl aber eine Spiegelebene C_s in der X-M-C_{Carben}-Ebene. Diese Spiegelebene überführt die entsprechenden NMR-aktiven Kerne der beiden *N*-Substituenten ineinander und sorgt für chemische Äquivalenz derselben. Das Carben muss also nicht frei drehbar bezüglich der Carben-Metall-Bindung sein, um die erhöhte Symmetrie im NMR-Spektrum zu bewirken. Innerhalb eines *N*-Substituenten sieht es jedoch anders aus. In NHCs mit Benzyl-Substituenten beispielsweise, besitzen die Methylen-Brücken des Benzyl-Restes diastereotop Protonen, die im NMR-Spektrum aufspalten, weil sie je nach Orientierung zum COD-Liganden bzw. Cl-Liganden eine unterschiedliche chemische Umgebung besitzen. Abbildung 4.54 soll diese Situation veranschaulichen.

Sobald Rotation B eingefroren bzw. langsam bezüglich der NMR-Zeitskala ist, kommt es zu einer Aufspaltung der diastereotopen Protonen **H_a** und **H_b**. Die Geschwindigkeit der Rotation A dagegen übt keinen Einfluss auf die Symmetrie der Protonen **H_a** und **H_b** aus. Im Falle des kationischen NHCs **4.15-ⁱPr**, das selbst nur C_s -symmetrisch ist, bilden sich allerdings tatsächlich zwei Isomere **15-*syn*** und **15-*anti***, die in Abbildung 4.55 dargestellt sind.

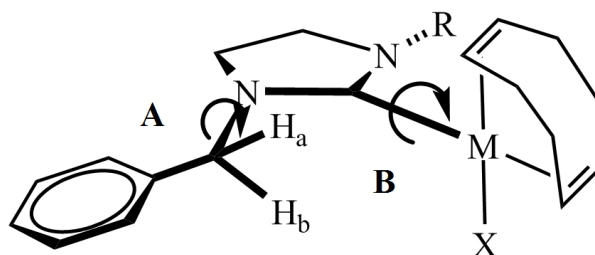


Abbildung 4.54: Auswirkungen der Symmetrie von $[(\text{cod})\text{MCl}(\text{NHC})]$ -Komplexen auf die NMR-Spektroskopie

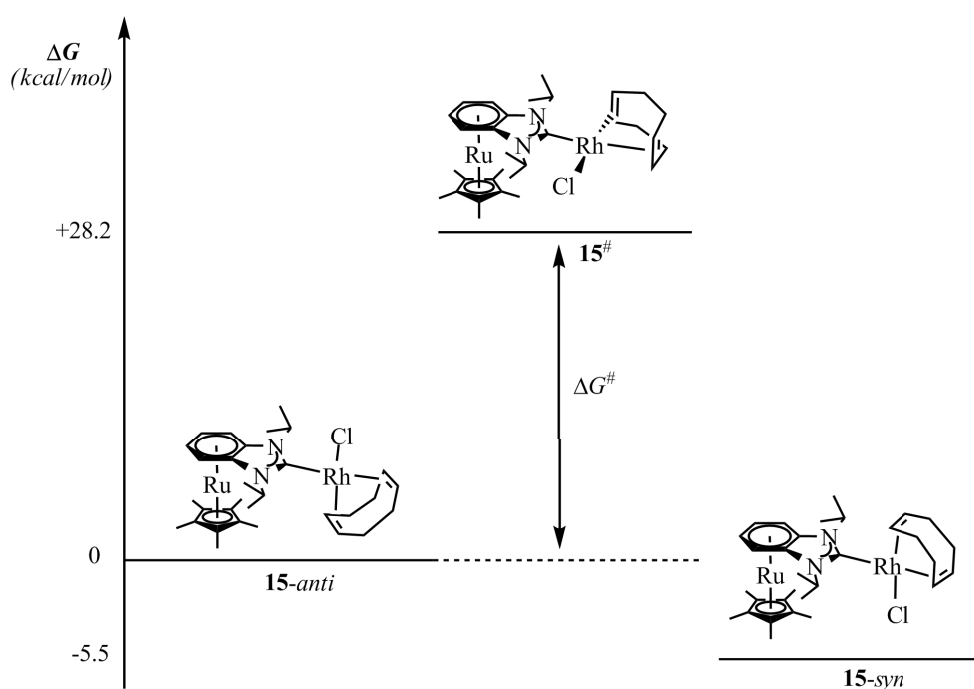


Abbildung 4.55: DFT-Rechnung zur thermodynamischen Stabilität der Isomere **15-syn** und **15-anti** und der Rotationsbarriere $\Delta G^\ddagger$

Eine erste Abschätzung der Rotationsbarriere $\Delta G^\ddagger$ wurde mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen vorgenommen.¹³ Das Isomer **15-syn** ist hierbei um 5.5 kcal/mol stabiler als das Isomer **15-anti**, was auf die ungünstigere Wechselwirkung des $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Restes mit dem COD-Liganden zurückzuführen ist. In der Rechnung für den vermuteten Übergangszustand der Umwandlung der beiden Isomere ineinander wurde die interne Koordinate, definiert als der Diederwinkel Cl-Rh-C-N, bei 0° bzw. 180° eingefroren (s. Abb. 4.55, **15[‡]**) und die restliche Struktur der normalen Geometrieoptimierung unterzogen.

¹³Gaussian03; DFT-Rechnung mit B3LYP/LANL2DZ

Die Rotationsbarriere liegt hier bei etwa 28 kcal/mol, was einer Temperatur von weit über 200°C entspräche. Diese Herangehensweise lieferte allerdings nur wenig Aufschluss darüber, welche Einflüsse genau für diese unerwartet hohe Barriere verantwortlich sind.

Deswegen wurden erheblich aufwändigere DFT-Rechnungen durchgeführt,¹⁴ um einen genauen Einblick in den Vorgang der Rotation und den synchronen Verlauf der potenziellen Energie zu erhalten.

Zunächst wurden dafür die beiden lokalen Minima *syn* (**a**) und *anti* (**d**) optimiert (Abb. 4.56). Wie oben bereits erwähnt, ist die *syn*-Konformation (**a**) stabiler als die entsprechende *anti*-Konformation (**d**), was auf schwache CH-Cl Wasserstoffbrückenbindungen (2.8 Å) zwischen dem metallgebundenen Chlor-Atom und Wasserstoffatomen der Methylgruppen des Cp*-Liganden (H68) und eine geringere sterische Wechselwirkung mit dem COD-Liganden zurückzuführen ist. Von der Minimumstruktur *syn* (**a**) ausgehend, wurde nun der Diederwinkel Θ (N2-C1-Rh-Cl) bei verschiedenen Werten eingefroren und die übrige Struktur optimiert (Punkte auf der gestrichelten Linie in Abbildung 4.56). Das Energiemaximum von $\Delta E = 123$ kJ/mol wurde nicht bei $\Theta = 0^\circ$ (**b**) beobachtet, sondern bei einem Winkel $\Theta = 11.3^\circ$ (**c**), weil das Molekül dadurch die Möglichkeit besitzt, in eine stabilere Konformation auszuweichen, um die Cl-H-Wechselwirkungen (3.0 Å) weitgehend zu erhalten. Das ist an der leichten Rotation des Cp*-Ringes zu erkennen, dessen Methyl-Gruppen auf das Chlor-Atom gerichtet bleiben. Der gegenseitigen Annäherung des Chlor-Atoms und der CH-Bindung der Isopropyl-Gruppe versucht das System ganz offensichtlich auszuweichen, indem der Rhodium-C(NHC)-Vektor aus der Imidazol-Ebene ausbricht (gekennzeichnet durch den Winkel ϕ) sobald sich der Torsionswinkel Θ 0° annähert. Der Winkel ϕ sinkt während dieser Annäherung von 168° in **a** auf 142° in **b**. In der Maximum-Struktur **c** beträgt er 144° .

Nicht nur durch dieses *Herausdrehen* des Carbens aus der Koordinationsebene des Metalls versucht das Molekül der wachsenden Abstoßung des Chlor-Atoms von der Isopropylgruppe auszuweichen, sondern auch die Carben-Rhodium-Bindung wird im Übergangszustand signifikant elongiert (**a** $\Rightarrow$ **c**). Die auf diese Weise gefundene Rotationsbarriere von 123 kJ/mol (29.4 kcal/mol) erklärt die fehlende Koaleszenz in den VT-NMR-Experimenten bis 100°C.

In einer zweiten Serie von Optimierungen wurde der Winkel $\phi = 180^\circ$ eingefroren, um die oben beschriebenen Ausweichmöglichkeiten zu verhindern. Dadurch änderten sich die Energien der Startgeometrien **e** und **g** um etwa +4.5 kJ/mol bezogen auf die Mini-

¹⁴Turbomole Version 6.3.1; DFT-Rechnung mit B3LYP/TZVP. An dieser Stelle sei noch einmal explizit Dr. Stephan Raub für die Durchführung der Potentialflächen-Scans und die Erstellung der Grafiken 4.56 gedankt.

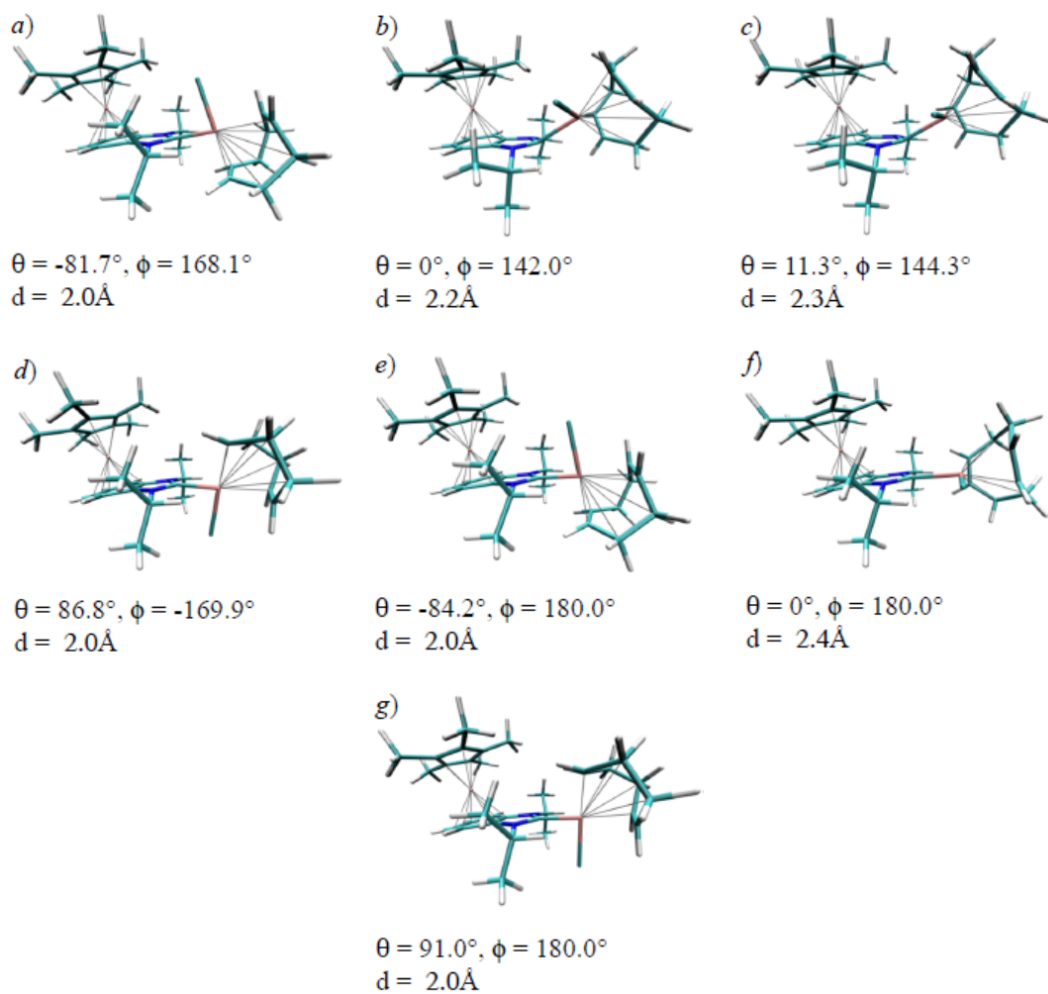
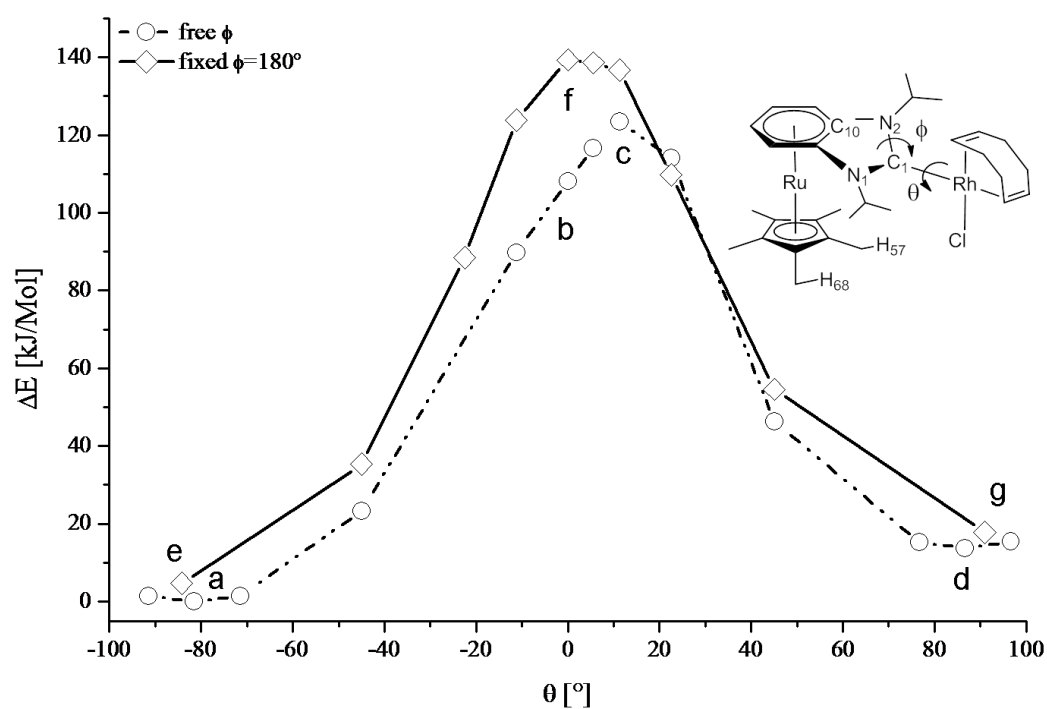


Abbildung 4.56: Berechnete DFT-Energien (B3LYP/TZVP-Level) für die Rotationsbarriere $\Delta G^\ddagger$

ma **a** und **d**. Wie zu erwarten wurde nun der Übergangszustand für $\Theta = 0^\circ$ gefunden (**f**). In diesem Fall wird die Carben-Rhodium-Bindung auf 2.4 Å gedehnt und die Energie für die Rotationsbarriere steigt nochmals um etwa 10 kJ/mol auf 139 kJ/mol (33.2 kcal/mol) an.

Aus diesen detaillierten Ergebnissen kann postuliert werden, dass in isostrukturellen [(cod)MCl(NHC)]-Komplexen keine Rotationen der NHC-Liganden um die Carben-Metall-Bindungen stattfinden. Selbst eine Methylgruppe könnte noch genügend sterische Abstoßung zu dem Chlor-Atom haben, so dass unter *Normalbedingungen* keine freie Drehbarkeit der NHC-Liganden möglich ist. Selbst in den entsprechenden Dicarbonyl-Komplexen ist keine freie Drehbarkeit der NHC-Liganden möglich, wie in den Komplexen **21** und **23** dieser Arbeit, aber auch anderen Beispielen in der Literatur festgestellt wurde.^[266] Durch diese theoretischen Untersuchungen der Rotationsbarriere wurde allerdings noch nicht eine explizite Hinderung der Rotation auf Grund eines erhöhten π -Bindungsanteils beleuchtet, da aus den oben dargestellten Berechnungen noch keine Differenzierung der elektronischen und sterischen Effekte möglich war. Dafür wird in der Literatur in der Regel eine Ladungs- bzw. Energie-Zerlegungs-Analyse (CDA bzw. EDA) angewendet, die aber auf Grund des erheblichen Mehraufwandes im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnte.

Als einige der sehr seltenen Vertreter kationischer NHCs, empfehlen sich Metallocen-basierte NHCs vom Typ **4.15-ⁱPr** damit als hochinteressante Liganden, deren Modifikation im Rückgrat des Benzimidazol-Heterozyklus als exemplarisch für eine Vielzahl von kationischen NHC-Vertretern gelten kann und interessante elektronische und sterische Eigenschaften hervorbringt.

4.2.3 Dikationische NHCs auf Basis des 4,5-Diphenylimidazol-2-ylidens

Die reichhaltigen Erkenntnisse in Bezug auf die Synthese, Handhabung und Eigenschaften der neuartigen kationischen NHCs **4.15** ermutigten dazu, die Familie der kationischen NHCs zu erweitern und neue Rückgrat-Strukturen zu erschließen. Für diese Zwecke schien das erstmalig von Crabtree et al. synthetisierte 4,5-Diphenylimidazol-2-yliden hervorragend geeignet.^[267] Mit zwei 6 π -Aromaten im Rückgrat und alkyliischen Substituenten an den Stickstoffatomen, bot dieses Imidazol-basierte System ideale Voraussetzungen, um die Chemie der kationischen NHCs zu erweitern.

Dazu wurden zunächst die 1,3-Dimethyl-4,5-diphenylimidazolium-Salze **36** und **37** hergestellt und vollständig charakterisiert (Abb. 4.57).

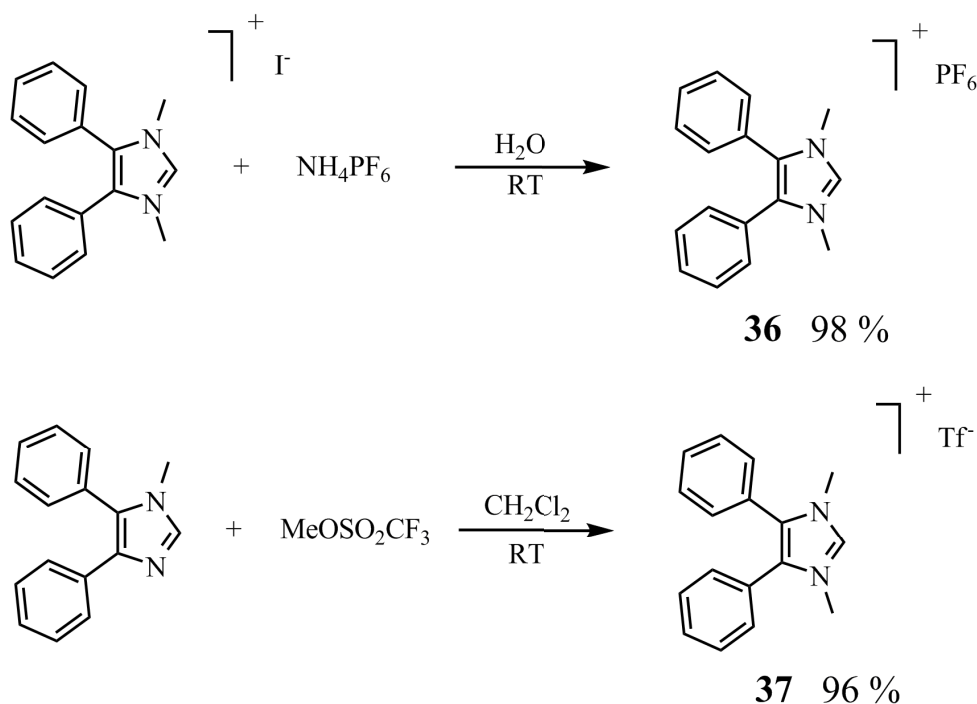
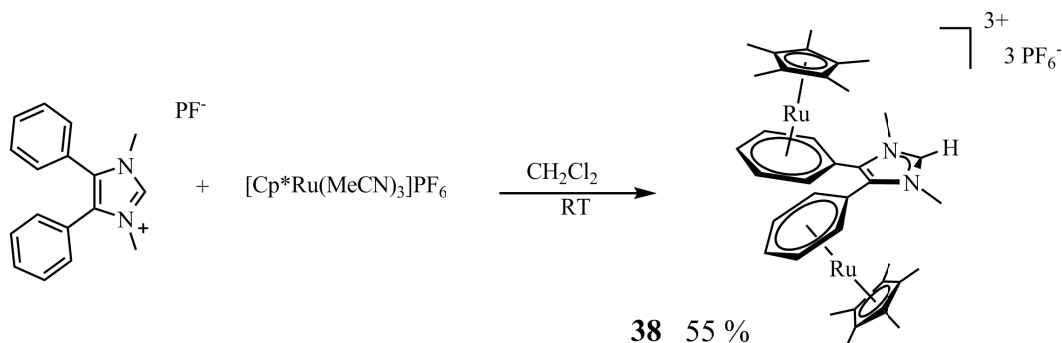


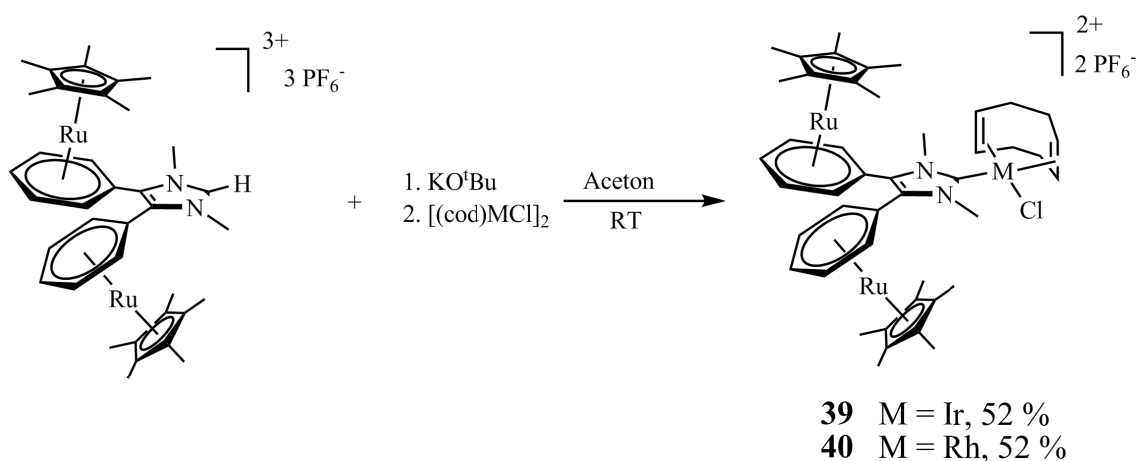
Abbildung 4.57: Synthese der monokationischen NHC-Precursor **36** und **37**

Der anschließende Versuch, über stöchiometrische Kontrolle zunächst nur einen Phenyl-Ring an ein [Cp*Ru]⁺-Fragment zu koordinieren, schlug fehl. Das Ergebnis waren hier in der Regel nicht trennbare Gemische aus nicht-, einfach- und zweifacher Reaktion mit dem [Cp*Ru]⁺-Komplex. Deshalb wurde der Fokus direkt auf die einheitliche Synthese des trikationischen NHC-Precursors **38** gelegt. Durch die Umsetzung mit etwas mehr als zwei Äquivalenten des [Cp*Ru(MeCN)₃]PF₆ konnte das Imidazolium-Salz **36** in das gewünschte Trikation **38** umgewandelt werden (Abb. 4.58).

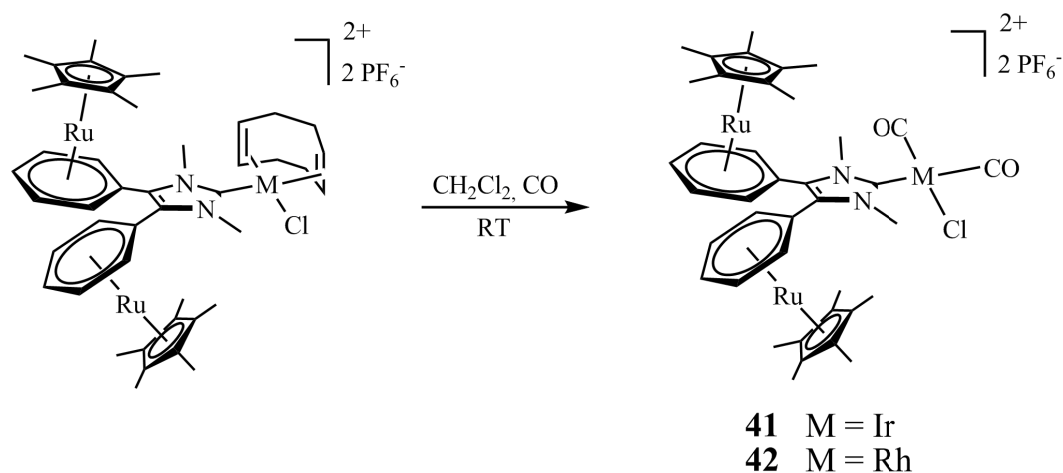
Abbildung 4.58: Synthese des trikationischen NHC-Precursors **38**

Die moderate Ausbeute ist auf die Aufreinigung des Trikations zurückzuführen. Um die oben beschriebenen mono- und dikationischen Rückstände aus dem Rohprodukt zu entfernen, eignete sich vor allem Methylenchlorid als Lösungsmittel, worin sich aber auch noch das trikationische Produkt **38** erstaunlich gut löste.

Die anschließende Deprotonierung und direkte Reaktion mit den schon vielfach erwähnten [(cod)MCl]₂-Komplexen (M = Rh, Ir), ergab die gegenwärtig einmaligen Übergangsmetallkomplexe **39** (M = Ir) und **40** (M = Rh) eines dikationischen Carbens, ebenfalls in moderaten Ausbeuten, die vollständig charakterisiert werden konnten (Abb. 4.59).

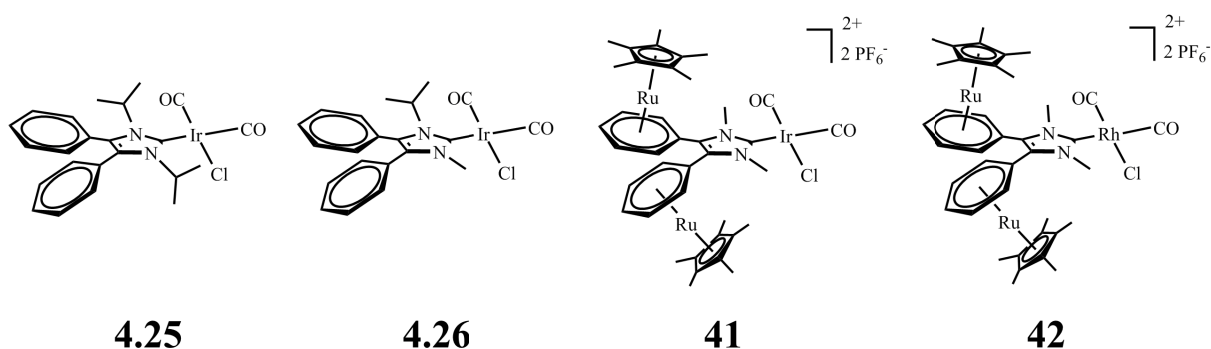
Abbildung 4.59: Synthese der dikationischen NHC-Komplexe **39** und **40**

Zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften wurden die Dicarboxyl-Komplexe **41** und **42** durch Umsetzung der korrespondierenden COD-Komplexe mit CO unter *Normalbedingungen* synthetisiert und IR-spektroskopisch untersucht (Abb. 4.60).

Abbildung 4.60: Synthese der dikationischen Dicarboxyl-Komplexe **41** und **42**

In Tabelle 4.6 sind die beobachteten IR-Daten zusammengefasst und mit den dazugehörigen neutralen NHCs von Crabtree et al. verglichen.

Tabelle 4.6



Vergleich der TEP-Werte von neutralen und dikationischen NHCs				
Verbindung	4.25	4.26	41	42
ν_{CO}	2061, 1972	2059, 1974	2074, 1993	2087, 2010
TEP	2048	2048	2060	2059

^aAlle IR-Daten wurden in Methylenchlorid aufgenommen und sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Die Werte für **4.25** und **4.26** sind aus Lit. [267] übernommen.

Aus diesen Werten ist ein deutlicher Unterschied in den elektronischen Eigenschaften der beiden verglichenen NHCs zu beobachten.

Die Einführung der beiden positiven Ladungen führt zu einem starken Anstieg der CO-Streckschwingungsfrequenzen und einem $\Delta = +12 \text{ cm}^{-1}$ in den dazugehörigen TEP-Werten der Dicarbonyl-Komplexe **41** und **42**, was für eine erheblich erhöhte Elektrophilie des NHCs spricht. Dass Ladungen die elektronischen Eigenschaften von NHCs stark beeinflussen können, konnte schon von anderen Arbeitsgruppen gezeigt werden. In Abbildung 4.61 sind drei Beispiele gezeigt, in denen die elektronischen Eigenschaften der entsprechenden NHCs durch elektrochemische Oxidation bzw. Reduktion oder Deprotonierung in vergleichbaren Größenordnungen verändert wurden.^[81]

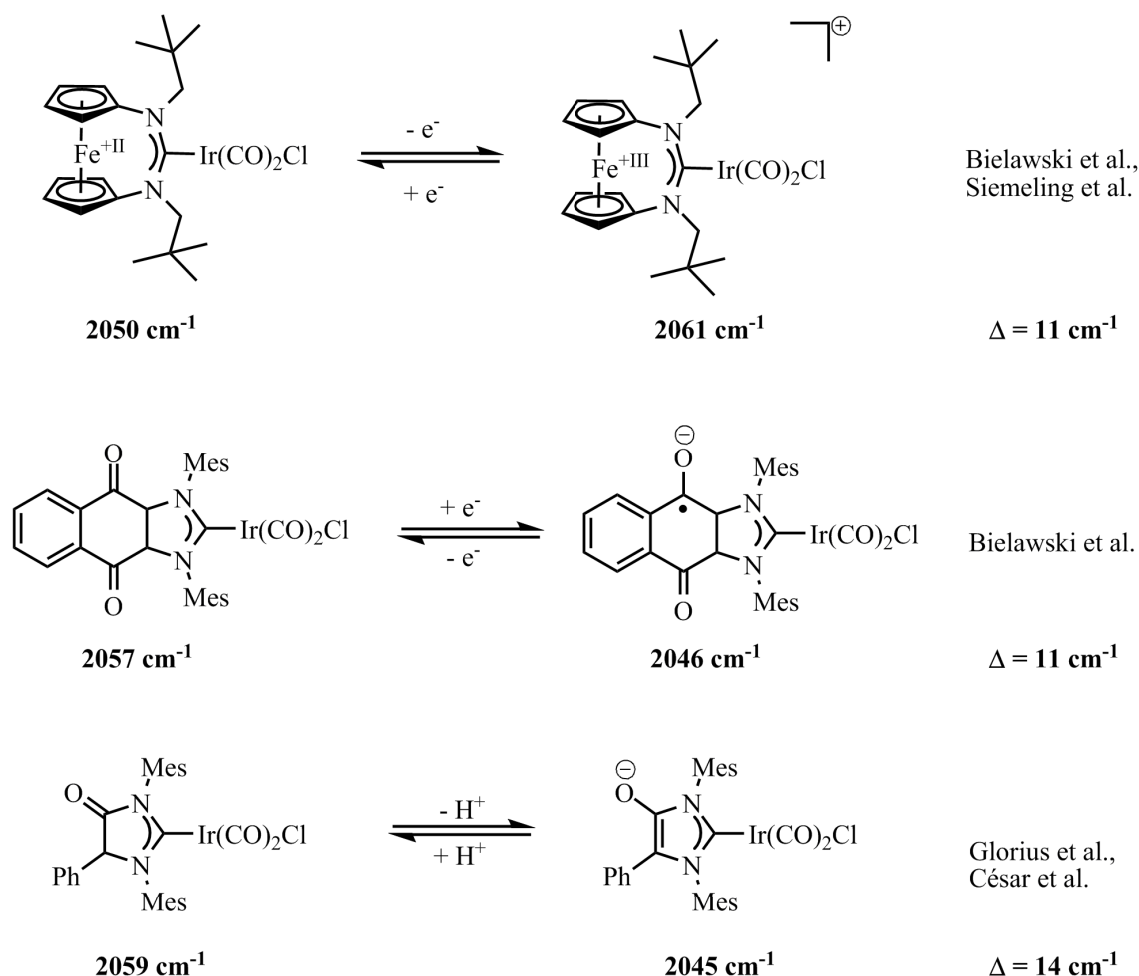


Abbildung 4.61: Reversibel schaltbare NHC-Systeme mit stark variierendem Elektronenreichtum

Zwar sind diese elektronischen Modifikationen reversibel, allerdings sind die Red/Ox-Produkte chemisch nicht inert und damit vergleichsweise empfindlich bezüglich ihrer chemischen Umgebung und ihrer Anwendbarkeit. Die dikationischen NHC-Komplexe **39** und **40** weisen eine hohe Stabilität sogar an Luft auf und sind permanenter Träger zwei positiver Ladungen, die gegenüber Oxidations- und Reduktionsprozessen nahe-

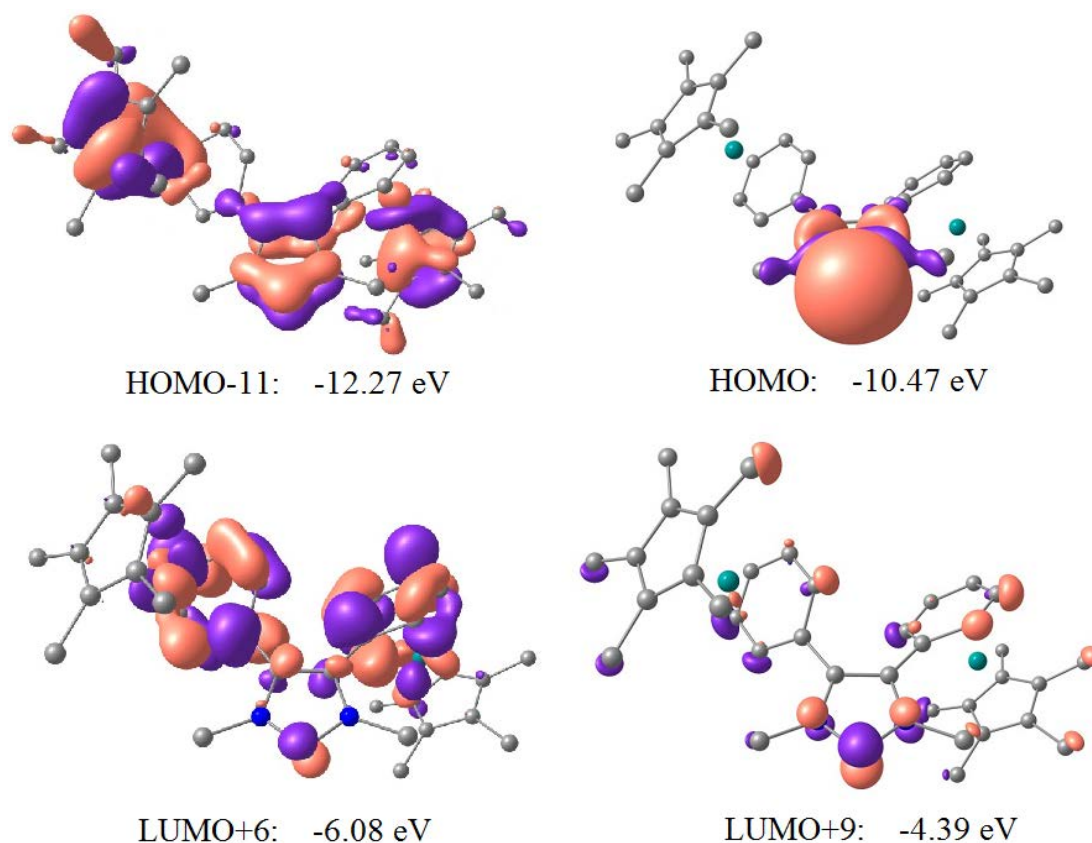


Abbildung 4.62: Molekülorbitale des freien dikationischen NHCs **4.27**

zu inert erscheinen, auch wenn hierzu keine elektrochemischen Studien durchgeführt wurden. Die Betrachtung der Molekülorbitale (B3LYP/LANL2DZ) dieses vollkommen neuartigen dikationischen Carbens **4.27** offenbart verschiedene Aspekte seiner Reaktivität (Abb. 4.62). Zum einen zeigt das exemplarisch dargestellte HOMO-11 die wirksame Delokalisierung von Elektronendichte zwischen dem Imidazol-Kern und den $[\text{Cp}^*\text{RuPh}]^+$ -Einheiten. Diese Wechselwirkung ist notwendig, damit ein Einfluss der Metallocen-Substituenten auf die Eigenschaften des Carben-Kohlenstoffatoms ausgeübt werden kann, der über rein elektrostatische Effekte hinausgeht. Zum anderen sind auch hier wieder die relevanten Molekülorbitale mit signifikanten Orbitalkoeffizienten auf dem Carben-Kohlenstoffatom gezeigt, welche die entsprechenden σ - bzw. π -Symmetrien aufweisen. Auch hier sind die Orbitalenergien wieder durch den Einfluss der positiven Ladungen stark abgesenkt, was zum einen die σ -Donorstärke erniedrigt, zum anderen aber die π -Akzeptorfähigkeit erhöht, weil auch die entsprechenden nicht-besetzten Molekülorbitale in ihrer potenziellen Energie abgesenkt werden und damit eher für kovalente Wechselwirkungen mit dem Metallfragment zur Verfügung stehen. Eine Studie zur Reaktivität dieses dikationischen NHCs **4.27** gegenüber kleinen Molekülen (Vgl. Kapitel 2.3.1) wurde noch nicht durchgeführt, erscheint aber auf Grund des verhältnismäßig geringen S - T -Abstandes von etwa 40 kcal/mol (B3LYP/LANL2DZ) verheißungsvoll.

4.2.4 Kationische NHCs auf Basis des Perimidin-2-ylidens

Das von Richeson et al. im Jahre 2003 entwickelte NHC auf Basis des Perimidins stellte einen weiteren Vertreter modifizierbarer NHC-Rückgrat-Strukturen dar.^{[266],[268]} Die Naphthalin-Einheit mit den beiden anellierten Benzolringen und dem delokalisierten π -System stellte sich dabei als sehr geeignet für die Synthese kationischer NHC-Liganden heraus. Nach den Vorschriften von Richeson et al. wurde deshalb zunächst das Perimidin-Grundgerüst **4.28** aufgebaut, das anschließend zum Perimidinium-Kation alkyliert wurde (Abb. 4.63).

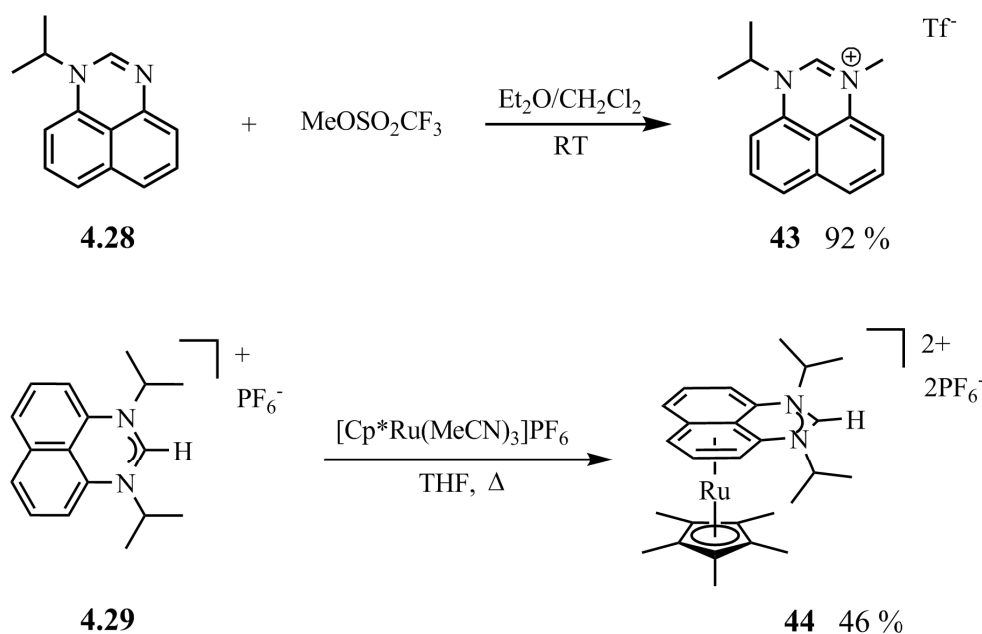
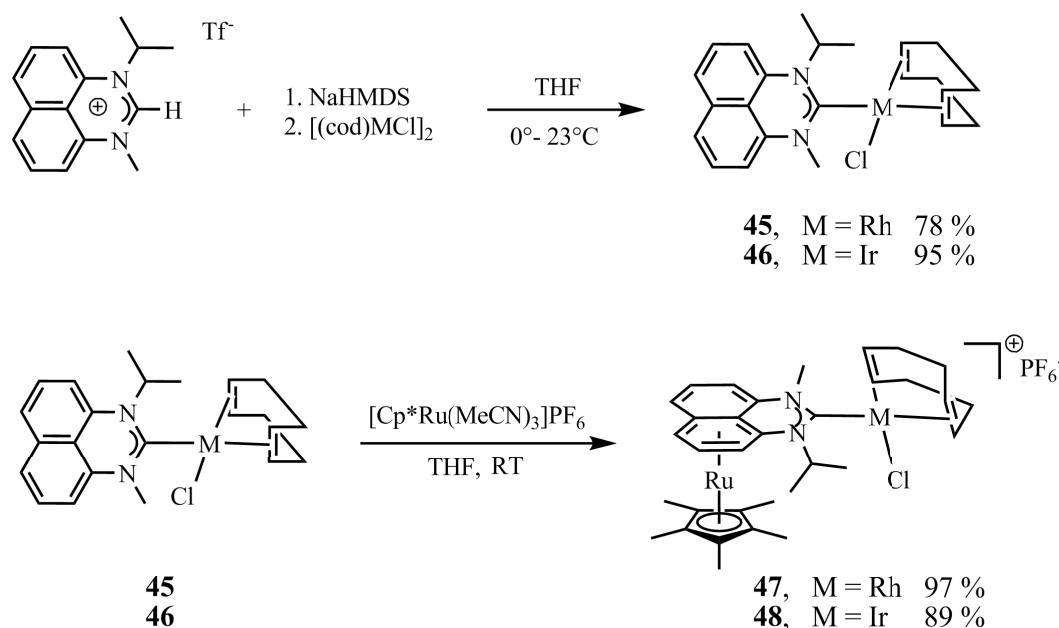


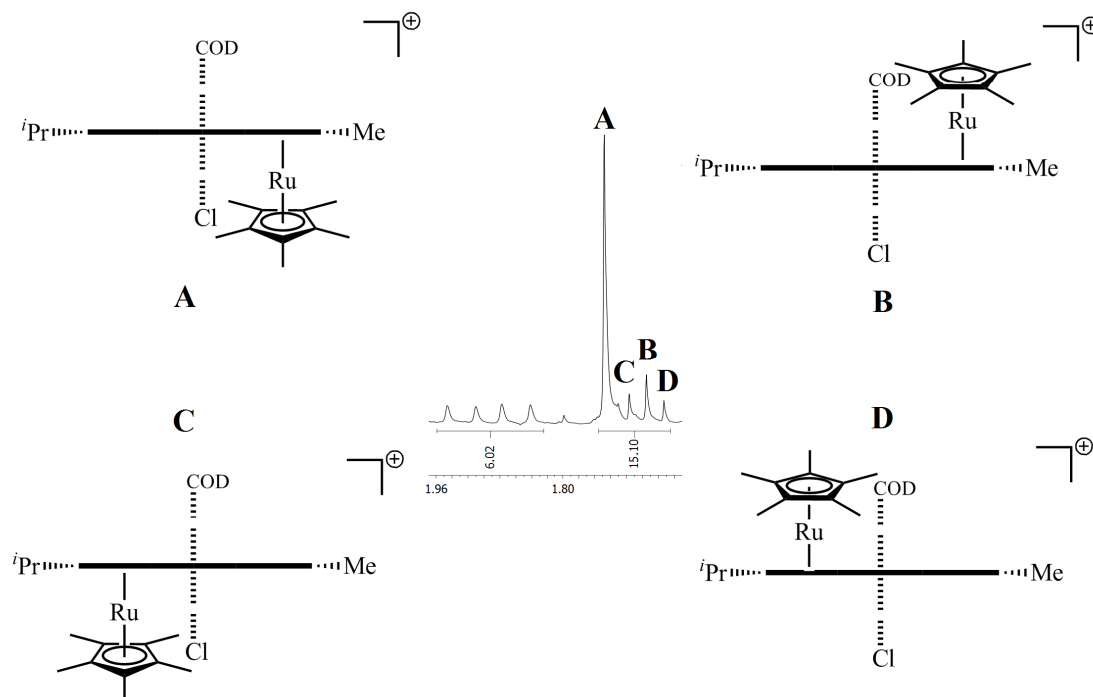
Abbildung 4.63: Synthese der unsymmetrischen NHC-Precursor **43** und **44**

Die Umsetzung des in Lit. [266] beschriebenen NHC-Precursors **4.29** mit $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ führte zu dem gewünschten dikationischen Precursor **44**. Eine Abfangreaktion des freien Carbens mit elementarem Schwefel wurde nicht durchgeführt, was nicht zuletzt an der mäßigen Ausbeute von Verbindung **44** lag. Trotz problemloser Handhabung und vollständiger Charakterisierung wurden die folgenden neuartigen NHC-Komplexe deshalb nicht über die Deprotonierung des Dikations **44**, sondern über die in Kapitel 4.2.2 beschriebene *nachträgliche* Koordination des $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Fragmentes hergestellt. Die Synthese der Rhodium- und Iridium-Komplexe **45** und **46**, über das freie, unsymmetrisch substituierte Perimidin-2-yliden, verlief in sehr guten Ausbeuten (Abb. 4.64). Die anschließende Koordination des $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Fragmentes führte in hervorragenden Ausbeuten zu den erstmals synthetisierten kationischen NHC-Metallkomplexen **47** und **48** auf Basis des Perimidin-Heterozyklus.

Abbildung 4.64: Synthese der neuen NHC-Übergangsmetallkomplexe **45-48**

Die ^1H -NMR-Spektren der Komplexe **47** und **48** zeigten, bestätigt durch adäquate Elementaranalysen, ein Gemisch von vier Isomeren, was im Einklang mit den vier Möglichkeiten der Koordination des $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Fragmentes steht. In Abbildung 4.65 sind die vier Isomere des Komplexes **47** schematisch dargestellt und nach einer Abschätzung ihrer *vermutlichen* räumlichen Präferenz den Signalen im Spektrum zugeordnet. Die Methyl-Signale der Isopropyl-Gruppen zeigen zwar nur einen breiten Signalsatz, die Einzelintegrale der beiden verschiedenen Molekülgruppen (Cp^* -Ligand = 15H; Methyl-Gruppen = 6H) stehen aber im richtigen Verhältnis zueinander.

Sowohl in den neutralen Komplexen **45** und **46**, als auch in den kationischen Komplexen **47** und **48** fiel die enorme Tieffeldverschiebung des einzelnen *Methin*-Protons der Isopropyl-Gruppe auf. Dieses Proton zeigt in den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **45-48** Resonanzen zwischen 7.13-7.98 ppm, was ungewöhnlich niederfrequente Resonanzen sind, verglichen mit den chemischen Verschiebungen dieser Protonen in den Perimidinium-Salzen von etwa 4 ppm. Auch die Arbeitsgruppe um Richeson beobachtete dieses Phänomen in ihren Komplexen und deutete dies als eine direkte Folge des durch den Sechsring-Heterozyklus aufgeweiteten NCN-Winkels, der eine Annäherung der Alkyl-Protonen an das elektronenreiche Metallzentrum zur Folge hat.^[266] Demnach wäre diese Wechselwirkung am Besten durch eine Art Wasserstoffbrückenbindung beschrieben, in der das Proton als H-Brücken-Donor, das Metall seinerseits als H-Brücken-Akzeptor fungieren könnte (Abb. 4.66). Eine alternative Erklärung wäre eine agostische Wechselwirkung der Methin-CH-Bindung mit dem 16 VE-Komplex. Hierbei würde

Abbildung 4.65: Isomere des Komplexes **47**

die C-H-Bindung als Lewis-Base und das Metall als Lewis-Säure fungieren. Allerdings führen agostische Wechselwirkungen in der Regel zu einer Hochfeld-Verschiebung der betroffenen Protonen im NMR-Spektrum (zwischen -5 bis -15 ppm).^[269] Welches der beiden Modelle letztlich eine Erklärung des Phänomens darstellt, lässt sich schwer entscheiden. In beiden Fällen sollten diese Wechselwirkungen allerdings stark temperaturabhängig sein, weil beide Arten in der Regel sehr schwach sind. Deshalb wurde an den Komplexen **45** und **46** VT-NMR-Experimente durchgeführt, in der Erwartung, dass das Signal des Methin-Protons bei steigender Temperatur eine Hochfeld-Verschiebung erfährt.

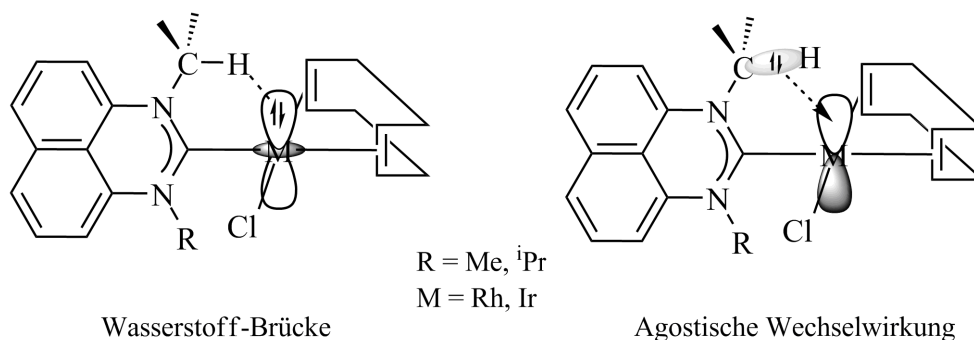


Abbildung 4.66: Mögliche Wechselwirkungen zwischen den Methin-Protonen und dem Zentralmetall

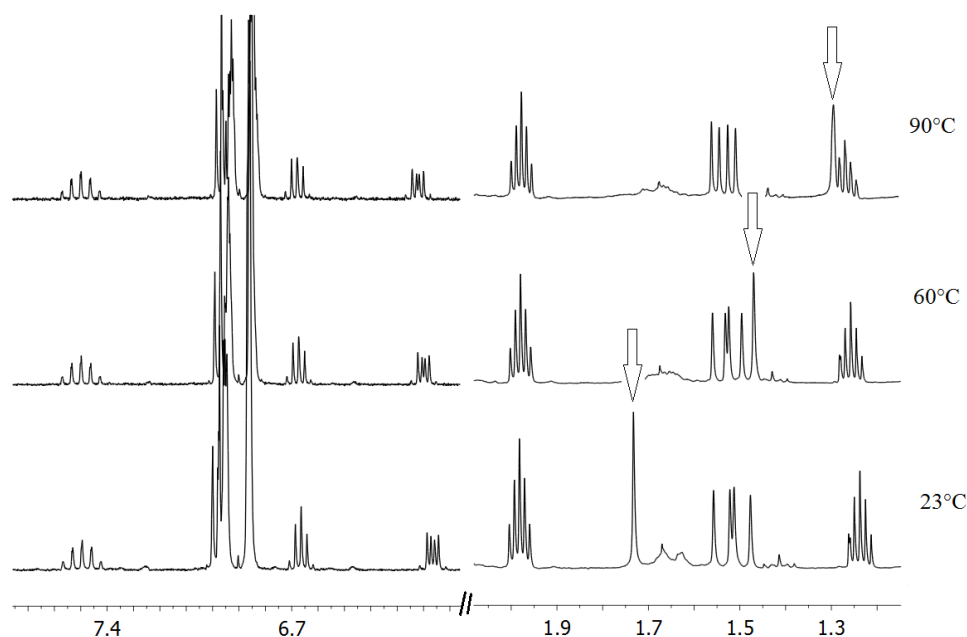
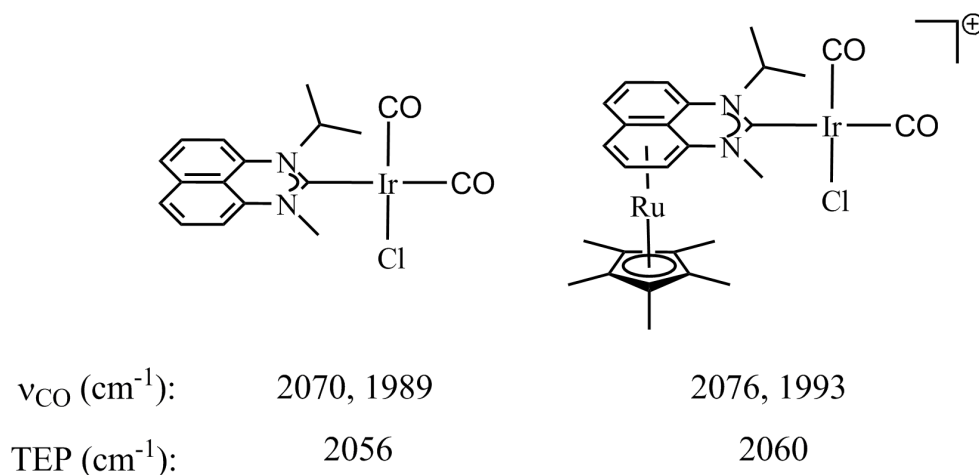


Abbildung 4.67: Hochtemperatur-NMR-Messungen an Komplex **45**

Dieser Effekt war allerdings in Toluol- d_8 bei Temperaturen bis 90°C nicht zu beobachten. In Abbildung 4.67 sind Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren von **45** bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Im linken Ausschnitt ist das Septett des Methin-Protons zu sehen, dessen chemische Verschiebung sich während der Temperaturerhöhung nicht ändert. Im rechten Ausschnitt sind die beiden diastereotopen Methyl-Gruppen der Isopropyl-Gruppe abgebildet (~ 1.5 ppm). Aus den Untersuchungen der Rotationsbarriere an Komplex **15** ging hervor, dass NHCs mit hinreichend großen *N*-Substituenten nicht um die Carben-Metallbindung rotieren können. Dieser Umstand könnte auch erklären, warum die wie auch immer geartete Wechselwirkung des Methin-Protons mit dem Metallfragment erhalten bleibt, sofern sie denn von räumlichen Parametern abhängig ist. Da weder eine Rotation um die $\text{M}-\text{C}_{\text{carben}}$ -Bindung, noch eine Rotation um die $\text{N}-\text{C}$ -Bindung der Isopropyl-Gruppe stattfindet, bleibt auch die Orientierung des Methin-Protons im Wesentlichen immer in Richtung des Zentralmetalls erhalten. Das einzige Signal, welches seine chemische Verschiebung in Abhängigkeit der Temperatur ändert (s. Pfeile), konnte nicht zugeordnet werden, gehört aber nicht zu den alkyliischen *N*-Substituenten. Als dritte Möglichkeit muss natürlich noch ein Einfluss des Carben-Kohlenstoffatoms in Betracht gezogen werden. Durch die elektronische Neuorganisation im Zuge der Deprotonierung kann es natürlich durchaus zu Effekten kommen, die sich auch auf die benachbarten Alkyl-Gruppen der Stickstoffatome auswirken könnten und eventuell auch in den entsprechenden NHC-Übergangsmetallkomplexen erhalten blieben. Leider konnte an dieser Stelle aus den durchgeführten Untersuchungen keine weitere Erkenntnis bezüglich dieses Phänomens gewonnen werden.

Abbildung 4.68: Dicarbonyl-Komplexe der Verbindungen **45** und **47**

Die Bestimmung der TEP-Werte bestätigte die Resultate aus den Untersuchungen des kationischen NHCs **4.15**. Durch die Einführung des kationischen $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Fragmentes in das Rückgrat des Benzimidazol-2-ylidens wurde eine Änderung des TEP-Wertes um fünf Wellenzahlen induziert. Gleiches ist für das Perimidin-basierte NHC-System festzustellen. Auch hier war durch die Einführung des $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Fragmentes eine Erhöhung des TEP-Wertes um 4-5 Wellenzahlen zu beobachten (Abb. 4.68). Diese Ergebnisse müssen allerdings unter Vorbehalt diskutiert werden, da es außer den IR-Spektren selbst keine weiteren analytischen Beweise für die Existenz der entsprechenden Dicarbonyl-Komplexe gab.

Eine vergleichende Analyse der Molekülorbitale¹⁵ der neutralen, monokationischen und dikationischen (experimentell nicht zugänglich) Carbene ist in Abbildung 4.69 dargestellt. Die abgebildeten Carbene besitzen alle energetisch leicht zugängliche Molekülorbitale, die für den typischen σ -/ π -Bindungssynergismus mit einem Übergangsmetall geeignet wären. Interessanterweise werden die Orbitalenergien durch die Einführung der kationischen Metallocen-Fragmente zwar drastisch abgesenkt, allerdings führt dies im Fall des Perimidin-Systems nicht zu einer Verringerung des HOMO-LUMO-Abstandes. Das neutrale NHC besitzt einen HOMO-LUMO-Abstand von 3.31 eV, die beiden geladenen NHCs von 4.22 eV (Monokation) und 4.06 eV (hypothetisches Dikation mit zwei $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Einheiten). Insofern stellt sich die Frage, ob in diesem Fall die Einführung positiver Ladungen zu einer stärkeren π -Acidität am Carben-Kohlenstoffatom führt oder diese NHCs letztlich nur schwächere σ -Donorliganden darstellen. Nicht zuletzt auf Grund ihrer C_1 -Symmetrie stellen diese neuartigen kationischen Perimidin-basierten Übergangsmetallkomplexe **47** und **48** aber dennoch hochinteressante Verbindungen dar.

¹⁵Gaussian03; DFT-Rechnung mit B3LYP/LANL2DZ

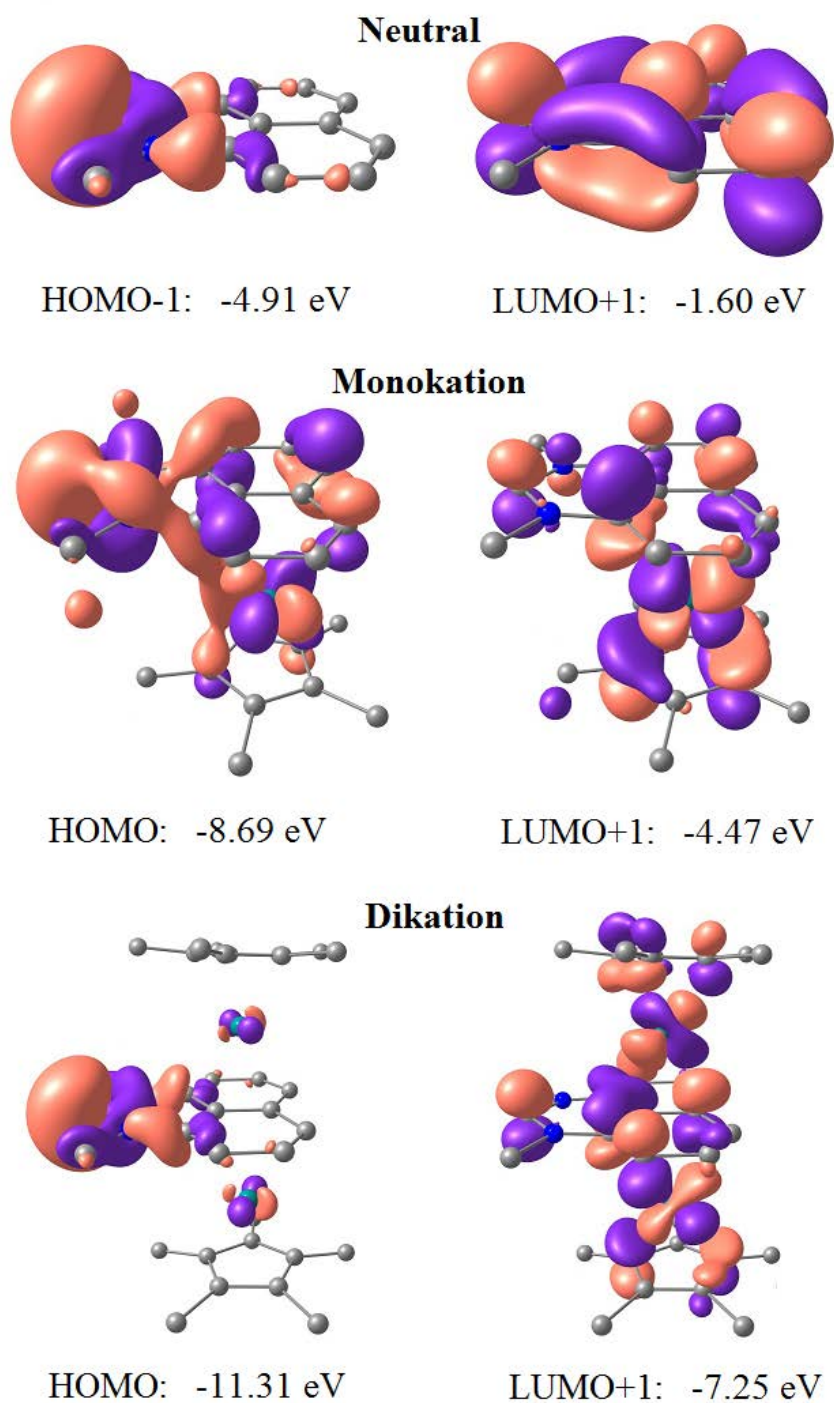


Abbildung 4.69: Vergleich der Molekülorbitale obiger NHC-Liganden und deren Orbitalenergien

4.3 Theoretische Untersuchungen zu NHCs

4.3.1 Der Einfluss von Ladungen auf die Orbitalenergien

Metalocen-basierter NHCs

Im Zuge dieser und anderer Arbeiten konnte immer wieder die Beobachtung gemacht werden, dass der Einfluss elektrostatischer Ladungen auf die energetische Lage der Orbitalenergien erheblich stärker ausgeprägt ist, als beispielsweise der Einfluss verschiedener funktioneller Gruppen (neutral). Die energetische Lage der Orbitalenergien ist gemeinsam mit den Orbitalsymmetrien entscheidend für das Maß an kovalenten Bindungsanteilen in Übergangsmetallkomplexen. Der Energiegewinn aus der Kombination zweier Fragment-Molekülorbitale (hier: Ligand und Metallkomplex) wird im Wesentlichen durch diese beiden Faktoren bestimmt.^[270] Zur Untersuchung und einer ersten Quantifizierung dieses Phänomens wurden deshalb einige DFT-Rechnungen durchgeführt.¹⁶ Als Modell für diese Berechnungen diente das in Kapitel 4.2.2 vorgestellte kationische NHC **4.15** gewählt. Auf Grund der Größe des Basissatzes wurde allerdings der Cp*- durch einen Cp-Liganden und die beiden *N*-Substituenten durch H-Atome ersetzt, da es an dieser Stelle nur auf einen relativen Vergleich der Spezies untereinander ankam. Im Folgenden werden nun die Orbitalenergien und -symmetrien der isoelektronischen Metallozen-basierten NHCs **4.30-4.35** analysiert (Abb. 4.70).

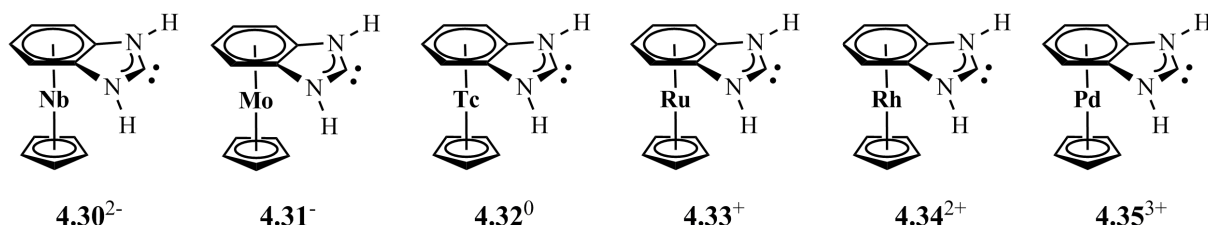


Abbildung 4.70: Isoelektronische Metallozen-basierte NHCs mit unterschiedlichen Gesamtladungen

In Tabelle 4.7 sind die Orbitalenergien und der dazugehörige Abstand $\Delta(\sigma-\pi)$ angegeben. Dieser Energieunterschied entspricht nicht automatisch dem HOMO-LUMO-Abstand (s. **4.30** und **4.31**), sondern soll zunächst ein Maß für die energetische Lücke zwischen dem besetzten σ -Orbital (Hinbindung) und dem unbesetzten π -Orbital (Rückbindung) sein, um die π -Akzeptor-Fähigkeit abschätzen zu können. Zunächst ist hierbei der schon mehrfach erwähnte Effekt der Ladung auf die Orbitalenergien zu beobachten. Diese sinken ausgehend von dem dianionischen Komplex **4.30** bis zu dem trikationischen Komplex **4.35** kontinuierlich stark ab (jeweils 4-5 eV).

¹⁶Gaussian03; DFT-Rechnungen mit BP86/def2-TZVP

Tabelle 4.7

Vergleich der Orbitalenergien in Abhängigkeit von der Gesamtladung					
Verbindung	Metall	Ladung	σ -MO (eV)	π -MO (eV)	Δ_{MO} (eV)
4.30	Nb(-I)	-2	2.62	7.27	4.65 (HOMO-3-LUMO+1)
4.31	Mo(0)	-1	-1.43	3.04	4.47 (HOMO-3-LUMO)
4.32	Tc(I)	0	-4.06	-1.30	2.76 (HOMO-LUMO)
4.33	Ru(II)	+1	-8.87	-6.25	2.62 (HOMO-LUMO)
4.34	Rh(III)	+2	-12.80	-11.86	0.94 (HOMO-LUMO)
4.35	Pd(IV)	+3	-17.63	-17.17	0.46 (HOMO-LUMO)

Ein ähnlicher Trend, wenn auch in absoluten Zahlen nicht ganz so stark ausgeprägt, zeigt sich in den σ - π -Abständen (Δ_{MO}). Hier sinkt der Abstand von 4.65 eV für das dianionische Carben **4.30** auf gerade einmal 0.46 eV für das trikationische Carben **4.35**. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass zur *Erzeugung* dieser Ladungen Zentralmetallionen in Oxidationsstufen eingesetzt wurden, die aus synthetischer Sicht in solchen Verbindungen sehr unwahrscheinlich wären (Bsp. Nb(-I) oder Pd(IV)). Dennoch ist der Unterschied in den σ - π -Abständen bemerkenswert. Vor allem der Vergleich der beiden synthetisch am ehesten zugänglichen NHC-Derivate **4.33** und **4.34** zeigt, dass sich die elektronische Struktur solcher Metallocen-Derivate durch die Einführung unterschiedlicher Ladungen sehr gezielt steuern liesse. Die extrem geringen HOMO-LUMO-Abstände in den Verbindungen **4.34** und **4.35** lassen allerdings Zweifel an der Stabilität der in diesen Rechnungen erzwungenen Singulett-Zustände der Carbene aufkommen. Wie Hoffmann et al. zeigen konnten, ist ein Energieunterschied von etwa 2 eV zwischen dem σ - und dem π -Orbital des Carben-Kohlenstoffatoms notwendig, um einen stabilen Singulett-Grundzustand zu erhalten. Ab einem Energieunterschied von etwa 1.5 eV wird der Triplett-Zustand favorisiert.^[35] Das würde bei den freien NHCs **4.34** und **4.35** höchst wahrscheinlich der Fall sein. Eine Betrachtung der Geometrien und der Molekülorbitale der Komplexe zeigt die durch die Ladungen verursachten Unterschiede der Derivate **4.30-4.35** auf (Abb. 4.71).

Die ausgewählten Molekülorbitale entsprechen jeweils den in Tabelle 4.7 bezifferten σ - bzw. π -symmetrischen Molekülorbitalen. Alle Geometrien konvergierten vollständig, was anhand von Frequenzrechnungen und der Abwesenheit von imaginären Schwingungen verifiziert wurde. Bezüglich ihrer Geometrie fallen die beiden anionischen Metallocene **4.30** und **4.31** durch ihre großen Winkel in der Metallocen-Einheit auf. Das ist wahrscheinlich auf den hohen Überschuss an Elektronendichte im Metallocen-Fragment zurückzuführen. Auch das trikationische NHC **4.35** zeigt geometrische Besonderheiten. Hier ist die gesamte Benzimidazol-Ebene stark verzerrt.

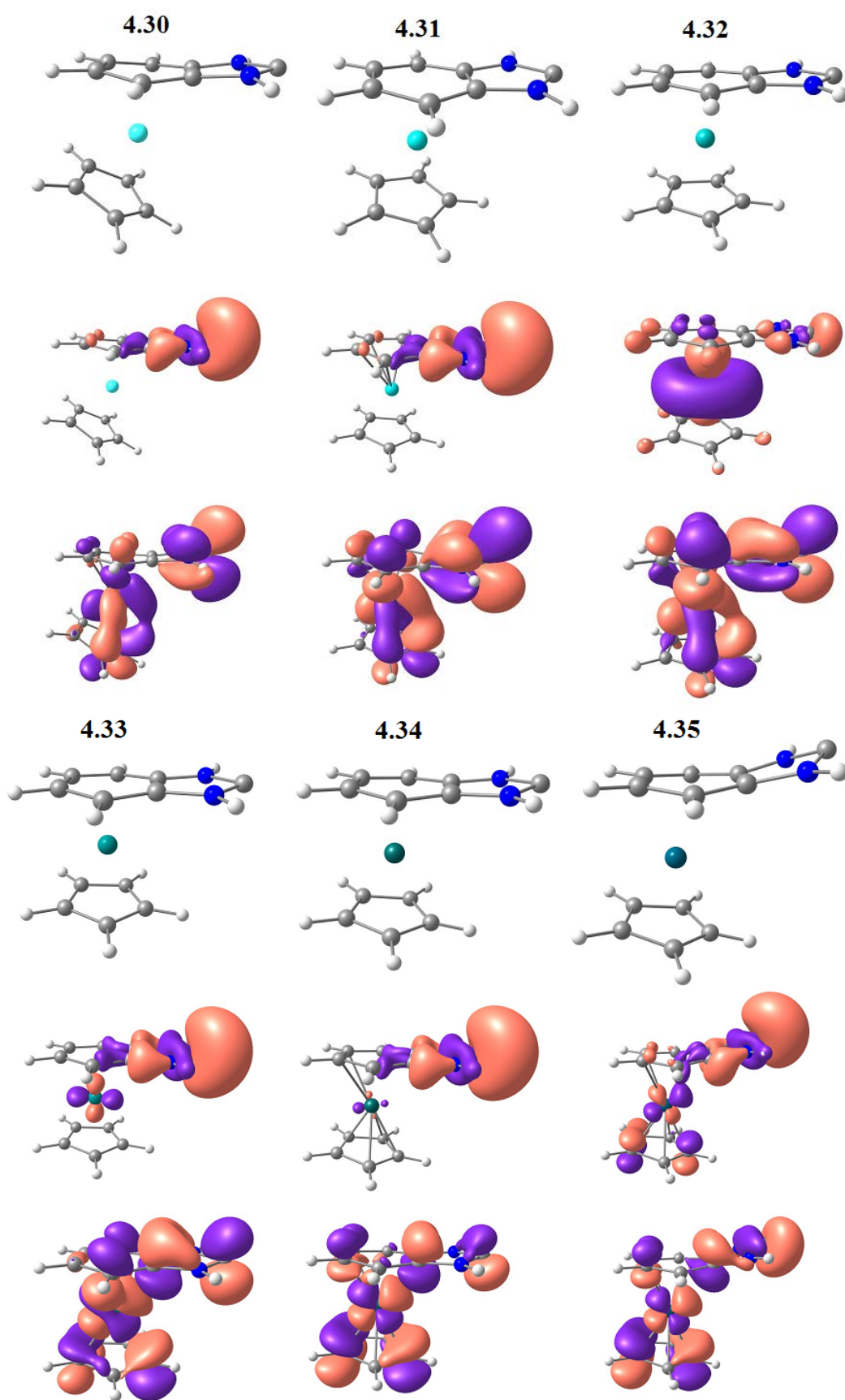


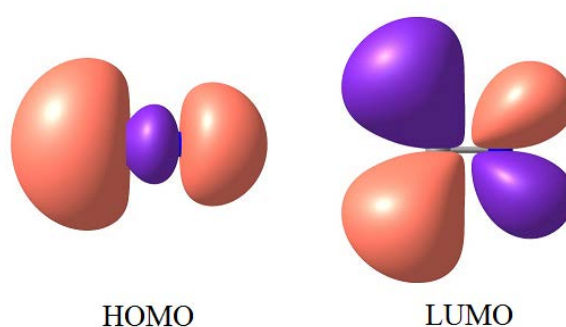
Abbildung 4.71: Optimierte Geometrien und ausgewählte Molekülorbitale von Verbindung 4.30-4.35

Vermutlich sinkt hier, auf Grund der abnehmenden Ionenradien der hochgeladenen Kationen, die Stärke der kovalenten Wechselwirkung zwischen dem Metall und der Phenylen-Einheit des Benzimidazols immer weiter ab.

Alle Metallocen-Derivate besitzen darüber hinaus geeignete Molekülorbitale, um als σ -Donorliganden zu fungieren (im neutralen Tc-Derivat **4.32** besitzt das Carben-Kohlenstoffatom im Vergleich zu dem Metall-zentrierten d_{z^2} -Orbital allerdings nur einen kleinen Orbalkoeffizienten). Des Weiteren scheinen diese NHC-Derivate alle geeignet für π -Akzeptor-Wechselwirkungen mit einem Übergangsmetall, deren Stärke nun in hohem Maße von den entsprechenden σ - π -Abständen abhängen wird. Interessant ist hierbei die fortschreitende Degeneration der π -Symmetrie des LUMO's von NHC **4.33** bis NHC **4.35**. Dieser Umstand wird darauf zurückzuführen sein, dass die Carben-Kohlenstoffatome von **4.34** und **4.35** mit ihren extrem kleinen HOMO-LUMO-Abständen wahrscheinlich gar keine richtige sp^2 -Hybridisierung mehr aufweisen, sondern auf Grund des vermuteten Triplett-Grundzustandes eher sp -hybridisiert sind.

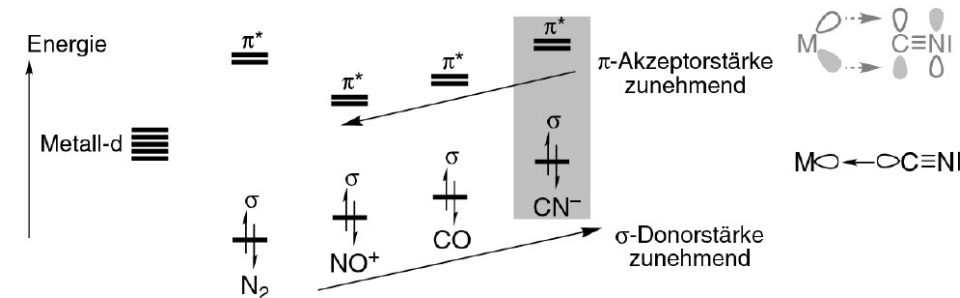
In Bezug auf die Entwicklung der Orbitalenergien unterstützt ein Vergleich mit den schon lange etablierten Liganden Cyanid, Carbonyl und Nitrosyl die Allgemeingültigkeit dieser Beobachtung. Auch in diesen atomar deutlich einfacher aufgebauten, isoelektronischen Liganden ist dieser Trend zu beobachten. In Tabelle 4.8 sind die berechneten Orbitalenergien (BP86/def2-TZVP) und die dazugehörigen σ - π -Abstände dargestellt.

Tabelle 4.8



Vergleich der Orbitalenergien in Abhängigkeit von der Gesamtladung				
Verbindung	Ladung	σ -MO (eV)	π -MO (eV)	Δ_{MO} (eV)
CN	-1	0.27	6.93	6.66 (HOMO-LUMO)
CO	0	-9.15	-2.11	7.04 (HOMO-LUMO)
NO	+1	-23.21	-14.69	8.52 (HOMO-LUMO)

Die entsprechenden Orbitalsymmetrien und -koeffizienten sind in allen drei Fällen nahezu identisch, so dass deren σ -Donor-/ π -Akzeptor-Vermögen direkt mit den Orbitalenergien korreliert werden kann. Bemerkenswerter Weise wird hier der σ - π -Abstand mit einer zunehmenden positiven Ladung nicht kleiner, sondern größer. Die zunehmende *effektive Kernladung* übt hier auf die besetzten Molekülorbitale offensichtlich eine stärkere Anziehung aus, als auf die unbesetzten Orbitale. Obwohl dieser Umstand trivial erscheint, zeigt Tabelle 4.7, dass das keinesfalls immer der Fall sein muss. Es ist jedoch allgemein anerkannt, dass der Cyanid-Ligand nur sehr schwache, die Carbonyl- und Nitrosyl-Liganden aber sehr starke π -Bindungen ausbilden. Schon im Carbonyl-Liganden überwiegt in der Regel die Bindungsenergie aus den π -Wechselwirkungen.^[271] Abbildung 4.72 veranschaulicht den qualitativen Zusammenhang zwischen den Orbitalenergien und dem σ -Donor-/ π -Akzeptor-Vermögen der Liganden.



© 2007 Walter de Gruyter, Riedel (Hrsg.): Moderne Anorganische Chemie.

Abbildung 4.72: Die Grafik wurde aus Lit. [271] übernommen

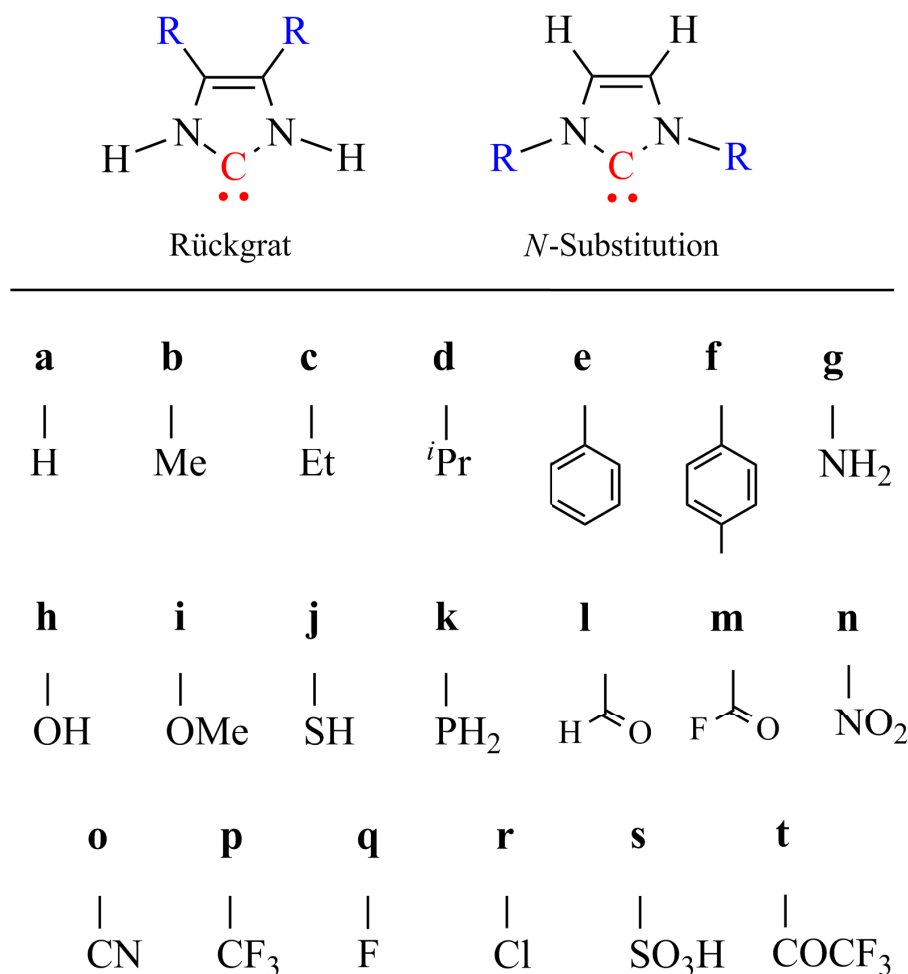
Für die Metallocen-basierten NHCs **4.30-4.35** kann also durch die mit zunehmender positiver Ladung absinkenden Orbitalenergien eindeutig ein zunehmender π -Akzeptor-Anteil in der Metall-Ligand-Wechselwirkung postuliert werden. Nachdem nun in dieser Arbeit die erfolgreiche Synthese und Charakterisierung des zu **4.33**⁺ verwandten Ruthenium-basierten NHCs **4.15** beschrieben wurde, birgt das in diesem Abschnitt untersuchte Rhodium-basierte NHC **4.34**²⁺ großes Potenzial im Hinblick auf eine ladungs-induzierte Modifikation der Bindungsanteile von NHC-Übergangsmetall-Wechselwirkungen. Solche dikationischen $[Cp^*Rh(Aren)]^{2+}$ -Derivate sind in der Literatur bereits mannigfaltig bekannt und etabliert.^{[272],[273],[274],[275],[276]}

4.3.2 Elektronische Modifikation

- Rückgrat oder *N*-Substitution?

Es gibt im Wesentlichen drei entscheidende Parameter zur Modifizierung der elektronischen Eigenschaften von NHC-Liganden. Ein Faktor, der die elektronische Situation mehr oder weniger ausschließlich über sterische Effekte am Carben-Kohlenstoff variiert (Bsp. NCN-Winkel $\Rightarrow$ C-Atom-Hybridisierung), ist die Änderung der Ringgröße bzw. das Zurückgreifen auf acyclische NCN-Systeme. In folgenden Zitaten sind einige nicht-funktionalisierte NHC-Beispiele von Nicht-Fünfring-Carbenen genannt.^{[277],[127],[268],[266][278],[279],[280]} Die zwei weiteren Faktoren für elektronische Modifikationen beruhen auf der Einführung funktioneller Gruppen oder Ladungen, entweder im Rückgrat des NHC-Grundgerüsts oder an den *N*-Substituenten. Auf Grund empirischer Befunde scheint es plausibel anzunehmen, dass eine Änderung des Substitutionsmusters im Rückgrat der gängigen NHCs einen größeren Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften nehmen würde, als eine Modifikation der *N*-Substituenten. Dafür sprechen Arbeiten von Plenio et al., die sich besonders mit der Variation der *N*-Substituenten beschäftigten.^{[201],[281],[85]} Im Vergleich dazu übte die Variation des Rückgrats bekannter NHC-Systeme einen erheblich stärkeren Einfluss auf den TEP-Wert der entsprechenden NHC-Metallkomplexe aus. Hier sind vor allem die mittlerweile sehr gut etablierten Diamido-Carbene zu nennen.^{[119],[114]} Eine Betrachtung dieser beiden Parameter scheint aber dennoch bisher keinem klaren Trend zu folgen, wie auch aus dem Übersichtsartikel von Glorius et al. deutlich wird.^[81] Der Versuch einer eindeutigen Quantifizierung dieser beiden unterschiedlichen Einflüsse wurde zum besten Wissen des Autors bisher noch nicht vorgenommen. Insofern schien es interessant einen ersten theoretischen Ansatz für eine solche Quantifizierung des Einflusses der unterschiedlichen Substitutionen auf die elektronischen Eigenschaften zu entwickeln.

Dazu wurde eine Reihe von Substituenten ausgewählt, die in ihrer Konnektivität keinen mittelbaren Einflüssen unterworfen wurden. Das bedeutet, dass alle funktionellen Gruppen entweder direkt an die olefinische Doppelbindung des Rückgrates oder direkt an die Stickstoff-Atome der NCN-Einheit geknüpft sind, ohne Rücksicht darauf zu nehmen, ob solche Verknüpfungen synthetisch zugänglich sind oder nicht. In Abbildung 4.73 sind die gewählten Substituenten dargestellt. Die Rechnungen wurden auf B3LYP/def2-TZVP-Niveau durchgeführt. Alle 20 Strukturen wurden mit der gleichen Methode und dem gleichen Basissatz optimiert und konvergierten vollständig. Zusätzlich wurden NBO-Analysen (*Natural-Bond-Orbital-Analyse*, Version 3.1 in Gaussian03) durchgeführt und die NBO-Partialladungen auf dem Carben-Kohlenstoffatom, sowie den Stickstoff-Atomen als Maß für den Elektronenreichtum der entsprechenden Atome verwendet. Außerdem wurden die N-C-Bindungen analysiert,

Abbildung 4.73: Gewählte Konnektivitäten und Substituenten **a-t**

um die Substituenteneinflüsse auch über den „push-pull“-Effekt abschätzen zu können. In Tabelle 4.9 sind die jeweiligen Werte für die NBO-Ladungen der Carben-Kohlenstoffatome und die σ -Bindungsanteile („pull“-Effekt) und π -Bindungsanteile („push“-Effekt) der N-C-Bindungen in Prozent der MO-Koeffizienten angegeben. Aus allen drei Vergleichsmöglichkeiten wurde schließlich die Streuung der Werte als Maß für die Stärke der Substituenteneinflüsse bestimmt und gegeneinander aufgetragen. Um zunächst einmal die *generelle Natur* der Substituenten zu ermitteln, wurden die NBO-Ladungen *getrennt* für die N-Substitution bzw. die Rückgrat-Substitution in zunehmender Reihenfolge ihres elektronenziehenden Charakters aufgetragen. Dies äußerte sich entsprechend in einer zunehmenden positiven Ladung auf dem Carben-Kohlenstoffatom. Das gleiche wurde für die MO-Koeffizienten der π -Bindungsanteile durchgeführt. Hier liegt der elektronenziehende Charakter der Substituenten in den sinkenden MO-Anteilen (in Prozent) an der π -N-C-Bindung (elektronenziehende Reste sind im Graphen links).

Tabelle 4.9

Ergebnisse der NBO-Analyse für die Variation der **N-Subst.**

Subst.	NBO-Ladung	MO-Koeff.	der	N-C-	Bindung
		σ -	Bindung	π -	Bindung
		Elektronen	C-Atom (%)	Elektronen	C-Atom (%)
OH	-0.06	1.98	34.30	1.87	23.03
OMe	0.021	1.98	34.14	1.87	20.75
ⁱ Pr	0.057	1.98	33.70	1.86	20.47
F	0.058	1.97	34.33	1.88	20.55
H	0.060	1.98	34.17	1.88	19.41
Et	0.060	1.98	33.62	1.86	20.27
NH ₂	0.061	1.98	33.73	1.87	19.47
Me	0.063	1.98	33.52	1.86	20.04
SO ₃ H	0.091	1.98	34.84	1.89	20.73
Cl	0.093	1.97	33.73	1.89	18.02
Tol	0.099	1.98	33.32	k. A.	k. A.
Ph	0.104	1.98	33.31	k. A.	k. A.
PH ₂	0.109	1.98	33.78	1.87	18.28
SH	0.114	1.98	33.55	1.88	17.17
CF ₃	0.168	1.98	33.05	1.86	17.30
NO ₂	0.185	1.97	33.68	1.84	17.07
COCF ₃	0.202	1.98	33.08	1.80	16.50
CN	0.206	1.97	32.36	1.83	16.37
CHO	0.210	1.98	32.97	1.80	16.44
CFO	0.231	1.98	32.85	1.81	15.84

^aDie Reihenfolge der Substituenten ist durch aufsteigende NBO-Ladungen auf dem Carben-Kohlenstoffatom festgelegt.

Folgende schon im Vorfeld vermutete Beobachtung konnte dadurch bestätigt werden: der Vergleich der Reihenfolgen (Buchstabenkürzel auf den x-Achsen) zeigt, dass die Substituenten im Wesentlichen in beiden Substitutionspositionen (N-Atome bzw. Rückgrat) einen ähnlichen Einfluss ausüben (Abb. 4.74 und 4.75). Das ist sicherlich in Übereinstimmung mit den Erwartungen, dass die elektronische Natur einer funktionellen Gruppe unabhängig von ihrer Konnektivität im Wesentlichen unverändert bleibt. Wie stark dieser Einfluss allerdings auf andere Gruppen im Molekül übertragen wird (Bsp. Carben-C), ist sicherlich von weiteren Parametern, wie etwa der Bindungsart, der Anzahl der dazwischen liegenden Bindungen und anderen funktionellen Gruppen bzw.

Heteroatomen usw. abhängig. Hier zeigten sich erhebliche Unterschiede zwischen einer Variation der Substituenten an den Stickstoffatomen bzw. im Rückgrat des Moleküls.

Tabelle 4.10

Ergebnisse der NBO-Analyse für die Variation des **Rückgrates**

Subst.	NBO-Ladung	MO-Koeff.	der	N-C-	Bindung
		σ -	Bindung	π -	Bindung
		Elektronen	C-Atom (%)	Elektronen	C-Atom (%)
Me	0.049	1.98	34.16	1.89	19.52
NH ₂	0.054	1.98	34.13	1.89	19.23
OMe	0.054	1.98	34.00	1.90	19.54
OH	0.056	1.98	34.00	1.91	19.78
H	0.060	1.98	34.17	1.88	19.41
Et	0.062	1.98	34.12	1.89	19.17
ⁱ Pr	0.062	1.98	34.09	1.89	19.20
F	0.070	1.98	33.72	1.90	19.09
Tol	0.075	1.98	34.12	1.88	19.16
Ph	0.078	1.98	34.11	1.88	19.14
SH	0.081	1.98	34.06	1.87	19.36
Cl	0.086	1.98	33.91	1.89	19.27
PH ₂	0.089	1.98	34.17	1.87	19.01
CF ₃	0.099	1.98	33.92	1.86	19.28
CHO	0.122	1.98	33.93	1.84	18.67
CFO	0.123	1.98	33.91	1.84	18.96
COCF ₃	0.123	1.98	33.87	1.84	18.91
SO ₃ H	0.125	1.98	33.82	1.87	19.35
NO ₂	0.130	1.98	33.65	1.84	18.92
CN	0.132	1.98	34.01	1.86	18.82

^aDie Reihenfolge der Substituenten ist durch aufsteigende NBO-Ladungen auf dem Carben-Kohlenstoffatom festgelegt.

Darüber hinaus ist in den beiden Abbildungen 4.74 und 4.75 schon zu erkennen, dass die Substituenteneinflüsse der *N*-Substitution sowohl in den NBO-Ladungen als auch bei den MO-Koeffizienten einen größeren Bereich umfassen, als bei der jeweiligen Rückgrat-Substitution (die Wertebereiche der jeweiligen Graphen sind bewusst gleich groß gewählt).

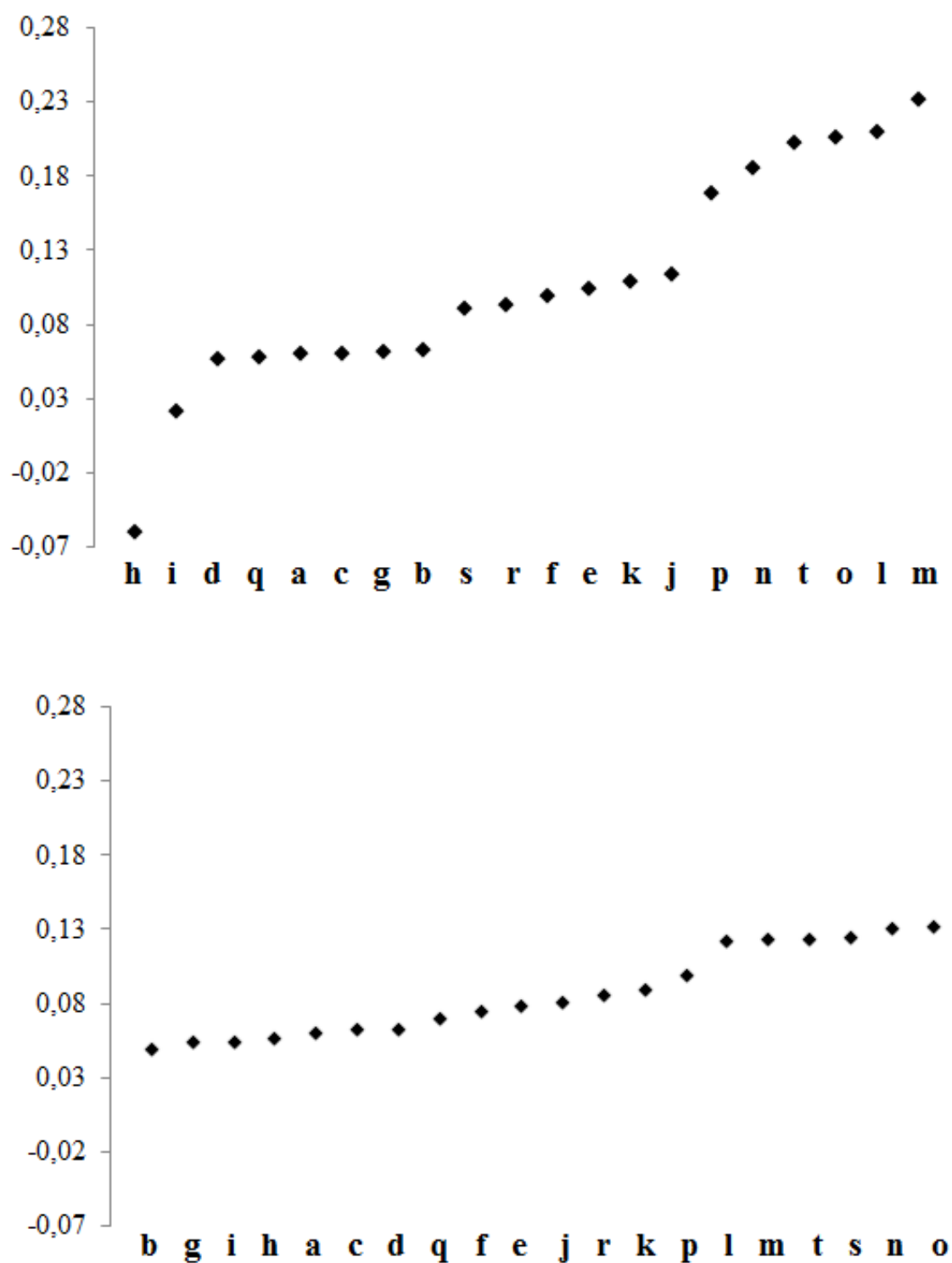


Abbildung 4.74: NBO-Ladung des Carben-Kohlenstoffatoms (y-Achse);
Reihenfolge der *N*-Substituenten (x-Achse; oben)
bzw. Reihenfolge der Rückgrat-Substituenten (x-Achse; unten)

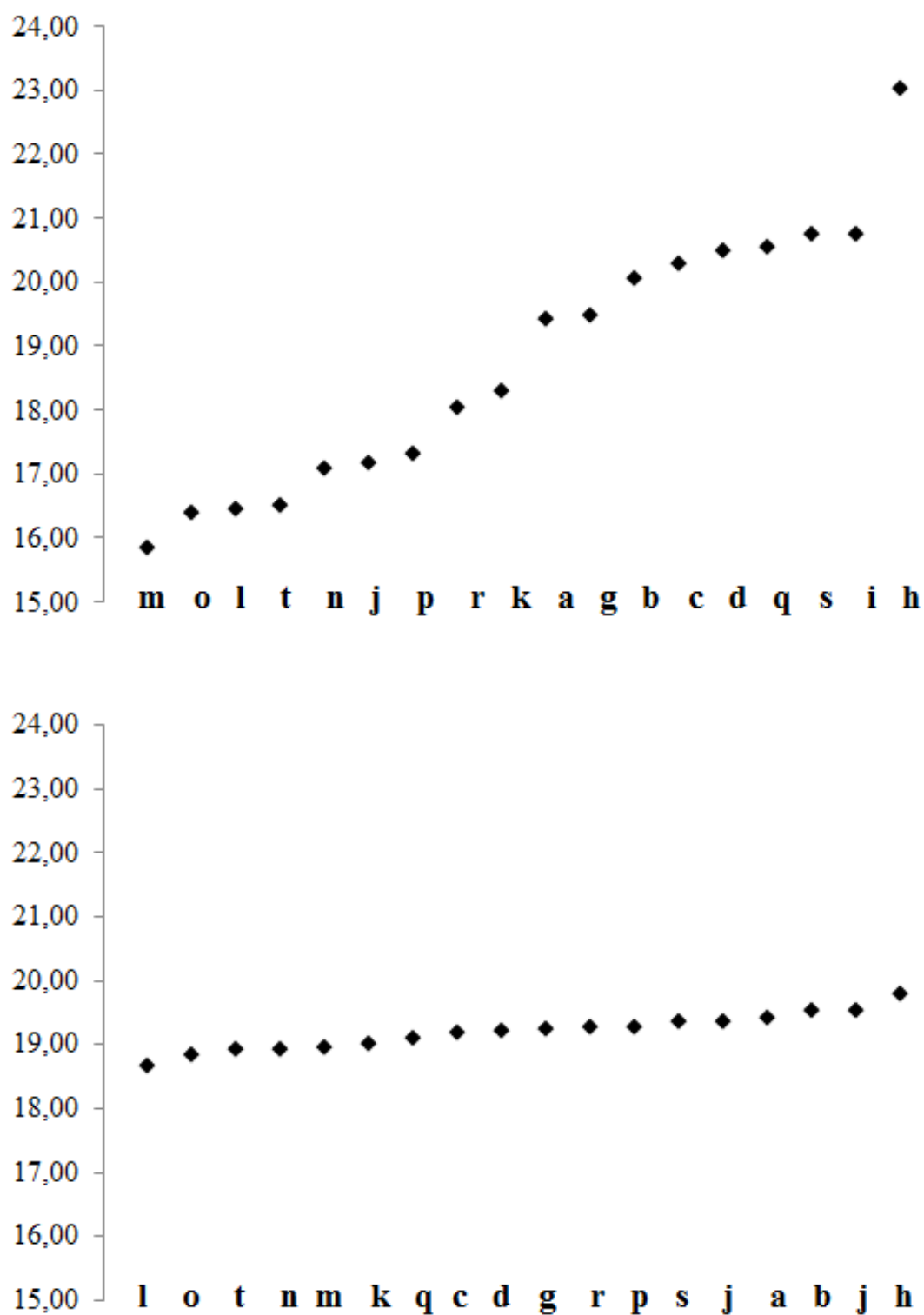


Abbildung 4.75: MO-Koeffizient (%) des Carben-Kohlenstoffatoms in der π -N-C-Bindung (y-Achse); Reihenfolge der *N*-Substituenten (x-Achse; oben) bzw. Reihenfolge der Rückgrat-Substituenten (x-Achse; unten)

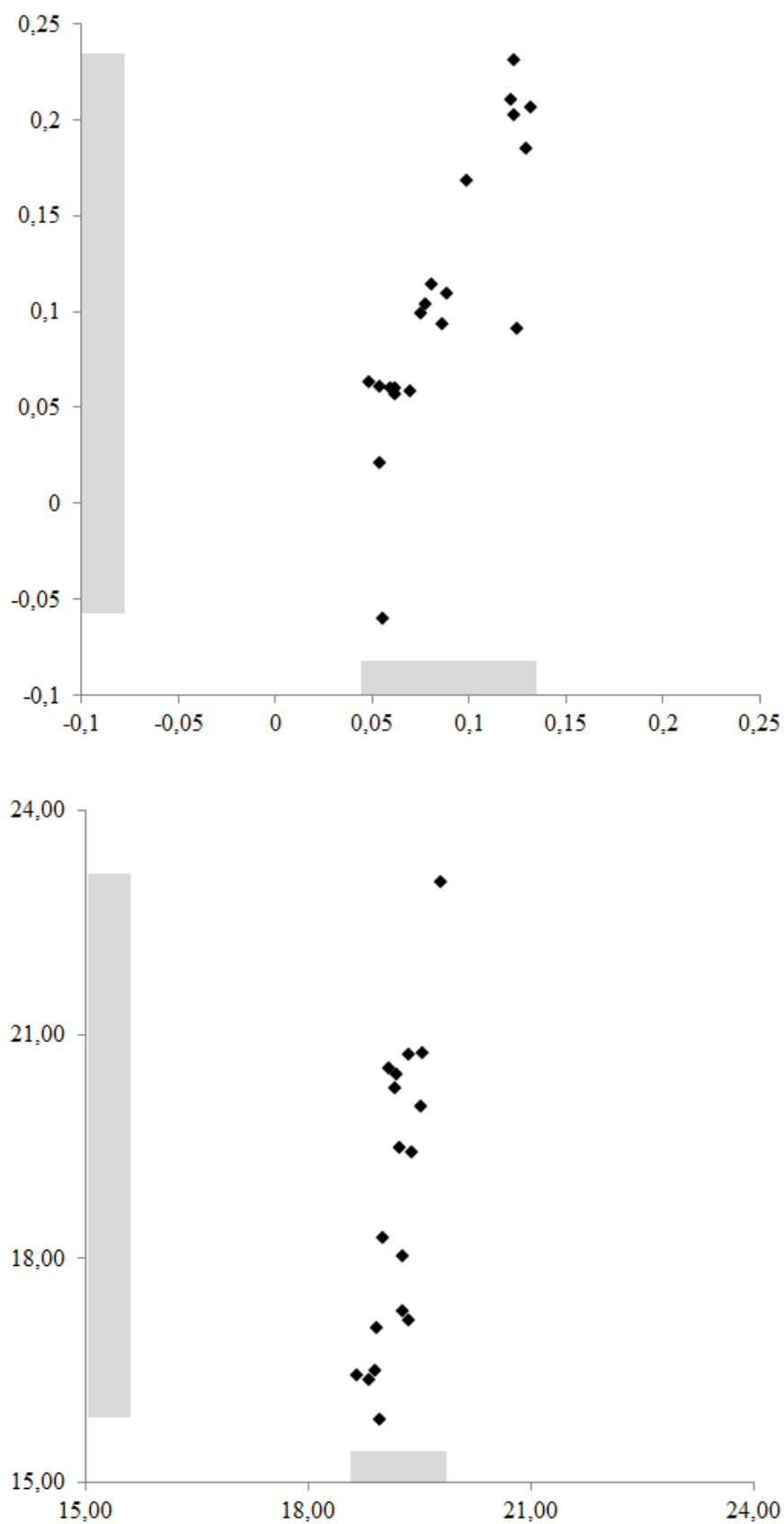


Abbildung 4.76: NBO-Ladung (oben) bzw. MO-Koeffizienten der π -N-C-Bindung (%) (unten) des Carben-Kohlenstoffatoms; Auftragung der *N*-Substitution (y-Werte) gegen Rückgrat-Substitution (x-Werte)

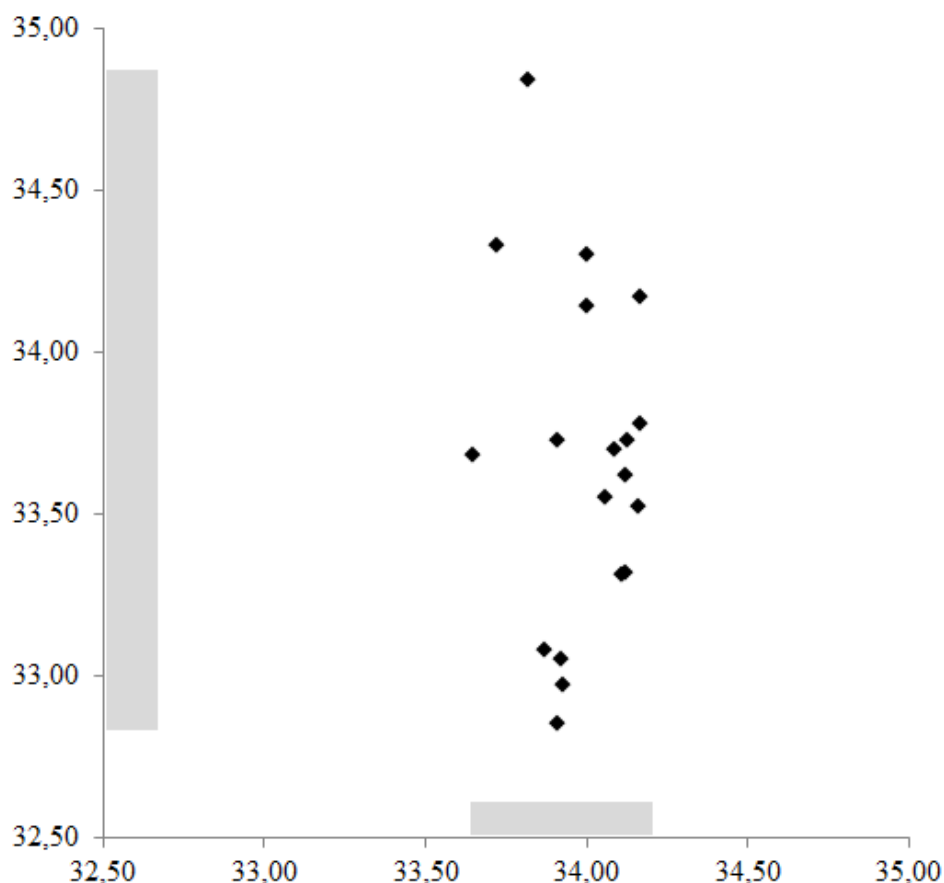


Abbildung 4.77: MO-Koeffizienten der σ -N-C-Bindung (%) des Carben-Kohlenstoffatoms; Auftragung der N -Substitution (y-Werte) gegen Rückgrat-Substitution (x-Werte)

Daraus lässt sich ableiten, dass die Variation der Substituenten an den N -Atomen des NHC-Grundgerüsts einen deutlich stärkeren Einfluss auf die elektronische Umgebung des Carben-Kohlenstoffatoms ausübt, als eine Variation im Rückgrat des Moleküls. Eine direkte Auftragung dieser beiden Einflüsse veranschaulicht dieses Resultat noch einmal. In Abbildung 4.76 und 4.77 sind die direkten Einflüsse der Substituenten auf die NBO-Ladung, die MO-Koeffizienten des C-Atoms in der π -Bindung und auf die MO-Koeffizienten des C-Atoms in der σ -Bindung dargestellt. Alle drei Auftragungen bestätigen im direkten Vergleich die größere Spannbreite durch die Variation der N -Substituenten (zur besseren optischen Beurteilung des Phänomens wurden die *Spannbreiten* ausschraffiert). Eine quantitative Auswertung des Sachverhaltes lieferte eine konkrete Abschätzung der beiden Einflüsse zueinander. Dabei wurde jeweils der gesamte Wertebereich einer Variablen als Δ des Gesamteinflusses aller Substituenten an der betrachteten Substitutions-Position berücksichtigt und mit der jeweiligen anderen Substitutions-Position ins Verhältnis gesetzt (s. Tabelle 4.11).

Die Werte der *N*-Substitution wurden hierbei willkürlich auf 100 % festgelegt, da das Ziel nur eine relative Abschätzung der unterschiedlichen Positionen war.

Tabelle 4.11

Quantifizierung der Substituenteneinflüsse				
Variable	Pos.	Wertebereich	Δ (Werteb.)	Prozent
NBO-Lad.	<i>N</i> -Subst.	-0.06 - 0.231	0.291	100
NBO-Lad.	<i>Rückgrat</i>	0.049 - 0.132	0.083	29
σ -Koeff.	<i>N</i> -Subst.	34.84 - 32.36 (%)	2.48	100
σ -Koeff.	<i>Rückgrat</i>	34.17 - 33.65 (%)	0.52	21
π -Koeff.	<i>N</i> -Subst.	23.03 - 15.84 (%)	7.19	100
π -Koeff.	<i>Rückgrat</i>	19.78 - 18.67 (%)	1.11	15

^aDie Δ -Werte der *N*-Substitution wurden willkürlich auf 100 % festgelegt.

Anhand dieser Studie liess sich somit zum ersten Mal eine relative Quantifizierung der Substituenteneinflüsse entsprechend ihrer Position im NHC-Gerüst vornehmen.

Das Resultat dieser Berechnung war, dass der elektronische Effekt auf die Eigenschaften des Carben-Kohlenstoffatoms durch die Variation der Rückgrat-Substitution nur etwa **15-29** % verglichen mit der entsprechenden *N*-Substitution ausmacht.

5 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Darstellung und Untersuchung neuartiger *N*-heterocyclischer Carbene mit kationischen, metallorganischen Rückgratstrukturen. Die elektronischen und sterischen Eigenschaften, sowie die Reaktivitäten der neuartigen Carbene sollten dabei untersucht werden. Besonderes Interesse galt hierbei dem Einfluss der kationischen, metallorganischen Rückgratstrukturen auf die Bindungseigenschaften der NHC-Liganden.

Eine Reihe dikationischer Sandwich-Verbindungen **6-9**, bestehend aus einer Benzimidazolium-Einheit und dem $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Fragment, wurde erstmals synthetisiert und charakterisiert (s. Abb. 5.1). Eine erstaunlich hohe Stabilität gegenüber mannigfaltigen Lösungsmitteln mit Sauerstoff-Donorgruppen zeichnet diese neuartige Substanzklasse aus. Selbst gegenüber Wasser verhalten sich diese Dikationen weitgehend inert. Eine besondere Reaktivität ergab sich allerdings in der Umsetzung mit Substraten, die weichere Donor-Atome trugen, wie etwa Stickstoff oder Schwefel. Anhand von detaillierten NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnte der Mechanismus einer Lösungsmittel-induzierten Abbaureaktion der Dikationen **6-9** aufgeklärt werden.

Durch zahlreiche Deprotonierungsreaktionen der Dikationen **6-9** in Gegenwart verschiedenster Reagenzien konnte die hervorragende Eignung dieser Dikationen als NHC-Precursoren illustriert werden. Hierbei belegen sowohl NMR-spektroskopische Untersuchungen als auch das Thioharnstoff-Derivat **10**, das metallorganische Amin-Formamid **12**, das Methoxy-Addukt **14** und der Rhodium-Komplex **15** die Bildung des *freien Carbens* unter basischen Bedingungen.

Quantenchemische Studien zum Mechanismus der Carben-Hydrolyse sowohl des kationischen NHC **4.15** als auch des neutralen NHC **4.18**, konnten Einblicke in die unterschiedliche Reaktivität des neutralen bzw. kationischen Benzimidazol-basierten NHC liefern. Bei den verschiedenen Rechnungen zur Aktivierung kleiner Moleküle (H_2O , NH_3 , H_2) zeigte sich, dass die Aktivierungsbarrieren im Falle des kationischen NHC **4.15** deutlich kleiner waren als die des neutralen Benzimidazolylidens.

Die Koordinationschemie des kationischen NHC **4.15** wurde an verschiedenen Metallkomplexen untersucht. Dabei wurden zwei unterschiedliche Syntheserouten zu diesen neuartigen kationischen NHC-Komplexen erschlossen. Zum einen die *etablierte* Koordination des freien Carbens an einen geeigneten Metall-Komplex und zum anderen die *nachträgliche* Koordination des $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Fragmentes an die Phenylen-Einheit eines bereits koordinierten Benzimidazolyliiden-Liganden. Beide Routen führen in sehr guten Ausbeuten zu den Komplexen **15**, **17** und **19** bzw. **26**. Damit konnten stabile Übergangsmetallkomplexe des kationischen NHC **4.15** an Eisen, Rhodium und Iridium erschlossen werden. Durch die Verwendung unterschiedlicher Benzimidazolyliiden-Metallkomplexe konnten darüber hinaus auch die Grenzen der *nachträglichen* Koordination aufgezeigt werden. Somit hängt der Erfolg dieser Syntheseroute maßgeblich von drei Faktoren ab: 1. dem Elektronenreichtum der Phenylen-Einheit (die Komplexe **30** und **31** beispielsweise reagieren *nicht* mit $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$) 2. die Abwesenheit weiterer 6π -aromatischer Systeme, die eine Konkurrenz zu der Phenylen-Einheit des Benzimidazolyliiden-Liganden darstellen und 3. die Abwesenheit bereits koordinierter, jedoch labiler 6π -Elektronensysteme, die ebenfalls eine Konkurrenz zu der gewünschten Koordination an der Phenylen-Einheit darstellen (Vgl. S. 109).

Die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften anhand von Röntgenstrukturanalysen (**18** und **19**), IR-Spektroskopie (**20-23**), Cyclovoltammetrie (**16** und **17**) und quantenchemischen Studien charakterisierten das kationische Carben **4.15** als erheblich elektronenärmeren Vertreter der *N*-heterocyclischen Carbene, verglichen mit den Standard-NHCs (SIMes, IMes, IMe), sowie dem neutralen Benzimidazolyliiden. Weiterhin indizierten alle angewendeten Methoden einheitlich, dass der Einfluss des kationischen Metallocen-Fragmentes eine gesteigerte π -Acidität des Carben-Kohlenstoffatoms zur Folge hat. In solchen kationischen, Metallocen-basierten NHCs liegt ein signifikanter π -Rückbindungsanteil $\text{M} \Rightarrow \text{L}$ vor.

Auch die Untersuchung der sterischen Eigenschaften des NHC **4.15** lieferten interessante Erkenntnisse über diese Substanzklasse. Durch die Bestimmung des verdeckten Volumens ($\%V_{\text{bur}}$) sowohl des kationischen NHC **4.15** (40.4 %), als auch des neutralen NHC **4.18** (26.4 %), wurde der erheblich höhere Raumanspruch des kationischen NHC durch die Einführung des voluminösen $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Fragmentes sichtbar. Damit besitzt das kationische NHC **4.15** einen ähnlichen Raumanspruch, wie das sterisch sehr anspruchsvolle IAd **2.1** (40.8 %).

Durch quantenchemische Studien zur Rotationsbarriere in dem $[(\text{cod})\text{RhCl}(\mathbf{4.15}\text{-iPr})]^+$ -Komplex konnten allgemeine Erkenntnisse zur sterischen Situation in isostrukturellen $[(\text{cod})\text{RhCl}(\text{NHC})]$ -Komplexen abgeleitet werden. Es stellte sich heraus, dass die extrem ungünstige Wechselwirkung zwischen dem *cis*-ständigen Chlor-Atom und dem H-Atom der Methin-Einheit einer Isopropyl-Gruppe zu einer Aktivierungsbarriere von 139 kJ/mol für die Rotation um die Carben-Rhodium-Bindung führt. Ähnlich hohe oder sogar höhere Aktivierungsbarrieren sind für nahezu alle höher alkyl-substituierten NHCs in entsprechenden $[(\text{cod})\text{RhCl}(\text{NHC})]$ -Komplexen zu erwarten.

Neben den neuartigen monokationischen NHC-Liganden **4.15** konnten darüber hinaus auch dikationische NHC-Liganden entwickelt werden. Ausgehend von 4,5-Diphenylimidazol wurde der trikationische NHC-Precursor **38** dargestellt, der sich durch eine hohe Stabilität sogar gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit auszeichnete. Die ersten Übergangsmetallkomplexe eines dikationischen NHC, **39** und **40**, konnten erfolgreich durch die Erzeugung des freien Carbens *in situ* dargestellt und vollständig charakterisiert werden. Dabei zeigten die beiden dikationischen Komplexe **39** und **40** eine erstaunliche Lipophilie. Trotz der beiden positiven Ladungen waren beide Verbindungen hervorragend in Methylenchlorid löslich, wohingegen die Löslichkeit in dem erheblich polarereren Methanol drastisch eingeschränkt war.

Die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften mittels IR-Spektroskopie zeigte einen dramatischen Einfluss der beiden positiven Ladungen auf die elektronische Umgebung des Carben-Kohlenstoffatoms. Während das neutrale 4,5-Diphenylimidazolylid (Komplexe **4.25** bzw. **4.26**, vgl. S. 121) einen TEP-Wert von 2048 cm^{-1} aufweist, zeigte das dikationische NHC (Komplex **41** und **42**) einen TEP-Wert von 2060 cm^{-1} . Mit einer Verschiebung von 12 cm^{-1} zu höheren Werten gehört **38-H**⁺ zu den elektronenärmsten NHCs. Auch hier wird durch die beiden metallorganischen Fragmente eine höhere π -Acidität induziert.

Auf der Basis des Perimidinylidens, welches eine Naphthalin-Einheit im Rückgrat trägt, konnte ein weiterer Vertreter eines kationischen NHC entwickelt werden. Durch die bereits vorgestellte Methode der *nachträglichen* Koordination einer $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Einheit konnten die ersten kationischen NHC-Übergangsmetallkomplexe **47** und **48** auf Basis des Perimidin-Heterozyklus dargestellt werden. Auch hier belegten sowohl IR-spektroskopische, als auch quantenchemische Untersuchungen den elektronenziehenden Effekt des kationischen Metallfragmentes auf die elektronische Umgebung des Carben-Kohlenstoffatoms.

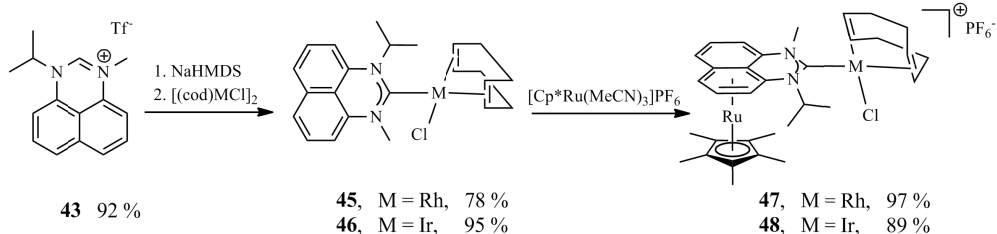
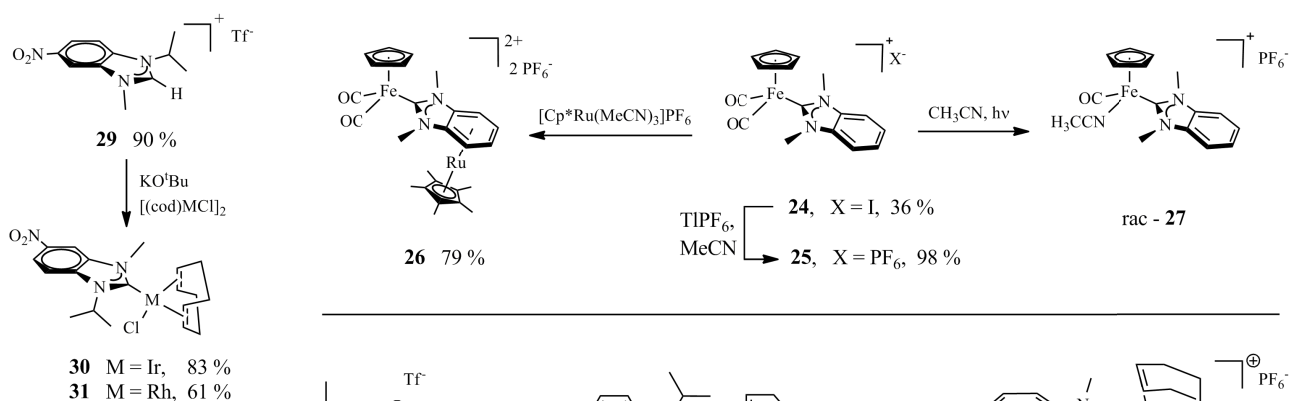
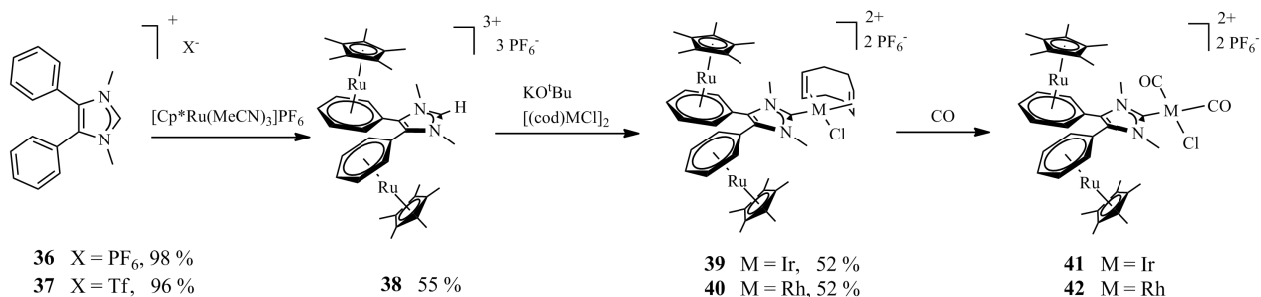
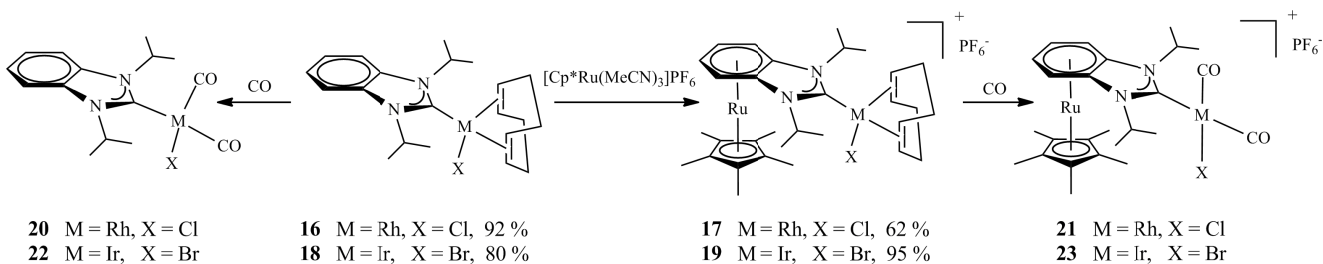
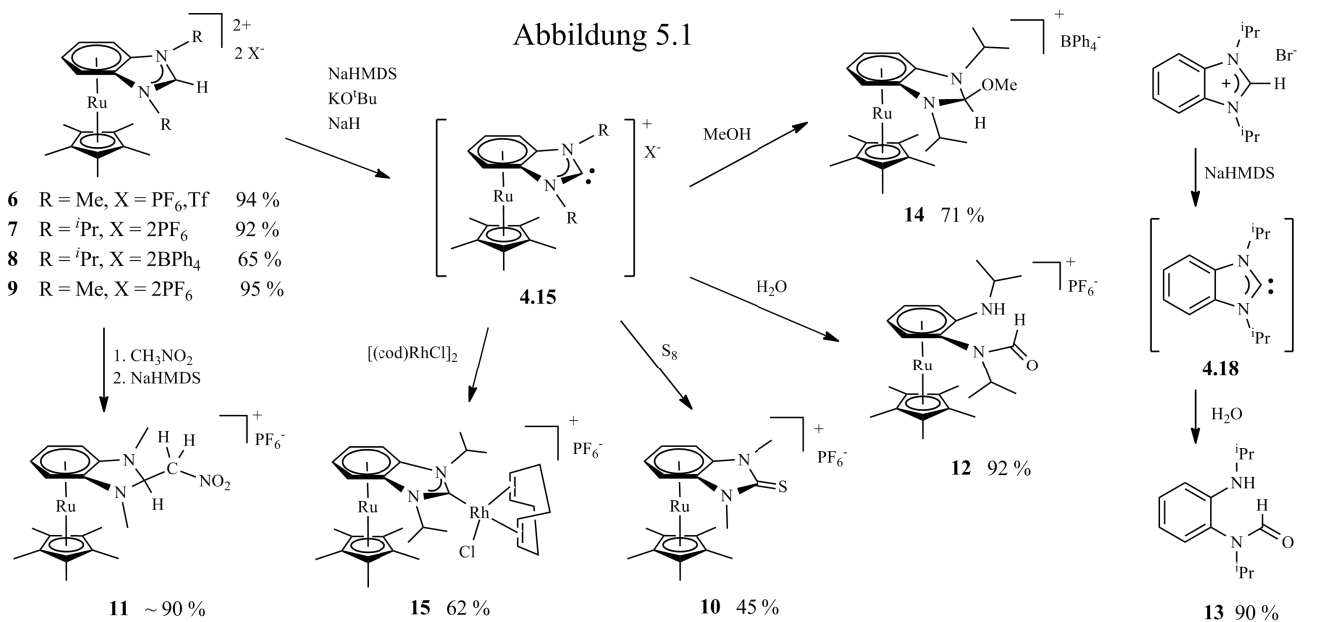
Im Zuge dieser Arbeit wurden durch Dichte-Funktional-Theorie-Studien zwei weitere Aspekte der NHC-Chemie beleuchtet, die von allgemeinem Interesse sind.

Eine Untersuchung zum Einfluss elektrostatischer Ladungen auf die Orbitalenergien Metallocen-basierter NHCs wurde durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass sich durch Modifikationen von NHC-Strukturen durch geeignete Metallocen-Derivate die energetische Lage und damit die Bindungseigenschaften und der Elektronenreichtum des Carben-Liganden in Übergangsmetallkomplexen gezielt steuern liesse. Neben dem in dieser Arbeit vorgestellten kationischen NHC-Liganden **4.15**, birgt darüber hinaus ein dikationisches Carben auf Basis des Benzimidazolylidens, in Kombination mit dem etablierten $[\text{Cp}^*\text{Rh}]^{2+}$ -Fragment, großes Potential für die Synthese besonders elektronenarmer NHC-Liganden, deren π -Akzeptorstärke noch einmal signifikant erhöht sein dürfte.

Eine weitere systematische Studie zur elektronischen Modifikation des Carben-Kohlenstoffatoms durch eine Variation der Substituenten im Rückgrat von NHCs bzw. durch eine Variation der *N*-Substituenten wurde durchgeführt. Dazu wurde der Einfluss von 20 verschiedenen Substituenten anhand geeigneter NBO-Analysen quantifiziert. Diese Studie offenbarte die drastische Überlegenheit der *N*-Substituenten gegenüber einer Variation der 4,5-Positionen eines Imidazolylidens in Bezug auf eine Veränderung der elektronischen Umgebung des Carben-Kohlenstoffatoms. Dabei übte die Variation des Rückgrates des NHC-Liganden gerade einmal 15-29 % des Einflusses der entsprechenden *N*-Substituenten-Variation aus.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass durch diese Arbeit die Gebiete der kationischen- und der metallorganischen NHC-Chemie erheblich erweitert wurden. Dabei konnten nicht nur zwei neue monokationische NHC-Liganden auf Basis des Benzimidazolylidens und des Perimidinylidens, sondern auch die ersten dikationischen NHC-Liganden überhaupt auf der Basis des 4,5-Diphenylimidazolylidens entwickelt werden. Zahlreiche experimentelle und quantenchemische Untersuchungen offenbarten nicht nur interessante Eigenschaften und Reaktivitäten dieser neuartigen, geladenen NHC-Liganden, sondern verheißen auch die erfolgreiche Synthese weiterer Vertreter dieser Art und spannende Anwendungen der veränderbaren stereoelektronischen Eigenschaften dieser Liganden.

Abbildung 5.1



6 Summary

The intention of the present PhD thesis was the preparation and investigation of novel *N*-heterocyclic carbenes containing cationic, organometallic backbone structures. Thereby, the electronic and steric properties as transition metal ligands as well as the reactivities of the free carbenes should be investigated. The influence of the cationic, organometallic backbone structure on the binding modes of the NHC ligand was of particular interest.

A series of dicationic metallocene derivatives **6-9**, established by the combination of a cationic benzimidazolium-device and the $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -moiety, has been synthesized and characterized for the first time (Fig. 5.1). These novel substances are characterized by a remarkable stability against various oxygen-containing solvents. Even with water they remain largely unchanged. By treatment of these dications with solvents containing softer donor atoms (e.g. acetonitrile, dmso), they revealed a considerable different behaviour. By means of detailed NMR-spectroscopic investigations the mechanism of a solvent-induced degradation reaction of the dications **6-9** could be elucidated.

Through various deprotonation reactions of **6-9** in the presence of different reagents, these dications proofed to be suitable NHC precursors. The existence and stability of the *free carbene* **4.15** under basic conditions was demonstrated by both NMR-spectroscopic investigations of the free carbene and a series of trapping reactions which produced the thiourea-derivative **10**, the organometallic amine-formamide **12**, the methoxy-adduct **14** and the rhodium complex **15**. The formation of the nitromethylen-added cation **11** revealed the *relative softness* of the C2-carbon atom of the dicationic precursors **6-9** which underwent addition of the soft carbanion of the CH_2NO_2^- -unit, whereas hard oxygen containing anions (e.g. Potassium-*tert*.butanolate) caused deprotonation and formation of the free carbene.

Intensive quantum chemical studies concerning the mechanism of the hydrolysis of both the cationic NHC **4.15** and the neutral NHC **4.18** gave insight into the different reactivities of the neutral and the cationic benzimidazole based NHC, respectively. An unambiguous influence of the cationic metallocene fragment on all activation energies was denoted by various quantum chemical calculations.

Moreover, the coordination chemistry of the cationic NHC **4.15** was investigated in several transition metal complexes. In that process, two different synthetic routes to such novel cationic NHC complexes were developed. On the one hand the well established coordination of the *free carbene* to suited metal complexes, on the other hand the *subsequent* treatment of the phenylene moiety of the already coordinated benzimidazolylidene ligand with the $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -fragment. By using either the first or the second route, complex **15**, **17**, **19** and **26** were isolated in very good yield. Consequentially, stable transition metal complexes of the cationic NHC **4.15** at iron, rhodium and iridium centers could be made accessible. Furthermore, limitations of the *subsequent* coordination route were demonstrated. Hence, success in coordination of the $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -fragment to an already coordinated benzimidazolylidene ligand mainly depends on three factors: 1. the electron richness of the phenylene moiety (e.g. complexes **30** and **31** do *not* react with $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$) 2. the absence of additional 6π -aromatic systems which compete with the phenylene-moiety of the benzimidazolylidene ligand and 3. the absence of already coordinated, but labile 6π -electron systems which also compete with the intended coordination at the phenylene moiety (cf. page 109).

Investigation of the electronic properties by means of single-crystal structure analysis (**18** and **19**), IR spectroscopy (**20-23**), cyclic voltammetry (**16** and **17**) and quantum chemical studies marked the cationic carbene **4.15** as considerably more electron deficient compared to its neutral imidazole based representatives (SIMes, IMes, IMe) and the neutral benzimidazolylidene. Furthermore, all used experimental and theoretical methods indicated a significantly enhanced π -acidity for the carbene carbon atom due to the influence of the cationic metallocene fragment.

Equally, detailed investigations concerning the steric properties illustrated interesting findings about the class of NHCs. The buried volume ($\%V_{\text{bur}}$) of both the cationic ligand **4.15** (40.4 %) and the neutral NHC **4.18** (26.4 %) were determined. The metallocene fragment attached to the phenylene moiety of the benzimidazolylidene ligand features a significantly higher steric demand than its neutral representative. Thus, the cationic carbene **4.15** becomes as sterically demanding as one of the most bulky NHC ligands, the IAd **2.1** (40.8 %).

With the help of sophisticated quantum chemical investigations regarding the rotational barrier of complex $[(\text{cod})\text{RhCl}(\textbf{4.15-}^i\textbf{Pr})]^+$, some aspects of the steric situation in that complex could be generalized for isostructural $[(\text{cod})\text{RhCl}(\text{NHC})]$ complexes.

The energy evolution depending on the rotation of the carbene ligand around the metal-carbene bond revealed an extremely unfavorable interaction between the cisoid chlorine atom and the hydrogen atom of the methine group. A rotational barrier of 139 kJ/mol has been calculated which was mainly due to that interaction. Similar activation barriers should be expected for almost all higher alkyl-substituted NHC ligands in corresponding [(cod)RhCl(NHC)] complexes.

Beside the novel monocationic NHCs **4.15**, even dicationic NHC ligands have been developed. The tricationic NHC precursor **38** was synthesized from 4,5-diphenylimidazole. That precursor was characterized by a high stability even against air and moisture. For the first time transition metal complexes (**39** and **40**) of a dicationic NHC ligand were prepared and fully characterized via coordination of the *in situ* generated free carbene. Those complexes showed a remarkable lipophilic behavior. Despite the two positive charges both complexes were perfectly soluble in methylenchloride, whereas solubility in the more polar solvent methanol was strongly reduced.

Analysis of the electronic properties of these dicationic carbene ligands via IR spectroscopy of the corresponding dicarbonyl complexes **41** and **42** exhibited a dramatic influence of the two cationic metallocene fragments on the electronic nature of the carbene carbon atom. Those complexes presented a TEP value of 2060 cm⁻¹, while the neutral 4,5-diphenylimidazolylidene (cf. complexes **4.25** and **4.26**, page 121) features a TEP value of 2048 cm⁻¹. With a huge shift of 12 cm⁻¹ the two cationic metallocene fragments enforce their influence on the electronic property of these NHC ligands and induce a higher π acidity at the carbene center. Quantum chemical calculations regarding the orbital energies and geometries of the molecular orbitals also supported these results.

On the basis of the perimidinylidene ligand bearing a naphthalene unit in its backbone a second example of a monocationic, organometallic NHC ligand was established. Through *subsequent* treatment of the complexes **45** and **46** with the [Cp*Ru]⁺ complex, a method already presented above, the first transition metal complexes **47** and **48** were synthesized containing a monocationic NHC ligand based on the perimidine heterocycle. The electron withdrawing effect of the cationic metallocene moiety was once again illustrated by means of IR spectroscopy and quantum chemical studies.

In the course of that thesis Density-Functional-Theory calculations elucidated two more aspects of NHC chemistry which were of general interest.

On the one hand an investigation concerning the influence of electrostatic charges on the orbital energies of metallocene based NHCs has been carried out. The result was a systematic modulation of the electronic properties of these NHC ligands by attachment of suitable metallocene fragments to the phenylene moiety of a benzimidazolylidene unit. In spite of the monocationic NHC ligand **4.15** whose chemistry has been presented in this work, a dicationic $[\text{Cp}^*\text{Rh}]^{2+}$ -based carbene promised great potential for the intention to synthesize exceptionally electron poor NHC ligands. Such a ligand should be characterized by a substantially increased π -acceptor ability.

On the other hand a systematic study referring to the electronic modification of the carbene carbon atom by means of both the variation of the backbone of an imidazolylidene ligand and the variation of the *N*-substituents was carried out. The influence of 20 diverse substituents were quantified on the basis of suitable NBO analysis. The study revealed the rigorous supremacy of a variation of the *N*-substituents compared to the corresponding variation at the 4,5-positions of the backbone regarding an effective modification of the electronic nature of the carbene center. The backbone variation only accounts for 15-29 % of the analogous variation of the *N*-substituents.

In summary, the field of both cationic and organometallic NHC chemistry has been significantly extended. Two new representatives of monocationic NHC ligands based on the benzimidazolylidene and the perimidinylidene have been developed and moreover, the first examples of dicationic NHCs known to date based on the 4,5-diphenylimidazolylidene were synthesized. At the same time, diverse experimental and theoretical studies did not only reveal quite interesting properties and reactivities of these novel, charged NHC ligands, but also augur successful access to further representatives in this vein and exciting applications of the tunable stereo-electronic properties of such ligands.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Sofern nicht anders angegeben wurden alle Synthesen und Aufarbeitungen unter Verwendung allgemeiner Schlenktechnik durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit geeigneten Trockenmitteln vorgetrocknet und anschließend absolutiert. Diethylether und THF wurden über Natrium/Benzophenon, Methylenchlorid über Calciumhydrid und Hexan über Natrium destilliert. Acetonitril und Aceton wurden durch eine Lösungsmitteltrocknungsanlage der Fa. Braun präpariert. Alle anderen Lösungsmittel wurden nach Herstellerangaben rein erworben, entgast und unter Stickstoff aufbewahrt.

Das zur Säulenchromatografie verwendete Aluminiumoxid wurde bei 200°C über mindestens 12 h ausgeheizt, im Hochvakuum abkühlen gelassen, anschließend mit fünf Massenprozenten Wasser zur Desaktivierung versetzt und unter Stickstoff gelagert.

Allgemeine Vorschrift für die Synthese von Dicarbonyl-Komplexen aus den jeweiligen COD-Metallkomplexen:

Zur Synthese der quadratisch-planaren Halogenido(dicarbonyl)(NHC)metallkomplexe wurden die entsprechenden Halogenido(cyclooctadien)(NHC)metallkomplexe in einem NMR-Röhrchen in Methylenchlorid gelöst und zwischen 5-10 Min. mit gasförmigem Kohlenmonoxid durch eine lange Stahl-Kanüle begast. In der Regel entfärbte sich dabei die standardmäßig gelbliche Lösung des Eduktkomplexes. Anschließend wurden sofort aus dieser Lösung IR-Spektren und Massenspektren, teilweise auch NMR-Spektren, aufgenommen. Obgleich es in der Literatur seltene Beispiele von isolierten, strukturverwandten Halogenido(dicarbonyl)(NHC)metallkomplexen gibt, gelten solche eher als labil, weswegen auf eine Isolation und vollständige Charakterisierung verzichtet wurde.

7.2 Analytik

^1H -NMR-Spektren und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur auf einem Bruker DRX 200, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in der Regel auf einem Bruker DRX 500 aufgenommen. Bei ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren dienten die Restsignale der deuterierten NMR-Lösungsmittel als interner Standard. Die Charakterisierungen der Signale sind nach folgendem Muster angegeben: chemische Verschiebung in ppm (Multiplizität, Kopplungskonstante in Hertz, Integral, Zuordnung). Für die Angabe von Signalmultiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s für Singulett, d für Dublett, t für Triplett, q für Quartett, sept für Septett und m für Multipllett.

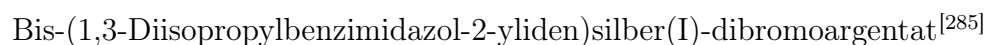
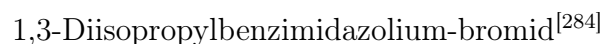
Die Aufnahme von MALDI-Massenspektren erfolgte auf einem Bruker Ultraflex TOF, die Aufnahme der EI-Massenspektren auf einem Finnigan MAT 8200, die der GC/EI-MS-Spektren auf einem Thermo Finnigan Trace DSQ.

Elementaranalysen wurden im Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf mittels eines Elementaranalysators 2400 Serie II CHN der Firma Perkin-Elmer vorgenommen.

Die Einkristall-Strukturanalysen wurden auf einem STOE Imaging Plate Diffraction System und einem Oxford Excalibur Diffractometer, basierend auf monochromatischer MoK Strahlung ($=0.71073 \text{ \AA}$), im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf angefertigt. Selektiert wurden die Einkristalle mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops.

7.3 Chemikalien

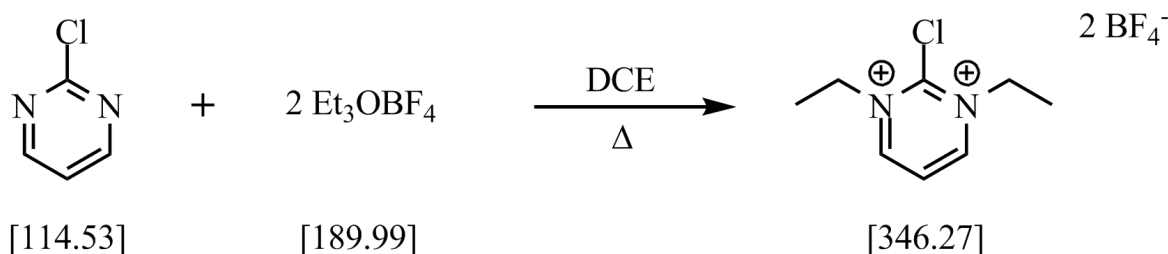
Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert:



Alle anderen verwendeten Chemikalien wurden kommerziell erworben, standen im Arbeitskreis zur Verfügung oder wurden nach untenstehenden Vorschriften synthetisiert und charakterisiert.

7.4 Synthesen und spektroskopische Daten

7.4.1 1,3-Diethyl-2-chlorpyrimidinium-ditetrafluoroborat



In einen 100 mL Schlenkkolben wurden 5.03 g (44 mmol) 2-Chlorpyrimidin und 20.75 g (109 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat eingewogen und gründlichst sekuriert. Dabei war schon eine teilweise Reaktion unter Freisetzung von Diethylether festzustellen. Anschließend wurden 20 mL trockenes 1,2-Dichlorethan zugegeben und für 30 Min. auf 95°C erhitzt. Die bräunliche Suspension wurde filtriert und mit 5x10 mL trockenem Acetonitril nachgewaschen. Die Acetonitril-Phase wurde mit 40 mL trockenem Methylenchlorid versetzt und erneut über die vorangegangene Fritte filtriert. Nach erneutem Waschen mit 40 mL Methylenchlorid wurde der farblose Feststoff im HV getrocknet.

Ausbeute: 4.67 g (13.5 mmol) = 31 %

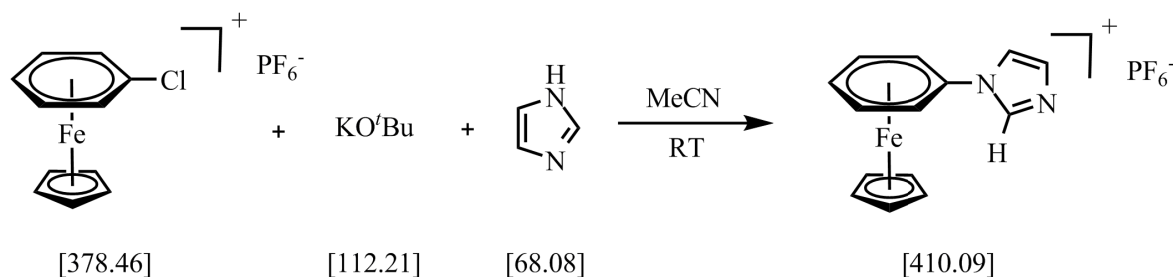
Aufgrund des Wassergehaltes der verwendeten deuterierten Lösungsmittel reagierte das Produkt direkt unter Hydrolyse zum entsprechenden Pyrimidinon und anderen Hydrolyse-Produkten. Daher war das Produkt NMR-spektroskopisch leider nicht zu identifizieren.

Elementaranalyse (CHN): $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{B}_2\text{ClF}_8\text{N}_2$

ber.: C 27.75, H 3.78, N 8.09

gef.: C 28.35, H 4.17, N 8.01

7.4.2 $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1-phenylimidazol})\text{eisen(II)}]\text{-hexafluorophosphat}$



In einen 250 mL Schlenkkolben wurden 1.57 g (23 mmol) Imidazol und 2.64 g (23.5 mmol) Kalium-*tert.*butanolat eingewogen und sekuriert. Nach Zugabe von 60 mL Acetonitril wurde für 20 Min. bei RT gerührt. Anschließend wurden 8.5 g (22.5 mmol) $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-chlorobenzol})\text{eisen(II)}]\text{-hexafluorophosphat}$ zugegeben und mit 10 mL Acetonitril nachgewaschen. Unter Lichtausschluss wurde die gesamte Reaktionsmischung für 18 h bei RT gerührt. Nach Filtration und dreimaligem Waschen mit 20 mL Methylenchlorid wurden die gesammelten organischen Phasen im HV eingengt. Durch Zugabe von 60 mL Diethylether wurde das Produkt ausgefällt und die überstehende Lösung abdekantiert. Nach nochmaligem Waschen mit 20 mL Diethylether wurde der beige-braune Feststoff im HV für mehrere Stunden getrocknet.

Ausbeute: 5.73 g (14 mmol) = 62 %

^1H -NMR (300 MHz in CD_3CN): δ = 8.16 (s, 1H, *ImC2*-H), 7.69 (s, 1H, *ImC5*-H), 7.24 (s, 1H, *ImC4*-H), 6.75-6.25 (m, 5H, *Ph*), 5.03 ppm (s, 5H, *Cp*-H)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz in CD_3CN): δ = -144.6 ppm (sept, PF_6)

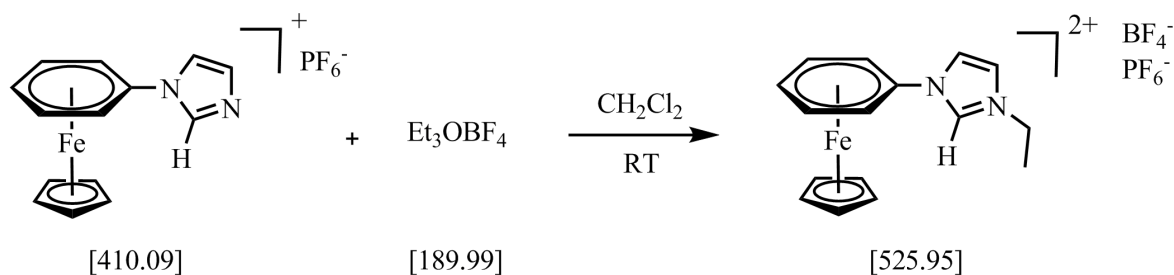
MS (MALDI): 265 [Molpeak⁺-H, Int. 100%]

Elementaranalyse (CHN): $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{N}_2\text{FeP}$

ber.: C 41.00, H 3.20, N 6.83

gef.: C 41.28, H 3.45, N 7.04

7.4.3 $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1-phenyl-3-ethylimidazolium})\text{eisen(II)}]\text{-hexafluorophosphat-tetrafluoroborat}$



In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 2.02 g (4.93 mmol) $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1-phenylimidazol})\text{eisen(II)}]\text{-hexafluorophosphat}$ und 1.20 g (6.32 mmol) Triäthylxonium-tetrafluoroborat eingewogen und sekuriert. Nach Zugabe von 50 mL Methylenchlorid wurde unter Lichtausschluss bei RT über Nacht gerührt. Die Produktsuspension wurde eingengt und die organische Phase vom Feststoff abdekantiert. Nach nochmaligem Waschen mit 2x10 mL Methylenchlorid wurde der Feststoff im HV getrocknet.

Ausbeute: 1.81 g (345 mmol) = 70 %

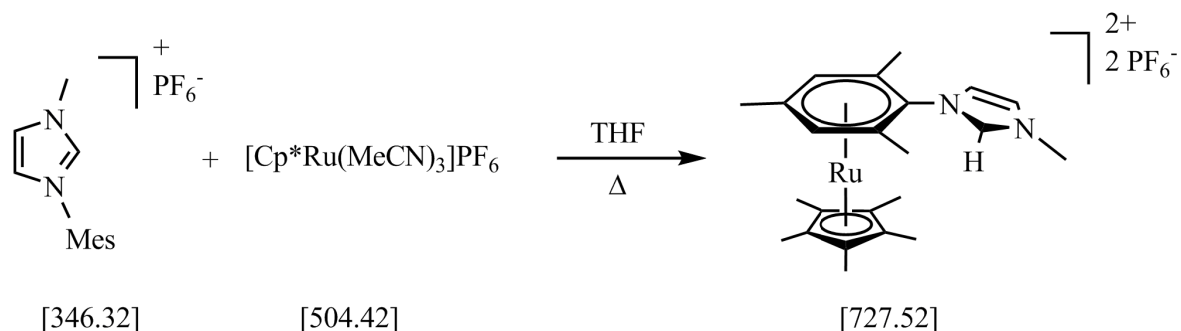
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CD_3CN): δ = 9.17 (s, 1H, *ImC2-H*), 8.00 (s, 1H, *ImC5-H*), 7.72 (s, 1H, *ImC4-H*), 6.4-6.9 (m, 5H, *Ph*), 5.20 (s, 5H, *Cp*), 4.33 (q, 2H, *CH2*), 1.59 ppm (t, 3H, *CH3*)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (200 MHz in CD_3CN): δ = 136.9 (s, *Im-C2*), 124.9 (s, *Im-C4*), 123.0 (s, *Im-C5*), 105.1 (s, *Ph-ipso*), 89.9 (s, *Ph-para*), 88.7 (s, *Ph-ortho*), 83.2 (s, *Ph-meta*), 80.1 (s, *Cp*), 46.9 (s, *Et-CH2*), 14.9 ppm (s, *Et-CH3*)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz in CD_3CN): δ = -144.6 ppm (sept, PF_6)

MS (MALDI): 293 [Molpeak⁺-H, Int. 40%], 265 [Molpeak⁺-Et, Int. 10 %]

7.4.4 $[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1-mesityl-3-methylimidazolium})\text{ruthenium(II)}]\text{-dihexafluorophosphat}$



In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 97 mg (281 μmol) 1-Mesityl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat und 142 mg (282 μmol) $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ eingewogen und sekuriert. Nach Zugabe von 20 mL THF wurde die Suspension für 18 h auf 70°C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im HV entfernt, der Rückstand in etwas Aceton gelöst und über einen Faltenfilter filtriert. Nach wiederholtem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit 10 mL Diethylether und unter Zuhilfenahme eines Ultraschall-Bades extrahiert. Die organische Phase wurde vom Feststoff abdekantiert und der Feststoff für mehrere Stunden im HV getrocknet.

Ausbeute: 196 mg (269 μmol) = 96 %

^1H -NMR (200 MHz in Aceton- d_6): δ = 9.23 (s, 1H, *ImC2*-H), 8.01 (m, 1H, *ImC5*-H), 7.80 (m, 1H, *ImC4*-H), 7.13 (s, 2H, *Mes*), 4.22 (s, 3H, *Me*), 2.35 (s, 3H, *Mes*-Me), 2.10 (s, 6H, *Mes*-Me), 2.09 ppm (s, 15H, *Cp*^{*})

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz in CD_3NO_2): δ = 130.0, 125.9, 125.1, 103.7, 99.8, 97.8, 90.9 (s, *Cp*^{*}), 55.0 (s, *Me*), 17.8 (s, *Mes*-Me), 15.9 (s, *Mes*-Me), 10.2 ppm (s, *Cp*^{*})

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in Aceton- d_6): δ = -144.6 ppm (sept, PF_6)

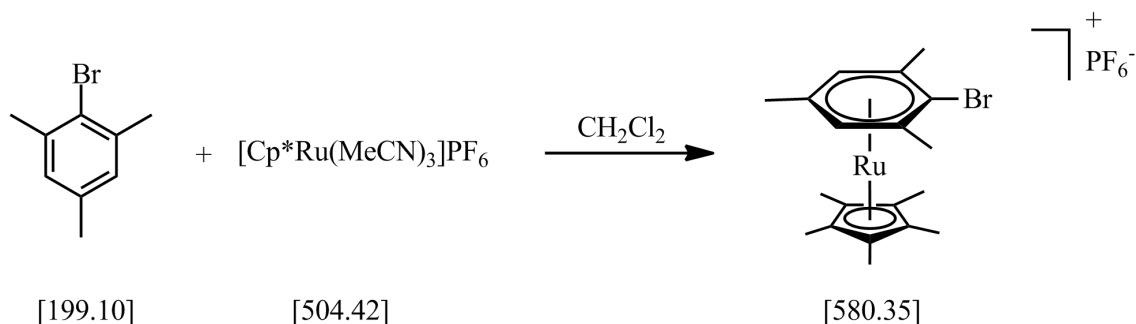
MS (MALDI): 437 [Molpeak⁺, Int. 100%]

Elementaranalyse (CHN): $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{P}_2\text{Ru}$

ber.: C 37.97, H 4.43, N 3.85

gef.: C 37.77, H 4.63, N 3.56

7.4.5 $[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-brommesitylen})\text{-ruthenium(II)}]\text{-hexafluorophosphat}$



In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 262 mg (519 μmol) $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ eingewogen und sekuriert. Nach Zugabe von 10 mL Methylenchlorid wurden 120 μL (784 μmol) Brommesitylen per Spritze zugegeben und die Lösung 18 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im HV entfernt, der Rückstand mit 2x20 mL Diethylether gewaschen und anschließend im HV getrocknet.

Ausbeute: 283 mg (487 μmol) = 94 %

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in Aceton- d_6): δ = 6.05 (s, 2H, *Mes-C3/C5-H*), 2.33 (s, 6H, *Mes-ortho-Me*), 2.24 (s, 3H, *Mes-para-Me*), 1.88 ppm (s, 15H, *Cp*^{*})

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in Aceton- d_6): δ = -144.6 ppm (sept, PF_6)

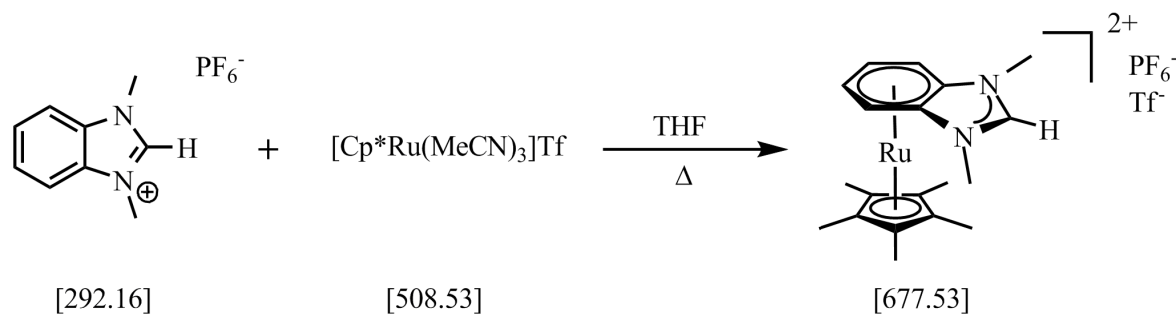
MS (ESI): 435.6 [Molpeak⁺, Int. 100%]

Elementaranalyse (CHN): $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{BrF}_6\text{PRu}$

ber.: C 39.32, H 4.52

gef.: C 39.10, H 4.76

7.4.6 $[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3-dimethylbenzimidazolium})\text{ruthenium(II)}]\text{-hexafluorophosphat-trifluormethansulfonat}$



In einen 250 mL Schlenkkolben wurden 371 mg (730 μmol) $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{Tf}$ und 213 mg (729 μmol) 1,3-Dimethylbenzimidazolium-hexafluorophosphat eingewogen und sekuriert. Nach Zugabe von 100 mL THF wurde 24 h bei 95°C gerührt. Nach Abkühlen der Suspension wurde vom ausgefallenen Feststoff abdekantiert. Der ockerfarbene Feststoff wurde im HV getrocknet.

Ausbeute: 466 mg (688 μmol) = 94 %

^1H -NMR (300 MHz in CD_3NO_2): δ = 9.62 (s, 1H, *BzImC2*-H), 7.05 (m, 2H, *BzImC5/8*-H), 6.18 (m, 2H, *BzImC6/7*-H), 4.19 (s, 6H, *Me*-H), 1.94 ppm (s, 15H, *Cp*^{*})

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz in CD_3NO_2): δ = 153.1 (s, *BzIm-C2*), 105.6 (s, *BzIm-C4/9*), 99.5 (s, *Cp*^{*}), 87.5 (s, *BzImC5/8*), 74.4 (s, *BzIm-C6/7*), 35.9 (s, *BzImMe2*), 10.4 ppm (s, *Cp*^{*})

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376 MHz in CD_3NO_2): δ = -79.3 (s, 3F, $\text{F}_3\text{C-SO}_3$), -72.9 ppm (d, $^1J_{\text{P-F}} = 707$ Hz, 6F, PF_6)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz in CD_3NO_2): δ = -144.6 ppm (sept, $^1J_{\text{P-F}} = 707$ Hz, PF_6)

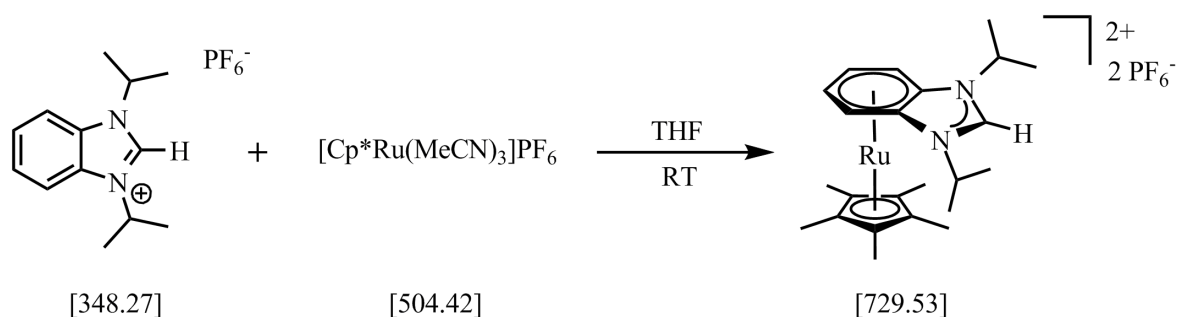
MS (MALDI): 383 [$\text{Molpeak}^+\text{-H}$, Int. 97 %], 369 [$\text{Molpeak}^+\text{-Me}$, Int. 20 %], 147 [$\text{Molpeak}^+\text{-Cp}^*\text{Ru}$, Int. 100 %]

Elementaranalyse (CHN): $C_{20}H_{26}F_9N_2O_3PRuS$

ber.: *C* 35.46, *H* 3.87, *N* 4.13

gef.: C 35.23, H 3.97, N 3.88

7.4.7 $[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3-diisopropylbenzimidazolium})\text{ruthenium(II)}]\text{-dihexafluorophosphat}$



In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 100 mg (287 μ mol) 1,3-Diisopropylbenzimidazolium-hexafluorophosphat, 147 mg (291 μ mol) [Cp*Ru(MeCN)₃]PF₆ und 51 mg (313 μ mol) NH₄PF₆ eingewogen und gründlich sekuriert. Nach Zugabe von 30 mL THF wurde 16 h bei RT gerührt. Der über Nacht ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit 20 mL THF nachgewaschen. Nach mehrstündigem Trocknen im HV wurde ein schmutzig-weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 192 mg (263 μ mol) = 92 %

¹H-NMR (300 MHz in CD₃NO₂): δ = 9.50 (s, 1H, *BzImC2*-H), 7.10 (m, 2H, *BzImC5/8*-H), 6.15 (m, 2H, *BzImC6/7*-H), 4.96 (quint, 2H, *Isoprop*-CH), 1.94 (s, 15H, *Cp*^{*}), 1.85 (d, 6H, *Isoprop*-Me), 1.72 ppm (d, 6H, *Isoprop*-Me)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz in CD_3NO_2): δ = 153.1 (s, *BzIm-C2*), 105.6 (s, *BzIm-C4/9*), 99.5 (s, *BzIm-C6/7*), 87.5 (s, *BzIm-C5/8*), 74.4 (s, *Cp*^{*}), 35.9 (s, *BzImMe2*), 10.4 ppm (s, *Cp*^{*})

$^{19}\text{F}\{\text{H}\}$ -NMR (376 MHz in CD_3CN): $\delta = -79.3$ (s, 3F, $\text{F}_3\text{C-SO}_3$), -72.9 ppm (d, $^1J_{\text{P-F}} = 707$ Hz, 6F, PF_6)

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz in CD₃CN): δ = -144.6 ppm (sept, ¹J_{P-F} = 707 Hz, PF₆)

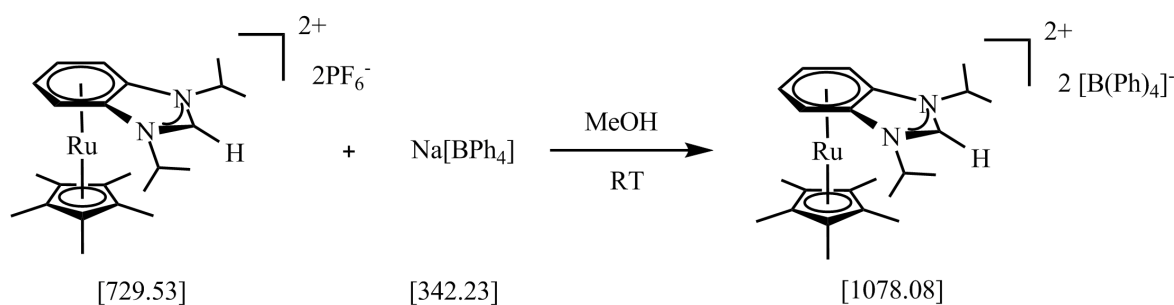
MS (MALDI): 383 [Molpeak⁺-H, Int. 97 %], 369 [Molpeak⁺ -Me, Int. 20 %], 147 [Molpeak⁺ -Cp^{*}Ru, Int. 100 %]

Elementaranalyse (CHN): $C_{23}H_{34}F_{12}N_2P_2Ru$

ber.: *C* 37.87, *H* 4.70, *N* 3.84

gef.: *C* 36.77, *H* 5.04, *N* 4.64

7.4.8 $[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3-diisopropylbenzimidazolium})\text{ruthenium(II)}]\text{-ditetraphenylborat}$



In einen 250 mL Schlenkkolben wurden 168 mg (491 μmol) Natriumtetraphenylborat vorgelegt und in 35 mL MeOH gelöst. 116 mg (159 μmol) $[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3-diisopropylbenzimidazolium})\text{ruthenium(II)}]\text{-dihexafluorophosphat}$ wurden, gelöst in 5 mL Aceton, langsam zugegeben. Unter starkem Rühren fiel nach und nach ein heller Feststoff aus. Nach 30 Min. wurde über eine G3-Fritte filtriert und der weiße Feststoff im HV getrocknet.

Ausbeute: 111 mg (103 μmol) = 65 %

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in Aceton- d_6): δ = 10.27 (s, 1H, *BzImC2-H*), 7.40 (m, 2H, *BzImC5/8-H*), 7.33 (m, 16H, *BPh-ortho*), 6.92 (m, 16H, *BPh-meta*), 6.77 (m, 8H, *BPh-para*), 6.28 (m, 2H, *BzImC6/7-H*), 5.15 (sept, 2H, *Isoprop-CH*), 1.98 (s, 15H, *Cp**), 1.92 (d, 6H, *Isoprop-Me*), 1.72 ppm (d, 6H, *Isoprop-Me*)

MS (MALDI):

+p: 439 [Molpeak⁺-H, Int. 100%], 397 [Molpeak⁺ -iPr, Int. 80 %]

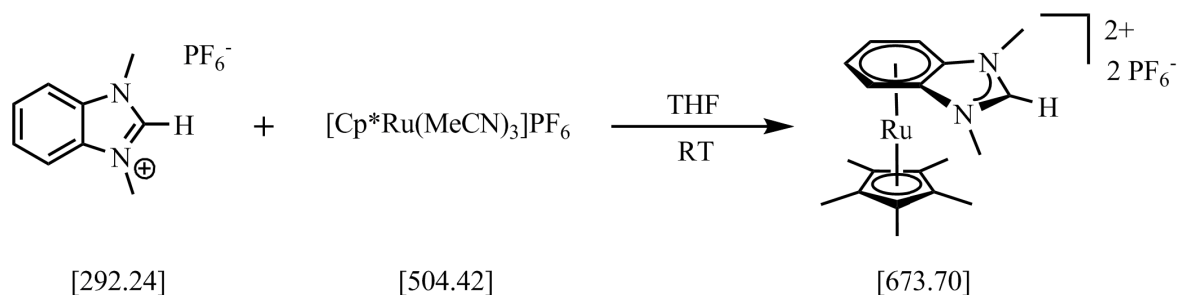
-p: BPh_4^- 319 [Molpeak⁻, Int. 100%]

Elementaranalyse (CHN): $C_{71}H_{74}B_2N_2Ru$

ber.: C 79.10, H 6.92, N 2.60

gef.: C 77.88, H 6.95, N 2.55

7.4.9 $[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3-dimethylbenzimidazolium})\text{ruthenium(II)}]\text{-dihexafluorophosphat}$



Es wurden 289 mg (573 μmol) 1,3-Dimethylbenzimidazolium-hexafluorophosphat und 168 mg (575 μmol) $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ getrennt eingewogen und jeweils in 20 mL THF suspendiert. Die kombinierten Suspensionen wurden 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die überstehende Lösung vom Feststoff abdekantiert. Nach mehrmaligem Waschen des Feststoffs mit Diethylether wurde der nahezu farblose Feststoff im HV getrocknet.

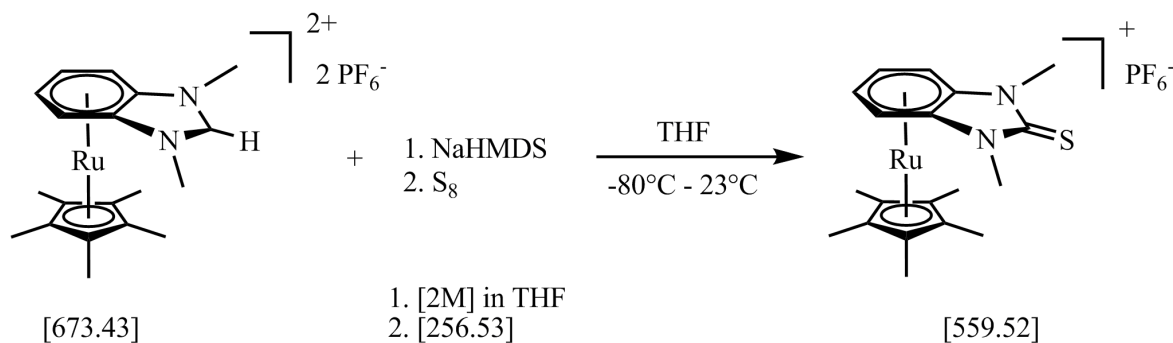
Ausbeute: 367 mg (545 μmol) = 95 %

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CD_3NO_2): δ = 9.51 (s, 1H, $BzImC2\text{-H}$), 7.03 (m, 2H, $BzImC5/8\text{-H}$), 6.21 (m, 2H, $BzImC6/7\text{-H}$), 4.19 (s, 6H, Me), 1.95 ppm (s, 15H, Cp^*)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz in CD_3NO_2): δ = 151.6 (s, $BzIm\text{-}C2$), 105.6 (s, $BzIm\text{-}C4/9$), 99.5 (s, $BzIm\text{-}C6/7$), 86.5 (s, $BzImC5/8$), 73.2 (s, Cp^*), 34.8 (s, $BzImMe_2$), 9.3 ppm (s, Cp^*)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz in CD_3NO_2): δ = -144.6 ppm (sept, PF_6)

7.4.10 $[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3-dimethyl-2-thiobenzimidazol})\text{ruthenium(II)}]\text{-hexafluorophosphat}$



In einen 100 mL Schlenkkolben wurden 100 mg (148 μmol) $[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3-dimethylbenzimidazolium})\text{ruthenium(II)}]\text{dihexafluorophosphat}$ und 16 mg (500 μmol) Schwefel eingewogen und sekuriert. Nach Zugabe von 10 mL THF wird auf -80°C gekühlt und langsam 100 μL (200 μmol) NaHMDS-Lösung, verdünnt in 5 mL THF, zugetropft. Die blaß-gelbe Suspension färbt sich schlagartig gold-gelb. Es wurde noch 1 h weiter gerührt, unter Auftauen des Kältebades. Die Reaktionsmischung wurde direkt im Anschluss auf basisches Aluminiumoxid aufgezogen und säulenchromatografisch getrennt. Das Produkt ließ sich mit Ethanol eluieren.

Ausbeute: 37 mg (66 μmol) = 45 %

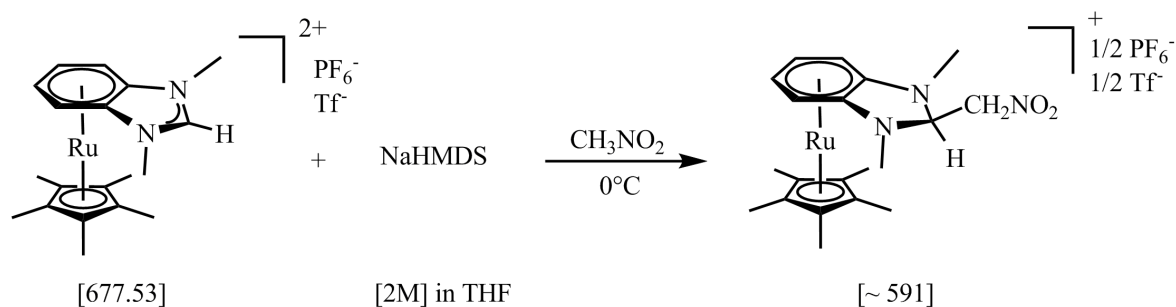
^1H -NMR (200 MHz in Aceton- d_6): δ = 6.62 (m, 2H, *BzImC5/8-H*), 5.78 (m, 2H, *BzImC6/7-H*), 3.67 (s, 6H, *Me-H*), 1.84 ppm (s, 15H, *Cp*^{*})

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz in Aceton- d_6): δ = 105.7 (s, *BzIm-C2*), 96.1 (s, *Cp*^{*}), 83.7 (s, *BzIm-C6/7*), 71.0 (s, *BzImC5/8*), 31.5 (s, *Me*), 9.8 ppm (s, *Cp*^{*})

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in Aceton- d_6): δ = -144.6 ppm (sept, PF_6)

MS (MALDI): 415 [Molpeak⁺, Int. 100 %] (passendes Isotopenmuster)

7.4.11 $[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3-dimethyl-2-hydro-2-nitromethyl)ruthenium(II)]\text{-hexafluorophosphat}$



In einen 100 mL Schlenkkolben wurden 526 mg ($776 \mu\text{mol}$) $[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3-dimethylbenzimidazolium})\text{ruthenium(II)}]\text{-hexafluorophosphat-trifluormethansulfonat}$ eingewogen und sekuriert. Nach Zugabe von 20 mL Nitromethan wurde auf 0°C gekühlt und langsam $400 \mu\text{L}$ ($800 \mu\text{mol}$) NaHMDS -Lösung zugetropft. Es wurde 4 h im Eisbad gerührt. Die Reaktionsmischung wurde im Hochvakuum bis auf etwa 3 mL Flüssigkeit eingengt und anschließend unter starkem Rühren mit 40 mL Diethylether versetzt. Es fiel ein brauner Feststoff aus. Die Suspension wurde für weitere 20 Min. gerührt und anschließend wurde vom Feststoff abdekantiert. Nach mehrmaligem Waschen mit Diethylether wurde der Feststoff im HV getrocknet.

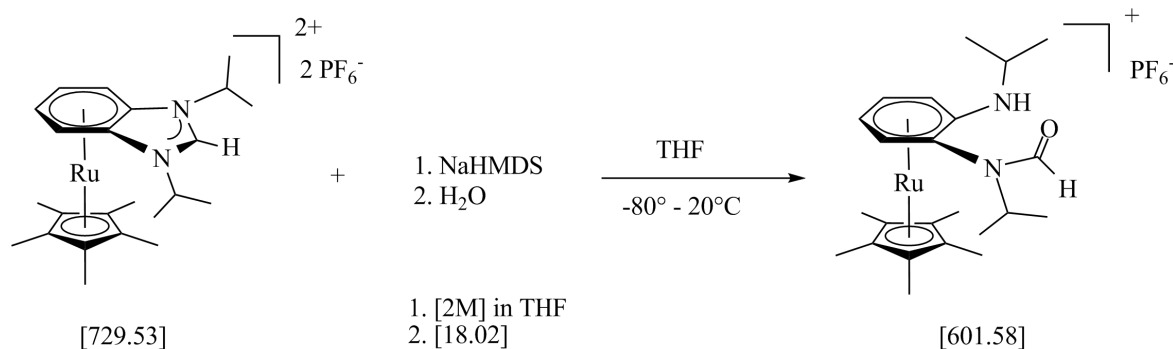
Ausbeute: 403 mg ($682 \mu\text{mol}$) = 88 % (Die Ausbeute kann auf Grund der nicht exakt bestimmaren molaren Masse nicht genau angegeben werden.)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CD_3CN): $\delta = 5.40$ (m, 2H, *BzImC5/8-H*), 5.17 (m, 2H, *BzImC6/7-H*), 4.86 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.5 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_2\text{NO}_2$), 4.77 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.5 \text{ Hz}$, *C2-H*), 2.82 (s, 6H, *Me*), 2.02 ppm (s, 15H, *Cp^*-H*)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in CD_3CN): $\delta = -144.6 \text{ ppm}$ (sept, PF_6)

MS (ESI): 444 [Molpeak^+ , Int. 70 %], 383 [$\text{Molpeak}^+ - \text{CH}_3\text{NO}_2$, Int. 100 %] (passendes Isotopenmuster)

7.4.12 $[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1-isopropylformamid-2-isopropylaminobenzol})\text{ruthenium(II)}]\text{-hexafluorophosphat}$



100 mg (137 μmol) $[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3-diisopropylbenzimidazolium})\text{ruthenium(II)}]\text{-dihexafluorophosphat}$ wurden in 17 mL THF suspendiert und auf -80°C gekühlt. Anschließend wurden 80 μL (verdünnt in 2 mL THF) NaHMDS tropfenweise zugegeben. Nach der Zugabe wurde die oliv-farbene Lösung weitere 30 Min. bei -80°C gerührt. Anschließend wurden 5 μL (278 μmol) entgastes Wasser zugegeben und die Reaktionslösung für weitere 90 Min. bei steigender Temperatur gerührt. Das Rohprodukt ließ sich säulenchromatografisch aufreinigen (Aluminiumoxid/MeOH p.a.). Das Produkt wurde als gelbliches Öl in 3 mL Aceton gelöst und durch Zugabe von 30 mL Diethylether gefällt. Der weiße Feststoff wurde für mehrere Stunden im HV getrocknet.

Ausbeute: 76 mg (126 μmol) = 92 %

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CD_3NO_2): δ = 8.21 (s, 1H, CHO), 5.4-5.8 (m, 4H, phenyl), 4.51 (m, 1H, Isoprop-CH), 3.64 (m, 1H, Isoprop-CH), 1.96 (s, 15H, Cp^*), 1.1-1.3 ppm (m, 12H, Isoprop-Me)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50 MHz in CD_3NO_2): δ = 166.2 (s, CHO), 91.0 (s, phenyl), 88.5 (s, phenyl), 88.2 (s, phenyl), 83.2 (s, phenyl), 71.4 (s, Cp^*), 49.1 (s, Isoprop-CH), 46.1 (s, Isoprop-CH), 22.8 (s, Isoprop-Me), 22.4 (s, Isoprop-Me), 22.0 (s, Isoprop-Me), 19.4 (s, Isoprop-Me), 10.7 ppm (s, Cp^*)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in CD_3NO_2): δ = -143.5 ppm (sept, PF_6)

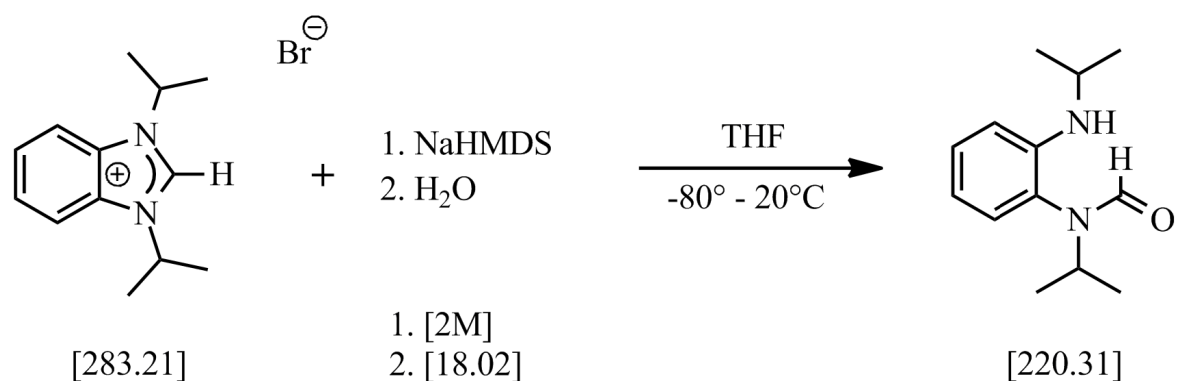
MS (MALDI): 457 [Molpeak⁺, Int. 100 %] (passendes Isotopenmuster)

Elementaranalyse (CHN): $C_{23}H_{35}F_6N_2OPRu \cdot 1eq CH_2Cl_2$

ber.: C 41.99, H 5.43, N 4.08

gef.: C 42.58, H 5.51, N 4.06

7.4.13 1-Isopropylformamid-2-isopropylaminobenzol



1.11 g (3.92 mmol) 1,3-Diisopropylbenzimidazolium-bromid wurden in 10 mL THF suspendiert und auf -80°C gekühlt. Anschließend wurden 2 mL NaHMDS-Lösung zugegeben. Nach der Zugabe wurde die leicht gelbliche Lösung weitere 20 Min. bei -80°C gerührt. Anschließend wurden 71 μL (3.94 mmol) entgastes Wasser zugegeben und die Reaktionslösung nach Entfernen des Kältebades für weitere 18 Stunden gerührt. Das Rohprodukt ließ sich säulenchromatografisch aufreinigen (Silica/THF). Das Produkt wurde als gelbliches Öl isoliert und über mehrere Stunden im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 774 mg (3.51 mmol) = 90 %

Die Amid-Resonanz des Moleküls bewirkt eine Isomerisierung des Produktes in *cis*- und *trans*-Isomer. Die NMR-Signale sind nur für das Hauptisomer dargestellt:

¹H-NMR (500 MHz in DMSO-*d*₆): δ = 7.80 (s, 1H, *CHO*), 7.18 (m, 1H, *phenyl*), 6.94 (m, 1H, *phenyl*), 6.71 (m, 1H, *phenyl*), 6.56 (m, 1H, *phenyl*), 4.65 (d, ¹*J*_{N-H} = 8.3 Hz, 1H, *N-H*), 4.50 (sept, 1H, *Isoprop-CH*), 3.62 (sept, 1H, *Isoprop-CH*), 1.13 ppm (m, 12H, *Isoprop-Me*)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (500 MHz in $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 162.3$ (s, *CHO*), 145.2, 130.5, 128.9, 122.1, 114.2, 110.7 (s, *phenyl*), 45.0, 42.3 (s, *Isoprop-CH*), 21.5, 21.2, 20.5, 18.0 (s, *Isoprop-Me*)

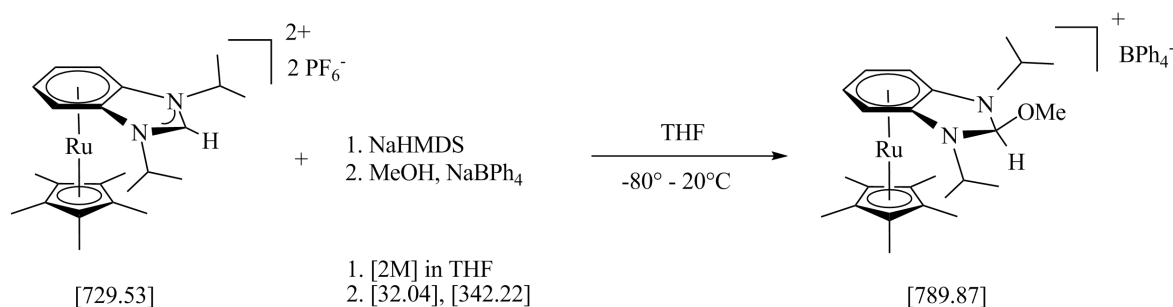
GC-MS: 220 [Molpeak⁺, Int. 30 %], 203 [Molpeak⁺ - OH, Int. 100 %]

Elementaranalyse (CHN): $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$

ber.: C 70.87, H 9.15, N 12.72

gef.: C 70.66, H 9.30, N 12.91

7.4.14 $[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3-diisopropyl-2-hydro-2-methoxy-benzimidazol})\text{ruthenium(II)}]\text{-tetrphenylborat}$



96 mg (132 μmol) $[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3-diisopropylbenzimidazolium})\text{ruthenium(II)}]\text{-dihexafluorophosphat}$ wurden in 10 mL THF suspendiert und auf -80°C gekühlt. Anschließend wurden 90 μL (verdünnt in 3 mL THF) NaHMDS tropfenweise zugegeben. Nach der Zugabe wurde die oliv-farbene Lösung weitere 30 Min. bei steigender Temperatur gerührt. Anschließend wurden 96 mg (281 μmol) Natrium-tetraphenylborat, gelöst in 30 mL trockenem Methanol, zugegeben. Nach 5 Min. wurde das Lösungsmittel bis auf 5 mL eingengt, wobei ein heller Feststoff ausfiel. Nach Filtration wurde der schmutzig-weiße Feststoff dreimal mit 10 mL Portionen Diethylether gewaschen und für mehrere Stunden im HV getrocknet.

Ausbeute: 74 mg (94 μmol) = 71 %

^1H -NMR (200 MHz in Aceton- d_6): $\delta = 7.3\text{--}7.45$ (m, 8H, BPh_4), 6.7–7.0 (m, 12H, BPh_4), 5.76 (m, 2H, *ortho*-Phenylene), 5.28 (m, 2H, *meta*-Phenylene), 3.95 (sept, 2H, *Isoprop*-CH), 3.30 (s, 1H, $C2$ -H), 2.95 (s, 3H, *OMe*), 1.94 (s, 15H, Cp^*), 1.48 (d, 6H, *Isoprop*-Me), 1.34 ppm (d, 6H, *Isoprop*-Me)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz in Aceton- d_6): $\delta = 165.6$ (s, BPh_4), 137.6 (s, BPh_4), 136.5 (s, BPh_4), 122.8 (s, BPh_4), 113.6 (s, $C2$), 98.9 (s, Cp^*), 93.9 (s, *ortho*-Phenylene), 80.4 (s, *meta*-Phenylene), 67.2 (s, *OMe*), 47.9 (s, *Isoprop*-CH), 22.7 (s, *Isoprop*-Me), 19.5 (s, *Isoprop*-Me), 11.4 ppm (s, Cp^*)

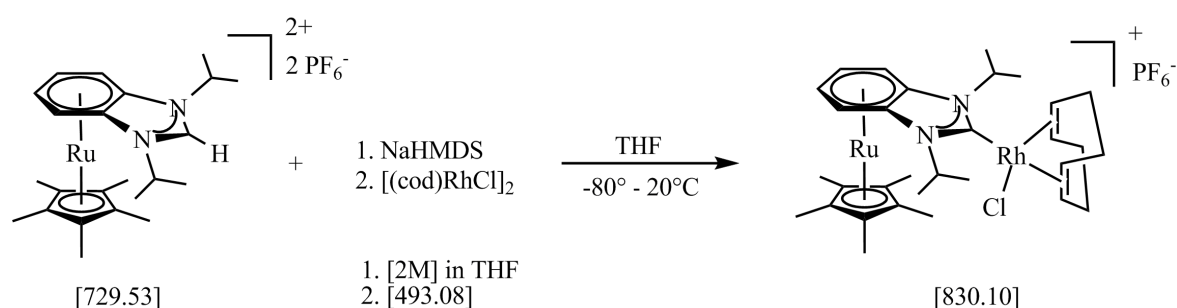
MS (MALDI): 471 [Molpeak $^+$], 457 [Molpeak $^+$ -CH $_2$], 439 [Molpeak $^+$ -MeOH] (passende Isotopenmuster)

Elementaranalyse (CHN): $C_{48}H_{57}BN_2ORu$

ber.: C 72.99, H 7.27, N 3.55

gef.: C 72.43, H 7.54, N 3.41

7.4.15 Chloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)[(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(η^6 -1,3-Diisopropylbenzimidazol-2-yliden)ruthenium(II)]rhodium(I)-hexafluorophosphat



246 mg (337 μmol) [$(\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl)(η^6 -1,3-diisopropylbenzimidazolium)ruthenium(II)]-dihexafluorophosphat wurden in 20 mL THF suspendiert und auf -80°C gekühlt. Anschließend wurden 190 μL NaHMDS (2M in THF) tropfenweise zugegeben. Nach der Zugabe wurde die oliv-farbene Lösung weitere 20 Min. bei tiefer Temperatur gerührt. Anschließend wurden 87 mg (176 μmol) $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$, gelöst in 15 mL THF, zugegeben. Die erwärmte Reaktionslösung wurde weitere zwei Stunden bei RT gerührt. Die entstandene Suspension wurde filtriert, das Lösungsmittel im HV entfernt

und der Rückstand zwei Stunden in 10 mL Diethylether gerührt. Nach Abdekantieren und mehrmaligem Waschen mit n-Hexan wurde der Feststoff im HV getrocknet und ergab das spektroskopisch reine Produkt in 90% Ausbeute. Nach säulenchromatografischer Aufreinigung (Aluminiumoxid/EtOH) und einem leichten Ausbeuteverlust konnte das analytisch reine Produkt in zwei Isomeren A und B erhalten werden.

Ausbeute: 173 mg (209 μmol) = 62 %

Isomer A:

^1H -NMR (200 MHz in CD_3NO_2): δ = 7.09 (m, 2H, *ortho*-Phenylene), 6.46 (m, 2H, *iPr*-CH), 5.79 (m, 2H, *meta*-Phenylene), 5.08 (m, 2H, *cod*), 3.44 (m, 2H, *cod*), 2.43 (br m, 4H, *cod*), 2.0 (br m, 4H, *cod*), 1.95 (s, 15H, *Cp*^{*}), 1.80 (d, 6H, *Isoprop*-Me), 1.63 ppm (d, 6H, *Isoprop*-Me)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz in CD_3NO_2): δ = 107.5 (s, *Phenylene*-C₄/9), 102.4 (d, *cod*), 96.2 (s, *ortho*-Phenylene), 84.6 (s, *meta*-Phenylene), 72.7 (s, *Cp*^{*}), 70.5 (d, *cod*), 56.7 (s, *Isoprop*-CH), 33.4 (s, *cod*), 29.3 (s, *cod*), 22.0 (s, *Isoprop*-Me), 20.2 (s, *Isoprop*-Me), 10.2 ppm (s, *Cp*^{*})

Isomer B:

^1H -NMR (200 MHz in CD_3NO_2): δ = 7.18 (m, 2H, *ortho*-Phenylene), 6.46 (m, 2H, *iPr*-CH), 5.87 (m, 2H, *meta*-Phenylene), 5.08 (m, 2H, *cod*), 3.44 (m, 2H, *cod*), 2.43 (br m, 4H, *cod*), 2.0 (br m, 4H, *cod*), 1.90 (s, 15H, *Cp*^{*}), 1.93 (d, 6H, *Isoprop*-Me), 1.84 ppm (d, 6H, *Isoprop*-Me)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz in CD_3NO_2): δ = 107.8 (s, *Phenylene*-C₄/9), 101.5 (d, *cod*), 96.5 (s, *ortho*-Phenylene), 83.9 (s, *meta*-Phenylene), 71.9 (s, *Cp*^{*}), 70.2 (d, *cod*), 56.2 (s, *Isoprop*-CH), 33.2 (s, *cod*), 29.2 (s, *cod*), 21.6 (s, *Isoprop*-Me), 21.0 (s, *Isoprop*-Me), 10.5 ppm (s, *Cp*^{*})

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CD_3NO_2): δ = -143.5 ppm (sept, PF_6)

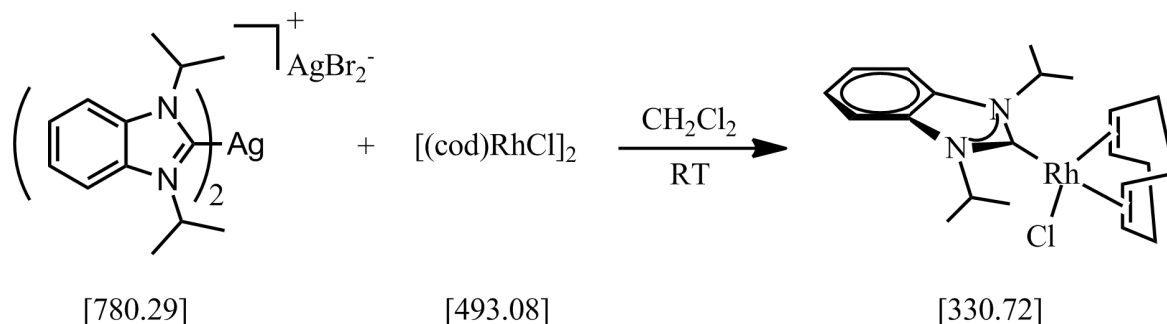
MS (MALDI): 685 [Molpeak⁺] (passendes Isotopenmuster)

Elementaranalyse (CHN): $\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{ClF}_6\text{N}_2\text{PRhRu}$

ber.: C 44.85, H 5.46, N 3.37

gef.: C 45.39, H 6.23, N 3.18

7.4.16 Chloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)(1,3-Diisopropylbenzimidazol-2-yliden)rhodium(I)



In einen 100 mL Schlenkkolben wurden 380 mg (487 μmol) Bis-(1,3-Diisopropylbenzimidazol-2-yliden)silber-dibromoargentat und 235 mg (476 μmol) $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ eingewogen. Nach Zugabe von 10 mL Methylenchlorid wurde die Lösung für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Suspension wurde anschließend über etwas Silica-Gel (1cm) filtriert und der Rückstand mit kleinen Methylenchlorid-Portionen (3x10 mL) gewaschen, bis das Eluat farblos blieb. Das Lösungsmittel wurde im HV entfernt und der entstandene Feststoff in 10 mL n-Hexan gerührt. Nach Abdekantieren der organischen Phase und Trocknen des Feststoffs im HV konnte das analytisch reine Produkt erhalten werden.

Ausbeute: 393 mg (876 μmol) = 92 %

^1H -NMR (200 MHz in CDCl_3): δ = 7.45 (m, 2H, *ortho*-Phenylene), 7.14 (m, 2H, *meta*-Phenylene), 6.39 (sept, 2H, *Isoprop*-CH), 5.07 (m, 2H, *cod*), 3.44 (m, 2H, *cod*), 2.40 (m, 4H, *cod*), 1.97 (m, 4H, *cod*), 1.77 (d, 6H, *Isoprop*-Me), 1.67 ppm (d, 6H, *Isoprop*-Me)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz in CDCl_3): δ = 194.2 (d, *Carben-C*), 121.7 (s, *Phenylene-C5/8*), 112.3 (s, *meta*-Phenylene), 99.4 (d, *cod*), 68.1 (d, *cod*), 54.1 (s, *Isoprop*-Me), 33.1 (s, *cod*), 29.0 (s, *cod*), 21.7 (s, *Isoprop*-Me), 21.1 ppm (s, *Isoprop*-Me)

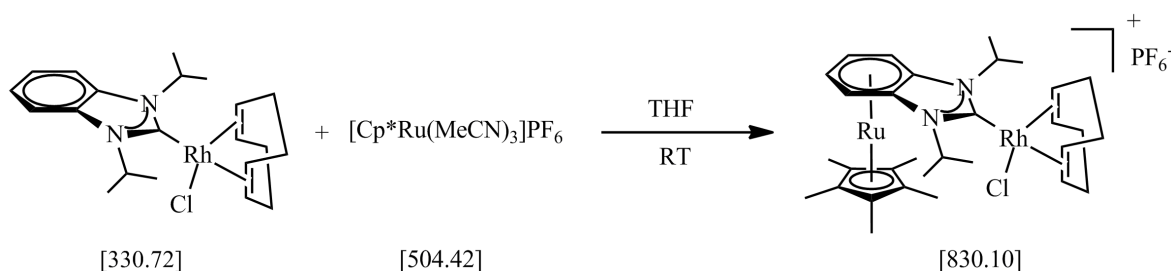
MS (MALDI): 448 [Molpeak^+], 413 [$\text{Molpeak}^+ - \text{Cl}$], 371 [$\text{Molpeak}^+ - \text{Cl} - ^i\text{Pr}$] (passendes Isotopenmuster)

Elementaranalyse (CHN): $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{ClN}_2\text{Rh}$

ber.: C 56.20, H 6.74, N 6.24

gef.: C 56.05, H 6.60, N 6.13

7.4.17 Chloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)[(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(η^6 -1,3-diisopropylbenzimidazol-2-yliden)ruthenium(II)]rhodium(I)-hexafluorophosphat



93 mg (207 μ mol) Chloro(1,3-diisopropylbenzimidazol-2-yliden)(η^4 -1,5-cyclooctadien)-rhodium(I) und 105 mg (208 μ mol) $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ wurden gemeinsam in 15 mL THF gelöst und bei Raumtemperatur für 18 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde bis auf etwa 3 mL eingengt und anschließend mit 20 mL Diethylether versetzt. Das ausgefallene Rohprodukt wurde säulenchromatografisch (Alox/EtOH) aufgereinigt, wobei auch hier das Produkt in zwei Isomeren entstanden ist.

Ausbeute: 106 mg (128 μ mol) = 62 %

Isomer A:

^1H -NMR (200 MHz in Aceton- d_6): δ = 7.09 (m, 2H, *ortho*-Phenylen), 6.46 (m, 2H, *Isoprop*-CH), 5.79 (m, 2H, *meta*-Phenylen), 5.08 (m, 2H, *cod*), 3.44 (m, 2H, *cod*), 2.43 (br m, 4H, *cod*), 2.0 (br m, 4H, *cod*), 1.95 (s, 15H, C_5Me_5), 1.80 (d, 6H, *Isoprop*-Me), 1.63 ppm (d, 6H, *Isoprop*-Me)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz in CD_3NO_2): δ = 107.5 (s, *Phenylen*-C₄/9), 102.4 (d, *cod*), 96.2 (s, *ortho*-Phenylen), 84.6 (s, *meta*-Phenylen), 72.7 (s, Cp^*), 70.5 (d, *cod*), 56.7 (s, *Isoprop*-CH), 33.4 (s, *cod*), 29.3 (s, *cod*), 22.0 (s, *Isoprop*-Me), 20.2 (s, *Isoprop*-Me), 10.2 ppm (s, Cp^*)

Isomer B:

^1H -NMR (200 MHz in Aceton- d_6): δ = 7.18 (m, 2H, *ortho*-Phenylen), 6.46 (m, 2H, *Isoprop*-CH), 5.87 (m, 2H, *meta*-Phenylen), 5.08 (m, 2H, *cod*), 3.44 (m, 2H, *cod*), 2.43 (br m, 4H, *cod*), 2.0 (br m, 4H, *cod*), 1.90 (s, 15H, Cp^*), 1.93 (d, 6H, *Isoprop*-Me), 1.84 ppm (d, 6H, *Isoprop*-Me)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz in CD_3NO_2): $\delta = 107.8$ (s, *Phenylene-C4/9*), 101.5 (d, cod), 96.5 (s, *ortho-Phenylene*), 83.9 (s, *meta-Phenylene*), 71.9 (s, Cp^*), 70.2 (d, cod), 56.2 (s, *Isoprop-CH*), 33.2 (s, cod), 29.2 (s, cod), 21.6 (s, *Isoprop-Me*), 21.0 (s, *Isoprop-Me*), 10.5 ppm (s, Cp^*)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in Aceton- d_6): $\delta = -143.0$ ppm (sept, PF_6)

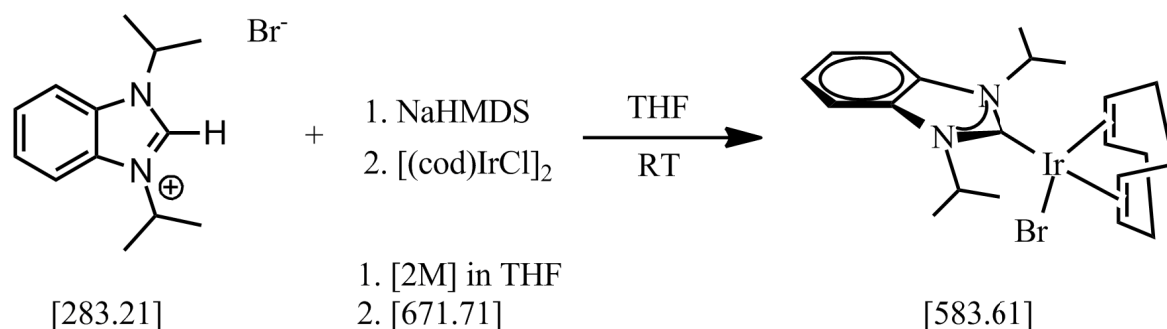
MS (MALDI): 685 [Molpeak $^+$] (passendes Isotopenmuster)

Elementaranalyse (CHN): $\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{ClF}_6\text{N}_2\text{PRhRu}$

ber.: C 44.85, H 5.46, N 3.37

gef.: C 45.39, H 6.23, N 3.18

7.4.18 Bromo(η^4 -1,5-cyclooctadien)(1,3-Diisopropylbenzimidazol-2-yliden)iridium(I)



In einen 100 mL Schlenkkolben wurden 233 mg (823 μmol) 1,3-Diisopropylbenzimidazolium-bromid eingewogen und in 20 mL THF gelöst. Anschließend wurde diese Lösung bei Raumtemperatur mit 420 μL (840 μmol) NaHMDS tropfenweise versetzt. Die Lösung wurde für weitere 30 Min. gerührt. Nach Zugabe von 271 mg (403 μmol) $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$ wurde die Reaktionslösung über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde im HV entfernt und der entstandene Feststoff durch Säulenchromatografie (Aluminiumoxid/Methylenchlorid) gereinigt, wodurch das analytisch reine Produkt erhalten wurde.

Ausbeute: 344 mg (639 μmol) = 80 %

^1H -NMR (200 MHz in CDCl_3): $\delta = 7.50$ (m, 2H, *ortho*-Phenylene), 7.15 (m, 2H, *meta*-Phenylene), 6.11 (sept, 2H, $^i\text{Pr-CH}$), 4.72 (m, 2H, *cod*), 3.09 (m, 2H, *cod*), 2.22 (m, 4H, *cod*), 1.77 (m, 4H, *cod*), 1.74 (d, 6H, $^i\text{Pr-Me}$), 1.62 ppm (d, 6H, $^i\text{Pr-Me}$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz in CDCl_3): $\delta = 189.9$ (s, *Carben-C*), 134.0 (s, *Phenylene-C4/9*), 121.8 (s, *Phenylene-C5/8*), 112.6 (s, *Phenylene-C6/7*), 85.0 (s, *cod*), 53.6 (s, *cod*), 52.6 (s, $^i\text{Pr-CH}$), 33.5 (s, *cod*), 29.8 (s, *cod*), 21.7 (s, $^i\text{Pr-Me}$), 20.6 ppm (s, $^i\text{Pr-Me}$)

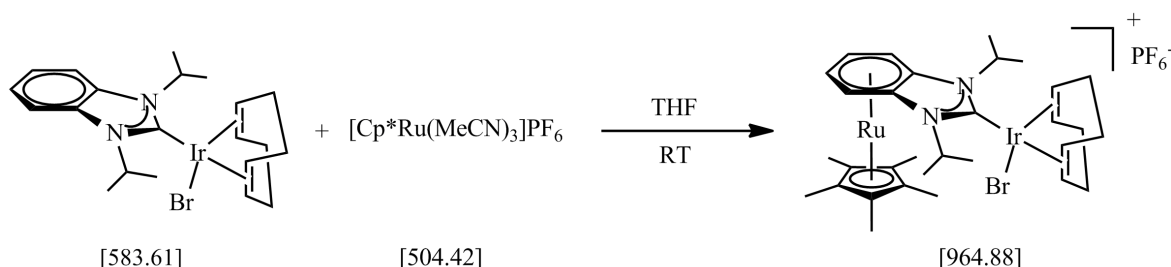
MS (MALDI): 583 [Molpeak $^+$], 504 [Molpeak $^+$ -Br]

Elementaranalyse (CHN): $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{BrN}_2\text{Ir}$

ber.: C 43.29, H 5.19, N 4.81

gef.: C 43.10, H 5.17, N 4.67

7.4.19 Bromo(η^4 -1,5-cyclooctadien)[(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(η^6 -1,3-diisopropylbenzimidazol-2-yliden)ruthenium(II)]iridium(I)-hexafluorophosphat



133 mg (247 μmol) Bromo(1,3-diisopropylbenzimidazol-2-yliden)(η^4 -1,5-cyclooctadien)iridium(I) und 125 mg (248 μmol) $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ wurden gemeinsam in 15 mL Methylenchlorid gelöst und bei Raumtemperatur für 17 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde bis auf etwa 3 mL eingengt und anschließend mit 20 mL Diethylether versetzt. Die Suspension wurde für weitere 30 Min. gerührt und anschließend wurde vom Feststoff abdekantiert. Nach nochmaligem Waschen des Feststoffs mit 20 mL Diethylether und Trocknen im HV konnte das Produkt analysenrein erhalten werden. Das Produkt bildete sich in Form von zwei Isomeren.

Ausbeute: 216 mg (235 μmol) = 95 %

Isomer A:

^1H -NMR (500 MHz in Aceton- d_6): $\delta = 7.20$ (m, 2H, *ortho*-Phenylene), 6.26 (sept, 2H, *iPr*-CH), 5.92 (m, 2H, *meta*-Phenylene), 4.80 (m, 2H, *cod*), 3.30 (m, 2H, *cod*), 2.30 (br m, 4H, *cod*), 1.95 (s, 15H, C_5Me_5), 1.94 (d, 6H, *iPr*-Me), 1.90 (br m, 4H, *cod*), 1.62 ppm (d, 6H, *iPr*-Me)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz in Aceton- d_6): $\delta = 202.7$ (s, Carben-C), 96.1 (s, C_5Me_5), 84.6 (s, *ortho*-Phenylene), 73.5 (s, *meta*-Phenylene), 55.4 (s, *iPr*-CH), 22.5 (s, *iPr*-Me), 10.8 ppm (s, C_5Me_5)

Isomer B:

^1H -NMR (500 MHz in Aceton- d_6): $\delta = 7.10$ (m, 2H, *ortho*-Phenylene), 6.28 (m, 2H, *iPr*-CH), 5.84 (m, 2H, *meta*-Phenylene), 4.80 (m, 2H, *cod*), 3.30 (m, 2H, *cod*), 2.30 (br m, 4H, *cod*), 2.00 (s, 15H, C_5Me_5), 1.90 (br m, 4H, *cod*), 1.82 (d, 6H, *iPr*-Me), 1.77 ppm (d, 6H, *iPr*-Me)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz in Aceton- d_6): $\delta = 202.5$ (s, Carben-C), 96.3 (s, C_5Me_5), 83.9 (s, *ortho*-Phenylene), 71.9 (s, *meta*-Phenylene), 56.0 (s, *iPr*-CH), 34.1 (s, *cod*), 21.5 (s, *iPr*-Me), 11.1 ppm (s, C_5Me_5)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in Aceton- d_6): $\delta = -143.0$ ppm (sept, PF_6)

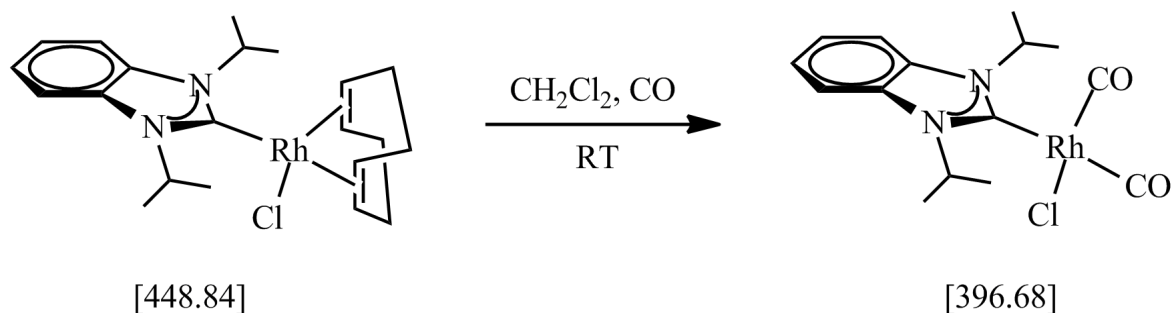
MS (MALDI): 819 [Molpeak⁺] (passendes Isotopenmuster)

Elementaranalyse (CHN): $\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{BrF}_6\text{N}_2\text{PIrRu}$

ber.: C 38.63, H 4.71, N 2.91

gef.: C 38.85, H 4.89, N 2.84

7.4.20 Chloro(dicarbonyl)(1,3-diisopropylbenzimidazol-2-yliden)rhodium(I)



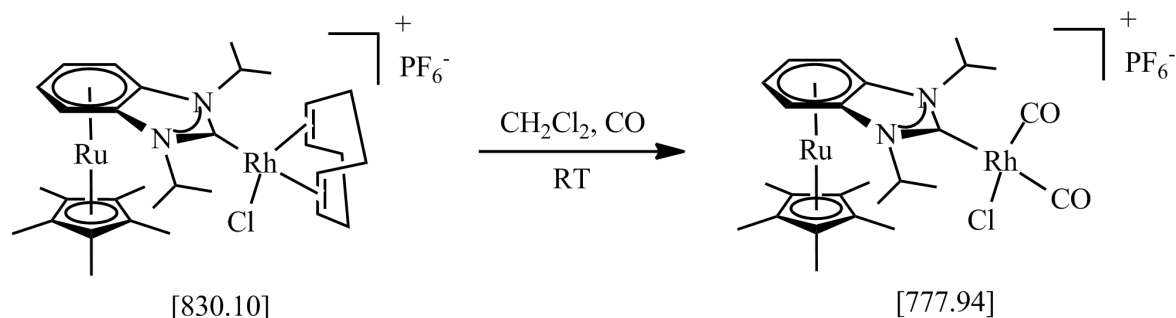
^1H -NMR (500 MHz in CDCl_3): $\delta = 7.54$ (m, 2H, *ortho*-Phenylene), 7.22 (m, 2H, *meta*-Phenylene), 5.69 (sept, 2H, $^i\text{Pr-CH}$), 5.51 (s, 4H, *freies cod*), 2.29 (s, 8H, *freies cod*), 1.65 (d, 6H, $^i\text{Pr-Me}$), 1.64 ppm (d, 6H, $^i\text{Pr-Me}$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz in CDCl_3): $\delta = 184.5$ (d, $^1J_{\text{Rh-C}}=54$ Hz, *Carben-C*), 181.8 (d, $^1J_{\text{Rh-C}} = 43$ Hz, *CO*), 181.5 (d, $^1J_{\text{Rh-C}} = 75$ Hz, *CO*), 132.4 (s, *Phenylene-C4/9*), 127.7 (s, *freies cod*), 121.8 (s, *Phenylene-C5/8*), 112.0 (s, *Phenylene-C6/7*), 53.6 (s, $^i\text{Pr-CH}$), 27.0 (s, *freies cod*), 20.1 (s, $^i\text{Pr-Me}$), 19.9 ppm (s, $^i\text{Pr-Me}$)

MS (MALDI): 368 [Molpeak⁺], 203 [Molpeak⁺ -Rh(CO)₂Cl]

IR (CH_2Cl_2): $\nu = 2086, 2004 \text{ cm}^{-1}$

7.4.21 Chloro(dicarbonyl)[(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(η^6 -1,3-diisopropylbenzimidazol-2-yliden)-ruthenium(II)]rhodium(I)-hexafluorophosphat



Isomer A:

^1H -NMR (200 MHz in Aceton- d_6): δ = 7.63 (m, 2H, *ortho*-Phenylen), 6.32 (m, 2H, *meta*-Phenylen), 5.71 (sept, 2H, *iPr*-CH), 5.51 (s, 4H, *freies cod*), 2.33 (s, 8H, *freies cod*), 2.02 (s, 15H, C_5Me_5), 1.79 (d, 6H, *iPr*-Me), 1.75 ppm (d, 6H, *iPr*-Me)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz in Aceton- d_6): δ = 186.7 (d, CO), 184.3 (d, CO), 176.8 (d, Carben-C), 129.6 (s, *freies cod*), 112.7 (s, Phenylen-C5/8), 108.3 (s, Phenylen-C6/7), 98.3 (s, C_5Me_5), 52.7 (s, *iPr*-CH), 29.1 (s, *freies cod*), 20.4 (s, *iPr*-Me), 10.6 ppm (s, C_5Me_5)

Isomer B:

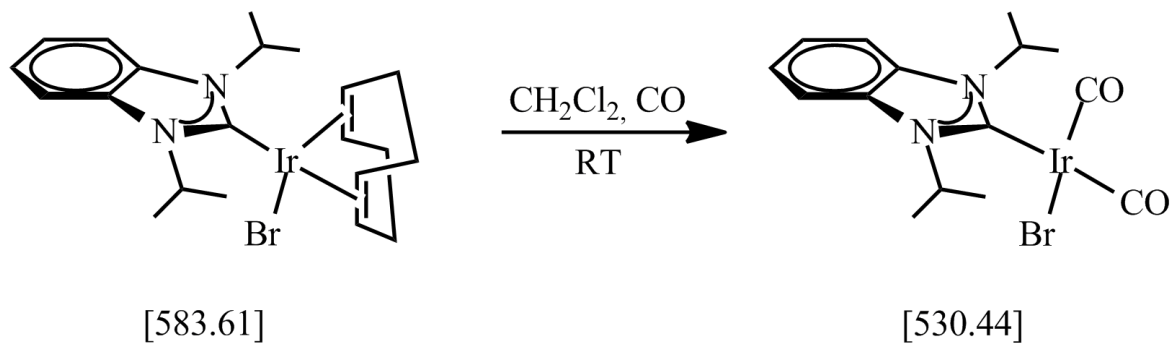
^1H -NMR (200 MHz in Aceton- d_6): δ = 7.52 (m, 2H, *ortho*-Phenylen), 6.30 (m, 2H, *meta*-Phenylen), 5.69 (sept, 2H, *iPr*-CH), 5.51 (s, 4H, *freies cod*), 2.33 (s, 8H, *freies cod*), 1.98 (s, 15H, C_5Me_5), 1.75 (d, 6H, *iPr*-Me), 1.73 ppm (d, 6H, *iPr*-Me)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz in Aceton- d_6): δ = 186.7 (d, CO), 184.3 (d, CO), 176.8 (d, Carben-C), 129.6 (s, *freies cod*), 109.2 (s, Phenylen-C5/8), 109.2 (s, Phenylen-C6/7), 97.9 (s, C_5Me_5), 52.9 (s, *iPr*-CH), 29.1 (s, *freies cod*), 20.3 (s, *iPr*-Me), 10.7 ppm (s, C_5Me_5)

MS (MALDI): 633 [Molpeak^+], 605 [$\text{Molpeak}^+ - \text{CO}$] (passendes Isotopenmuster)

IR (CH_2Cl_2): ν = 2092, 2011 cm^{-1}

7.4.22 Bromo(dicarbonyl)(1,3-diisopropylbenzimidazol-2-yliden)iridium(I)



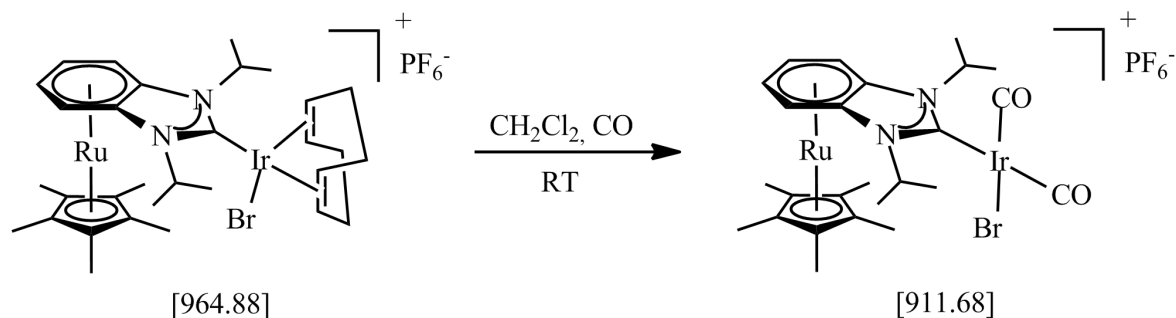
^1H -NMR (500 MHz in CDCl_3): δ = 7.61 (m, 2H, *ortho*-Phenylen), 7.31 (m, 2H, *meta*-Phenylen), 5.77 (sept, 2H, ^iPr -CH), 5.57 (s, 4H, *freies cod*), 2.34 (s, 8H, *freies cod*), 1.68 (d, 6H, ^iPr -Me), 1.65 ppm (d, 6H, ^iPr -Me)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz in CDCl_3): δ = 181.7 (s, *Carben-C*), 175.2 (s, *CO*), 168.0 (s, *CO*), 133.7 (s, *Phenylen-C4/9*), 129.1 (s, *freies cod*), 123.5 (s, *Phenylen-C5/8*), 113.8 (s, *Phenylen-C6/7*), 54.8 (s, ^iPr -CH), 28.4 (s, *freies cod*), 21.3 (s, ^iPr -Me), 20.8 ppm (s, ^iPr -Me)

MS (MALDI): 530 [Molpeak^+], 502 [$\text{Molpeak}^+ - \text{CO}$], 474 [$\text{Molpeak}^+ - 2\text{CO}$]

IR (CH_2Cl_2): ν = 2071, 1989 cm^{-1}

7.4.23 Bromo(dicarbonyl)[(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(η^6 -1,3-diisopropylbenzimidazol-2-yliden)-ruthenium(II)]iridium(I)-hexafluorophosphat



Isomer A:

^1H -NMR (200 MHz in Aceton- d_6): $\delta = 7.28$ (m, 2H, *ortho*-Phenylene), 6.02 (m, 2H, *meta*-Phenylene), 5.69 (sept, 2H, $^i\text{Pr-CH}$), 5.51 (s, 4H, *freies cod*), 2.33 (s, 8H, *freies cod*), 1.97 (s, 15H, C_5Me_5), 1.80 (d, 6H, $^i\text{Pr-Me}$), 1.77 ppm (d, 6H, $^i\text{Pr-Me}$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz in Aceton- d_6): $\delta = 185.4$ (s, CO), 182.6 (s, CO), 167.5 (s, Carben-C), 129.7 (s, *freies cod*), 111.8 (s, Phenylene-C5/8), 109.0 (s, Phenylene-C6/7), 97.1 (s, C_5Me_5), 50.3 (s, $^i\text{Pr-CH}$), 29.0 (s, *freies cod*), 21.3 (s, $^i\text{Pr-Me}$), 10.8 ppm (s, C_5Me_5)

Isomer B:

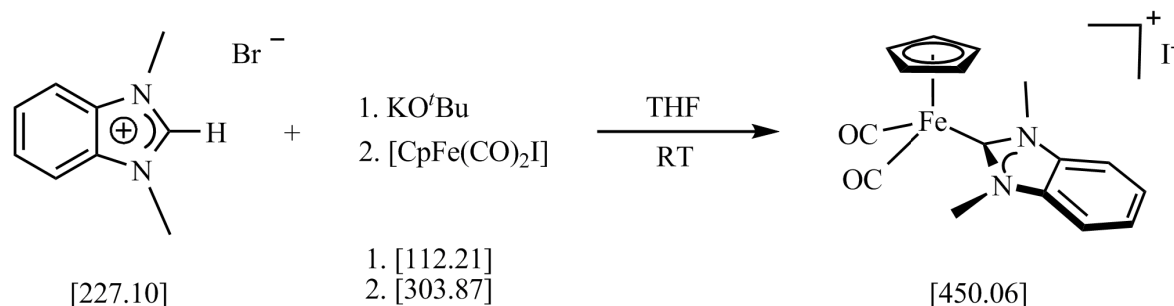
^1H -NMR (200 MHz in Aceton- d_6): $\delta = 7.40$ (m, 2H, *ortho*-Phenylene), 6.02 (m, 2H, *meta*-Phenylene), 5.69 (sept, 2H, $^i\text{Pr-CH}$), 5.51 (s, 4H, *freies cod*), 2.33 (s, 8H, *freies cod*), 1.99 (s, 15H, C_5Me_5), 1.76 (d, 6H, $^i\text{Pr-Me}$), 1.73 ppm (d, 6H, $^i\text{Pr-Me}$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz in Aceton- d_6): $\delta = 185.4$ (s, CO), 182.6 (s, CO), 167.5 (s, Carben-C), 129.6 (s, *freies cod*), 111.8 (s, Phenylene-C5/8), 109.0 (s, Phenylene-C6/7), 97.1 (s, C_5Me_5), 50.3 (s, $^i\text{Pr-CH}$), 29.0 (s, *freies cod*), 21.3 (s, $^i\text{Pr-Me}$), 10.8 ppm (s, C_5Me_5)

MS (MALDI): 767 [Molpeak $^+$], 711 [Molpeak $^+$ - 2CO] (passende Isotopenmuster)

IR (CH_2Cl_2): $\nu = 2077, 1995 \text{ cm}^{-1}$

7.4.24 $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\text{dicarbonyl})(1,3\text{-dimethylbenzimidazol-2-yliden})\text{eisen(II)}]\text{-iodid}$



In einen Schlenkkolben wurden 1.85 g (6.75 mmol) 1,3-Dimethylbenzimidazoliumiodid und 0.9 g (8.0 mmol) Kalium-*tert.*butanolat eingewogen und in 20 mL THF gelöst. Die farblose Suspension wurde 15 Min. bei Raumtemperatur gerührt, während sie sich immer mehr gelb färbte. 2.04 g (6.71 mmol) $[\text{CpFe(CO)}_2\text{I}]$, gelöst in 50 mL trockenem Toluol, wurden zu der gelben Suspension gegeben und über Nacht gerührt. Die braune Suspension wurde filtriert, zunächst mit 2x10 mL Toluol gewaschen und anschließend das Produkt mit 4x20 mL Methylenchlorid extrahiert. Nachdem das Lösungsmittel im HV entfernt wurde, konnte das Produkt in ausreichender Menge als brauner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 1.08 g (2.41 mmol) = 36 %

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz in CDCl_3): δ = 7.42 (m, 2H, *ortho*-Phenylen), 7.35 (m, 2H, *meta*-Phenylen), 5.58 (s, 5H, Cp), 4.12 ppm (s, 6H, Me)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz in CDCl_3): δ = 210.8 (s, CO), 180.8 (s, Carben-C2), 136.4 (s, BzIm-C4/9), 124.6 (s, BzIm-C6/7), 110.8 (s, BzImC5/8), 87.9 (s, Cp), 37.7 ppm (s, Me)

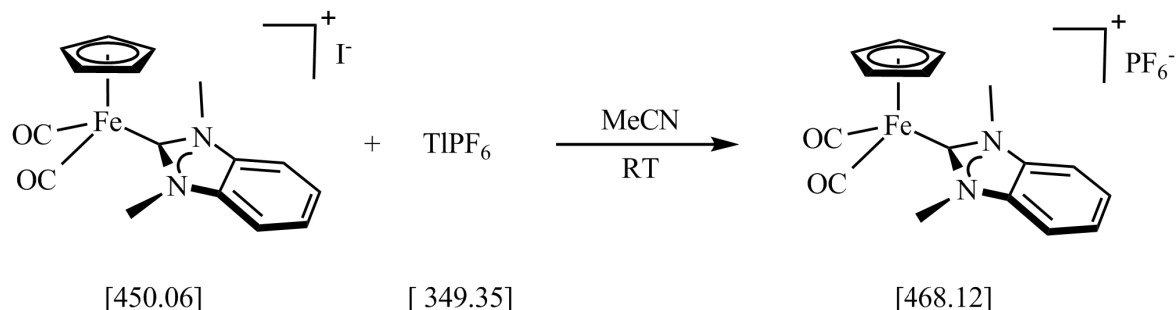
MS (MALDI): 323 [Molpeak⁺], 267 [Molpeak⁺ - 2CO]

Elementaranalyse (CHN): $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{FeIN}_2\text{O}_2$

ber.: C 42.70, H 3.36, N 6.22

gef.: C 42.63, H 3.27, N 6.13

7.4.25 $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\text{dicarbonyl})(1,3\text{-dimethylbenzimidazol-2-yliden})\text{eisen(II)}]\text{-hexafluorophosphat}$



591 mg (1.31 mmol) $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\text{dicarbonyl})(1,3\text{-dimethylbenzimidazol-2-yliden})\text{eisen(II)}]\text{-iodid}$ und 458 mg (1.31 mmol) TlPF_6 wurden in 20 mL trockenem Acetonitril 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde über etwas Celite (1cm) filtriert und der Rückstand mit 20 mL Acetonitril nachgewaschen. Die kombinierten organischen Phasen wurden im HV bis auf etwa 3 mL eingengt und anschließend mit 20 mL Diethylether versetzt. Das Lösungsmittel wurde vom ausgefallenen Feststoff abdekantiert und der Feststoff nochmals mit 20 mL Diethylether gewaschen. Nach Trocknen des Feststoff im HV für mehrere Stunden konnte das Produkt als orangener Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 597 mg (1.28 mmol) = 98 %

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz in CD_3CN): δ = 7.59 (m, 2H, *ortho-Phenylene*), 7.45 (m, 2H, *meta-Phenylene*), 5.39 (s, 5H, *Cp*), 4.02 ppm (s, 6H, *Me*)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz in CD_3CN): δ = 212.6 (s, *CO*), 183.9 (s, *Carben-C2*), 137.8 (s, *C4/9*), 125.1 (s, *C6/7*), 111.9 (s, *C5/8*), 88.8 (s, *Cp*), 37.2 ppm (s, *Me*)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in CD_3CN): δ = -144.6 ppm (sept, PF_6)

MS (MALDI): 323 [Molpeak^+], 267 [$\text{Molpeak}^+ - 2\text{CO}$]

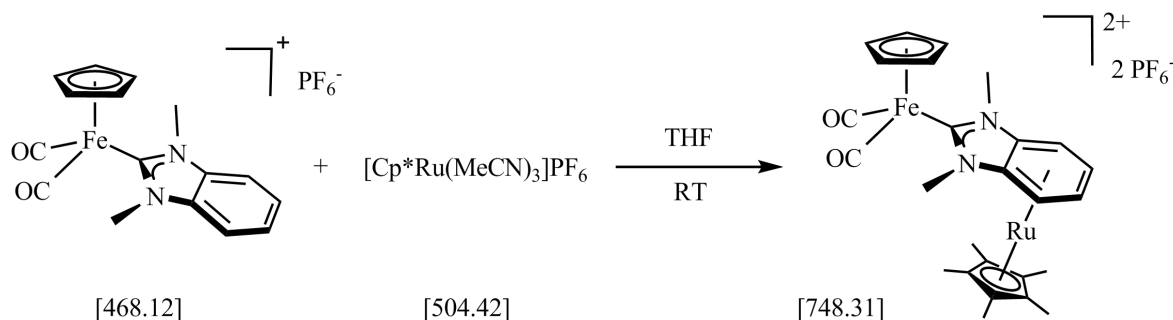
IR (ATR): ν = 2034, 1982 cm^{-1}

Elementaranalyse (CHN): $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{FeN}_2\text{O}_2\text{P}$

ber.: C 41.05, H 3.32, N 5.98

gef.: C 41.22, H 3.48, N 6.10

7.4.26 $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\text{dicarbonyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3-dimethylbenzimidazol-2-yliden})\text{ruthenium(II)eisen(II)}]\text{-dihexafluorophosphat}$



176 mg (376 μmol) $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\text{dicarbonyl})(1,3\text{-dimethylbenzimidazol-2-yliden})\text{eisen(II)}]\text{-hexafluorophosphat}$ und 189 mg (375 μmol) wurden separat in 30 mL THF gelöst. Beide Suspensionen wurden kombiniert und 4 h bei Raumtemperatur gerührt, während sich die dunkel grüne Suspension langsam gelb färbte. Das Lösungsmittel wurde im HV bis auf etwa 3 mL eingeeengt und unter starkem Rühren wurden 20 mL Diethylether zugegeben, woraufhin das Produkt ausfiel. Die Suspension wurde filtriert, der weiße Feststoff mit 20 mL Methylenchlorid gewaschen und anschließend im HV getrocknet.

Ausbeute: 251 mg (296 μmol) = 79 %

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz in CD_3CN): δ = 6.71 (m, 2H, *ortho*-Phenylen), 5.89 (m, 2H, *meta*-Phenylen), 5.50 (s, 5H, Cp), 3.98 (s, 6H, Me), 1.81 ppm (s, 15H, C_5Me_5)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz in CD_3CN): δ = 211.0 (s, CO), 203.3 (s, Carben-C2), 108.3 (s, BzIm-C4/9), 97.1 (s, BzIm-C5/8), 89.1 (s, C_5Me_5), 85.6 (s, BzImC6/7), 72.8 (s, Cp), 38.3 (s, Me), 10.6 ppm (s, C_5Me_5)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in CD_3CN): δ = -144.6 ppm (sept, PF_6)

MS (FAB): 559 [Molpeak⁺ -H], 532 [Molpeak⁺ -CO], 504 [Molpeak⁺ -2CO] (passendes Isotopenmuster)

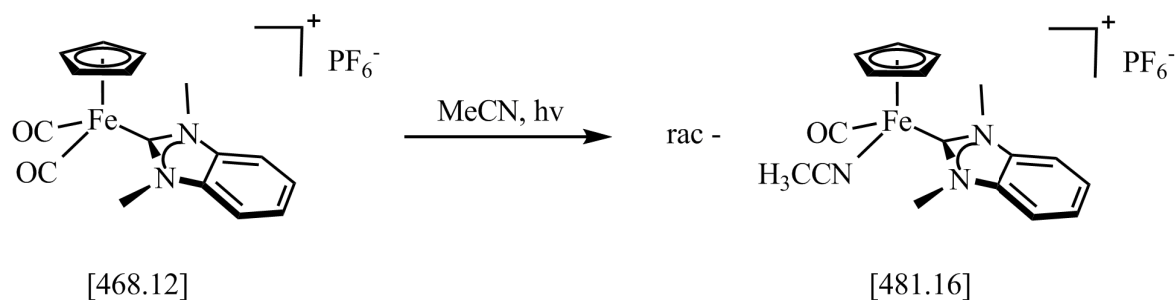
IR (ATR): ν = 2027, 1986 cm^{-1}

Elementaranalyse (CHN): $C_{26}H_{30}F_{12}FeN_2O_2P_2Ru$

ber.: C 36.77, H 3.56, N 3.30

gef.: C 36.44, H 3.67, N 3.26

7.4.27 *rac*-[(Acetonitril)(η^5 -cyclopentadienyl)(carbonyl)-
(1,3-dimethylbenzimidazol-2-yliden)eisen(II)]-
hexafluorophosphat



Während des Kristallisationsprozesses von [(η^5 -Cyclopentadienyl)(dicarbonyl)(1,3-dimethylbenzimidazol-2-yliden)eisen(II)]-hexafluorophosphat aus einer 1:2-Mischung von Acetonitril/Diethylether bildeten sich quantitativ Einkristalle des nachfolgend vollständig charakterisierten Komplexes. Die Reaktion findet ausschließlich unter Lichteinfluss statt. Versuche diese Reaktion thermisch zu erzwingen schlugen fehl.

^1H -NMR (200 MHz in Aceton- d_6): δ = 7.65 (m, 2H, *ortho*-Phenylene), 7.44 (m, 2H, *meta*-Phenylene), 5.13 (s, 5H, Cp), 4.21 (s, 6H, Me), 2.47 ppm (s, 3H, NCMe)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz in Aceton- d_6): δ = 195.6 (s, CO), 180.4 (s, C2), 137.5 (s, C4/9), 124.0 (s, C6/7), 110.9 (s, C5/8), 83.7 (s, Cp), 36.1 (s, Me), 4.6 ppm (s, NCMe)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CD_3CN): δ = -144.6 ppm (sept, PF_6)

MS (MALDI): 267 [Molpeak $^+$ -CO - CH_3CN]

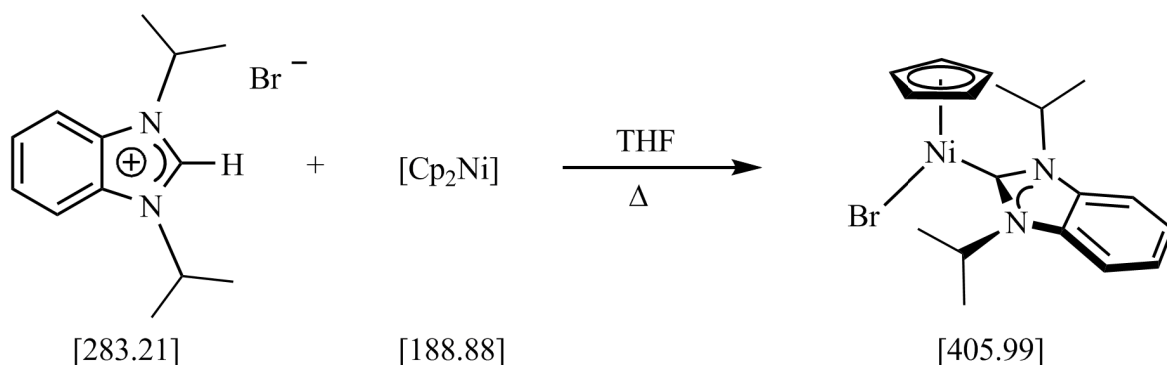
IR (CH_2Cl_2): ν = 1987 cm^{-1}

Elementaranalyse (CHN): $C_{17}H_{18}F_6FeN_3OP$

ber.: C 42.44, H 3.77, N 8.73

gef.: C 42.65, H 3.84, N 8.64

7.4.28 Bromo(η^5 -cyclopentadienyl)(1,3-diisopropylbenzimidazol-2-yliden)nickel(II)



In einem 250 mL Schlenkkolben wurden 2.00 g (7.06 mmol) Nickelocen und 1.63 g (8.63 mmol) 1,3-Diisopropylbenzimidazolium-bromid eingewogen und sekuriert. Nach Zugabe von 100 mL THF wurde die grünliche Reaktionslösung für 16 h refluxiert. Dabei bildete sich nach und nach eine rote Suspension. Die Produktsuspension wurde filtriert, der Feststoff mit weiteren 20 mL THF gewaschen und die organische Phase im HV bis zur Trockenen eingengt. Die Rückstände wurden in n-Hexan suspendiert, filtriert und mit reichlich Hexan nachgewaschen. Der rote Feststoff wurde auf der Fritte für mehrere Stunden im HV getrocknet.

Ausbeute: 1.42 g (3.50 mmol) = 50 %

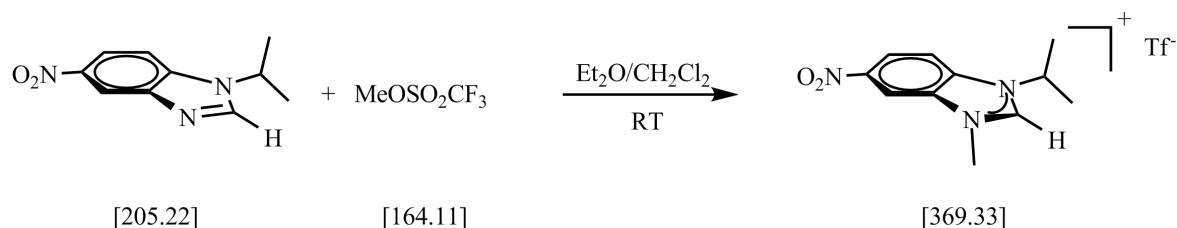
^1H -NMR (500 MHz in CDCl_3): δ = 7.52 (m, 2H, *ortho*-Phenyl-H), 7.15 (m, 2H, *meta*-Phenyl-H), 7.06 (sept, 2H, *Isoprop.*-CH), 5.33 (m, 5H, Cp), 1.77 (d, 6H, *Isoprop.*-Me), 1.71 ppm (d, 6H, *Isoprop.*-Me)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz in CDCl_3): δ = 175.6 (s, Carben-C), 134.3 (s, Phenyl-Brücke), 121.7 (s, *ortho*-Phenyl), 112.0 (s, *meta*-Phenyl), 92.2 (s, Cp), 55.7 (s, *Isoprop.*-CH), 21.2 (s, *Isoprop.*-Me), 20.9 ppm (s, *Isoprop.*-Me)

MS (EI): 406 [Molpeak⁺, Int. 60 %], 259 [Molpeak⁺ -Cp -Br, Int. 100 %]

Eine weitere Aufreinigung mittels Säulenchromatografie zur Elementaranalyse war nicht möglich, da sich die Verbindung rasch auf dem Säulenmaterial zersetzte. Auch zahlreiche Kristallisationsversuche schlugen fehl.

7.4.29 1-Isopropyl-3-methyl-6-nitrobenzimidazolium-trifluoromethansulfonat



340 mg (1.66 mmol) 1-Isopropyl-6-nitrobenzimidazol wurden in einen 100 mL Schlenk-
kolben eingewogen, sekuriert und in einer Mischung aus 20 mL Diethylether und 10
mL Methylenchlorid gelöst. Nach der Zugabe von 240 μ L (2.12 mmol) Methyltrifluor-
methansulfonat wurde die Reaktionsmischung für 1 h bei RT gerührt. Dabei fiel ein
farbloser Feststoff aus. Das Lösungsmittel wurde vom Feststoff abdekantiert, der Fest-
stoff mit zwei 10 mL Portionen Diethylether nachgewaschen und der Feststoff im HV
getrocknet.

Ausbeute: 549 mg (1.49 mmol) = 90 %

^1H -NMR (200 MHz in Aceton- d_6): δ = 10.04 (s, 1H, *BzImC2*-H), 9.04 (s, 1H, *BzImC5*-H), 8.60 (m, 1H, *BzImC7*-H), 8.44 (s, 1H, *BzImC8*-H), 5.35 (sept, 1H, *Isoprop*-CH), 4.43 (s, 3H, *Me*), 1.82 ppm (d, 6H, *Isoprop*-Me)

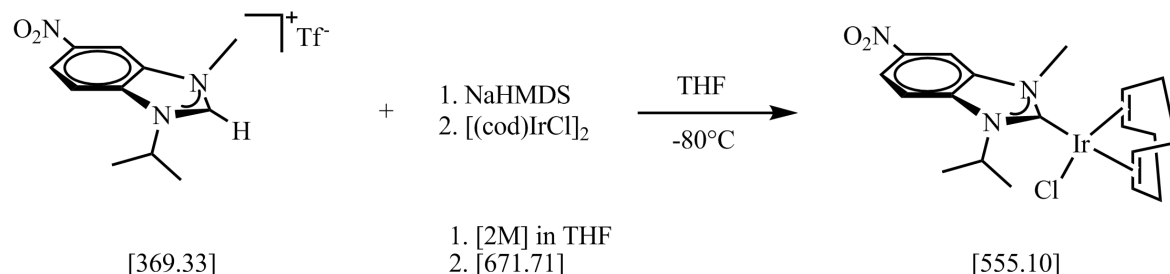
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in Aceton- d_6): δ = 147.7 (s, *BzIm-C2*), 146.6 (s, *BzIm-C6*), 135.9 (s, *BzIm-C4*), 133.9 (s, *BzIm-C9*), 123.0 (s, *BzIm-C5*), 116.3 (s, *BzIm-C7*), 112.0 (s, *BzIm-C8*), 53.4 (s, *Isoprop*-CH), 35.1 (s, *Me*), 22.5 ppm (s, *Isoprop*-Me)

Elementaranalyse (CHN): $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$

ber.: C 39.03, H 3.82, N 11.38

gef.: C 39.08, H 3.92, N 11.40

7.4.30 Chloro(η^4 -1,4-cyclooctadien)(1-isopropyl-3-methyl-6-nitrobenzimidazol-2-yliden)iridium(I)



127 mg (344 μ mol) 1-Isopropyl-3-methyl-6-nitrobenzimidazolium-trifluormethansulfonat wurden gemeinsam mit 122 mg (181 μ mol) [(cod)IrCl]₂ in 20 mL THF gelöst und bei -80°C mit 190 μ L (380 μ mol) NaHMDS deprotoniert. Es bildete sich spontan eine rote Lösung. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt, während das Kältebad langsam auftaute. Das Lösungsmittel wurde im HV entfernt und die Reaktionsmischung säulenchromatografisch (Aluminiumoxid) getrennt. Das dunkel-gelbe, analysenreine Produkt wurde mit Methylenchlorid/THF (1:1) eluiert.

Ausbeute: 159 mg (286 μ mol) = 83 %

¹H-NMR (200 MHz in CDCl₃): δ = 8.15 (s, 2H, *BzImC5/7-H*), 7.53 (m, 1H, *BzImC8-H*), 6.19 (sept, 1H, *Isoprop-CH*), 4.85 (m, 1H, *COD-olefin.*), 4.71 (m, 1H, *COD-olefin.*), 4.22 (s, 3H, *Me*), 3.00 (m, 2H, *COD-olefin.*), 2.28 (m, 4H, *COD-aliph.*), 1.80 (m, 4H, *COD-aliph.*), 1.74 (d, 3H, *Isoprop-Me*), 1.64 ppm (d, 3H, *Isoprop-Me*)

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz in CDCl₃): δ = 196.7 (s, *Carben-C2*), 142.0 (s, *BzIm-C6*), 135.6 (s, *BzIm-C4*), 135.4 (s, *BzIm-C9*), 117.3 (s, *BzIm-C5*), 110.3 (s, *BzIm-C7*), 104.9 (s, *BzIm-C8*), 87.9 (s, *COD-olefin.*), 86.8 (s, *COD-olefin.*), 66.9 (s, *Isoprop.*), 53.6 (s, *COD-olefin.*), 51.5 (s, *COD-olefin.*), 33.6 (s, *Me*), 33.0 (s, *COD-aliph.*), 32.0 (s, *COD-aliph.*), 28.8 (s, *COD-aliph.*), 27.8 (s, *COD-aliph.*), 20.6 (s, *Isoprop-Me*), 19.8 ppm (s, *Isoprop-Me*)

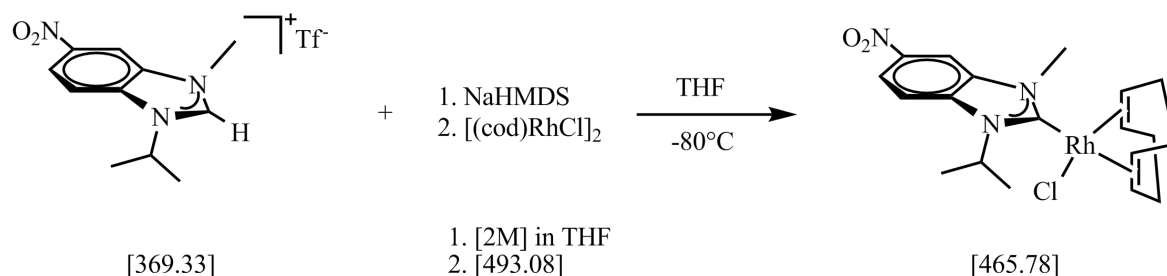
MS (MALDI): 555 [Molpeak⁺, Int. 100 %]

Elementaranalyse (CHN): C₁₉H₂₅ClN₃O₂Ir

ber.: C 41.11, H 4.54, N 7.57

gef.: C 41.80, H 4.69, N 7.92

7.4.31 Chloro(η^4 -1,4-Cyclooctadien)(1-Isopropyl-3-methyl-6-nitrobenzimidazol-2-yliden)rhodium(I)



126 mg (341 μmol) 1-Isopropyl-3-methyl-6-nitrobenzimidazolium-trifluormethansulfonat wurden gemeinsam mit 100 mg (203 μmol) [(cod)RhCl]₂ in 20 mL THF gelöst und bei -80°C mit 190 μL (380 μmol) NaHMDS deprotoniert. Es bildete sich spontan eine rote Lösung. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt, während das Kältebad langsam auftaute. Das Lösungsmittel wurde im HV entfernt und die Reaktionsmischung säulenchromatografisch (Aluminiumoxid) getrennt. Das hell-gelbe, analysenreine Produkt wurde mit Methylenchlorid/THF (1:1) eluiert.

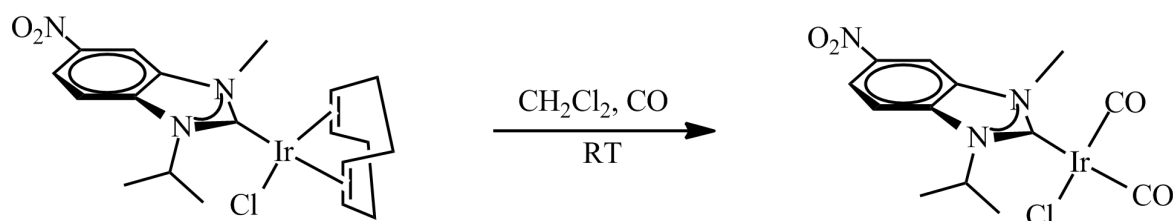
Ausbeute: 97 mg (208 μmol) = 61 %

¹H-NMR (200 MHz in CDCl₃): δ = 8.20 (s, 2H, *BzIm*C5/7-H), 7.58 (m, 1H, *BzIm*C8-H), 6.48 (sept, 1H, *Isoprop*-CH), 5.23 (m, 2H, *COD*-olefin.), 4.42 (s, 3H, *Me*), 3.45 (m, 2H, *COD*-olefin.), 2.49 (m, 4H, *COD*-aliph.), 2.07 (m, 4H, *COD*-aliph.), 1.83 (d, 3H, *Isoprop*-Me), 1.74 ppm (d, 3H, *Isoprop*-Me)

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz in CDCl₃): δ = 202.5 (d, ¹*J*_{Rh-C} = 51.1 Hz, *Carben*-C2), 141.9 (s, *BzIm*-C6), 135.3 (s, *BzIm*-C4), 135.1 (s, *BzIm*-C9), 117.2 (s, *BzIm*-C5), 110.1 (s, *BzIm*-C7), 104.7 (s, *BzIm*-C8), 100.7 (d, ¹*J*_{Rh-C} = 6.5 Hz, *COD*-olefin.), 99.9 (d, ¹*J*_{Rh-C} = 6.5 Hz, *COD*-olefin.), 67.9 (d, ¹*J*_{Rh-C} = 14.4 Hz, *COD*-olefin.), 67.5 (d, ¹*J*_{Rh-C} = 14.2 Hz, *COD*-olefin.), 53.8 (s, *Isoprop*-CH), 34.0 (s, *Me*), 32.3 (s, *COD*-aliph.), 31.5 (s, *COD*-aliph.), 28.1 (s, *COD*-aliph.), 27.4 (s, *COD*-aliph.), 20.6 (s, *Isoprop*-Me), 20.1 ppm (s, *Isoprop*-Me)

MS (EI): 465 [Molpeak⁺, Int. 50 %], 430 [Molpeak⁺ -Cl, Int. 30 %], 321 [Molpeak⁺ -Cl -COD, Int. 35 %]

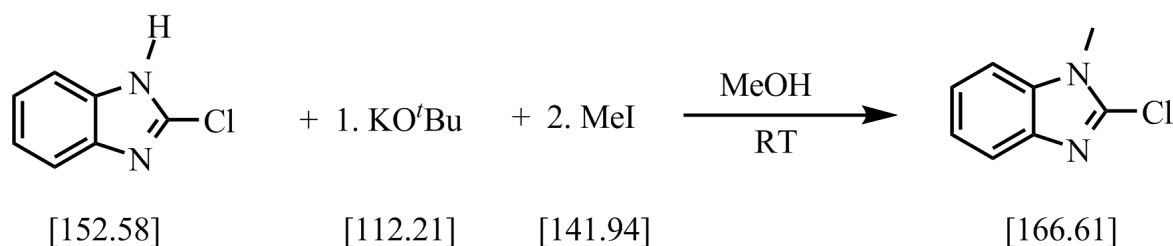
7.4.32 Chloro(dicarbonyl)(1-Isopropyl-3-methyl-6-nitrobenzimidazol-2-yliden)iridium(I)



MS (MALDI): 503 [Molpeak⁺]

IR (CH₂Cl₂): $\nu = 2074, 1991 \text{ cm}^{-1}$

7.4.33 2-Chlor-1-methylbenzimidazol



In einem 250 mL Kolben wurden 3.0 g (19.7 mmol) 2-Chlorbenzimidazol und 2.65 g (23.6 mmol) Kalium-*tert.*butanolat vorgelegt. Durch Zugabe von 20 mL MeOH erwärmte sich die Reaktionsmischung stark, bis nach etwa 1 Min. eine klare Lösung entstanden war. Nach 5 Min. wurden 2 mL (32 mmol) Methyliodid per Spritze hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschließend für 1.5 h bei RT gerührt. Dabei fiel ein farbloser Niederschlag aus. Durch langsame Zugabe von 5 mL Wasser löste sich der farblose Niederschlag wieder auf, wogegen bei Zugabe weiterer 25 mL Wasser das Produkt als farbloser Niederschlag ausfiel. Nach Filtration und Waschen mit 10 mL Wasser wurde das Produkt mit 30 mL Methylenchlorid von der Fritte gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde vom Trockenmittel abdekantiert und das Lösungsmittel im HV entfernt.

Ausbeute: 1.2 g (7.2 mmol) = 36 %

^1H -NMR (300 MHz in CDCl_3): $\delta = 7.60$ (m, 1H, *BzIm*), 7.20 (m, 3H, *BzIm*), 3.67 ppm (s, 3H, *Me*)

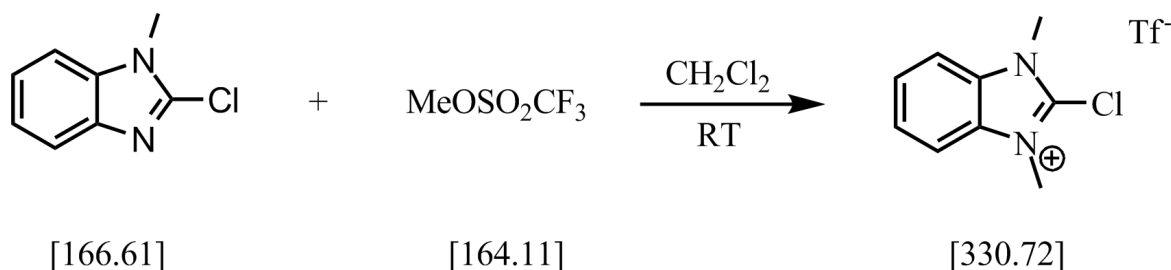
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz in CDCl_3): $\delta = 141.8$ (s, *BzIm*-C2), 141.1 (s, *BzIm*-C4/9), 135.8 (s, *BzIm*-C4/9), 123.3 (s, *BzIm*-C5/8), 122.8 (s, *BzIm*-C5/8), 119.5 (s, *BzIm*-C6/7), 109.4 (s, *BzIm*-C6/7), 30.6 ppm (s, *Me*)

Elementaranalyse (CHN): $\text{C}_8\text{H}_7\text{ClN}_2$

ber.: C 57.67, H 4.23, N 16.81

gef.: C 57.54, H 4.19, N 16.62

7.4.34 2-Chlor-1,3-dimethylbenzimidazolium-trifluormethansulfonat



584 mg (3.51 mmol) 2-Chlor-1-methylbenzimidazol wurden eingewogen und sekuriert. Anschließend wurden 10 mL Methylenchlorid zugegeben und so lange gerührt, bis eine klare Lösung entstanden war. Nach Zugabe von 540 μL (4.77 mmol) Methyltrifluormethansulfonat wurde die Reaktionsmischung über Nacht bei RT gerührt. Durch Zugabe von 20 mL Diethylether fiel ein weißer Feststoff aus. Das Lösungsmittel wird vom Feststoff abdekantiert, mit 20 mL Diethylether nachgewaschen und anschließend im HV getrocknet.

Ausbeute: 1.16 g (3.50 mmol) = 99 %

^1H -NMR (300 MHz in CD_3CN): $\delta = 7.81$ (m, 4H, *BzIm*-H), 4.04 ppm (s, 6H, *Me*)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz in CD_3CN): $\delta = 132.8$ (s, *BzIm*-C4/9), 128.6 (s, *BzIm*-C5/8), 114.2 (s, *BzIm*-C6/7), 34.1 ppm (s, *Me*)

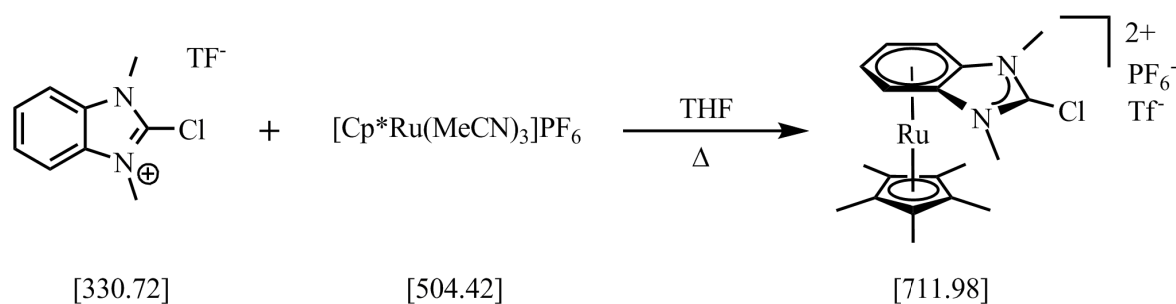
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282 MHz in CD_3CN): $\delta = -79.3$ ppm (s, 3F, $\text{F}_3\text{C-SO}_3$)

Elementaranalyse (CHN): $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClF}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$

ber.: C 36.32, H 3.05, N 8.47

gef.: C 36.26, H 2.87, N 8.35

7.4.35 $[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-2-Chlor-1,3-dimethylbenzimidazolium})\text{ruthenium(II)}]\text{-trifluormethansulfonat-hexafluorophosphat}$



480 mg (1.45 mmol) 2-Chlor-1,3-dimethylbenzimidazolium-trifluormethansulfonat und 733 mg (1.45 mmol) $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ wurden eingewogen und sekuriert. Nach Zugabe von 30 mL THF wurde über Nacht bei 70°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt und filtriert. Der Feststoff wurde mit drei 5 mL Portionen THF gewaschen und anschließend im HV getrocknet.

Ausbeute: 787 mg (1.11 mmol) = 76 %

^1H -NMR (200 MHz in MeOH-d_4): $\delta = 6.42$ (m, 2H, *BzIm-C5/8-H*), 5.65 (m, 2H, *BzIm-C6/7-H*), 3.39 (s, 6H, *Me-H*), 1.90 ppm (s, 15H, *Cp*^{*})

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz in MeOH-d_4): $\delta = 157.2$ (s, *BzIm-C2*), 105.0 (s, *BzIm-C4/9*), 96.5 (s, *C₅Me₅*), 83.9 (s, *BzIm-C5/8*), 71.7 (s, *BzIm-C6/7*), 28.4 (s, *Me*), 10.7 ppm (s, *C₅Me₅*)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376 MHz in MeOH-d_4): $\delta = -74.6$ (d, 6F, PF_6), -80.1 ppm (s, 3F, $\text{F}_3\text{C-SO}_3$)

Im Massenspektrum ist ausschließlich das Harnstoff-Derivat als Hydrolyseprodukt der Ausgangsverbindung zu identifizieren.

MS (ESI): 399 [Molpeak⁺ -Cl +O, Int. 100 %]

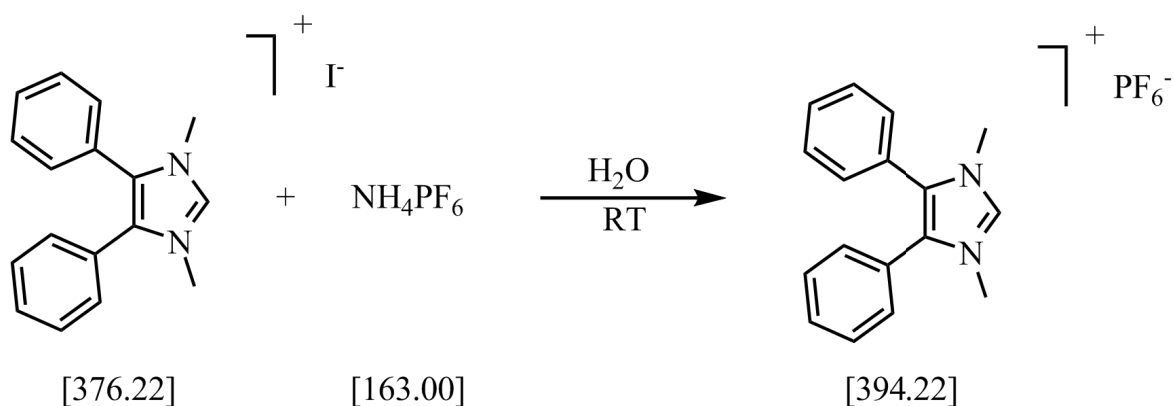
Über NMR-spektroskopische Untersuchungen wurde das Verhältnis der Anionen zu 1:3 (PF₆:Tf) ermittelt. Daher ergeben sich für die Elementaranalyse etwas veränderte Werte.

Elementaranalyse (CHN): $C_{20}H_{25}ClF_9N_2O_3PRuS$

ber.: *C* 34.48, *H* 3.53, *N* 3.92

gef.: *C* 34.42, *H* 3.74, *N* 3.99

7.4.36 1,3-Dimethyl-4,5-diphenylimidazolium-hexafluorophosphat



In einem 250 mL Kolben wurden 653 mg (1.74 mmol) 1,3-Dimethyl-4,5-diphenylimidazolium-iodid in 100 mL Wasser gelöst. Anschließend wurde unter starkem Rühren eine gesättigte Lösung von 600 mg (3.68 mmol) Ammoniumhexafluorophosphat in 4 mL Wasser hinzugegeben. Es fiel schlagartig ein weißer Feststoff aus. Es wurde noch eine Stunde weitergerührt, anschließend filtriert und der weiße Feststoff für etwa 12 h im HV getrocknet.

Ausbeute: 673 mg (1.71 mmol) = 98 %

^1H -NMR (200 MHz in Aceton- d_6): $\delta = 9.28$ (s, 1H, *C2*-H), 7.49 (m, 10H, *Ph*), 3.92 ppm (s, 6H, *Me*)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz in Aceton- d_6): $\delta = 138.0$ (s, *Im*-C2), 133.8 (s, *Im*-C4/5), 132.2 (s, *ortho-Ph*), 131.6 (s, *para-Ph*), 130.4 (s, *meta-Ph*), 126.9 (s, *quart.-Ph*), 35.6 ppm (s, *Me*)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in Aceton- d_6): $\delta = -144.6$ ppm (sept, PF_6)

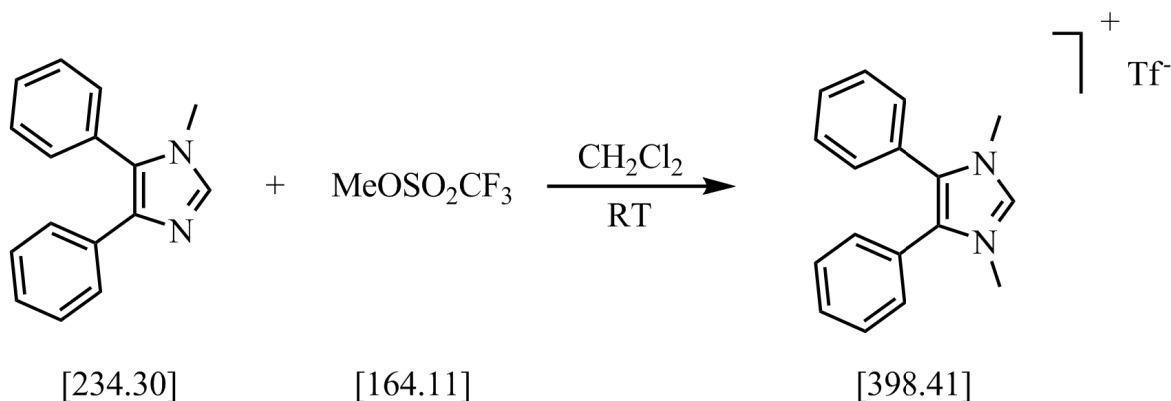
MS (MALDI): 249 [Molpeak^+ , Int. 100%]

Elementaranalyse (CHN): $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{N}_2\text{P}$

ber.: C 51.78, H 4.35, N 7.10

gef.: C 52.00, H 4.44, N 7.08

7.4.37 1,3-Dimethyl-4,5-diphenylimidazolium-trifluormethansulfonat



In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 1.02 g (4.36 mmol) 1-Methyl-4,5-diphenylimidazol in 30 mL Methylenchlorid gelöst. Anschließend wurden 540 μL (4.8 mmol) Methyltrifluormethansulfonat hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 6 h auf 50°C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel bis auf etwa 3 mL eingengt und unter Rühren 20 mL Diethylether hinzugegeben. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Nach 10 Min. Rühren bei RT wurde vom Feststoff abdekantiert und der Feststoff im HV getrocknet.

Ausbeute: 1.67 g (4.2 mmol) = 96 %

^1H -NMR (200 MHz in CDCl_3): $\delta = 9.43$ (s, 1H, $C2\text{-H}$), 7.50-7.27 (m, 10H, Ph), 3.87 ppm (s, 6H, Me)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz in CDCl_3): $\delta = 138.1$ (s, $Im\text{-C}2$), 132.8 (s, $Im\text{-C}4/5$), 131.0 (s, $ortho\text{-Ph}$), 130.8 (s, $para\text{-Ph}$), 129.7 (s, $meta\text{-Ph}$), 125.3 (s, $quart\text{-Ph}$), 35.1 ppm (s, Me)

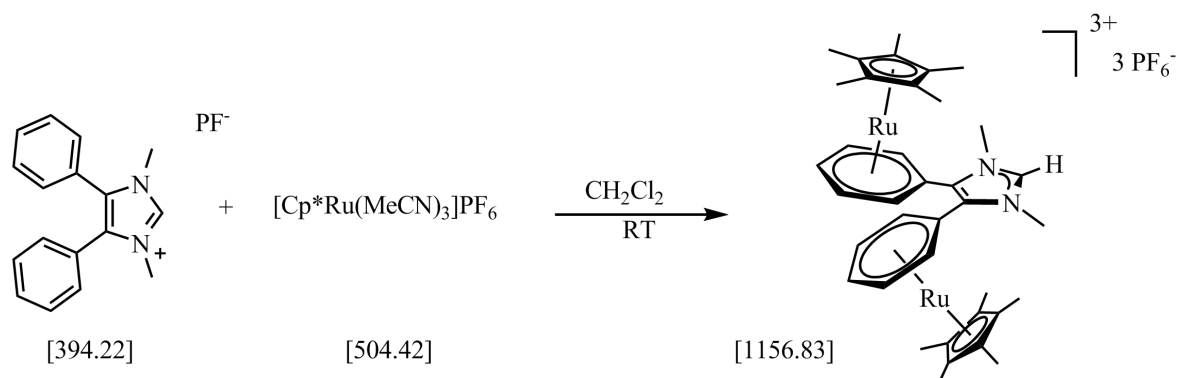
MS (MALDI): 249 [Molpeak $^+$, Int. 100%]

Elementaranalyse (CHN): $C_{18}H_{17}F_3N_2O_3S$

ber.: C 54.27, H 4.30, N 7.03

gef.: C 53.99, H 4.07, N 6.98

7.4.38 [1,3-Dimethyl-4,5-di(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^6 -phenylruthenium(II))imidazolium]-trihexafluorophosphat



In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 260 mg (660 μmol) 1,3-Dimethyl-4,5-diphenylimidazolium-hexafluorophosphat und 667 mg (1.32 mmol) $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ in 30 mL Methylenchlorid gelöst. Die Reaktionslösung wurde über 24 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die entstandene Suspension filtriert, der Feststoff noch zweimal mit 2 mL Portionen Methylenchlorid gewaschen und anschließend im HV getrocknet.

Ausbeute: 420 mg (363 μmol) = 55 %

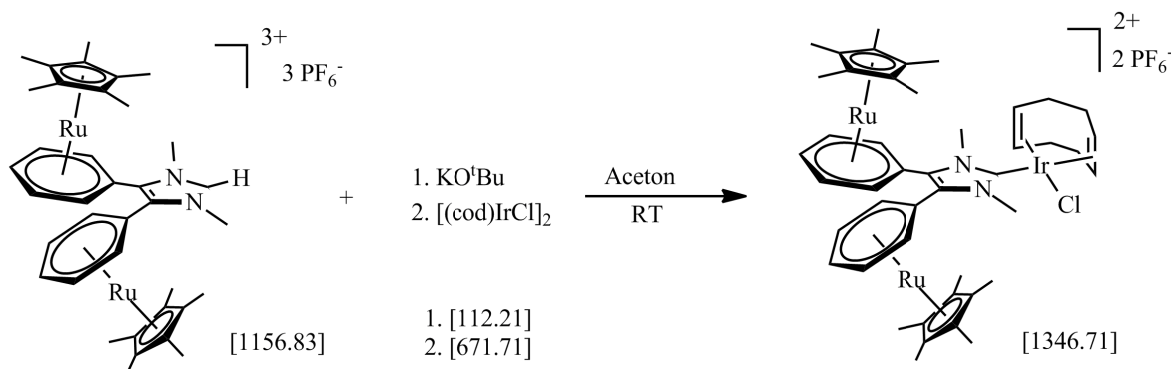
^1H -NMR (200 MHz in Aceton- d_6): $\delta = 9.43$ (s, 1H, C2-H), 6.23 (m, 10H, Ph), 4.36 (s, 6H, Me), 1.99 ppm (s, 30H, Cp^*)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz in Aceton- d_6): $\delta = 140.9$ (s, Im-C2), 130.4 (s, Im-C4/5), 98.7 (s, Cp^*), 91.0 (s, *quart.-Ph*), 89.2 (s, *ortho-Ph*), 88.5 (s, *para-Ph*), 87.8 (s, *meta-Ph*), 35.7 (s, Me), 10.0 ppm (s, Cp^*)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in Aceton- d_6): $\delta = -144.6$ ppm (sept, PF_6)

MS (MALDI): 722 [Molpeak^+ , Int. 20%], 707 [$\text{Molpeak}^+ - \text{Me}$, Int. 5%], 485 [$\text{Molpeak}^+ - \text{Cp}^*\text{Ru}$, Int. 100%]

7.4.39 Chloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)[1,3-dimethyl-4,5-di-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)- η^6 -phenylruthenium(II))imidazolium]iridium(I)-dihexafluorophosphat



In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 315 mg (272 μmol) [1,3-Dimethyl-4,5-di-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)- η^6 -phenylruthenium(II))imidazolium]-trihexafluorophosphat, 38 mg (365 μmol) Kalium-*tert*.butanolat und 97 mg (144 μmol) $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$ eingewogen und sekuriert. Nach Zugabe von 12 mL Aceton bildete sich eine klare Reaktionslösung, die über 24 h bei RT gerührt wurde. Die organische Phase wurde von dem entstandenen Feststoff per Spritze abgenommen, der Feststoff erneut mit 10 mL Aceton gewaschen und die zu der gesammelten Aceton-Phase 60 mL Diethylether zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde in Methylenchlorid suspendiert, über Celite filtriert, mit etwas Methylenchlorid nachgewaschen und das Filtrat im HV eingengt. Das Produkt wurde über mehrere Stunden im HV getrocknet.

Ausbeute: 189 mg (140 μmol) = 52 %

^1H -NMR (200 MHz in Aceton- d_6): δ = 5.82 (m, 10H, *Ph*), 4.65 (m, 2H, *cod*), 4.28 (s, 6H, *Me*), 3.12 (m, 2H, *cod*), 2.51 (br m, 3H, *cod*), 2.29 (br m, 5H, *cod*), 1.90 ppm (s, 30H, *Cp*^{*})

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz in Aceton- d_6): δ = 129.6 (s, *Im*-C4/5), 98.7 (s, *C*₅*Me*₅), 94.1 (s, *quart.-Phenyl*), 98.2, 88.4, 88.0, 87.8, 87.6, 87.1, 37.7 (s, *Me*), 34.2 (s, *cod*), 30.2 (s, *cod*), 11.1 ppm (s, *C*₅*Me*₅)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in Aceton- d_6): δ = -144.6 ppm (sept, *PF*₆)

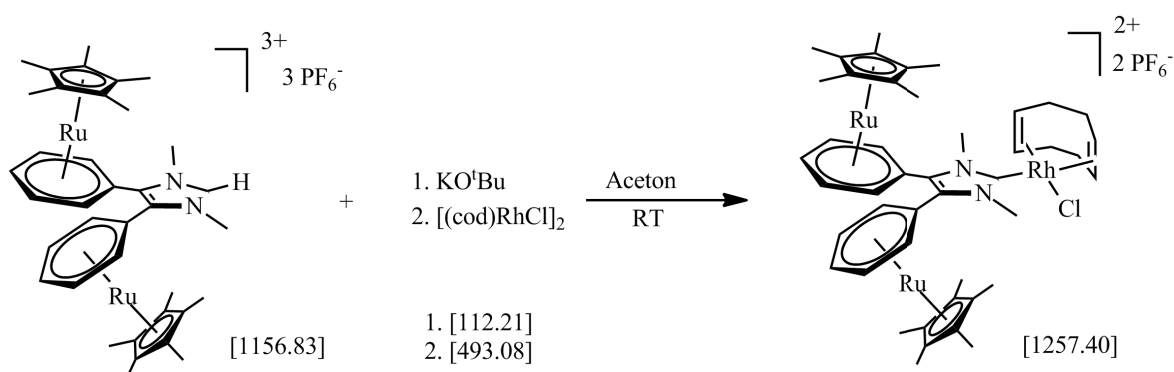
MS (MALDI): 1056 [Molpeak⁺, Int. 100%]

Elementaranalyse (CHN): *C*₄₅*H*₅₈*ClF*₁₂*N*₂*P*₂*Ru*₂*Ir* * 1eq *CH*₂*Cl*₂

ber.: *C* 38.59, *H* 4.22, *N* 1.96

gef.: *C* 38.65, *H* 3.99, *N* 2.06

7.4.40 Chloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)[1,3-dimethyl-4,5-di-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^6 -phenylruthenium(II))imidazolium]rhodium(I)-dihexafluorophosphat



In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 128 mg (110 μmol) [1,3-Dimethyl-4,5-di-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^6 -phenylruthenium(II))imidazolium]-trihexafluorophosphat, 3 Spatelspitzen Kalium-*tert*.Butanolat eingewogen und sekuriert. Nach Zugabe von 15 mL Aceton bildete sich eine klare Reaktionslösung, die eine Stunde bei RT gerührt wurde. Anschließend wurden 30 mg (61 μmol) [(*cod*)RhCl]₂ im Stickstoff-Strom hinzugegeben und die Lösung für weitere 18 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde

entfernt und der Rückstand mit 15 mL Methylenchlorid und unter Zuhilfenahme eines Ultraschall-Bades extrahiert. Die Suspension wurde daraufhin filtriert und das Filtrat unter Rühren mit 20 mL Diethylether versetzt. Vom ausgefallenen, gelben Niederschlag wurde abdekantiert und der Feststoff noch zweimal mit 20 mL Diethylether gewaschen. Das Produkt wurde über mehrere Stunden im HV getrocknet.

Ausbeute: 72 mg (57 μ mol) = 52 %

^1H -NMR (200 MHz in CD_2Cl_2): δ = 6.72 (m, 10H, *Ph*), 5.94 (m, 2H, *cod*), 4.42 (m, 2H, *cod*), 3.42 (s, 6H, *Me*), 3.40 (br m, 3H, *cod*), 3.10 (br m, 5H, *cod*), 2.81 ppm (s, 30H, *Cp*^{*})

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz in CD_2Cl_2): δ = 129.6 (s, *Im*-C4/5), 100.2 (d, *cod*), 98.5 (s, *C*₅*Me*₅), 94.1 (s, *quart.*-*Phenyl*), 94.0, 89.0, 88.2, 87.8, 87.6, 87.4, 69.5 (d, *cod*), 37.8 (s, *Me*), 33.5 (s, *cod*), 29.4 (s, *cod*), 11.0 ppm (s, *C*₅*Me*₅)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CD_2Cl_2): δ = -144.6 ppm (sept, PF_6)

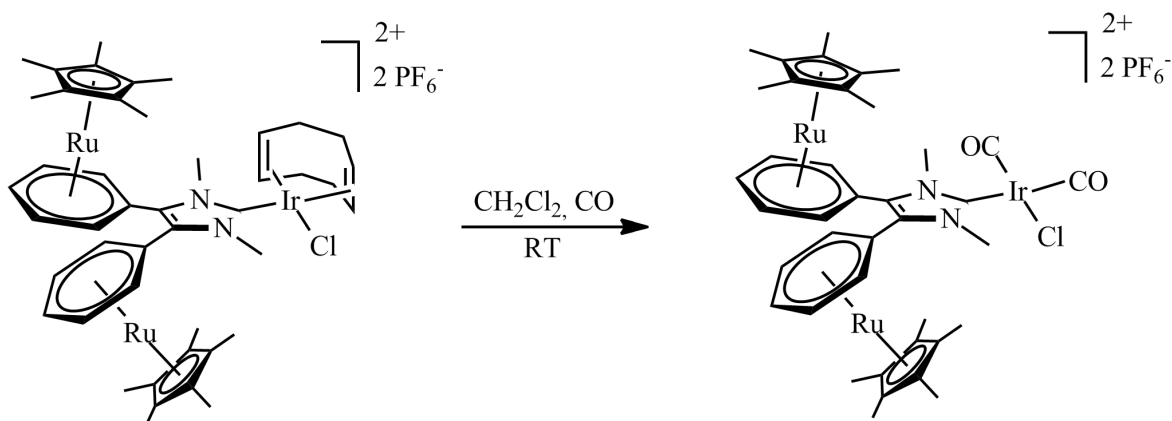
MS (MALDI): 968 [Molpeak⁺, Int. 50%], 731 [Molpeak⁺ -Cp^{*}Ru, Int. 100%]

Elementaranalyse (CHN): $\text{C}_{45}\text{H}_{58}\text{ClF}_{12}\text{N}_2\text{P}_2\text{Ru}_2\text{Rh} \cdot 1\text{eq } \text{CH}_2\text{Cl}_2$

ber.: C 41.16, H 4.51, N 2.09

gef.: C 41.30, H 4.85, N 2.49

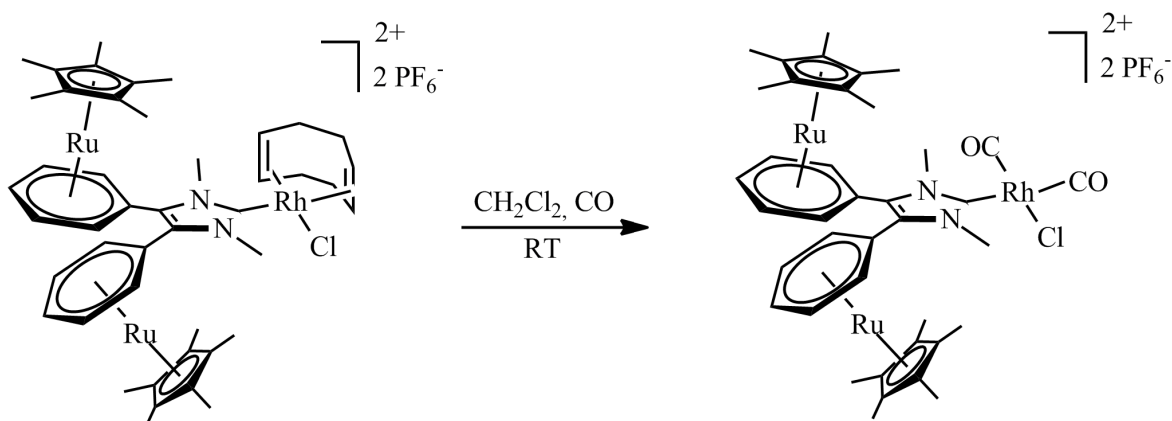
7.4.41 Chloro(dicarbonyl)[1,3-dimethyl-4,5-di(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^6 -phenylruthenium(II))imidazolium]iridium(I)-dihexafluorophosphat



MS (MALDI): 1005 [Molpeak⁺], 978 [Molpeak⁺ -CO]

IR (CH₂Cl₂): $\nu = 2074, 1993 \text{ cm}^{-1}$

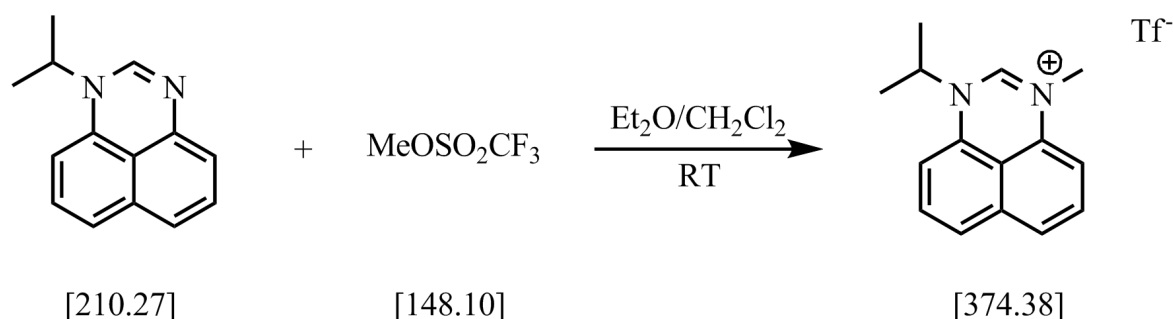
7.4.42 Chloro(dicarbonyl)[1,3-dimethyl-4,5-di(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^6 -phenylruthenium(II))imidazolium]rhodium(I)-dihexafluorophosphat



MS (MALDI): 888 [Molpeak⁺ -CO]

IR (CH₂Cl₂): $\nu = 2087, 2010 \text{ cm}^{-1}$

7.4.43 1-Isopropyl-3-methylperimidinium-trifluormethansulfonat

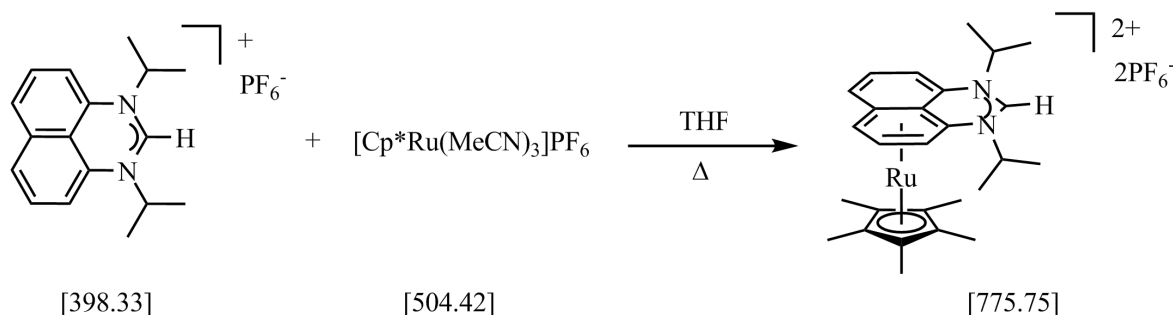


In einem 250 mL Kolben wurden 3.05 g (14.5 mmol) 1-Isopropylperimidin in 60 mL Diethylether und 20 mL Methylenchlorid gelöst. Anschließend wurden 3.57 g (21.8 mmol) Methyltrifluormethansulfonat per Spritze hinzugegeben. Es bildete sich spontan ein Niederschlag. Die Suspension wurde über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 4.98 g (13.3 mmol) = 92 %

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in Aceton- d_6): δ = 8.82 (s, 1H, *C2-H*), 7.53 (m, 4H, *Naphthyl-H*), 7.30 (d, 1H, *Naphthyl-H*), 7.09 (d, 1H, *Naphthyl-H*), 4.77 (sept, 1H, *Isoprop-CH*), 3.78 (s, 3H, *Me-H*), 1.68 ppm (d, 6H, *Isoprop-CH*₃)

7.4.44 $[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3-diisopropylperimidinium})\text{ruthenium(II)}]\text{-dihexafluorophosphat}$



In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 123 mg (309 μmol) 1,3-Diisopropylperimidinium-hexafluorophosphat und 322 mg (638 μmol) $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ eingewogen und

gründlich sekuriert. Nach Zugabe von 40 mL THF wurde die Reaktionslösung für 24 h refluxiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand mit 2x20 mL Methylenchlorid extrahiert. Der zurückgebliebene, gelbe Feststoff wurde in wenig Aceton gelöst und mit Diethylether ausgefällt. Nach dekantieren und trocknen im HV konnte das Rohprodukt als gelber Feststoff erhalten werden. Eine weitere Aufreinigung geschah durch Kristallisation aus Aceton/Diethylether.

Ausbeute: 110 mg (141 μmol) = 46 %

^1H -NMR (200 MHz in Aceton- d_6): δ = 8.88 (s, 1H, *C2*-H), 7.89 (m, 1H, *Naphthyl*-H), 7.61 (m, 2H, *Naphthyl*-H), 6.87 (m, 2H, *Naphthyl*-H), 6.57 (m, 1H, *Naphthyl*-H), 5.02 (sept, 1H, *Isoprop*-CH), 4.88 (sept, 1H, *Isoprop*-CH), 1.91 (d, 3H, *Isoprop*-CH₃), 1.82 (s, 15H, *C*₅*Me*₅), 1.82 (d, 3H, *Isoprop*-CH₃), 1.77 (d, 3H, *Isoprop*-CH₃), 1.71 ppm (d, 3H, *Isoprop*-CH₃)

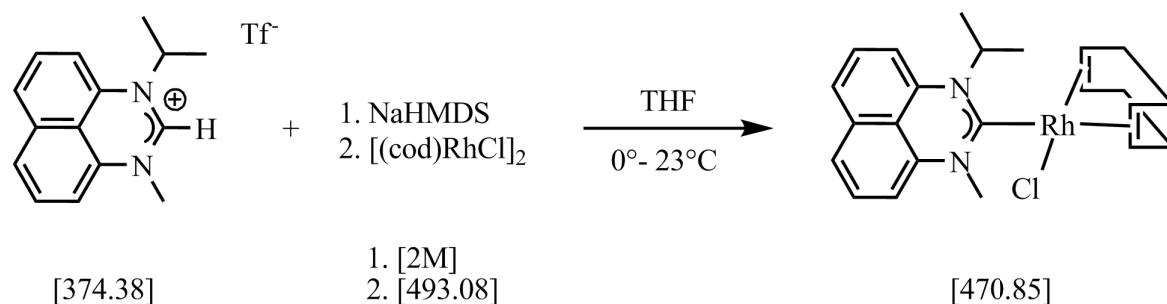
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in Aceton- d_6): δ = -144.6 ppm (sept, PF_6)

Elementaranalyse (CHN): $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{P}_2\text{Ru}$

ber.: C 41.60, H 4.65, N 3.59

gef.: C 40.69, H 5.08, N 3.60

7.4.45 Chloro(η^4 -1,4-cyclooctadien)(1-isopropyl-3-methylperimidin-2-yliden)rhodium(I)



In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 250 mg (660 μmol) 1-Isopropyl-3-methylperimidinium-trifluormethansulfonat eingewogen, mit 30 mL THF versetzt und im Eisbad auf 0°C gekühlt. Anschließend wurden 400 μL (800 μmol) NaHMDS-Lösung, in 4 mL THF verdünnt, per Spritze hinzugetropft. Innerhalb von 15 Min. bildete sich eine klare, gelbe Lösung. Danach wurden 150 mg $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$, gelöst in 5 mL THF, dazugege-

ben und die Reaktionsmischung für weitere 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im HV entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch (Aluminiumoxid) gereinigt. Das Produkt wurde mit Diethylether/Methylenchlorid (1:1) eluiert.

Ausbeute: 220 mg (467 μmol) = 78 %

^1H -NMR (500 MHz in CDCl_3): δ = 7.65 (sept, 1H, *Isoprop*-CH), 7.20 (m, 4H, *Naphthyl*-H), 6.95 (m, 1H, *Naphthyl*-H), 6.56 (m, 1H, *Naphthyl*-H), 5.01 (m, 2H, *COD*-olefin.), 4.54 (s, 3H, *Me*-H), 3.46 (m, 2H, *COD*-olefin.), 2.42 (m, 4H, *COD*-aliph.), 1.96 (m, 4H, *COD*-aliph.), 1.86 (d, 3H, *Isoprop*-Me), 1.79 ppm (d, 3H, *Isoprop*-Me)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in CDCl_3): δ = 211.7 (d, $^1J_{\text{Rh-C}} = 48$ Hz, *Carben-C2*), 134.7 (s, *Naphthyl*.), 134.6 (s, *Naphthyl*.), 132.2 (s, *Naphthyl*.), 127.4 (s, *Naphthyl*.), 127.0 (s, *Naphthyl*.), 121.1 (s, *Naphthyl*.), 121.0 (s, *Naphthyl*.), 120.6 (s, *Naphthyl*.), 107.5 (s, *Naphthyl*.), 104.0 (s, *Naphthyl*.), 97.4 (d, $^1J_{\text{Rh-C}} = 7$ Hz, *COD*-olefin.), 96.8 (d, $^1J_{\text{Rh-C}} = 17$ Hz, *COD*-olefin.), 70.5 (d, $^1J_{\text{Rh-C}} = 15$ Hz, *COD*-olefin.), 68.6 (d, $^1J_{\text{Rh-C}} = 14$ Hz, *COD*-olefin.), 61.3 (s, *Isoprop*.-CH), 43.4 (s, *Me*), 32.7 (s, *COD*-aliph.), 32.2 (s, *COD*-aliph.), 29.0 (s, *COD*-aliph.), 28.7 (s, *COD*-aliph.), 20.2 (s, *Isoprop*-Me), 18.0 ppm (s, *Isoprop*-Me)

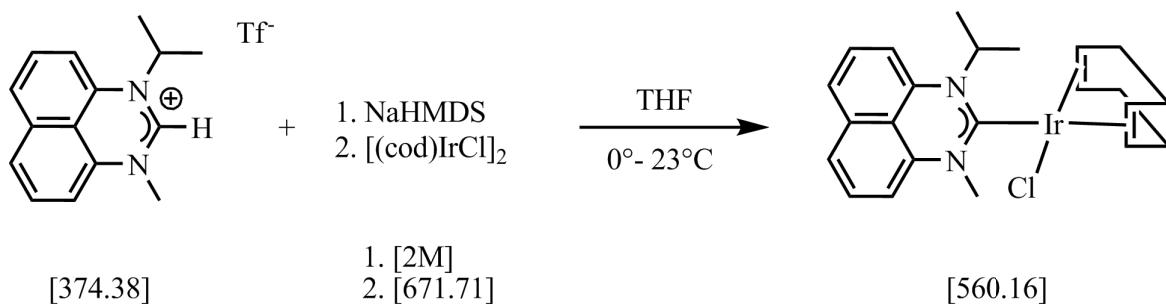
MS (MALDI): 470 [Molpeak⁺, Int. 100 %], 435 [Molpeak⁺ -Cl, Int. 50 %]

Elementaranalyse (CHN): $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{ClN}_2\text{Rh}$

ber.: C 58.67, H 5.99, N 5.95

gef.: C 58.62, H 6.28, N 5.88

7.4.46 Chloro(η^4 -1,4-cyclooctadien)(1-isopropyl-3-methylperimidin-2-yliden)iridium(I)



In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 250 mg (660 μmol) 1-Isopropyl-3-methylperimidinium-trifluormethansulfonat eingewogen, mit 30 mL THF versetzt und im Eisbad auf 0°C gekühlt. Anschließend wurden 400 μL (800 μmol) NaHMDS-Lösung, in 4 mL THF verdünnt, per Spritze hinzugegeben. Innerhalb von 15 Min. bildete sich eine klare, gelbe Lösung. Danach wurden 200 mg [(cod)IrCl]₂, gelöst in 5 mL THF, dazugegeben und die Reaktionsmischung für weitere 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im HV entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch (Aluminiumoxid) gereinigt. Das Produkt wurde mit Diethylether/Methylenchlorid (1:1) eluiert.

Ausbeute: 320 mg (571 μmol) = 95 %

¹H-NMR (500 MHz in CDCl₃): δ = 7.24 (m, 4H, *Naphthyl*-H), 7.13 (sept, 1H, *Isoprop*-CH), 6.92 (m, 1H, *Naphthyl*-H), 6.54 (m, 1H, *Naphthyl*-H), 4.58 (m, 1H, *COD*-olefin.), 4.51 (m, 1H, *COD*-olefin.), 4.27 (s, 3H, *Me*-H), 3.10 (m, 1H, *COD*-olefin.), 3.02 (m, 1H, *COD*-olefin.), 2.20 (m, 4H, *COD*-aliph.), 1.77 (d, 3H, *Isoprop*-Me), 1.72 (m, 2H, *COD*-aliph.), 1.67 (d, 3H, *Isoprop*-Me), 1.61 ppm (m, 2H, *COD*-aliph.)

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz in CDCl₃): δ = 202.8 (s, *Carben*-C2), 134.4 (s, *Naphthyl*.), 133.8 (s, *Naphthyl*.), 132.1 (s, *Naphthyl*.), 126.5 (s, *Naphthyl*.), 126.1 (s, *Naphthyl*.), 120.0 (s, *Naphthyl*.), 119.9 (s, *Naphthyl*.), 119.5 (s, *Naphthyl*.), 106.9 (s, *Naphthyl*.), 103.1 (s, *Naphthyl*.), 82.2 (s, *COD*-olefin.), 81.5 (s, *COD*-olefin.), 59.8 (s, *Isoprop*-CH), 53.7 (s, *COD*-olefin.), 51.7 (s, *COD*-olefin.), 41.8 (s, *Me*), 32.4 (s, *COD*-aliph.), 32.2 (s, *COD*-aliph.), 28.4 (s, *COD*-aliph.), 28.2 (s, *COD*-aliph.), 19.3 (s, *Isoprop*-Me), 16.7 ppm (s, *Isoprop*-Me)

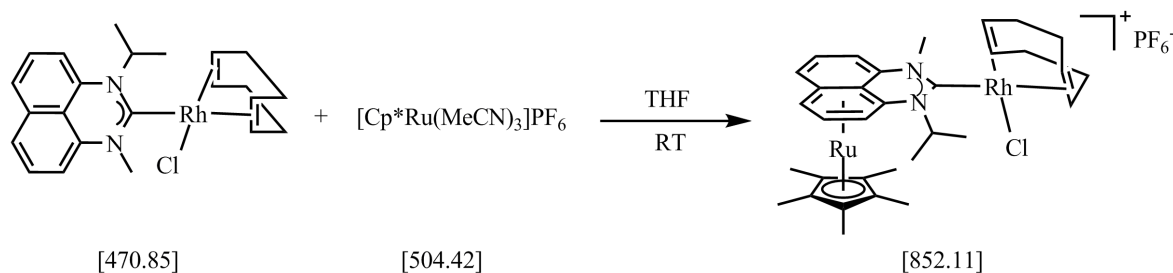
MS (MALDI): 560 [Molpeak⁺, Int. 100 %], 524 [Molpeak⁺ -Cl, Int. 50 %], 452 [Molpeak⁺ -COD, Int. 30 %]

Elementaranalyse (CHN): C₂₃H₂₈ClN₂Rh

ber.: C 49.32, H 5.04, N 5.00

gef.: C 49.41, H 5.23, N 4.88

7.4.47 Chloro(η^4 -1,4-cyclooctadien){(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(η^6 -1-isopropyl-3-methylperimidin-2-yliden)rhuthenium(II)}rhodium(I)



In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 41 mg (90 μ mol) Chloro(η^4 -1,4-cyclooctadien)-(1-isopropyl-3-methylperimidin-2-yliden)rhodium(I) und 52 mg (100 μ mol) [Cp*Ru(MeCN)₃]PF₆ eingewogen und sekuriert. Anschließend wurden 10 mL Methylenchlorid hinzugegeben und die Reaktionslösung für 24 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im HV entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch (Aluminiumoxid) gereinigt. Das Produkt wurde mit Aceton eluiert.

Ausbeute: 75 mg (88 μ mol) = 97 %

¹H-NMR (500 MHz in Aceton-d₆): δ = 7.98 (sept, 1H, *Isoprop*-CH), 7.78 (m, 1H, *Naphthyl*-H), 7.47 (m, 1H, *Naphthyl*-H), 7.29 (m, 1H, *Naphthyl*-H), 6.52 (m, 2H, *Naphthyl*-H), 6.29 (m, 1H, *Naphthyl*-H), 5.02 (m, 2H, *COD*-olefin.), 4.81 (s, 3H, *Me*), 3.70 (m, 2H, *COD*-olefin.), 2.47 (m, 4H, *COD*-aliph.), 1.96 (m, 3H, *Isoprop*-Me), 1.89 (d, 3H, *Isoprop*-Me), 1.78-1.71 ppm (vier s, 15H, *Cp*^{*})

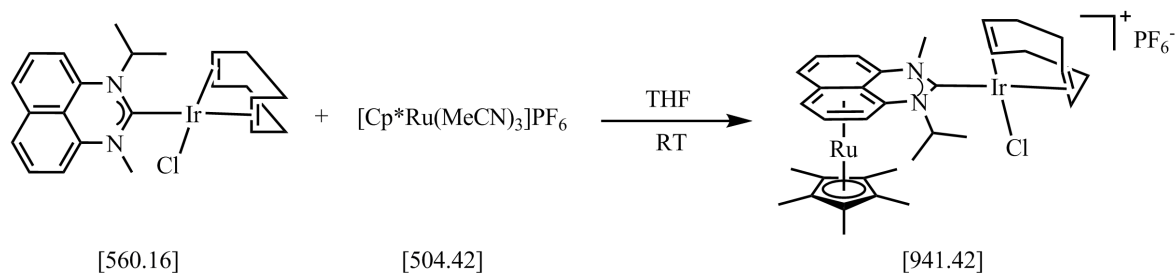
MS (MALDI): 709 [Molpeak⁺, Int. 100 %], 470 [Molpeak⁺ -Cp^{*}Ru, Int. 50 %]

Elementaranalyse (CHN): C₂₃H₂₈ClN₂Rh

ber.: C 46.52, H 5.09, N 3.29

gef.: C 42.36, H 5.65, N 3.25

7.4.48 [Chloro(η^4 -1,4-cyclooctadien){(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(η^6 -1-isopropyl-3-methylperimidin-2-yliden)ruthenium(II)}iridium(I)]



In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 237 mg (423 μ mol) Chloro(η^4 -1,4-cyclooctadien)(1-isopropyl-3-methylperimidin-2-yliden)iridium(I) und 256 mg (507 μ mol) [Cp*-Ru(MeCN)₃]PF₆ eingewogen und sekuriert. Anschließend wurden 25 mL Methylenchlorid hinzugegeben und die Reaktionslösung für 24 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im HV entfernt und das Rohprodukt säulenchromatografisch (Aluminiumoxid) gereinigt. Das Produkt wurde mit Methylenchlorid eluiert.

Ausbeute: 355 mg (377 μ mol) = 89 %

¹H-NMR (500 MHz in Aceton-d₆): δ = 7.84-7.28 (m, 3H, *Naphthyl*-H), 7.52 (sept, 1H, *Isoprop*-CH), 6.72-6.26 (m, 3H, *Naphthyl*-H), 4.64 (m, 2H, *COD*-olefin.), 4.60 (s, 3H, *Me*), 3.35 (m, 2H, *COD*-olefin.), 2.31 (m, 4H, *COD*-aliph.), 1.93 (m, 3H, *Isoprop*-Me), 1.83 (d, 3H, *Isoprop*-Me), 1.79-1.73 ppm (vier s, 15H, *Cp**)

MS (MALDI): 797 [Molpeak⁺, Int. 100 %]

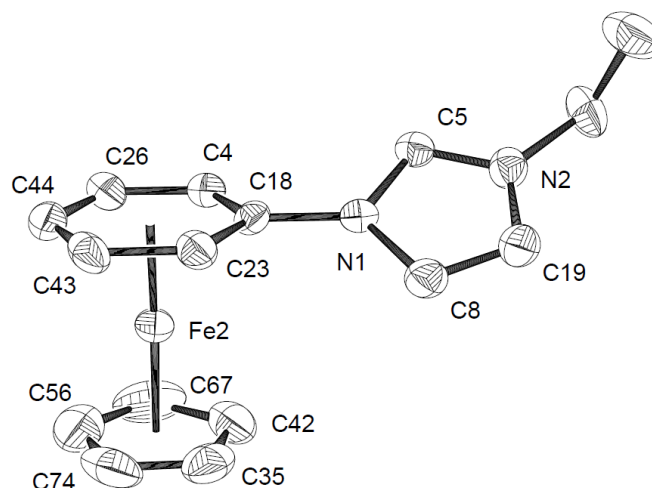
Elementaranalyse (CHN): C₂₃H₂₈ClN₂Rh

ber.: C 42.10, H 4.60, N 2.98

gef.: C 42.10, H 4.76, N 2.91

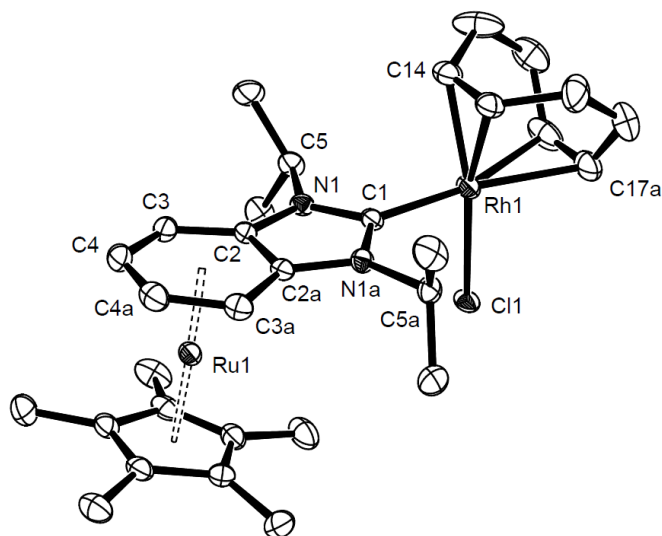
7.5 Kristallstrukturdaten

7.5.1 Verbindung 3



Summenformel	$C_{16} H_{18} B_2 F_8 Fe N_2$
Molare Masse/ $g \cdot mol^{-1}$	467.79
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
$a/\text{\AA}$	15.491(3)
$b/\text{\AA}$	7.5576(15)
$c/\text{\AA}$	18.736(4)
$\beta/^\circ$	114.31(3)
$V/\text{\AA}^3$	1999.04
Z	
$D_c/ g \cdot cm^{-3}$	
$F(000)$	876
$\mu(Mo-K\alpha) / mm^{-1}$	
$2\Theta_{max} / ^\circ$	
Beugungsreflexe (ges.)	
Unabhängige Beugungsrefl.	
Beobachtete Beugungsrefl. [$I > 2\sigma(I)$]	
verfeinerte Parameter	
$R1/wR2$ [$I > 2\sigma(I)$]	
$R1/wR2$ (ges. Daten)	
Max/Min Dichte	

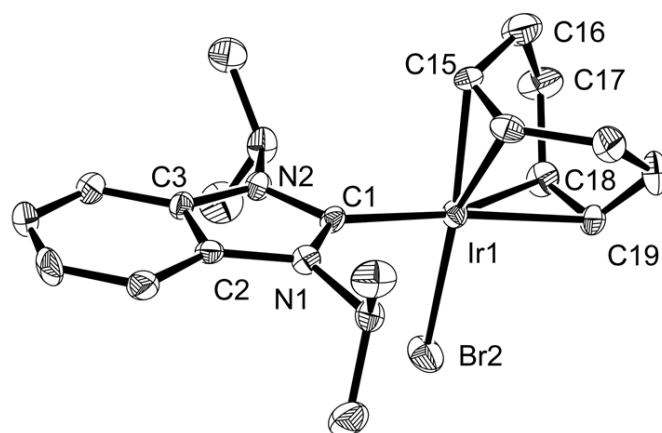
7.5.2 Verbindung 15



CCDC Ref.-Code: 819267

Summenformel	C ₃₂ H ₄₉ Cl F ₆ N ₂ O P Rh Ru
Molare Masse/ g*mol ⁻¹	862.13
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /m (no. 11)
a/Å	12.5547(3)
b/Å	10.7005(6)
c/Å	14.7609(6)
β/°	115.168(3)
V/Å ³	1794.75(14)
Z	2
D _c / g*cm ⁻³	1.595
F(000)	876
μ(Mo-K _α) /mm ⁻¹	1.058
2Θ _{max} /°	24.99
Beugungsreflexe (ges.)	13699
Unabhängige Beugungsrefl.	3350
Beobachtete Beugungsrefl. [I > 2σ(I)]	2921
verfeinerte Parameter	211
R1/wR2 [I > 2σ(I)]	0.0735, 0.1518
R1/wR2 (ges. Daten)	0.0849, 0.1549
Max/Min Dichte	1.535, -0.798

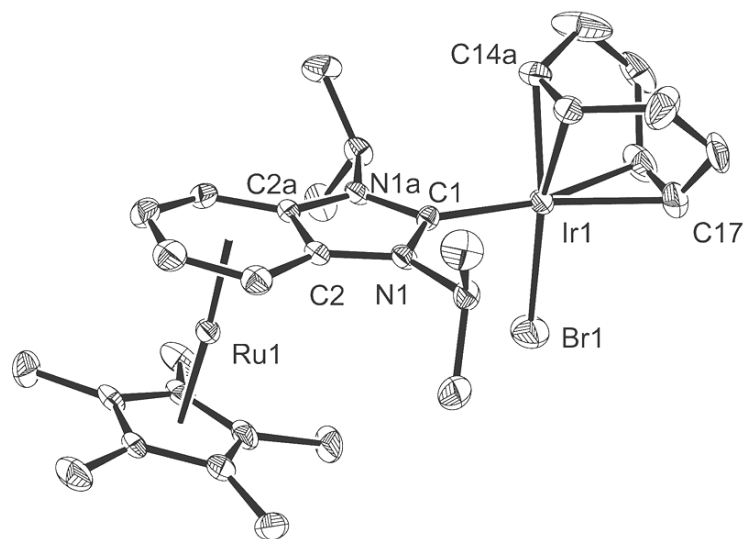
7.5.3 Verbindung 18



CCDC Ref.-Code: 847228

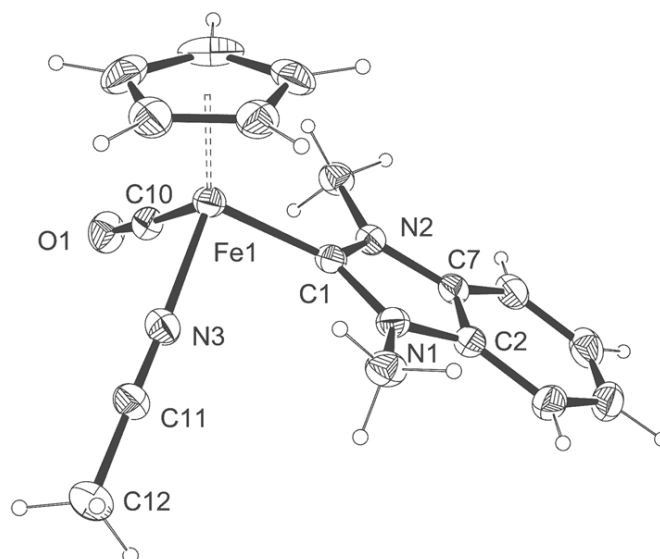
Summenformel	C ₃₂ H ₄₈ Br F ₆ Ir N ₂ O P Ru
Molare Masse/ g*mol ⁻¹	994.88
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /m
a/Å	12.5765(3)
b/Å	10.7406(6)
c/Å	14.7768(6)
β/°	114.992(3)
V/Å ³	1809.14(14)
Z	2
D _c / g*cm ⁻³	1.826
F(000)	974
μ(Mo-K _α) /mm ⁻¹	5.299
2Θ _{max} /°	50.00
Beugungsreflexe (ges.)	13653
Unabhängige Beugungsrefl.	3373
Beobachtete Beugungsrefl. [I > 2σ(I)]	2904
verfeinerte Parameter	207
R1/wR2 [I > 2σ(I)]	0.0570, 0.1550
R1/wR2 (ges. Daten)	0.0712, 0.1628
Max/Min Dichte	1.720/-1.778

7.5.4 Verbindung 19



CCDC Ref.-Code: 847227

Summenformel	C ₂₁ H ₃₀ Br Ir N ₂
Molare Masse/ g*mol ⁻¹	582.59
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
a/Å	9.8278(8)
b/Å	15.5260(9)
c/Å	13.6641(12)
β/°	98.054(7)
V/Å ³	2064.4(3)
Z	4
D _c / g*cm ⁻³	1.875
F(000)	1128
μ(Mo-K _α) /mm ⁻¹	8.409
2Θ _{max} /°	50.00
Beugungsreflexe (ges.)	10872
Unabhängige Beugungsrefl.	3644
Beobachtete Beugungsrefl. [I > 2σ(I)]	3028
verfeinerte Parameter	230
R1/wR2 [I > 2σ(I)]	0.0512, 0.0949
R1/wR2 (ges. Daten)	0.0697, 0.0989
Max/Min Dichte	1.038/-1.183

7.5.5 Verbindung **27**

CCDC Ref.-Code: 847229

Summenformel	C ₁₉ H ₂₁ F ₆ Fe N ₄ O P
Molare Masse/ g*mol ⁻¹	522.22
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
a/Å	15.2887(10)
b/Å	8.4807(3)
c/Å	17.1113(11)
β/°	91.611(8)
V/Å ³	2217.8(2)
Z	4
D _c / g*cm ⁻³	1.564
F(000)	1064
μ(Mo-K _α) /mm ⁻¹	0.821
2Θ _{max} /°	51.98
Beugungsreflexe (ges.)	30743
Unabhängige Beugungsrefl.	4329
Beobachtete Beugungsrefl. [I > 2σ(I)]	3672
verfeinerte Parameter	320
R1/wR2 [I > 2σ(I)]	0.0524, 0.1577
R1/wR2 (ges. Daten)	0.0585, 0.1612
Max/Min Dichte	1.720/-1.778

Literaturverzeichnis

- [1] A. D. Becke, *Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648.
- [2] C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Physical Review B* **1988**, *37*, 785.
- [3] A. D. Becke, *Physical Review A* **1988**, *38*, 3098.
- [4] J. P. Perdew, *Physical Review B* **1986**, *33*, 822.
- [5] J. Pople, et al., *Gaussian '03 Revision E.01*.
- [6] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [7] T. H. Dunning, P. J. Hay, *Modern Theoretical Chemistry*, (Hrsg.: H. F. Schaefer), Plenum New York, **1976**, **Vol. 3**, pages 1-28.
- [8] B. für Wirtschaft und Technologie **2011**.
- [9] B. Gates, *Science* **2011**, *334*, 877.
- [10] M. Appl, *Ammonia*, Wiley-VCH Verlag, **2000**.
- [11] *The Official Website of the Nobel Prize* www.nobelprize.org.
- [12] K. K. ConNeCat, *DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e. V.* **2007**.
- [13] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry - Part B: Reactions and Synthesis, Fourth Edition*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, **2001**.
- [14] K. Öfele, *Journal of Organometallic Chemistry* **1968**, *12*, 42.
- [15] H.-W. Wanzlick, J.-H. Schönherr, *Angewandte Chemie* **1968**, *80*, 154.
- [16] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angewandte Chemie* **1960**, *72*, 494.
- [17] H.-W. Wanzlick, *Angewandte Chemie* **1962**, *4*, 129–134.

- [18] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 361–363.
- [19] A. Igau, H.-J. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 6463–6466.
- [20] E. Aldeco-Perez, A. J. Rosenthal, B. Donnadieu, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2009**, *326*(5952), 556–559.
- [21] W. A. Hermann, *Angewandte Chemie Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309.
- [22] T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Hermann, *Angewandte Chemie* **1999**, *111*, 2573–2576.
- [23] S. M. Hansen, M. A. O. Volland, F. Rominger, F. Eisenträger, P. Hofmann, *Angewandte Chemie* **1999**, *111*, 1360–1364.
- [24] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, *Chemie in unserer Zeit* **1998**, *32*(1), 6–14.
- [25] E. A. B. Kantchev, C. J. O’Brien, M. G. Organ, *Angewandte Chemie Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768–2813.
- [26] S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 3612–3676.
- [27] M. Poyatos, J. A. Mata, E. Peris, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 3677–3707.
- [28] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 5606–5655.
- [29] N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angewandte Chemie Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988–3000.
- [30] A. Grossmann, D. Enders, *Angewandte Chemie Int. Ed.* **2012**, *51*, 314–325.
- [31] J. B. Dumas, E. Piligot, *Annales des Chimie et des Physique* **1835**, *58*, 5.
- [32] A. Geuther, *Annalen der Chemie und Pharmazie* **1862**, *123*, 121.
- [33] N. C. Baird, K. F. Taylor, *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100*, 1333–1338.
- [34] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angewandte Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172.
- [35] R. Hoffmann, G. D. Zeiss, G. W. V. Dine, *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 1485.
- [36] K. Hirai, T. Itoh, H. Tomioka, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 3275–3332.

- [37] C. Reichardt, G. N. Schrauzer, *Chemische Berichte* **1960**, *93*, 1840–1848.
- [38] H. E. Zimmerman, D. H. Paskovich, *Journal of the American Chemical Society* **1964**, *86*, 2149.
- [39] J. Vignolle, X. Cattoen, D. Bourissou, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 3333–3384.
- [40] S. Díez-González, S. P. Nolan, *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, *251*, 874–883.
- [41] C. Boehme, G. Frenking, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 2039–2046.
- [42] H. Jacobsen, A. Correa, A. Poater, C. Costabile, L. Cavallo, *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253*, 687–703.
- [43] A. Poater, F. Ragone, S. Giudice, C. Costabile, R. Dorta, S. P. Nolan, L. Cavallo, *Organometallics* **2008**, *27*, 2679–2681.
- [44] D. A. Plattner, *Angewandte Chemie* **1999**, *111*, 86.
- [45] M. Driess, H.-J. Grützmacher, *Angewandte Chemie* **1996**, *108*, 900–929.
- [46] E. M. Higgins, J. A. Sherwood, A. G. Lindsay, J. Armstrong, R. S. Massey, R. W. Alder, A.-M. C. O'Donoghue, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 1559–1561.
- [47] M. B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms, and Structure*, John Wiley & Sons, **6. Auflage - 2007**.
- [48] H. Chen, D. R. Justes, R. G. Cooks, *Organic Letters* **2005**, *7*(18), 3949–3952.
- [49] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry - Part A: Structure and Mechanism*, Springer New York, **5th Ed. 2007**, S. 360ff.
- [50] C. Reichardt, *Angewandte Chemie Int. Ed.* **1979**, *18*, 98.
- [51] T. Ukai, R. Tanaka, T. Dokawa, *Journal of the Pharmaceutical Society Japan* **1943**, *63*, 296.
- [52] S. Mizuhara, P. Handler, *Journal of the American Chemical Society* **1954**, *76*, 571.
- [53] R. Breslow, *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 3719.
- [54] Y.-Q. He, Y. Xue, *Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*(8), 1408–1417.
- [55] H. Stetter, R. Y. Rümisch, H. Kuhlmann, *Synthesis* **1976**, 733.

- [56] H. Stetter, *Angewandte Chemie* **1976**, *88*, 695.
- [57] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439–441.
- [58] M. Braun, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2012**, *31*, 1927–1934.
- [59] D. M. Khramov, E. L. Rosen, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 2299–2302.
- [60] U. Siemeling, C. Färber, C. Bruhn, *Chemical Communications* **2009**, 98–100.
- [61] U. Siemeling, C. Färber, C. Bruhn, M. Leibold, D. Selent, W. Baumgarten, M. von Hopffgarten, C. Goedecke, G. Frenking, *Chemical Science* **2010**, *1*, 697–704.
- [62] J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Nature Chemistry* **2012**, in press.
- [63] T. W. Hudnall, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Chemical Communications* **2010**, *46*(24), 4288–4290.
- [64] C. Goedecke, M. Leibold, U. Siemeling, G. Frenking, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 3557–3569.
- [65] T. W. Hudnall, E. J. Moorhead, D. G. Gusev, C. W. Bielawski, *Journal of Organic Chemistry* **2010**, *75*, 2763–2766.
- [66] F. Huang, G. Lu, L. Zhao, H. Li, Z.-X. Wang, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 12388–12396.
- [67] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angewandte Chemie* **1964**, *76*, 645.
- [68] K. H. Dötz, J. S. Jr., *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 3227–3274.
- [69] G. Frenking, M. Sola, S. F. Vyboishchikov, *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690*, 6178–6204.
- [70] J. Kapp, C. Schade, A. M. El-Nahasa, R. Schleyer, *Angewandte Chemie Int. Ed.* **1996**, *35*, 2236.
- [71] P. Shukla, J. A. Johnson, D. Vidovic, A. H. Cowley, S. D. Abernethy, *Chemical Communications* **2004**, 360.
- [72] I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, *251*, 642–670.
- [73] J. C. Y. Lin, R. T. W. Huang, C. S. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwang, I. J. B. Lin, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 3561–3598.

- [74] R. R. Schrock, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 3211–3226.
- [75] O. Kaufhold, F. E. Hahn, *Angewandte Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 4057–4061.
- [76] M. Liu, M. Chen, S. Zhang, I. Yang, B. Buckley, J. K. Lee, *Journal of Physical Organic Chemistry* **2011**, *24*(10), 929–936.
- [77] M. Ullmann, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1998**, *17*, 2484.
- [78] L. Cavallo, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 8965.
- [79] A. Poater, F. Ragone, A. Correa, L. Cavallo, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 9000–9006.
- [80] W. A. Hermann, C. Köcher, *Angewandte Chemie* **1997**, *109*, 2256–2282.
- [81] T. Dröge, F. Glorius, *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 2–16.
- [82] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner Verlag Wiesbaden, **6. Aufl. 2008**.
- [83] C. A. Tolman, *Chemical Reviews* **1977**, *77*, 313.
- [84] A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, *22*, 1663–1667.
- [85] R. A. Kelly, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samadjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, *27*, 202–210.
- [86] S. Wolf, H. Plenio, *Journal of Organometallic Chemistry* **2009**, *694*, 1487–1492.
- [87] L. Perrin, E. Clot, O. Eisenstein, J. Loch, R. H. Crabtree., *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 5806.
- [88] H. V. Huynh, Y. Han, R. Jothibas, J. A. Yang, *Organometallics* **2009**, *28*, 5395.
- [89] A. B. P. Lever, *Inorganic Chemistry* **1990**, *29*, 1271.
- [90] A. B. P. Lever, *Inorganic Chemistry* **1991**, *30*, 1980–1985.
- [91] S. S. Fielder, M. C. Osborne, A. B. P. Lever, W. J. Pietro, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 6990.
- [92] D. Nemcsok, K. Wichmann, G. Frenking, *Organometallics* **2004**, *23*, 3640.
- [93] X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Olsen, K. Meyer, *Organometallics* **2004**, *23*, 755–764.

- [94] D. M. Khramov, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2007**, *26*, 6042–6049.
- [95] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner Verlag Wiesbaden, **6. Aufl. 2008**, S. 267ff.
- [96] P. L. Arnold, S. Zlatogorsky, N. A. Jones, C. D. Carmichael, S. T. Liddle, A. J. Blake, C. Wilson, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 9042–8049.
- [97] R. Dorta, E. D. Stevens, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 10490.
- [98] L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen, *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690*, 5407.
- [99] A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 4322.
- [100] J. A. Cabeza, I. del Río, D. Miguel, E. Pérez-Carreno, M. G. Sánchez-Vega, *Organometallics* **2008**, *27*, 211–217.
- [101] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Accounts of Chemical Research* **2001**, *34*, 18.
- [102] A. Fürstner, *Angewandte Chemie* **2000**, *112*, 3140.
- [103] A. Fürstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O. R. Thiel, *Chemistry - A European Journal* **2001**, *7*, 3236.
- [104] W. A. Herrmann, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. C. Schattenmann, O. Nuyken, U. Frenzel, in *XVIIIth Int. Conf. Organomet. Chem. (Munich)*.
- [105] W. A. Herrmann, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. C. Schattenmann, in *XVIIIth Int. Conf. Organomet. Conf. (Munich)*.
- [106] F. Glorius, *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*, Springer, Berlin, **2007**.
- [107] J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 5375–5380.
- [108] G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 15195–15201.
- [109] P. Liu, J. Montgomery, K. N. Houk, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 6956–6959.

- [110] C. Lujan, S. P. Nolan, *Journal of Organometallic Chemistry* **2011**, *696*, 3935–3938.
- [111] D. M. Khramov, E. L. Rosen, J. A. V. Er, P. D. Vu, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6853–6862.
- [112] V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *Chemistry - A European Journal* **2010**, *16*, 11432–11442.
- [113] J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2011**, *30*, 2278–2284.
- [114] L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, V. César, *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 2705–2733.
- [115] K. M. Kuhn, R. H. Grubbs, *Organic Letters* **2008**, *10*, 2075.
- [116] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523.
- [117] M. G. Hobbs, C. J. Knapp, P. T. Welsh, J. Borau-Garcia, T. Ziegler, R. Roesler, *Chemistry - A European Journal* **2010**, *16*, 14520–14533.
- [118] V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, 361.
- [119] M. Braun, W. Frank, G. J. Reiß, C. Ganter, *Organometallics* **2010**, *29*, 4418–4420.
- [120] M. D. Sanderson, J. W. Kamplain, C. W. Bielawski, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 16514.
- [121] S. Saba, A.-M. Brescia, M. K. Kaloustian, *Tetrahedron Letters* **1991**, *32*, 5031.
- [122] I. C. Calder, T. M. Spotswood, W. H. F. Sasse, *Tetrahedron Letters* **1963**, *2*, 95.
- [123] I. C. Calder, W. H. F. Sasse, *Australian Journal of Chemistry* **1965**, *18*, 1819.
- [124] C. Kison, T. Opatz, *Synthesis* **2006**, *21*, 3727.
- [125] H. Sato, T. Fujihara, Y. Obora, M. Tokunaga, J. Kiyosu, Y. Tsuji, *Chemical Communications* **2007**, 269.
- [126] S. Würtz, F. Glorius, *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41*, 1523.
- [127] M. Mayr, K. Wurst, K.-H. Ongania, M. R. Buchmeiser, *Chemistry - A European Journal* **2004**, *10*, 1256.

- [128] B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K.-H. Ongania, K. Wurst, *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, 572, 177.
- [129] F. E. Hahn, M. Paas, D. L. Van, T. Lügger, *Angewandte Chemie Int. Ed.* **2003**, 42, 5243–5246.
- [130] F. E. Hahn, M. Paas, D. L. Van, R. Fröhlich, *Chemistry - A European Journal* **2005**, 11, 5080–5085.
- [131] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Bläser, *Chemistry - A European Journal* **1999**, 5, 1931–1935.
- [132] B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Dalton Transactions* **2000**, 3094–3099.
- [133] E. Cetinkaya, P. B. Hitchcock, H. Küçükbay, S. Al-Juaid, M. F. Lappert, *Journal of Organometallic Chemistry* **1994**, 481, 89–95.
- [134] H.-W. Wanzlick, H.-J. Kleiner, *Angewandte Chemie* **1961**, 73, 493.
- [135] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Organic Letters* **1999**, 1, 953–956.
- [136] G. W. Nyce, S. Cishony, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Chemistry - A European Journal* **2004**, 10, 4073–4079.
- [137] A. P. Blum, T. Ritter, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2007**, 26, 2122–2124.
- [138] C. Färber, M. Leibold, C. Bruhn, M. Maurer, U. Siemeling, *Chemical Communications* **2012**, 48, 227–229.
- [139] V. César, J.-C. Tourneux, N. Vujkovic, R. Brousses, N. Lugan, G. Lavigne, *Chemical Communications* **2012**, 48, 2349–2351.
- [140] O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chemical Reviews* **2009**, 109, 3445–3478.
- [141] G. E. Dobereiner, C. A. Chamberlin, N. D. Schley, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2010**, 29, 5728–5731.
- [142] H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, 17, 972–975.
- [143] P. J. Fraser, W. R. Roper, F. G. A. Stone, *Journal of Organometallic Chemistry* **1973**, 50, C54–C56.
- [144] P. J. Fraser, W. R. Roper, F. G. A. Stone, *Dalton Transactions* **1974**, 102–105.

- [145] A. Fürstner, G. Seidel, D. Kremzow, C. W. Lehmann, *Organometallics* **2003**, *22*, 907–909.
- [146] D. Kremzow, G. Seidel, C. W. Lehmann, A. Fürstner, *Chemistry - A European Journal* **2005**, *11*, 1833–1853.
- [147] S. K. Schneider, P. Roembke, G. R. Julius, H. G. Raubenheimer, W. A. Herrmann, *Advanced Synthesis and Catalysis* **2006**, *348*, 1862–1873.
- [148] B. Hildebrandt, G. Reiß, C. Ganter, *Journal of Organometallic Chemistry* **2010**, *695*, 474–477.
- [149] T. Kösterke, T. Pape, F. E. Hahn, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 2112–2115.
- [150] S. Gründemann, M. Albrecht, A. Kovacevic, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Dalton Transactions* **2002**, 2163–2167.
- [151] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, B. W. Skelton, A. H. White, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 8317–8328.
- [152] M. F. Lappert, *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690*, 5467–5473.
- [153] O. Guerret, S. Solé, H. Gornitzka, M. Teichert, G. Trinquier, G. Bertrand, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 6668–6669.
- [154] O. Guerret, S. Solé, H. Gornitzka, G. Trinquier, G. Bertrand, *Journal of Organometallic Chemistry* **2000**, *600*, 112–117.
- [155] E. Mas-Marzá, J. A. Mata, E. Peris, *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 3803–3805.
- [156] A. Zanardi, R. Corberan, J. A. Mata, E. Peris, *Organometallics* **2008**, *27*, 3570–3576.
- [157] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, *Angewandte Chemie Int. Ed.* **2006**, *45*, 6730–6733.
- [158] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 9628–9629.
- [159] C. Müller, Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, **2008**.
- [160] R.-H. Wang, M.-D. Su, *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 7689–7698.
- [161] J. L. Dutton, P. J. Ragona, *Chemistry - A European Journal* **2010**, *16*, 12454–12461.

- [162] H. M. Tuononen, R. Roesler, J. L. Dutton, P. J. Ragona, *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 10693.
- [163] J. L. Dutton, H. M. Tuononen, M. C. Jennings, P. J. Ragona, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 12624–12625.
- [164] M. Jonek, Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, **2012**.
- [165] B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K.-H. Ongania, K. Wurst, *Journal of Organometallic Chemistry* **1998**, *522*, 45.
- [166] B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K. Wurst, K.-H. Ongania, M. Mitterböck, G. Opromolla, P. Zanello, *Organometallics* **1999**, *18*, 4325.
- [167] J.-C. Daran, F. Demirhan, . Yildirim, B. Cetinkaya, *Acta Crystallographica Section C* **2012**, *C68*, m48–m52.
- [168] D. Brogini, A. Togni, *Helvetica Chimica Acta* **2002**, *85*, 2518.
- [169] C. Bolm, M. Kesselgruber, G. Raabe, *Organometallics* **2002**, *21*, 707.
- [170] S. Gischig, A. Togni, *Organometallics* **2004**, *23*, 2479–2487.
- [171] A. Bertogg, F. Camponovo, A. Togni, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, 347.
- [172] S. Gischig, A. Togni, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, 4745–4754.
- [173] R. Jianga, X. Suna, H. C. W. Hea, Y. Kuang, *Applied Organometallic Chemistry* **2009**, DOI 10.1002/aoc.1490.
- [174] Y. Kuang, x. Sun, H. Chen, P. Liu, R. Jiang, *Catalysis Communications* **2009**, *10*, 1493–1496.
- [175] K. S. Coleman, S. Turberville, S. I. Pascu, M. L. H. Green, *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *13*, 1960.
- [176] C. D. Varnado, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Dalton Transactions* **2009**, 7253.
- [177] A. J. Boydston, J. D. Rice, M. D. Sanderson, O. L. Dykhno, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2006**, *25*, 6087.
- [178] H. Willms, W. Frank, C. Ganter, *Chemistry - A European Journal* **2008**, *14*, 2719–2729.
- [179] H. Willms, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2009**, *28*, 3049–3058.

- [180] U. Siemeling, C. Färber, M. Leibold, C. Bruhn, P. Mücke, R. F. Winter, B. Sarkar, M. von Hopffgarten, G. Frenking, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 4607–4612.
- [181] U. Siemeling, C. Färber, C. Bruhn, S. Fürmeier, T. Schulz, M. Kurlemann, S. Tripp, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, 1413–1422.
- [182] A. J. Arduengo, T. P. Bannenberg, D. Tapu, W. J. Marshall, *Tetrahedron Letters* **2005**, *46*, 6847–6850.
- [183] A. J. Arduengo, D. Tapu, W. J. Marshall, *Angewandte Chemie* **2005**, *117*, 7406.
- [184] A. J. Arduengo, D. Tapu, W. J. Marshall, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 16400.
- [185] D. J. Cardin, C. Cetinkaya, M. F. Lappert, *Chemical Reviews* **1972**, *72*, 545–574.
- [186] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 39–91.
- [187] X. Hu, Y. Tang, P. Gantzel, K. Meyer, *Organometallics* **2003**, *22*, 612–614.
- [188] A. T. Termaten, M. Schakel, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Chemistry - A European Journal* **2003**, *9*, 3577–3582.
- [189] C.-L. Lai, W.-H. Guo, M.-T. Lee, C.-H. Hu, *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690*, 5867–5875.
- [190] E. Baba, T. R. Cundari, I. Firkin, *Inorganica Chimica Acta* **2005**, *358*, 2867–2875.
- [191] M. v. Hopffgarten, G. Frenking, *John Wiley & Sons* **2011**, *00*, 1–20.
- [192] H. Jacobsen, A. Correa, C. Costabile, L. Cavallo, *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, *691*, 4350–4358.
- [193] M. K. Samantaray, D. Roy, A. Patra, R. Stephen, M. Saikh, R. B. Sunoj, P. Ghosh, *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, *691*, 3797–3805.
- [194] L. Mercks, G. Labat, A. Neels, A. Ehlers, M. Albrecht, *Organometallics* **2006**, *25*, 5648–5656.
- [195] S. K. Schneider, G. R. Julius, C. Loschen, H. G. Raubenheimer, G. Frenking, W. A. Hermann, *Dalton Transactions* **2006**, 1226–1233.
- [196] W. A. Hermann, J. Schütz, G. D. Frey, E. Herdtweck, *Organometallics* **2006**, *25*, 2437–2448.

- [197] A. Bittermann, P. Härter, E. Herdtweck, S. D. Hoffmann, W. A. Hermann, *Journal of Organometallic Chemistry* **2008**, *693*, 2079–2090.
- [198] E. F. Penka, C. W. Schlöpfer, M. Atanasov, M. Albrecht, C. Daul, *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, *692*, 5709–5716.
- [199] S. Fantasia, J. L. Peterson, H. Jacobsen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2007**, *26*, 5880–5889.
- [200] K. Getty, M. U. Delgado-Jaime, P. Kennepohl, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 15774–15776.
- [201] S. Leuthäuser, D. Schwarz, H. Plenio, *Chemistry - A European Journal* **2007**, *13*, 7195–7203.
- [202] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Organometallics* **2008**, *27*, 3410–3414.
- [203] G. Heydenrych, M. von Hopffgarten, E. Stander, O. Schuster, H. G. Raubenheimer, G. Frenking, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 1892–1904.
- [204] L. Maron, D. Bourissou, *Organometallics* **2009**, *28*, 3686–3690.
- [205] M. Srebro, A. Michalak, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 5361–5369.
- [206] D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 6458–6461.
- [207] A. G. Tennyson, R. J. Ono, T. W. Hudnall, D. M. Khramov, J. A. V. Er, J. W. Kamplain, V. M. Lynch, J. L. Sessler, C. W. Bielawski, *Chemistry - A European Journal* **2010**, *16*, 304–315.
- [208] A. Fürstner, M. Alcarazo, H. Krause, C. W. Lehmann, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 12676–12677.
- [209] M. Alcarazo, T. Stork, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 2596–2600.
- [210] G. Occhipinti, V. R. Jensen, *Organometallics* **2011**, *30*, 3522–3529.
- [211] N. S. Antonova, J. J. Carbo, J. M. Poblet, *Dalton Transactions* **2011**, *40*(12), 2975–2982.
- [212] M. S. Hill, G. Kociok-Kohn, D. J. MacDougall, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*(11), 5234–5241.
- [213] R. Ghiasi, E. E. Mokarram, *Russian Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *85*, 1174–1178.

- [214] C. A. Dodds, M. D. Spicer, T. Tuttle, *Organometallics* **2011**, *30*, 6262–6269.
- [215] A. Comas-Vives, J. N. Harvey, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, *32*, 5025–5035.
- [216] B. Hildebrandt, Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, **2009**.
- [217] M. G. Hobbs, T. D. Forster, J. Borau-Garcia, C. J. Knapp, H. M. Tuononen, R. Roesler, *New Journal of Chemistry* **2010**, *34*, 1295–1308.
- [218] T. J. Curphey, K. S. Prasad, *Journal of Organic Chemistry* **1972**, *37*, 2260–2266.
- [219] E. P. Urriolabeitia, *Journal of Chemical Education* **1997**, *74*, 325–327.
- [220] G. Ferguson, R. McCrindle, A. J. McAlees, M. Parvez, *Acta Crystallographica Section B* **1982**, *38*, 2679–2681.
- [221] S. I. S. Fernando, R. M. G. Roberts, *Journal of Organometallic Chemistry* **1994**, *474*, 133–141.
- [222] Q. Dabirmanesh, S. I. S. Fernando, R. M. G. Roberts, *Journal of the Chemical Society - Perkin Transactions* **1995**, *1*, 743–749.
- [223] R. M. G. Roberts, *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, *691*, 4926–4930.
- [224] R. M. G. Roberts, *Journal of Organometallic Chemistry* **1992**, *430*, 327–334.
- [225] C. Manzur, E. Baeza, L. Millan, M. Fuentealba, P. Hamon, J.-R. Hamon, D. Boys, D. Carrillo, *Journal of Organometallic Chemistry* **2000**, *608*, 126–132.
- [226] D. Astruc, *Chemical Reviews* **1988**, *88*, 1189–1216.
- [227] U. Koelle, *Chemical Reviews* **1998**, *98*, 1313–1334.
- [228] U. Koelle, M. H. Wang, G. Raabe, *Organometallics* **1991**, *10*, 2573.
- [229] X. D. He, B. Chaudret, F. Dahan, Y.-S. Huang, *Organometallics* **1991**, *10*, 970.
- [230] R. C. Cambie, S. A. Coulson, L. G. Mackay, S. J. Janssen, P. S. Rutledge, P. D. Woodgate, *Journal of Organometallic Chemistry* **1991**, *409*, 385–409.
- [231] R. C. Cambie, G. R. Clark, S. L. Coombe, S. A. Coulson, P. S. Rutledge, P. D. Woodgate, *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, *507*, 1–21.
- [232] J. A. Segal, *Chemical Communications* **1985**, 1338–1339.
- [233] N. A. Vol'kenau, I. N. Bolesova, L. S. Shul'pina, A. N. Kitaigorodskii, *Journal of Organometallic Chemistry* **1984**, *267*, 313–321.

- [234] M. E. Rerek, L.-N. Ji, F. Basolo, *Chemical Communications* **1983**, 1208.
- [235] A. J. Hart-Davis, C. White, R. J. Mawby, *Inorganica Chimica Acta* **1970**, *4*, 441–446.
- [236] M. J. Calhorda, V. Félix, L. F. Veiros, *Coordination Chemistry Reviews* **2002**, *230*, 49–64.
- [237] D. P. Curran, A. Solovyey, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angewandte Chemie* **2011**, *123*, 10476–10500.
- [238] A. C. Filippou, O. Chernov, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 3368–3372.
- [239] J. Monot, M. M. Brahmi, S.-H. Ueng, C. Robert, M. D.-E. Murr, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacôte, *Organic Letters* **2009**, *11*, 4914–4917.
- [240] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner Verlag Wiesbaden, **6. Aufl. 2008**, S. 85.
- [241] C. Gemel, A. LaPensee, K. Mauthner, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, *Monatshefte für Chemie* **1997**, *128*, 1189.
- [242] S. P. Nolan, K. L. Martin, E. D. Stevens, P. J. Fagan, *Organometallics* **1992**, *11*, 3947.
- [243] R. A. Brown, S. I. S. Fernando, R. M. G. Roberts, *Journal of the Chemical Society - Perkin Transactions* **1994**, *1*, 197–201.
- [244] J. R. D. Astruc, *Modern Arene Chemistry*, (Hrsg.: D. Astruc), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [245] D. Tapu, D. A. Dixon, C. Roe, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 3385–3407.
- [246] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. L. Van, R. Fröhlich, *Angewandte Chemie* **2000**, *112*, 551–554.
- [247] A. J. Arduengo, D. A. Dixon, K. K. Kumashiro, C. Lee, W. P. Power, K. W. Zilm, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 6361–6367.
- [248] O. Hollóczki, P. Terleczy, D. Szieberth, G. Mourgas, D. Gudat, L. Nyulászi, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 780–789.
- [249] B. Z. M. Hesse, H. Meier, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Stuttgart, **7. Auflage 2005**.

- [250] R. A. Olsen, L. Liu, N. Ghaderi, A. Johns, M. E. Hatcher, L. J. Mueller, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 10125–10132.
- [251] D. M. Khramov, A. J. Boydston, C. W. Bielawski, *Angewandte Chemie Int. Ed.* **2006**, *45*, 6186.
- [252] M. V. Baker, S. K. Brayshaw, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorganic Chimica Acta* **2004**, *357*, 2841.
- [253] L. Benhamou, N. Vujkovic, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan, G. Lavigne, *Organometallics* **2010**, *29*, 2616.
- [254] H. V. Huynh, N. Meier, T. Pape, F. E. Hahn, *Organometallics* **2006**, *25*, 3012.
- [255] R. Alsfasser, C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie, 3. Aufl.*, (Hrsg.: E. Riedel), Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [256] E. L. Rosen, C. D. V. Jr., A. G. Tennyson, D. M. Khramov, J. W. Kamplain, D. H. Sung, P. T. Cresswell, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2009**, *28*, 6695–6706.
- [257] L. Mercks, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, M. Albrecht, *Dalton Transactions* **2009**, 7168–7178.
- [258] V. Ritleng, E. Brenner, M. J. Chetcuti, *Journal of Chemical Education* **2008**, *85*, 1646–1648.
- [259] F. E. Hahn, C. Radloff, T. Pape, A. Hepp, *Organometallics* **2008**, *27*, 6408–6410.
- [260] C. Radloff, F. E. Hahn, T. Pape, R. Fröhlich, *Dalton Transactions* **2009**, 7215–7222.
- [261] H. Clavier, A. Correa, L. Cavallo, E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 1767–1773.
- [262] A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 1759–1766.
- [263] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chemical Communications* **2010**, *46*, 841–861.
- [264] L. Cavallo, SambVca - A tool to calculate the buried volume of ligands., **2008**.
- [265] M. Iglesias, D. J. Beetstra, A. Stasch, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, S. J. Coles, K. J. Cavell, A. Dervisi, I. A. Fallis, *Organometallics* **2007**, *26*, 4800–4809.

- [266] P. Bazinet, G. P. A. Yap, D. Richeson, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 13314–13315.
- [267] A. R. Chianese, A. Kovacevic, B. M. Zeglis, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2004**, *23*, 2461–2468.
- [268] P. Bazinet, T.-G. Ong, J. S. O'Brien, N. Lavoie, E. Bell, G. P. A. Yap, I. Korobkov, D. S. Richeson, *Organometallics* **2007**, *26*, 2885–2895.
- [269] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner Verlag Wiesbaden, **6. Aufl.** **2008**, S. **277-278**.
- [270] T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, **1985**.
- [271] R. Alsfasser, C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, (Hrsg.: E. Riedel), Walter de Gruyter, Berlin, **3. Aufl.** **2007**, **528-529**.
- [272] W. J. Bowyer, W. E. Geiger, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 5657–5663.
- [273] R. H. Fish, H.-S. Kim, J. E. Babin, R. D. Adams, *Organometallics* **1988**, *7*, 2250–2252.
- [274] M. S. Lim, J. Y. Baeg, S. W. Lee, *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, *691*, 4100–4108.
- [275] D. A. Loginov, M. M. Vinogradov, Z. A. Starikova, E. A. Petrovskaya, P. Zanello, F. Laschi, F. Rossi, A. Cinquantini, A. R. Kudinov, *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, *692*, 5777–5787.
- [276] C. White, S. J. Thompson, P. M. Maitlis, *Dalton Transactions* **1877**, 1654–1661.
- [277] L. Yang, M. Mayr, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *Chemistry - A European Journal* **2004**, *10*, 5761–5770.
- [278] R. Jazzar, H. Liang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, *691*, 3201–3205.
- [279] M. Iglesias, D. J. Beetstra, J. C. Knight, L.-L. Ooi, A. Stasch, S. Coles, L. Male, M. B. Hursthouse, K. J. Cavell, A. Dervisi, I. A. Fallis, *Organometallics* **2008**, *27*, 3279–3289.
- [280] M. Otto, S. Conejero, Y. Canac, V. D. Romanenko, V. Rudzevitch, G. Bertrand, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 1016–1017.

- [281] S. Leuthäuser, V. Schmidts, C. M. Thiele, H. Plenio, *Chemistry - A European Journal* **2008**, *14*, 5465–5481.
- [282] B. Steinmetz, W. A. Schenk, *Organometallics* **1999**, *18*, 943–946.
- [283] S. Tiwari, A. Swaroop, *Journal of the Indian Chemical Society* **1962**, *39*, 195–196.
- [284] H. V. Huynh, Y. Han, J. H. H. Ho, G. K. Tan, *Organometallics* **2006**, *25*, 3267–3274.
- [285] M. C. Jahnke, J. Paley, F. Hupka, J. J. Weigand, F. E. Hahn, *Zeitschrift für Naturforschung B* **2009**, *64b*, 1458–1462.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel erstellt zu haben. Literaturzitate wurden korrekt und vollständig gekennzeichnet.

Düsseldorf, April 2012

Unterschrift