



**Elektronische Eigenschaften
N-heterozyklischer Carbene und deren
Anwendung in der Nanometallchemie**

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Kathrin Verlinden

aus Krefeld

Düsseldorf, Oktober 2015

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. C. Janiak

Tag der mündlichen Prüfung: 20.11.2015

Diese Arbeit wurde in der Zeit von November 2012 bis Oktober 2015 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 Arbeit wurden bereits veröffentlicht.

Wissenschaftliche Publikationen:

Annika Liske, **Kathrin Verlinden**, Hannes Buhl, Klaus Schaper, Christian Ganter, „Determining the π -acceptor properties of N-heterocyclic carbenes by measuring the ^{77}Se -NMR chemical shifts of their selenium adducts”, *Organometallics* **2013**, 32, 5269-5272.

Eigenanteil: 35%

Kathrin Verlinden, Hannes Buhl, Walter Frank, Christian Ganter, „Determining the Ligand Properties of N-Heterocyclic Carbenes from ^{77}Se -NMR Parameters“, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015, 2416-2425.

Eigenanteil: 40%

Hannes Buhl, **Kathrin Verlinden**, Christian Ganter, Sladjana B. Novaković, Goran A. Bogdanović, „Electrostatic properties of N-heterocyclic carbenes obtained by experimental charge density analysis of two selenium adducts“

in progress

Eigenanteil: 20%

Kathrin Verlinden, Torsten Hölzel, Peter Brüggemann, Christian Ganter, „Characterization of the binding properties of N-heterocyclic carbenes to metallic nanoparticles.“

in progress

Eigenanteil: 60%

Posterbeiträge:

Annika Liske, **Kathrin Verlinden**, Hannes Buhl, Klaus Schaper, Christian Ganter, „Determining the π -acceptor properties of N-heterocyclic carbenes by measuring the ^{77}Se -NMR chemical shifts of their selenium adducts”, Symposium on Cooperative Effects in Chemistry **2014**, Westfälische Wilhelms-Universität Münster

*Für meine Eltern
meine Schwester
den Rest der Familie
und natürlich für Christian*

Danksagung

Zuallererst bedanke ich mich bei *Prof. Dr. Christian Ganter* für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis, die ausgezeichnete Betreuung, das große Interesse an meiner Arbeit, das Gewähren wissenschaftlicher Freiräume sowie die andauernde Unterstützung. Seine stets offene Tür und seine kompetenten Antworten auf wissenschaftliche Fragestellungen wusste ich stets zu schätzen.

Herrn *Prof. Dr. Christoph Janiak* danke ich für die Erstellung des Zweigutachtens.

Herrn *Prof. Dr. W. Frank* danke ich für die Lösung einer Röntgenstruktur.

Ein großer Dank geht auch an den gesamten Arbeitskreis für das sehr angenehme Arbeitsklima und die Unterstützung bei Fragen aller Art. Besonders danke ich *Hannes Buhl* für die unterhaltsamen Dialoge zu fachlichen und privaten Themen. Ich habe mir sehr gerne ein Büro mit ihm geteilt und wünsche ihm in Name der gesamten Schaltzentrale der Enterprise alles Gute auf seinem Lebensweg. Des Weiteren danke ich *Linda Kronenberg, Michaela Wahl, Markus Jonek* und *Sebastian Appel* für die immerwährende Hilfsbereitschaft und die vielen aufbauenden Worte. Ich danke meinen Vertiefungsstudenten *Annika Liske, Torsten Hölzel* und *Peter Brüggemann* für ihr großes Engagement und die angenehme Zusammenarbeit.

Ich danke *Frau Beuer* und *Herrn Dr. Klaus Schaper* aus dem Institut der Organischen Chemie für die Aufnahme der NMR-Spektren. Insbesondere für das große Engagement bei der Optimierung und Vermessung der ^{77}Se -NMR-Spektren sowie für die Hilfe bei allen Fragestellungen in Bezug auf die NMR-Spektroskopie.

Herrn Bürgel und *Herrn Tommes* danke ich für die Messung der Massenspektren und *Frau Zerta* für die Anfertigung der Elementaranalysen.

Sladjana B. Novaković und *Goran A. Bogdanović* aus dem Vinča Institute of Nuclear Sciences, Laboratory of Theoretical Physics and Condensed Matter Physics an der Universität in Belgrad danke ich sehr für die Berechnung der CDA Analyse.

Ich danke *Herrn Dr. Juri Barthel* vom Forschungszentrum Jülich und *Kai Schütte* für die Einführung ins FEI Technai G² und für die Hilfestellung bei der Aufnahme der TEM und STEM Bilder.

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei meiner ganzen Familie. Ohne ihre stetige Unterstützung hätte ich es wahrscheinlich nicht so weit gebracht. Besonders möchte ich mich bei *Oma Eyll* bedanken, die mich das gesamte Studium hindurch finanziell unterstützt hat. Meiner Freundin *Ute* danke ich, dass sie trotz mangelnder Chemiekennntnisse diese Arbeit Korrektur gelesen hat. Ebenso danke ich allen Freunden und Studienkollegen für die regelmäßigen Motivationsschübe. Last but not least geht mein größter Dank an meinen Lebensgefährten *Christian*, der besonders in der Endphase dieser Arbeit stark zurückstecken musste und sämtliche häusliche Pflichten übernommen hat.

Teil 1

Bestimmung der elektronischen Eigenschaften N-heterozyklischer Carbene mittels NMR-Spektroskopie

Abkürzungsverzeichnis

B3LYP	Becke-Lee-Yang-Parr-Dichtefunktional
COD	<i>cis,cis</i> -1,5-Cyclooctadien
Cp*	η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl
DCM	Dichlormethan
def-2-TZVP	Triple-Zeta-Valence-Polarized Basissatz nach Ahlrichs und Weigend
DFT	Dichtefunktionalitätstheorie
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Electron-Spray-Ionisation
eV	Elektronenvolt
HOMO	highest-occupied-molecular-orbital
IR	Infrarotspektroskopie
J	Kopplungskonstante
LUMO	lowest-unoccupied-molecular-orbital
MHz	Megahertz
MS	Massenspektrum
NaHMDS	Natriumhexamethyldisilazid
NHC	N-heterozyklisches Carben
NMR	Kernspinresonanz (engl. nuclear magnetic resonance)
pm	Picometer
ppm	“parts per million”
TEP	Tolman electronic parameter
THF	Tetrahydrofuran
δ	chemische Verschiebung

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Allgemeiner Teil	3
2.1	N-heterozyklische Carbene – Definition und Historie.....	3
2.2	Elektronische Eigenschaften N-heterozyklischer Carbene	4
2.3	N-heterozyklische Carbene als Liganden in Metallkomplexen.....	6
2.4	Ein kurzer Einblick in die NMR-Spektroskopie.....	11
3	Stand der Forschung	14
3.1	Bestimmung des TEP-Wertes	14
3.2	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie	15
3.3	Molekülstrukturanalyse.....	16
3.4	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie	17
4	Ergebnisse und Diskussion	18
4.1	Bestimmung des π -Rückbindungscharakters	18
4.1.1	^{77}Se -NMR-Spektroskopie – Methodenentwicklung.....	18
4.1.2	Auswertung der Messdaten	20
4.1.3	Vergleich der ^{77}Se -NMR-Spektroskopie mit literaturbekannten Methoden.....	26
4.2	Bestimmung der σ -Donorstärke.....	37
4.2.1	$^1J_{\text{Cse}}$ -Kopplungskonstante – Methodenentwicklung.....	37
4.2.2	Vergleich der $^1J_{\text{Cse}}$ -Kopplungskonstanten mit den HOMO-Energien.....	41
4.3	Berechnung der TEP-Werte	42
4.4	Charge Density Analysis.....	43
5	Zusammenfassung	51
6	Summary	55

7	Experimenteller Teil	58
7.1	Allgemeine Arbeitstechniken	58
7.2	Analytik	58
7.3	Verwendete Chemikalien	60
7.4	Synthese und spektroskopische Daten	61
7.4.1	Allgemeine Synthese der Selenoharnstoffe	61
7.4.2	1,3-Diisopropylimidazol-2-selenon (1Se)	62
7.4.3	1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-selenon (2Se)	63
7.4.4	1,3-Bis(4-fluorophenyl)imidazolidinium-hexafluorophosphat (8HPF ₆)	64
7.4.5	1,3-Bis(4-fluorophenyl)imidazolidin-2-selenon (8Se)	65
7.4.6	1,3-Dimesityl-4-oxoimidazol-2-selenon (14Se)	66
7.4.7	Synthese von Verbindung 19[RhCl(COD)] ₂	67
7.4.8	Synthese von Verbindung 19[RhCl(CO)] ₂	68
8	Kristallstrukturdaten	69
8.1	Molekülstruktur von 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-selenon	69
8.2	Molekülstruktur von 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-imidazolidin-2-selenon	70
9	Literaturverzeichnis	72

1 Einleitung und Zielsetzung

Die Gewinnung von Erkenntnissen über die Struktur der Materie und die grundlegenden Zusammenhänge in der Natur ist eine wesentliche Aufgabe der Wissenschaft. Einen besonderen Stellenwert hat hier die naturwissenschaftliche Grundlagenforschung. Sie ist definiert als zweckfrei, nicht auf unmittelbare praktische Anwendung hin betriebene Forschung, die sich mit den Grundlagen einer Wissenschaft oder Ähnlichem beschäftigt.¹ Sie steht immer im direkten Kontakt mit der Anwendung und ist Ausgangspunkt für technische Innovationen und für eine auf Nachhaltigkeit zielende Entwicklung von Wissenschaft und Gesellschaft.²

"Nur eine exzellente Grundlagenforschung sichere die Innovationen der Zukunft."

-Bundesministerium für Bildung und Forschung-

Viele chemisch technische Verfahren würden auch ohne diese Forschung ablaufen, aber niemand wüsste wie und warum die einzelnen Komponenten zu den gewünschten Produkten reagieren. Ohne dieses detaillierte Wissen über bestimmte Reaktionsmechanismen oder Verbindungsklassen könnte keine gezielte Optimierung der einzelnen Produktionsschritte stattfinden.

Ein wichtiger Bestandteil von großtechnischen Verfahren sind katalysierte Reaktionen. Ein Ansatzpunkt zur Umsatzsteigerung ist die Verbesserung des Katalysators. Ein effektiver Katalysator muss mehrere Kriterien erfüllen, wobei eine lange Lebenszeit und Wiederverwendbarkeit wichtige Charakteristika sind. Heutzutage werden unter anderem Metallkomplexe mit N-heterozyklischen Carbenen (NHCs) als Liganden eingesetzt. Diese Verbindungsklasse löste zum Teil die lange bewährten Phosphan- bzw. Phosphinverbindungen als gute Liganden ab.³⁻⁷ Durch diesen Austausch wurde häufig eine höhere Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit sowie eine größere Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen beobachtet. Aufgrund dieser Eigenschaften war eine enorme Steigerung der Aktivität zu verzeichnen. Deshalb ist die Erforschung und Entwicklung passgenauer NHCs von großem Interesse.

Dass NHCs als Vertreter der reaktiven und meist instabilen Großfamilie der Carbene nicht nur an Metallkomplexen stabil sind, sondern sich auch isolieren und lagern lassen, hätte bis vor 25 Jahren keiner für möglich gehalten. Zwar hatten *Wanzlick* und *Öfele* bereits viele Versuche mit NHCs durchgeführt, konnten diese aber nur koordiniert als

Metallkomplex nachweisen.⁸⁻¹⁰ Mit der Entdeckung des ersten stabilen N-heterozyklischen Carbens durch *Arduengo*¹¹ begann der Erfolgsweg dieser Verbindungsklasse. Seither wuchs das Interesse an NHCs von Jahr zu Jahr. Eine Vielzahl solcher Verbindungen mit einer großen Variation an strukturellen und elektronischen Eigenschaften wurde bis heute synthetisiert und untersucht.¹²⁻¹⁵ Fundierte Kenntnisse über die Charakteristika eines Liganden sind Voraussetzungen für das gezielte Design von geeigneten Katalysatoren.

Kleine Moleküle wie H_2 , NH_3 und CO sind Grundbausteine in der chemischen Industrie. Ihre Aktivierung ist von elementarer Bedeutung und dies unter milden Bedingungen durchzuführen, ist eine der Herausforderungen der modernen Chemie. Traditionell ist dies eine Domäne der Übergangsmetallchemie. Es war eine Sensation, als die Arbeitsgruppe um *Bertrand* zeigte, dass Carbene mit einer geringen HOMO-LUMO Lücke in der Lage sind kleine Moleküle in unkatalysierten Reaktionen zu addieren.¹⁶

Dieser Teil der Arbeit knüpft an die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von NHCs an. Im Laufe der Jahre wurden einige Methoden entwickelt um den Elektronenreichtum eines N-heterozyklischen Carbens zu untersuchen. Die wohl etablierteste Methode ist die Bestimmung des *Tolman electronic parameter* (TEP).¹⁷ Sie beruht auf der Messung der Frequenz der Carbonyl-Streckschwingung in $[Ni(CO)_3(NHC)]$ oder $[MCl(CO)_2(NHC)]$ Komplexen ($M = Rh$ oder Ir). Jedoch bestimmen die meisten bekannten Methoden nur die Summe aus σ -Hinbindung und π -Rückbindung des Liganden. Ebenso wurde bis vor kurzem noch kontrovers diskutiert, ob N-heterozyklische Carbene überhaupt einen signifikanten π -Rückbindungscharakter zum koordinierten Metall aufweisen. Ursprünglich wurden NHCs ausschließlich als starke σ -Donorliganden betrachtet. Jüngste theoretische und experimentelle Arbeiten haben jedoch ergeben, dass in einigen Fällen die π -Rückbindung ein wichtiger Beitrag zur Carben-Metall Bindung darstellt.¹⁸⁻²⁷

Ziel dieser Arbeit war es, eine Methode zu entwickeln, die es ermöglicht, die σ -Donorfähigkeit bzw. die π -Acidität eines NHC-Liganden unabhängig voneinander zu vermessen. Für die Aktivierung kleiner Moleküle ist eine hohe Elektrophilie bzw. eine ausgeprägte π -Rückbindung des Carbenzentrums von essenzieller Bedeutung. Die Ergebnisse wurden mit anderen literaturbekannten Methoden zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften von NHCs verglichen und ihre Vor- und Nachteile gegenübergestellt.

2 Allgemeiner Teil

Dieser einführende Teil der Arbeit soll einen Überblick über die Geschichte, Charakteristika und Synthese von Metallkomplexen N-heterozyklischer Carbene wiedergeben. Aufgrund der zuvor genannten Zielsetzung liegt das Augenmerk hauptsächlich auf der Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von NHCs.

2.1 N-heterozyklische Carbene – Definition und Historie

NHCs gehören zur Großfamilie der Carbene. Als Carbene werden Verbindungen bezeichnet, die ein zweiwertiges Kohlenstoffatom mit einem Elektronensextett aufweisen. Aufgrund des Elektronenmangels besitzen sie eine hohe Reaktivität und treten fast ausschließlich nur als Intermediate in Reaktionen auf.²⁸ Bei NHCs handelt es sich um elektronenreiche, aromatische oder gesättigte heterozyklische Verbindungen, bei denen das zweibindige Kohlenstoffatom Teil des Ringes ist und von mindestens einem Stickstoffatom flankiert wird.²⁹ Solche Verbindungen sind in der Lage stabile Carbene auszubilden. Eine Grundstruktur dieser besonderen Klasse der Carbene ist in Abb. 2.1 dargestellt.

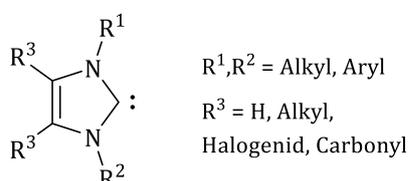


Abb. 2.1: Allgemeine Grundstruktur der N-heterozyklischen Carbene.

Der Erfolgsgang der NHCs startete mit Beginn des Jahres 1960. In einer kurzen Veröffentlichung von nicht einmal 20 Zeilen berichtete der deutsche Chemiker *Hans-Werner Wanzlick* erstmals über einen möglichen synthetischen Zugang zu stabilen N-heterozyklischen Carbenen.⁹ Durch α -Eliminierung von Chloroform wollte er das 1,3-Diphenyl-dihydroimidazol-2-yliden als freies Carben erhalten. Jedoch belegten massenspektrometrische Untersuchungen nur die Bildung der Dimerverbindung. In den späten 1960er Jahren wurden NHCs durch die Arbeiten von *Wanzlick* und *Öfele* erstmals an Übergangsmetallkomplexen nachgewiesen.^{8,10} Bedingt durch die hohe Nucleophilie der N-heterozyklischen Carbene müssen bei der Synthese Elektrophile weitgehend ausgeschlossen und durch sterisch anspruchsvolle Substituenten eine Dimerisierung

verhindert werden. So gelang es *Arduengo* 1991 durch Deprotonierung eines Imidazoliumsalzes mit voluminösen Adamantyl-Resten an beiden Stickstoffatomen das erste stabile N-heterozyklische Carben zu erzeugen (Abb. 2.2). Die Molekülstruktur dieser Verbindung zeigt deutlich die sterische Abschirmung des Reaktionszentrums durch die beiden Adamantyl-Reste.¹¹ Das Carbenzentrum wird so kinetisch stabilisiert und eine Dimerisierung verhindert.

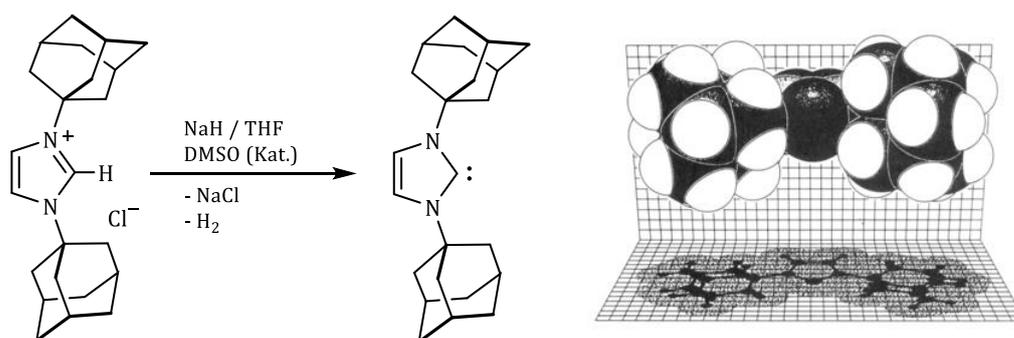


Abb. 2.2: Darstellung des ersten frei isolierbaren N-heterozyklischen Carbens nach Arduengo und dessen Molekülstruktur.¹¹

Nach diesem wegweisenden Bericht wurde bis heute eine Vielzahl an interessanten NHCs synthetisiert. Es dauerte nicht lange bis erkannt wurde, dass NHCs aufgrund ihrer ausgeprägten Nucleophilie bestens für die Organokatalyse geeignet sind.^{6,7} Zudem erwiesen sie sich als ausgezeichnete Liganden in der Koordinationschemie. Besonders in der metall-organischen Komplexkatalyse machten sie den ubiquitären Phosphanliganden den Rang streitig.³⁻⁵

2.2 Elektronische Eigenschaften N-heterozyklischer Carbene

In den meisten Carbenen, wie auch bei den NHCs, liegt das Carbenkohlenstoffatom sp^2 -hybridisiert vor. Lineare Carbene beruhen auf einer sp -Hybridisierung mit zwei entarteten p -Orbitalen. Diese sind aber ein Extremfall und werden hier nicht näher beschrieben. Die energetische Lage des p -Orbitals, welches als p_π -Orbital bezeichnet wird, ändert sich beim Übergang vom sp - zur sp^2 -Hybridisierung nicht. Bedingt durch den partiellen s -Charakter erfährt das gebildete sp^2 Hybridorbital, das normalerweise als σ -Orbital bezeichnet wird, relativ zum ehemals vorhandenen p -Orbital eine Stabilisierung (Abb. 2.3).¹⁵

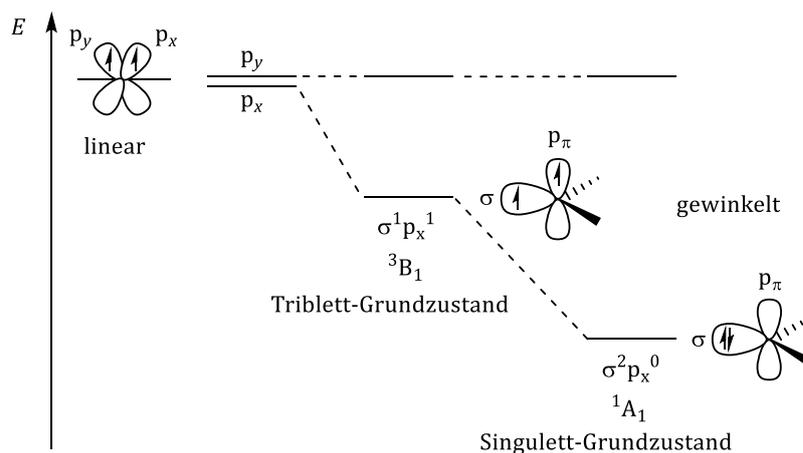


Abb. 2.3: Grenzorbitale und mögliche Elektronenkonfigurationen von Carbenkohlenstoffatomen.¹⁵

Die Multiplizität des Grundzustandes ist abhängig von den elektronischen Eigenschaften der Substituenten am Carbenkohlenstoffatom. Durch elektronenziehenden Gruppen wird der Singulett-Grundzustand stabilisiert. Hier besetzen die freien Elektronen das σ -Orbital mit antiparallelem Spin ($\sigma^2 p_\pi^0$, 1A_1). Die Lage des p_π -Orbitals bleibt unverändert, während das σ -Orbital durch den negativen induktiven Effekt energetisch abgesenkt wird. Im Gegenzug verringern elektronschiebende Substituenten den Energieabstand zwischen dem σ - und dem p_π -Orbital und stabilisieren so den Triplett-Grundzustand ($\sigma^1 p_\pi^1$, 3B_1).¹³

Bedingt durch den negativen induktiven Effekt der flankierten Stickstoffatome zählen NHCs zu den Singulett Carbenen. Die Energie der Frontorbitale bestimmt im Wesentlichen die Reaktivität derartiger Verbindungen. Prinzipiell weisen sie ambiphile Eigenschaften auf. Für den starken nucleophilen Charakter ist das freie Elektronenpaar am divalenten Kohlenstoffatom verantwortlich. Die Elektrophilie hängt mit dem unbesetzten p_π -Valenzorbital (LUMO) zusammen (Abb. 2.4). Je höher die Energie des σ -Orbitals (HOMO), desto nucleophiler ist das Carben. Eine Verringerung der LUMO Energie erhöht maßgeblich den elektrophilen Charakter.³⁰ Die stark ausgeprägte Nucleophilie ist eine der herausragenden Eigenschaften von NHCs mit dem Strukturtyp des *Arduengo*-Carbens.³¹ Durch den mesomeren Effekt der Aminogruppen wird die Elektronenlücke am Carbenkohlenstoffatom teilweise gefüllt, indem sie p-Elektronendichte dorthin donieren und somit die Elektrophilie des Carbens stark abmildern. Die Kombination aus $-I/+M$ - Effekt der Stickstoffatome wird als *push-pull* Effekt bezeichnet (Abb. 2.4) und führt zur thermodynamischen Stabilisierung des Carbenzentrums.

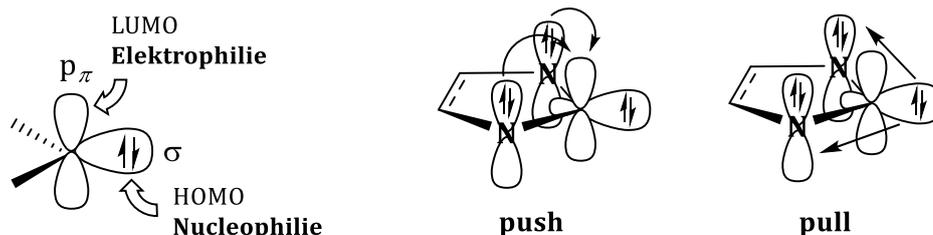


Abb. 2.4: Die Frontorbital-Situation bei Singulett-Carbenen (links) und Konzept des push-pull Effektes (rechts).

Die Delokalisierung der Elektronen in ungesättigten N-heterozyklischen Carbenen macht es schwierig die „wahre“ elektronische Struktur solcher Verbindungen zu Papier zu bringen. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden daher idealisierte Strukturen angegeben, die eine Einfachbindungen zwischen dem Carbenkohlenstoffatom und den benachbarten Heteroatomen, ein Elektronenpaar am Carbenkohlenstoffatom und keine Ladungen enthalten. In den Strukturformeln von NHC-Übergangsmetallkomplexen ist anstelle des Elektronenpaares eine Einfachbindung zwischen Metallatom und Carbenkohlenstoffatom eingezeichnet.

2.3 N-heterozyklische Carbene als Liganden in Metallkomplexen

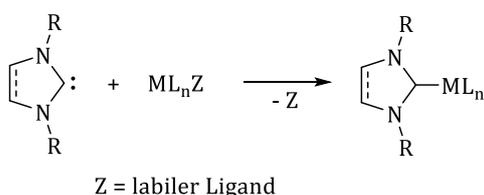
Mittlerweile sind von zahlreichen Übergangsmetallen und Hauptgruppenelementen Komplexe mit N-heterozyklischen Carbenen als Liganden bekannt. Zur Synthese dieser gibt es viele Möglichkeiten; jedoch wird an dieser Stelle nur auf die in dieser Arbeit relevanten Methoden eingegangen. Für eine detaillierte Übersicht sei hier auf den Übersichtsartikel von *Hahn und Jahnke* verwiesen.¹⁵

Die meisten NHC-Metallkomplexe, die auf den klassischen Heterozyklen wie Imidazol, Benzimidazol oder Tetrahydropyrimidin basieren, lassen sich durch den Austausch eines relativ schwach gebundenen Liganden am Metall durch das freie Carben erzeugen. Hierzu gehört auch die Spaltung dimerer Komplexe. Dabei ist es unerlässlich, dass das Carben eine hohe Stabilität ausweist und unter den Reaktionsbedingungen nicht zur Dimerisierung oder Aktivierung ebenfalls anwesender Moleküle (Lösungsmittel, Schutzgas) neigt.³² NHC-Liganden weisen in der Regel hohe Bindungsenergien zu den koordinierten Metallzentren auf, weswegen sich über diese Methode oft ein hoher Umsatz erzielen lässt.

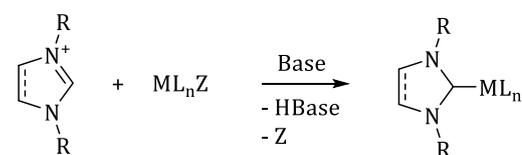
Da nicht alle N-heterozyklischen Carbene ausreichend thermisch stabil sind ist die *in situ* Erzeugung eines freien Carbens durch basische Metallvorstufen oder externe Basen eine elegante Alternative.⁴ Das so erzeugte Carben reagiert unmittelbar mit der Metallvorstufe zum gewünschten Komplex weiter und liegt nur für sehr kurze Zeit frei vor. Die Deprotonierung bei tiefen Temperaturen von ca. -70 °C setzt die Reaktivität zusätzlich herab. Diese Methode wurde bereits lange vor der Darstellung des ersten frei isolierbaren Carbens von *Wanzlick* und *Öfele* angewendet um die ersten beiden NHC-Metallkomplexe zu erhalten.^{8,10}

Die Transmetallierung stellt ebenfalls eine gängige und effiziente Methode dar. Als herausragendes Transmetallierungsreagenz haben sich NHC-Silber Komplexe etabliert. Hierbei wird die Reaktion durch die relativ labile Carben-Silber Bindung in Vergleich zu anderen Carben-Metall Bindungen begünstigt.³³ Die Bildung von schwerlöslichen Silberhalogenidsalzen verschiebt das Gleichgewicht zusätzlich auf die Produktseite. In Abb. 2.5 sind die verschiedenen Varianten schematisch dargestellt.

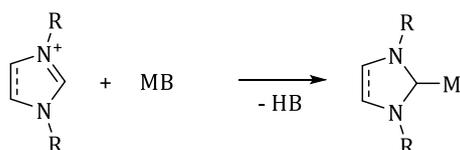
a) Umsetzung des freien Carbens



b) Deprotonierung durch eine Base



c) Deprotonierung durch basische Metallsalze



d) Transmetallierung

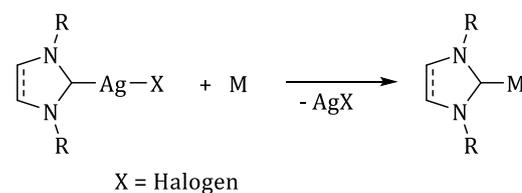


Abb. 2.5: Varianten zur Darstellung von NHC-Metallkomplexen.

Welche elektronischen Beiträge die stabile Metall-Carben Bindung ausmachen, wurde lange Zeit kontrovers diskutiert. In den meisten Übergangsmetallkomplexen sind NHCs hervorragende neutrale Zweielektronendonoren, die eine Einfachbindung zum Metallatom ausbilden.^{3,34} Der starke σ -Donorcharakter zeichnet diese als Liganden besonders aus und wird selbst von den elektronenreichsten Phosphanen nicht übertroffen. Jedoch wird die Metall-Phosphor Bindung durch Ausbildung einer

π -Rückbindung vom Metall zum Liganden unterstützt. Nach allgemeiner Auffassung gab es dagegen keine merkliche π -Rückbindung vom Metall in das π^* -Orbital von NHCs.³⁵ Theoretische und experimentelle Ergebnisse stellten diese Vorstellung in Frage und belegten, dass NHCs unter bestimmten Voraussetzungen durchaus π -Akzeptorcharakter besitzen und dieser Beitrag in einigen Fällen nicht zu vernachlässigen ist.³⁶ An dieser Stelle sei auf den Übersichtsartikel von *Cavallo et al.* verwiesen, welcher sich ausführlich mit der Metall-Carben Bindung beschäftigt.²³

Theoretische Studien¹ von *Frison* und *Sevin* über die Bindung zwischen NHCs und Hauptgruppenelementen belegten eindeutig, dass diese am besten als Donor-Akzeptor Bindung beschrieben wird.³⁷ Aus diesem Grund werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit die Strukturformeln der NHC-Selen Addukte mit einer C=Se Doppelbindung dargestellt.

Den eindeutigen experimentellen Beweis für eine π -Rückbindung erbrachte *Bielawski* im Jahre 2006.¹⁹ Hier wurde ein rückgratmodifiziertes *p*-chinonanelliertes Imidazol-2-yliden als Modellsystem untersucht (Abb. 2.6). Die Elektronendichte am Carbenkohlenstoffatom wird, bedingt durch den negativen mesomeren Effekt der Carbonylgruppen, stark reduziert. Auf diese Weise sinkt die Orbitalenergie des LUMO und eine π -Rückbindung in den entsprechenden NHC-Rhodium Komplexen sollte so ermöglicht werden.

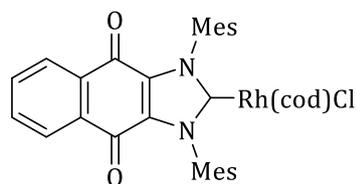


Abb. 2.6: Rückgratmodifiziertes *p*-chinonanelliertes Imidazol-2-yliden als Ligand in Rhodium-Komplexen der allgemeinen Formel $[RhCl(COD)(NHC)]$.

Mit Hilfe der IR-Spektroskopie und der Zyklovoltammetrie wurden die strukturellen und elektronischen Veränderungen nach dem Austausch von *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien (COD) gegen Kohlenstoffmonoxid im Modellkomplex beobachtet. Aufgrund der Verschiebung der Carbonyl-Streckschwingung im *p*-Chinon System zu höheren Wellenzahlen und der Erniedrigung des Reduktionspotenzials nach der Substitution

¹ Es wurden B3LYP/6-31G* Rechnungen an den Addukten eines zyklisch, ungesättigten NHC gebunden an CH₂, SiH₂, NH, PH, O oder S durchgeführt. Um die Bindung detailliert zu beschreiben wurden Natural Bond Orbital (NBO) Analysen, Charge-Decomposition Analysen (CDA) und topologische Analysen der Electron Localization Function (ELF) verwendet.

von COD gegen CO ist der Carbenligand im $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{NHC})]$ Komplex deutlich elektronenreicher als in dem korrespondierenden $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$ Komplex. Dieser elektronische Unterschied ist die Konsequenz einer π -Rückbindung zwischen Metall und Carbenzentrum. Weitere IR- und NMR-Studien mit ähnlichen Rhodium-Komplexen demonstrierten, dass NHC-Liganden nicht nur π -Akzeptor Verhalten zeigen, sondern nach Substitution der Wasserstoffatome in 4,5-Position der Heterozyklen durch Chlorid oder Cyanid auch selbst als Elektronendonoren in π -Rückbindungen fungieren können.¹⁸ Diese Fähigkeit spielt eine große Rolle in der bemerkenswerten Stabilität von elektronenarmen Komplexen. Die Arbeitsgruppe um *Nolan* untermauerte diese Hypothese mit der Synthese von stabilen Rhodium- und Iridium Komplexen mit 14 bzw. 16 Valenzelektronen.^{38,39} In Abb. 2.7 und Abb. 2.8 sind die Orbitalwechselwirkungen zwischen NHC und Übergangsmetall sowie die drei Bindungsbeiträge schematisch dargestellt.

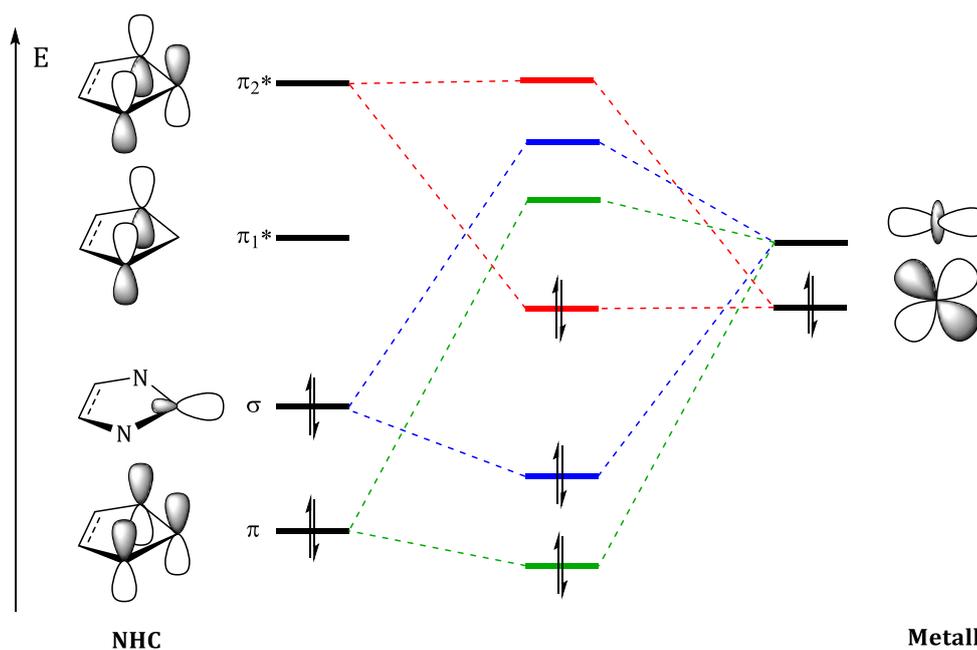


Abb. 2.7: Betrachtung der Orbitalwechselwirkung zwischen NHC und Übergangsmetall (rot: π -Rückbindung, blau: σ -Hinbindung, grün: π -Hinbindung). Das Molekülorbitalschema wurde anlehndend an Literatur [4] und [36] erstellt.

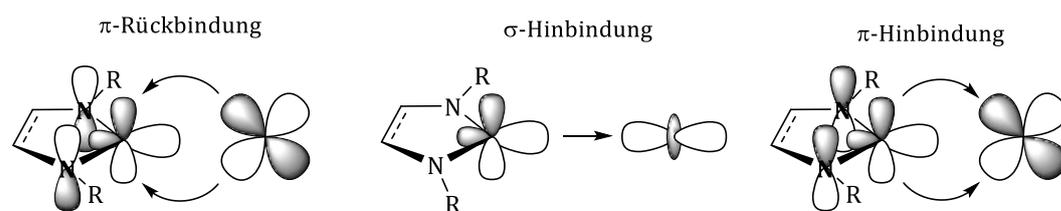


Abb. 2.8: Schematische Darstellung der drei Bindungsbeiträge.²³

Aufgrund der Orbitalgeometrie steht das energetisch günstigere π_1^* -Orbital (LUMO) nicht für eine Rückbindung vom Metall zu Verfügung, da hier die Orbitalkoeffizienten ausschließlich auf den Stickstoffatomen lokalisiert sind. Das π_2^* -Orbital (LUMO+1) besitzt zwar die notwendige Geometrie; eine Wechselwirkung mit einem besetzten d-Orbital des Metalls liefert jedoch keinen Energiegewinn. Für NHCs vom *Arduengo-Typ* hat somit die π -Wechselwirkung keinen nennenswerten Einfluss auf die Stabilität der Carben-Metall Bindung. Diese beruht lediglich auf der großen σ -Donorstärke des jeweiligen N-heterozyklischen Carbens.

Quantenmechanische Rechnungenⁱⁱ, die in diesem Arbeitskreis an einem fünfgliedrigen Diamidocarbon durchgeführt wurden, zeigten, dass neben der energetischen Lage ebenso die Geometrie des LUMO von entscheidender Bedeutung für eine π -Rückbindung ist.⁴⁰ Abb. 2.9 stellt vergleichend die Geometrie des HOMO und LUMO vom *N,N'*-Dimethylimidazol-2-yliden (*Arduengo-Typ*) (links) und vom *N,N'*-Dimethylimidazolidin-2-yliden-4,5-dion (rechts) gegenüber. Der Unterschied spiegelt sich deutlich sowohl in der Energie, als auch in der Geometrie des LUMO wieder. Im Gegensatz zum Imidazol-basierten System besitzt das LUMO des Diamidocarbons einen nennenswerten Koeffizienten auf dem Carbenkohlenstoffatom mit passender Symmetrie für eine Wechselwirkung mit den besetzten d-Orbitalen des Metalls. Gepaart mit der energetischen Lage wird in diesem Fall eine energiebringende π -Rückbindung vom Metall zum Carbenzentrum ausgebildet. Der geringe HOMO-LUMO Abstand von 1.56 eV liegt deutlich unter den geforderten 2 eV, die für einen stabilen Singulett-Grundzustand nötig sind.⁴¹

Allgemein führt eine Verringerung der Elektronendichte am Carbenkohlenstoffatom durch elektronenziehende Substituenten mit negativen induktiven und/oder mesomeren Effekt zu einer signifikanten π -Rückbindung.

ⁱⁱ DFT Rechnungen durchgeführt von *Björn Hildebrandt* (BP86/def-2-TZVP).

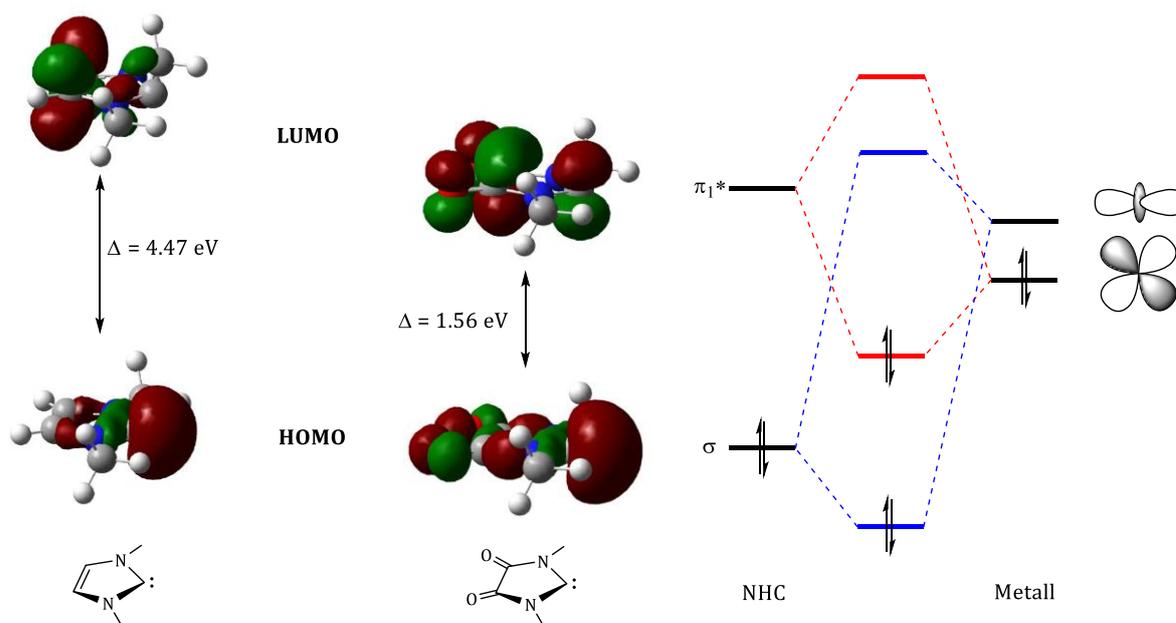


Abb. 2.9: Vergleich von HOMO und LUMO des N,N' -Dimethylimidazol-2-yliden (Arduengo-Typ) und des N,N' -Dimethylimidazolidin-2-yliden-4,5-dion⁴⁰ sowie die Wechselwirkung zwischen den Grenzorbitalen des Diamidocarbens und den d -Orbitalen eines Metalls.

2.4 Ein kurzer Einblick in die NMR-Spektroskopie

Da in dieser Arbeit die elektronischen Eigenschaften der einzelnen NHCs mit Hilfe der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie von englisch *nuclear magnetic resonance*) quantifiziert wurden, werden hier die physikalischen Grundlagen zu dieser spektroskopischen Methode kurz beschrieben.ⁱⁱⁱ

Die Mehrheit der Atomkerne besitzt einen Eigendrehimpuls oder Kernspin p , der von dem Verhältnis von Protonen und Neutronen abhängig ist. Der Kernspin ist durch eine für das Element spezifische Proportionalitätskonstante γ mit dem magnetischen Moment μ verknüpft. Werden die Kerne mit $\mu \neq 0$ einem homogenen, statischen Magnetfeld \mathbf{B}_0 ausgesetzt, so richten sie sich in Abhängigkeit von ihrem magnetischen Moment aus (Richtungsquantelung). Für die in dieser Arbeit wichtigsten Kerne ^1H , ^{13}C und ^{77}Se mit einem Kernspin von $p = \frac{1}{2}$ richten sich der Spin entweder parallel oder antiparallel zur Magnetfeldachse aus und besitzen folgende Energiezustände:

ⁱⁱⁱ Die physikalischen Grundlagen wurden aus folgenden Büchern zusammengetragen:

[42] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*. 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.

[43] M. Otto, *Analytische Chemie*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.

[44] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2002**.

$$E_{+\frac{1}{2}} = -\frac{\gamma h}{2\pi} B_0 \qquad E_{-\frac{1}{2}} = \frac{\gamma h}{2\pi} B_0 \qquad (1)$$

E: Energie γ : Proportionalitätskonstante h: Plancksches Wirkungsquantum B_0 : Magnetfeld

Die energetisch aufgespaltenen Energieniveaus werden als *Kern-Zeeman-Niveaus* bezeichnet und sind in Abb. 2.10 schematisch illustriert. Im thermischen Gleichgewicht gehen die Kerne eine *Boltzmann-Verteilung* ein. Das Besetzungsverhältnis ist hier annähernd gleich, da die Energiedifferenz ΔE der beiden Zustände im Vergleich zur mittleren thermischen Energie sehr klein ist. Der Überschuss im energieärmeren Niveau liegt nur im Bereich von tausendstel Promille (ppm), ist aber Grundvoraussetzung dafür, dass überhaupt ein Signal gemessen wird.

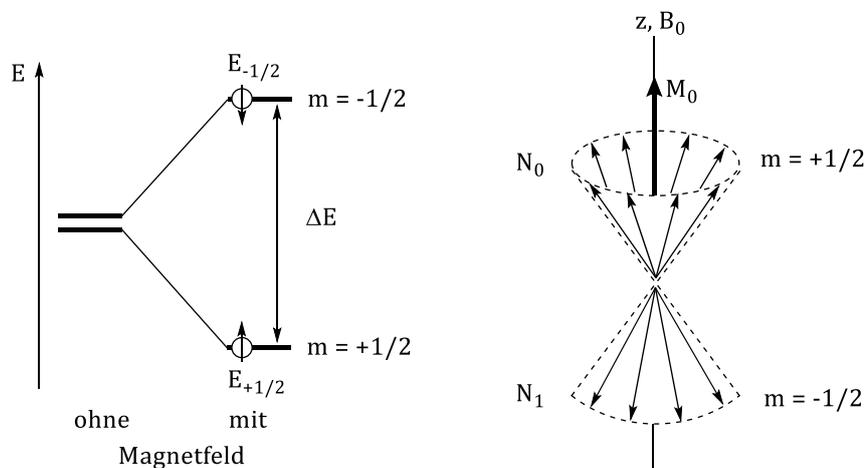


Abb. 2.10: Zeeman-Aufspaltung der Energieniveaus des Kerns mit $p = \frac{1}{2}$ in Gegenwart eines Magnetfeldes (links); Verteilung von N ($= N_0 + N_1$) auf dem Doppelpräzessionskegel. Da $N_0 > N_1$ ist, resultiert eine makroskopische Magnetisierung M_0 (rechts).⁴³

Im klassischen Bild präzedieren die Kerne auf einem Doppelpräzessionskegel um die Feldrichtung z . Die Geschwindigkeit der Präzession wird *Larmor-Frequenz* ω_L genannt. Da N_0 größer als N_1 ist ergibt die Summe aller z -Komponenten aller magnetischen Kernmomente einer Probe eine makroskopische Magnetisierung M_0 (Abb. 2.10). Wird senkrecht zum Magnetfeld B_0 in x -Richtung ein passender Hochfrequenz-Impuls eingestrahlt, wird die Magnetisierung entsprechend der Pulsdauer aus der Gleichgewichtslage gebracht. Dies ist allerdings nur möglich, wenn die Anregungsfrequenz des Pulses mit der *Larmor-Frequenz* übereinstimmt (Resonanzfrequenz). Der Magnetisierungsvektor M_0 präzediert jetzt wie die Einzelspins mit der *Larmor-Frequenz* um die x -Achse, wobei seine Orientierung durch die drei Komponenten M_x , M_y und M_z festgelegt ist. Nach Abschalten des Impulses kehrt das Spinsystem durch

Relaxation in den Gleichgewichtszustand zurück, \mathbf{M}_z wächst wieder auf \mathbf{M}_0 an und \mathbf{M}_x und \mathbf{M}_y gehen gegen Null. Das Abklingsignal der Quermagnetisierung \mathbf{M}_y wird gemessen und der zeitliche Verlauf durch Fourier Transformation in ein Signal umgewandelt.

Die Resonanzfrequenz wird in charakteristischer Weise von der chemischen Umgebung des beobachteten Kernes beeinflusst. Die Elektronen erzeugen ein dem äußeren Magnetfeld entgegen gerichtetes Magnetfeld, welches den Kern abschirmt. Die Anregung von Kernen mit einer hohen Elektronendichte erfolgt durch eine geringere Resonanzfrequenz. Demzufolge benötigen abgeschirmte Kerne mit einer verringerten Elektronendichte eine höhere Resonanzfrequenz. Die chemische Verschiebung beschreibt diese Änderung der Frequenz relativ zu einer Referenzsubstanz und wird unabhängig vom Magnetfeld und der Messfrequenz in ppm (parts per million) angegeben.

3 Stand der Forschung

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wurden im Laufe der letzten Jahre einige Methoden entwickelt, um den elektronischen Charakter eines Liganden zu verifizieren. In diesem Kapitel wird eine Auswahl der etabliertesten Methoden beschrieben und ihre Vor- und Nachteile erläutert.

3.1 Bestimmung des TEP-Wertes

Die mit Abstand verbreitetste Methode zur Bestimmung des Elektronenreichtums eines Liganden ist die Bestimmung des *Tolman electronic parameter* (TEP). Diese Methode wurde ursprünglich 1970 von *Chadwick A. Tolman* zur Quantifizierung von Phosphanliganden entwickelt,¹⁷ lässt sich aber ohne weiteres auf NHCs übertragen.

Sie beruht auf der IR-Spektroskopie, die eine schnelle und präzise Vermessung der gewünschten Liganden bietet. Die Lage der charakteristischen Banden der Carbonyl-Streckschwingung eines $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{NHC})]$ Komplexes gibt indirekt Aufschluss über die elektronischen Eigenschaften des zu untersuchenden Liganden. Die Methode nutzt die Tatsache, dass die Elektronendichte des gebundenen N-heterozyklischen Carbens über das Metall in das antibindende π^* -Orbital des *trans*-ständigen CO-Liganden übertragen wird. Elektronreiche NHC-Liganden erhöhen die Elektronendichte am Zentralatom, wodurch die Rückbindung zu den Carbonylgruppen verstärkt wird. Das hat die Folge, dass die $\text{C}\equiv\text{O}$ Bindung geschwächt wird und die Lage der Streckschwingungsfrequenz ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Logischerweise verschieben elektronenarme Liganden die Frequenz zu höheren Wellenzahlen (Abb. 3.1).

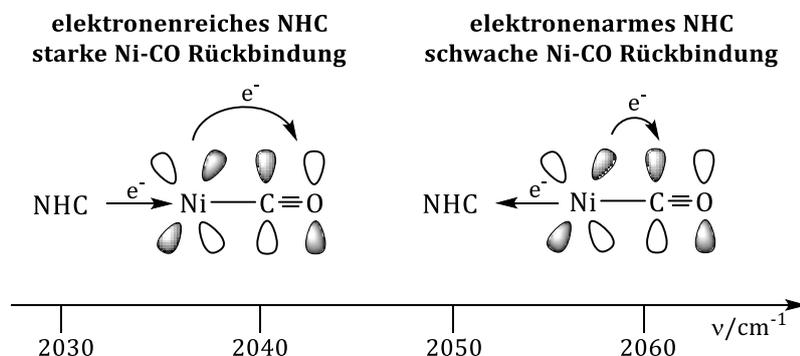


Abb. 3.1: Vergleich der Carbonyl-Streckschwingungsfrequenz von elektronenreichen und elektronenarmen NHC-Liganden im IR-Spektrum.

Aufgrund der Toxizität der Nickelkomplexe haben sich mit der Zeit die leichter handhabbaren Rhodium und Iridium $[\text{MCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$ Komplexe durchgesetzt. Anhand deren wurde bereits eine große Vielfalt an diversen NHC-Liganden klassifiziert.¹⁴ Durch Referenzstudien von *Crabtree*⁴⁵, *Nolan*⁴⁶ und *Plenio*⁴⁷ ist es möglich, die ermittelten Schwingungsfrequenzen mit Hilfe von linearer Regression in die TEP-Werte umzurechnen.

Die Vorteile dieser Methode sind die vergleichbar leichte Synthese der benötigten Rhodium/Iridium-Komplexe, die schnelle Vermessung durch IR-Spektroskopie und die gute Vergleichbarkeit mit anderen NHCs sowie weiteren Liganden, wie z.B. Phosphanen. Leider erlaubt diese Methode keine Differenzierung der σ - und π -Bindungsanteile des Liganden, da die Lage der Streckschwingungsfrequenz der Carbonyl-Liganden im Endeffekt nur von der Netto-Elektronendichte am Metall abhängig ist.⁴⁸

3.2 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie

Die Arbeitsgruppe um *Huynh et al.* entwickelte eine auf NMR-Spektroskopie basierte Methode zur Klassifizierung von NHC-Liganden. Um die elektronischen Eigenschaften des N-heterozyklischen Carbens zu quantifizieren wurde die chemische Verschiebung eines *trans*-ständigen, Palladium-gebundenen Benzimidazol-2-ylidens untersucht.⁴⁹ Ähnlich wie beim TEP-Wert gibt die Verschiebung des Carbenkohlenstoffatoms im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum indirekt Aufschluss über den Elektronenreichtum des zu untersuchenden NHC-Liganden. Elektronenarme Liganden ziehen über das Zentralatom Elektronendichte vom Carbenzentrum im Benzimidazol-2-yliden ab, was zu einer Entschirmung des Kerns führt und damit zu einer höheren Resonanzfrequenz. Elektronenreiche NHC-Liganden bewirken genau das Gegenteil und verschieben das Signal des Carbenkohlenstoffatoms ins Hochfeld (Abb. 3.2).

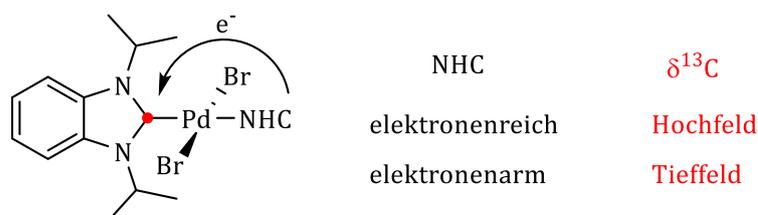
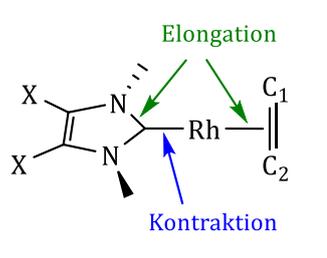


Abb. 3.2: Auswirkung von elektronenreichen und elektronenarmen NHC-Liganden auf die chemische Verschiebung des Carbenkohlenstoffatoms des *trans*-ständigen Benzimidazol-2-ylidens im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.⁴⁹

Auch bei dieser Methode ist die chemische Verschiebung allein von der Elektronendichte des zu untersuchenden NHC abhängig. Sie gibt ebenfalls keine Auskunft über den Anteil an σ -Hin- und π -Rückbindung. Zudem sind bis jetzt vergleichsweise wenige NHC-Liganden mit dieser Methode klassifiziert worden. Vorteile sind die hohe Empfindlichkeit der chemischen Verschiebung gegenüber Veränderungen in der elektronischen Umgebung, die Erweiterung auf bidentale NHC- und Diimin-Liganden sowie die Übertragung auf lineare Gold(I)-Komplexe.⁵⁰

3.3 Molekülstrukturanalyse

Neben vielen theoretischen Studien von *Cavallo et al.*^{23,27,51,52} konnten *Bielawski et al.* erste Fortschritte und fundierte experimentelle Nachweise einer π -Rückbindung in NHC-Metallkomplexen vorweisen.¹⁸ Hierbei wurde die Elektronendichte am Carbenzentrum durch gezielte Änderung der Substituenten in 4,5-Position des Imidazol-2-ylidens variiert. Ausgehend von Wasserstoff- und Chlorid-Substituenten über Nitro- und Cyano-Gruppen wurde der elektronenziehende Charakter des Carbens sukzessive erhöht. Vergleiche der Röntgenstrukturdaten der $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{NHC})]$ Komplexe zeigten eine zunehmende Verkürzung der NHC-Metallbindung mit steigender π -Acidität. Korrelativ dazu verlängert sich die $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}$ Bindung in Abhängigkeit zur Elektronendichte im p_{π} -Orbital des Carbens sowie die Metall-C Bindung des koordinierten Olefins (Abb. 3.3). IR-Spektroskopische Untersuchungen an den korrespondierenden $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$ Komplexen stimmen mit den beobachteten Ergebnissen überein. Die Herausforderung bei dieser Methode liegt in der Züchtung geeigneter Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse.



	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

Abb. 3.3: Erwartete Veränderung in den Bindungslängen mit zunehmenden π -Rückbindungscharakter und deren Aufstellung in der Serie verschiedener $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{NHC})]$ Komplexe.¹⁸

3.4 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie

Zu Beginn des Jahres 2013 gelang *Bertrand et al.* der Durchbruch zur eindeutigen Bestimmung der reinen π -Akzeptoreigenschaft von N-heterozyklischen Carbenen.⁵³ Ähnlich wie bei der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Methode von *Huynh et al.* (vgl. Kap. 3.2) beruht diese Messmethode auf der Tatsache, dass je nach elektronischer Umgebung am Kern die chemische Verschiebung zu hohem oder tiefem Feld verschoben wird. Die synthetisierten Phosphiniden-NHC Addukte können durch die zwei Resonanzstrukturen **A** und **B** beschrieben werden (Abb. 3.4). Dabei liegt je nach Stärke der π -Rückbindung die Gewichtung auf einer der beiden Strukturen. Die Resonanzstruktur **A** stellt die typische Bindungssituation in neutralen Phosphaalkanen mit einer formalen P=C Doppelbindung dar, während die Struktur **B** einer dativen Bindung mit zwei freien Elektronenpaaren lokalisiert am Phosphoratom entspricht.

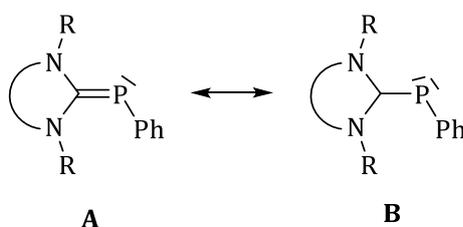


Abb. 3.4: Die zwei Resonanzstrukturen **A** und **B** der Phosphiniden-NHC Addukte.⁵³

NHCs mit hoher π -Acidität führen folglich zu einer verringerten Elektronendichte am Phosphoratom und zu einer Tieffeldverschiebung der Resonanzfrequenz im Gegensatz zu reinen σ -Donor Carbenen. Die Vermessung von 16 verschiedenen PPh-NHC Addukten mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie belegte diese Hypothese und zeigten die erwarteten charakteristischen Verschiebungen im Spektrum. Dabei erstrecken sich die beobachteten Werte von besonders elektronenarmen N-heterozyklischen Carbenen (126.3 ppm) zu besonders elektronenreichen NHCs (-61.2 ppm) über einen Bereich von ca. 190 ppm. Die Arbeitsgruppe um *Hundall* nutzte diese Methode um einige Amidocarbone zu charakterisieren.⁵⁴

Im Gegensatz zu den anderen aufgeführten Methoden wird hier die π -Akzeptoreigenschaft der N-heterozyklischen Carbene separat beurteilt. Der Nachteil liegt in der Synthese der benötigten Phosphinidin-NHC Addukte. Dabei muss das NHC für die Reaktion mit Dichlorphenylphosphan als freies Carben in Lösung stabil sein.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse, die im Rahmen der Bachelorarbeit von *Annika Liske* und durch Zusammenarbeit mit *Hannes Buhl* erarbeitet wurden^{iv}, vorgestellt und mit Betrachtung der gegenwärtigen Forschung wissenschaftlich diskutiert.

4.1 Bestimmung des π -Rückbindungscharakters

4.1.1 ⁷⁷Se-NMR-Spektroskopie – Methodenentwicklung

Inspiziert durch die Arbeit von *Bertrand et al.* zur Bestimmung der π -Acidität mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie stand die Frage im Raum, ob diese Methode auch auf andere NHC Addukte übertragbar ist. Wichtige Voraussetzungen waren ein leichter Zugang zu den benötigten Verbindungen sowie eine NMR-aktive Sonde. Als geeignete Wahl stellten sich Selen-NHC Addukte heraus. Diese sind mittels Deprotonierung des gewünschten NHC Vorläufers in Anwesenheit von elementarem Selen leicht zugänglich (Abb. 4.1).

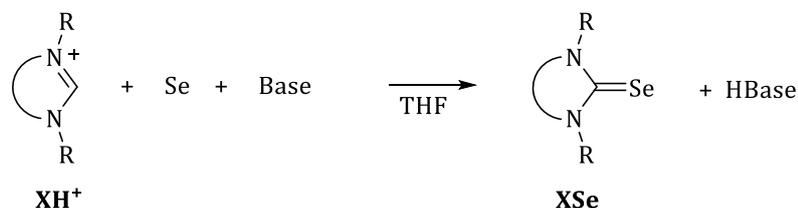


Abb. 4.1: Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung der Selen-NHC Addukte.

Das ⁷⁷Se Isotop ist mit einem Kernspin von $p = \frac{1}{2}$ NMR-aktiv, weist aber mit einer Häufigkeit von 7.58 % kein hohes natürliches Vorkommen auf. Das gyromagnetische Verhältnis ist ein Maß für die Empfindlichkeit der Atomkerne gegenüber einem äußeren Magnetfeld und liegt mit einem Wert von $5.12 \cdot 10^7 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für die ⁷⁷Se Kerne in der gleichen Größenordnung wie das der ¹³C Kerne ($6.73 \cdot 10^7 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Aufgrund der relativ hohen longitudinalen Relaxationszeit T_1 sind dennoch erheblich längere Messzeiten nötig.⁵⁵ Durch eine ausreichend hohe Konzentration der NMR Proben wurden dennoch Spektren mit einem guten Signal-zu-Rausch Verhältnis in einem überschaubaren Zeitaufwand von zwei Stunden erhalten (ca. 3500 Scans).

^{iv} Aus der Zusammenarbeit gingen zwei Publikationen hervor mit einem Eigenanteil von 35% bzw. 40%: A. Liske, K. Verlinden, H. Buhl, K. Schaper, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, *32*, 5269-5272. K. Verlinden, H. Buhl, W. Frank, C. Ganter; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 2416-2425.

Die Selen-NHC Addukte können anlehnd an die Phosphiniden-NHC Verbindungen von *Bertrand et al.*⁵³ durch zwei Resonanzstrukturen beschrieben werden (Abb. 4.2). NHCs mit einer hohen π -Rückbindungsfähigkeit ziehen Elektronendichte aus den besetzten p-Orbitalen vom Selenkern ab. Das Gewicht liegt hierbei auf der Grenzstruktur **A'** mit einer formalen Doppelbindung zwischen Selen und Carbenzentrum. Im Gegenzug bilden NHCs mit einem schwachen π -Akzeptorcharakter eher die ylidische Struktur **B'** mit einer positiven Ladung am Carbenkohlenstoffatom und einer negativen Ladung am Selenkern aus, wodurch die p-Elektronendichte am Selenatom deutlich erhöht wird.

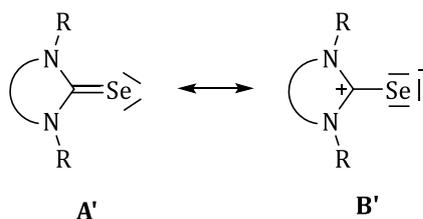


Abb. 4.2: Allgemeine Darstellung der zwei Resonanzstrukturen **A** und **B** der Selen-NHC Addukte.

Wie bereits in Kap. 2.4 beschrieben, hängt die chemische Verschiebung mit der Abschirmung der zu beobachtenden Kerne zusammen. Die für die Resonanzlage maßgebende Abschirmungskonstante σ setzt sich aus drei Teilbeiträgen zusammen:⁴⁴

$$\sigma = \sigma_{dia} + \sigma_{para} + \sigma' \quad (2)$$

Der diamagnetische Anteil σ_{dia} bezieht sich auf das in der Elektronenhülle des Kerns durch das äußere Magnetfeld induzierte Gegenfeld. Hierbei gilt, dass kernnahe Elektronen in den s-Orbitalen stärker abschirmen als kernferne Elektronen. Deshalb ist für die ^1H -Resonanz allein der diamagnetische Anteil wichtig. Der Term σ' gibt den Einfluss von Nachbargruppen wieder, die das Feld durch induktive oder mesomere Effekte verstärken oder schwächen können.⁴⁴ Da bei dieser Methode der Selenkern meist an einer NCN-Carbeneinheit gebunden ist, ist dieser Term bei den untersuchten Verbindungen annähernd gleich groß. Bei Kernen mit höheren Ordnungszahlen dominiert der paramagnetische Anteil σ_{para} .⁵⁶ Dieser bezieht sich auf die Anregung von p-Elektronen im Magnetfeld und wirkt der diamagnetischen Abschirmung entgegen. Gemäß Gleichung (2) zeigen die Selenkerne in Abhängigkeit von der Elektronendichte in den p-Orbitalen unterschiedliche Abschirmungskonstanten, was folglich auch unterschiedliche chemische Verschiebungen impliziert. Aus diesem Grund ist diese Methode für die separate Bestimmung der π -Acidität der Carbene gut geeignet.

Im Laufe der Arbeit wurden 22 verschiedenen Selenverbindungen **1Se**–**22Se** synthetisiert und NMR-spektroskopisch vermessen. Im Vergleich zu den Phosphinidin-NHC Addukten von *Bertrand et al.*⁵³ weist die Darstellung der Selenoharnstoffe einen großen Vorteil auf. Bei der Eintopfsynthese wird das freie NHC durch Deprotonierung des korrespondierenden Imidazoliumsalzes *in situ* erzeugt und reagiert direkt mit dem vorhandenen elementaren Selen zum gewünschten Produkt weiter. Bei der Zweistufensynthese von *Bertrand et al.* muss das Carben als Zwischenprodukt frei isolierbar sein. Um die Resonanzlage der synthetisierten Verbindungen miteinander vergleichen zu können wurde eine definierte Menge KSeCN in D₂O als externer Standard verwendet und die Spektren auf dieses Signal referenziert. Die chemische Verschiebung der Selenkerne ist sehr empfindlich gegenüber Temperatur, Konzentration, pH-Wert und Lösungsmittel.⁵⁵ Aus diesem Grund wurden alle Messungen bei 20°C in Aceton-*d*₆ durchgeführt. Eine Ausnahme bildet Verbindung **19Se**; diese wurde bedingt durch die schlechte Löslichkeit in Aceton-*d*₆ in CDCl₃ vermessen.

4.1.2 Auswertung der Messdaten

Die gemessenen $\delta(^{77}\text{Se})$ Werte erstrecken sich über einen großen Messbereich von ca. 850 ppm und sind in Abb. 4.3 schematisch dargestellt. Allgemein gilt: Je ausgeprägter der π -Rückbindungscharakter desto weiter ist das $\delta(^{77}\text{Se})$ Signal zu tieferem Feld verschoben. Die ⁷⁷Se-NMR Signale der gesättigten Selen-NHC Addukte **6Se** (116 ppm) und **9Se** (181 ppm) sind im Vergleich zu denen der ungesättigten Analoga **3Se** (35 ppm) und **5Se** (87 ppm) signifikant zu tieferem Feld verschoben. Diese Erhöhung des π -Rückbindungscharakters wurde bereits von *Nolan et al.* in einer Studie von [Pt(Cl)₂(DMSO)(NHC)] Komplexen beobachtet.⁵² Auch die zunehmende π -Acidität mit Erweiterung des anellierten π -Systems des NHC-Liganden wurde bereits von *Heinicke et al.* mit Hilfe von Rhodium-Komplexen untersucht⁵⁷ und wird hier durch die Tieffeldverschiebung der Selensignale von Verbindung **1Se** (-3 ppm) über **4Se** (67 ppm) zu **15Se** (364 ppm) bestätigt. Dabei ist jedoch zu beachten, dass es sich beim Selenoharnstoff **15Se** um ein Sechsringcarben handelt. Bedingt durch den größeren NCN Winkel ist das unbesetzte p_{π} -Orbital am Carbenkohlenstoffatom energetisch abgesenkt, was eine π -Rückbindung vom Selenatom fördert.⁵⁸ Wie bereits in Kap. 2.3 erwähnt, ist die Erniedrigung der LUMO Energie von entscheidender Bedeutung für die Elektrophilie eines N-heterozyklischen Carbens (vgl. Abb. 2.7 und Abb. 2.9). Zudem

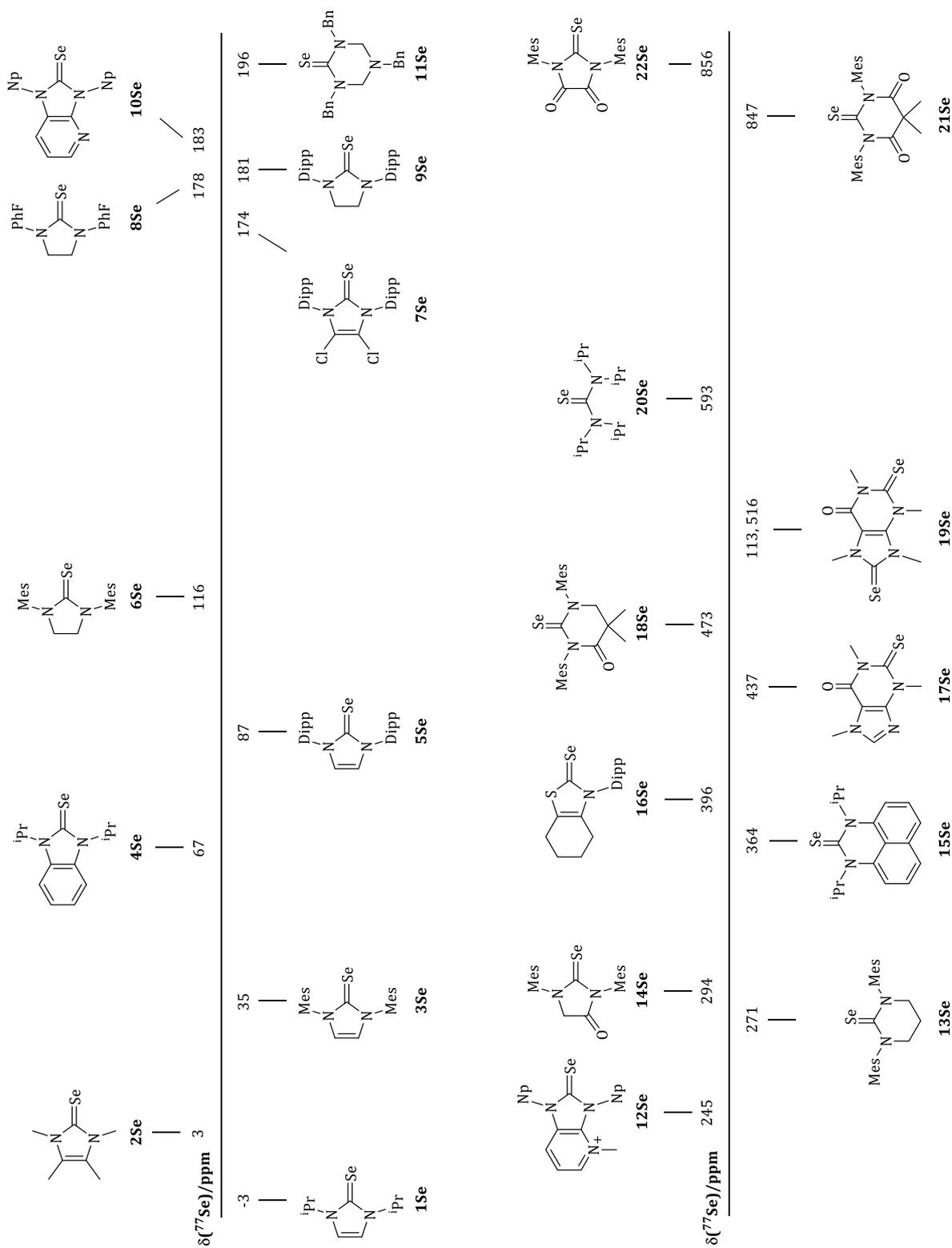


Abb. 4.3: Skalierte Darstellung aller synthetisierten Selenaddukte bezüglich ihrer chemischen Verschiebung im ^{77}Se -NMR-Spektrum.

führt die erhöhte Flexibilität im Ring zu einer verringerten Stabilisierung des Carbenzentrums durch die freien Elektronenpaare der benachbarten Stickstoffatome.⁵⁹ Den größten NCN Winkel und die höchste Flexibilität besitzt in dieser Studie die azyklische Verbindung **20Se**. Mit einer chemischen Verschiebung von 593 ppm zählt dieses Carben zu jenen mit dem höchsten π -Akzeptorcharakter. Tatsächlich zeigten Berechnungen von *Bertrand et al.*^{16,60}, dass bei azyklischen NHC-Liganden eines der Stickstoffzentren nicht trigonal planar in der NCN Ebene liegt, sondern eine pyramidale Topologie aufweist. Diese verzerrte Struktur wurde ebenfalls durch *Alder et al.* anhand der Kristallstruktur von Carben **20** beobachtet.⁵⁹ Dadurch werden die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares mit dem freien p_{π} -Orbital am Carbenzentrum verringert, der *push* Effekt reduziert und die Elektrophilie des Carbens gesteigert. (Abb. 4.4).

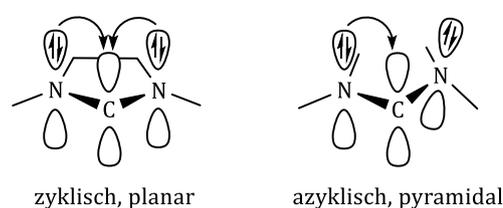


Abb. 4.4: Vergleich des *push* Effektes in zyklischen und azyklischen NHC-Liganden.

Die hohe π -Acidität von Carben **20** wird hier nur durch die zwei Diamidocarbone **21** und **22** übertroffen. Die chemischen Verschiebungen der korrespondierenden Selenoharnstoffe **21Se** und **22Se** sind im ⁷⁷Se-NMR-Spektrum bei 847 ppm bzw. 856 ppm zu beobachten. Für die ausgeprägte Elektrophilie spielt hierbei vor allem der negative mesomere Effekt der zwei Carbonylfunktionen im Rückgrat eine entscheidende Rolle. Wie in Abb. 4.5 dargestellt, kann eine mesomere Resonanzstruktur mit je einer positiven Ladung an den Stickstoffatomen generiert werden, was folglich jegliche Stabilisierung des freien p_{π} -Orbitals am Carbenzentrum unterbindet (vgl. „*push* Effekt“ Kap. 2.2). Der Elektronenmangel wird in diesem Fall durch die Ausbildung einer signifikanten π -Rückbindung vom koordinierten Metall kompensiert (Abb. 4.6).

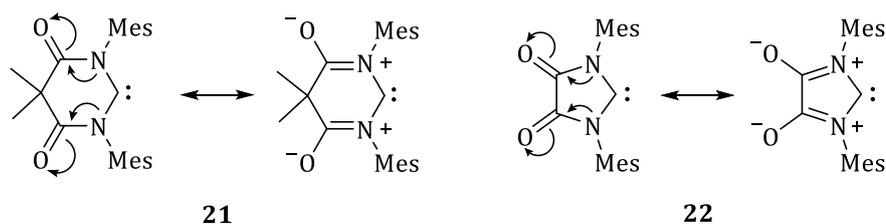


Abb. 4.5: Resonanzstrukturen von Carben **21** und **22**.

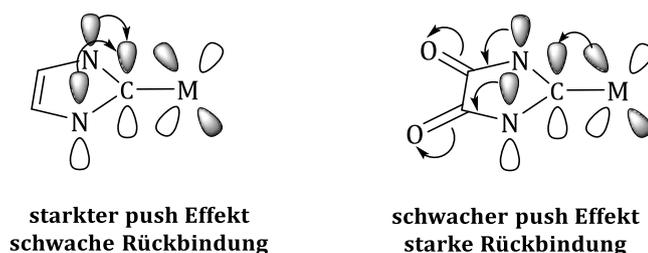


Abb. 4.6: Zusammenhang zwischen dem push Effekt und der Ausbildung einer π -Rückbindung.

Die deutliche Tieffeldverschiebung der $\delta(^{77}\text{Se})$ Signale nach sukzessivem Einbau der Carbonylgruppen sind in Abb. 4.7 und Abb. 4.8 ersichtlich. Hier werden die ^{77}Se -NMR-Spektren der Fünfringcarbene **6Se**, **14Se** und **22Se** und der Sechsringcarbene **13Se**, **18Se** und **21Se** miteinander verglichen. Auch der Einbau von funktionellen Gruppen mit negativem induktivem Effekt führt zu einer Verringerung der Elektronendichte am Carbenzentrum und folglich zu einer höheren π -Rückbindungsfähigkeit. Diese Hypothese wird durch die Verschiebung des $\delta(^{77}\text{Se})$ Signals um ~ 90 ppm zu tieferem Feld von Verbindung **5Se** zum 4,5-dichlorsubstituierten Selenoharnstoff **7Se** bestätigt. Auch die Substituenten der flankierenden Stickstoffatome besitzen einen Einfluss auf das Carbenzentrum. Durch den Austausch von induktiven Donorgruppen gegen π -Akzeptorgruppen ist bei den Selen-NHC Addukten mit N-Alkylresten **1Se** (-3 ppm) und **2Se** (3 ppm) jeweils ein Signal bei höherem Feld zu beobachten als bei den entsprechenden N-arylsubstituierten Verbindungen **3Se** (35 ppm) und **5Se** (87 ppm). Die Substitution eines Stickstoffatoms im Heterozyklus gegen ein Schwefelatom bewirkt ebenfalls eine Erhöhung der π -Rückbindung. Dies wird an der chemischen Verschiebung von 396 ppm im ^{77}Se -NMR-Spektrum von Verbindung **16Se** deutlich.

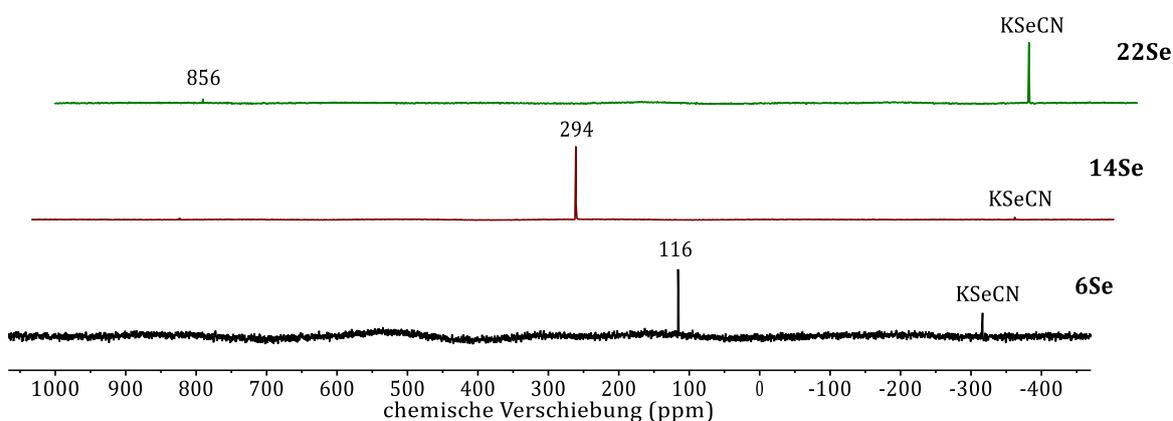


Abb. 4.7: Vergleich der chemischen Verschiebung im ^{77}Se -NMR-Spektrum der Fünfringcarbene **6Se**, **14Se** und **22Se** nach sukzessivem Einbau einer Carbonylgruppe im Rückgrat.

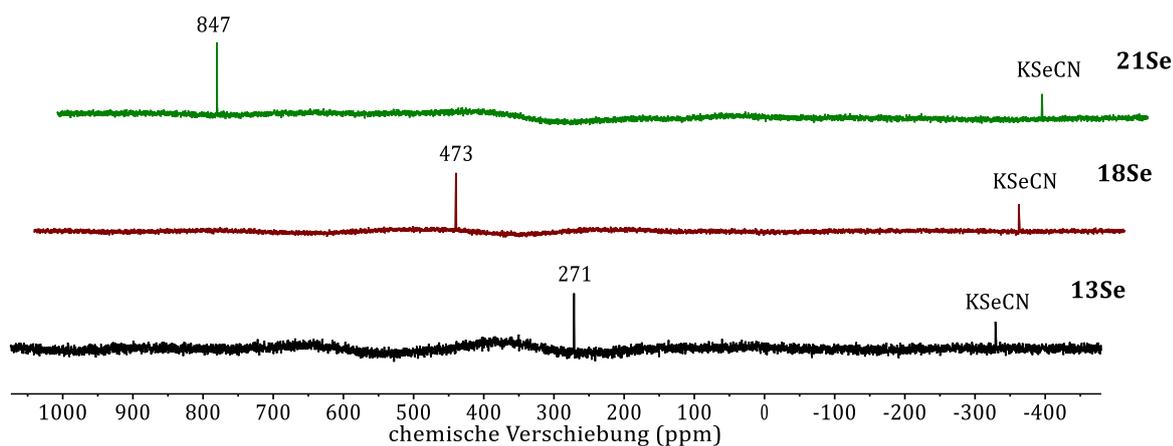


Abb. 4.8: Vergleich der chemischen Verschiebung im ^{77}Se -NMR-Spektrum der Sechsringcarbene **13Se**, **18Se** und **21Se** nach sukzessivem Einbau einer Carbonylgruppe im Rückgrat.

Der Einfluss einer positiven Ladung auf den π -Akzeptorcharakter des Carbenzentrums wurde ebenfalls untersucht. Durch eine η^6 Koordination eines $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)]^+$ Fragmentes an ein aromatisches System wie bei NHC **4** und **15** wird ein kationisches Carben generiert. Detaillierte Untersuchungen zu diesen Systemen wurden bereits in diesem Arbeitskreis durchgeführt.^{61,62} Die gemessenen TEP-Werte zeigen deutlich eine Verringerung der Elektronendichte am Carbenzentrum im Vergleich zu den analogen neutralen NHC-Liganden. Leider war die Synthese der korrespondierenden kationischen Selenoharnstoffe nicht erfolgreich. Auch die nachträgliche Koordination des $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)]^+$ Fragmentes an Verbindung **4Se** bzw. **15Se** führte nicht zu den gewünschten Produkten. Eine Alkylierung des Pyridin-Stickstoffatoms des NHC **10** erzeugt ebenfalls ein kationisches Carben.⁶³ Jedoch blieb auch hier die Synthese des gewünschten Selenoharnstoffes **12Se** erfolglos. Die Umsetzung von Verbindung **10Se** mit einem Äquivalent Methyltrifluormethansulfonat (MeOTf) führte aufgrund der höheren Nucleophilie zur Alkylierung des Selenatoms. Bei der Reaktion von **10Se** mit einem Überschuss an MeOTf in der Mikrowelle wurden sowohl das Pyridin-Stickstoffatom als auch das Selenatom alkyliert. Für die kationische Verbindung **10Se-Me** ist ein $\delta(^{77}\text{Se})$ Signale bei 158 ppm zu beobachten. Dieses ist im Vergleich zum Selenoharnstoff **10Se** um 25 ppm zu höherem Feld verschoben. Unter der Annahme, dass dieser Effekt allein durch die Methylierung des Selenatoms hervorgerufen wird, kann für den kationischen Selenoharnstoff **12Se** auf Grundlage der chemischen Verschiebung der Verbindung **12Se-Me** von 220 ppm ein Wert von 245 ppm errechnet werden (Abb. 4.9).

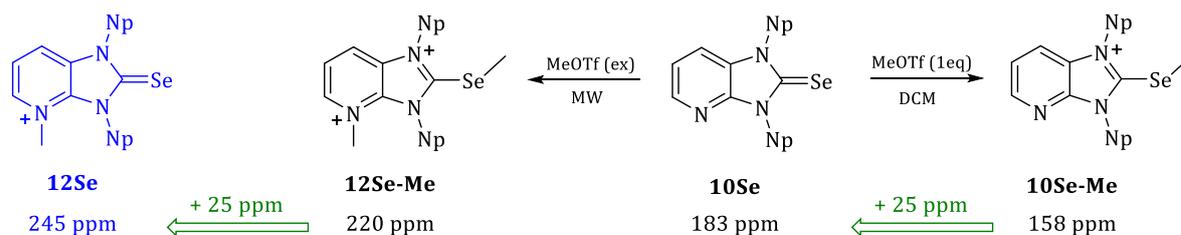


Abb. 4.9: Synthese der Verbindungen **10Se-Me** und **12Se-Me** und die Berechnung der chemischen Verschiebung im ^{77}Se -NMR von Verbindung **12Se** (blau).

Allgemein gilt, dass die ungesättigten Fünfringcarbene vom *Arduengo-Typ* **1-5** den schwächsten π -Akzeptorcharakter in dieser Studie ausweisen. Durch strukturelle und chemische Modifikationen kann die π -Acidität signifikant gesteigert werden. Hierzu zählen die Sättigung des Rückgrates (**6, 8, 9**), die Erweiterung des anellierten π -Systems (**4, 10, 15**), die Vergrößerung des Heterozyklus bzw. des NCN-Winkels (**11, 13, 15, 20**), die Verringerung der Elektronendichte durch Einführung einer positiven Ladung (**12**), die Substitution von einem Stickstoffatom gegen einen schlechteren p-Donor wie Schwefel (**16**) sowie die Einführung elektronenziehender Gruppen im Rückgrat (**7, 14, 17-19, 21, 22**) (Abb. 4.10).

Allgemein stimmen die gemessenen chemischen Verschiebungen im ^{77}Se -NMR mit den erwarteten Trends zur π -Rückbindung aus der Literatur überein. Weitere Erkenntnisse über die Verlässlichkeit dieser Methode soll der Vergleich mit bereits etablierten Methoden zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften eines Carbens bringen. Dies wird in den drauffolgenden Kapiteln ausführlich behandelt.

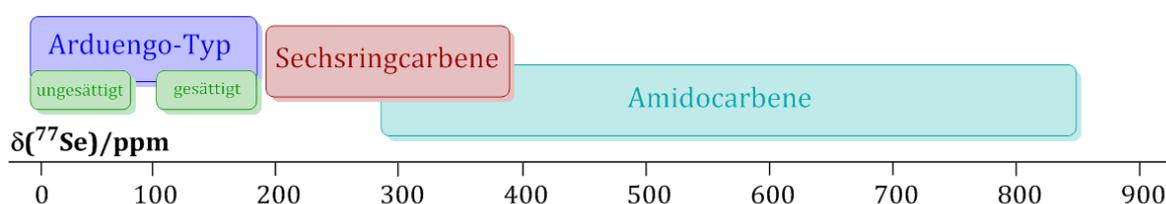


Abb. 4.10: Zusammenhang zwischen den strukturellen Charakteristika der N-heterocyclischen Carbene und der Verschiebung der korrespondierenden Selenaddukte im ^{77}Se -NMR-Spektrum.

4.1.3 Vergleich der ^{77}Se -NMR-Spektroskopie mit literaturbekannten Methoden

Im vorherigen Kapitel 4.1.2 wurde gezeigt, dass die chemische Verschiebung der einzelnen Selenoharnstoffe **1Se** – **22Se** im ^{77}Se NMR-Spektrum mit den erwarteten Stärken der jeweiligen π -Rückbindungen übereinstimmen. In diesem Kapitel wird nun überprüft, ob diese Methode auch mit anderen literaturbekannten Methoden zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften eines N-heterozyklischen Carbens korreliert.

4.1.3.1 Vergleich mit der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Methode

Die von der Arbeitsgruppe um *Bertrand*⁵³ entwickelte Methode zur Bestimmung der reinen π -Acidität eines NHC beruht auf der Vermessung von Phosphiniden-NHC Addukten im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (vgl. Kap. 3.4). Der Vergleich der $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ Werte mit den hier beobachteten chemischen Verschiebungen im ^{77}Se -NMR-Spektrum soll verdeutlichen, dass auch diese Methode den reinen π -Rückbindungscharakter eines NHC widerspiegelt. Insgesamt wurden von *Bertrand*⁵³ und *Hudnall*⁵⁴ dreizehn analoge Phosphinidin-NHC Addukte synthetisiert und charakterisiert. In Abb. 4.11 sind die Messwerte beider Methoden gegeneinander aufgetragen. Unter Annahme einer linearen Abhängigkeit ergibt sich eine Regressionsgerade mit einem Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0.905$. In der Stochastik entspricht ein Korrelationskoeffizienten zwischen 0.8 und 1 einer sehr hohen bis perfekten Korrelation.⁶⁴ Dennoch scheinen die Messwerte eher einen parabelförmigen Verlauf anzunehmen (rote Linie), bei der die chemische Verschiebung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Maximum bei ca. 75 ppm erreicht. *Bertrand* erhielt jedoch bei seinen Untersuchungen von (Alkyl)(amino)carbenen chemische Verschiebung bis zu 126.3 ppm.⁵³ Unter Ausschluss der zwei Diamidocarbene **21** und **22**, die bereits in vielen anderen chemischen Aspekten unerwartetes Verhalten zeigen, wie die Aktivierung kleiner Moleküle,^{20,24,25,65} ergibt sich ein verbesserter linearer Zusammenhang mit einem Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0.925$ (Abb. 4.12).

Allgemein stimmen die beiden Methoden sehr gut miteinander überein. Das belegt nochmal, dass auch die ^{77}Se -NMR Methode zur Bestimmung des reinen π -Rückbindungs-charakters geeignet ist.

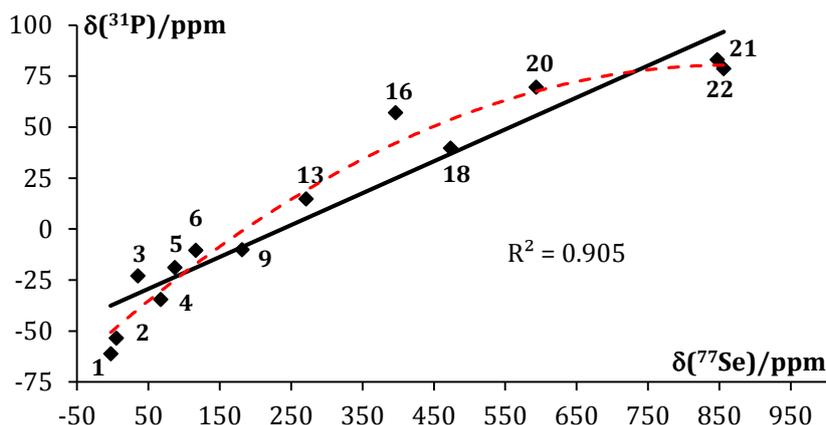


Abb. 4.11: Auftragung der $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ -Werte der Phosphiniden-NHC Addukte gegen die beobachteten $\delta(^{77}\text{Se})$ -Werte der korrespondierenden Selenoharnstoffe mit zugehöriger Regressionsgerade ($R^2 = 0.905$)

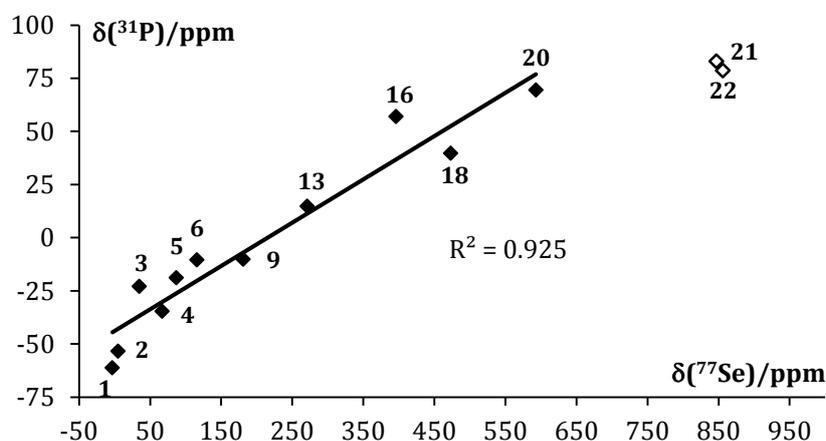


Abb. 4.12: Auftragung der $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ -Werte der Phosphiniden-NHC Addukte gegen die beobachteten $\delta(^{77}\text{Se})$ -Werte der korrespondierenden Selenoharnstoffe. Die Regressionsgerade wurde unter Ausschluss der Werte für die Diamidocarbene **21** und **22** berechnet.

Mit Hilfe der Gleichung der Regressionsgeraden aus Abb. 4.11 könnten sogar die einzelnen Werte ineinander umgerechnet werden:

$$\delta(^{31}\text{P}) = 0.1563 \delta(^{77}\text{Se}) - 37.1 \text{ ppm} \quad (2)$$

Wie bereits erwähnt ist der große Vorteil der ^{77}Se -NMR Methode die vergleichsweise einfache Synthese der benötigten Selenoharnstoffe. Ein Nachteil gegenüber der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Methode ist die recht geringe Empfindlichkeit der ^{77}Se Kerne im NMR gepaart mit der geringen Häufigkeit von 7.58 % für dieses Isotop. Dies führt zu relativ langen Messzeiten von ca. zwei Stunden. Im Vergleich dazu werden $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren mit einem guten Signal-zu-Rausch Verhältnis bereits nach 20 min erhalten.

4.1.3.2 Vergleich mit dem Tolman electronic parameter

Wie bereits in Kapitel 3.1 beschrieben, ist die Bestimmung des TEP-Wertes einer der etabliertesten Methoden zur Untersuchung des Elektronenreichtums eines Liganden. Die benötigten Metall-Carbonyl Komplexe sind in den meisten Fällen leicht zugänglich und die Aufnahme des Infrarotspektrums erfordert ebenfalls keinen großen zeitlichen oder technischen Aufwand. In Abb. 4.13 sind die literaturbekannten TEP-Werte der Carbene **1-7**, **9-19** und **21-22** gegen die beobachteten $\delta(^{77}\text{Se})$ -Werte der korrespondierenden Selenoharnstoffe aufgetragen. Aus der Grafik geht deutlich hervor, dass diese Methoden nicht miteinander korrelieren. Dies ist auch nicht verwunderlich, da der TEP-Wert die Summe aus σ -Hin- und π -Rückbindung widerspiegelt, wohingegen die ^{77}Se -NMR Methode die reine π -Acidität eines NHCs erfasst. Auch *Bertrand* konnte keinen Zusammenhang zwischen den gemessenen $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ -Werten und den TEP-Werten finden.⁵³ Er stellte aber die Hypothese auf, dass bei bekannter chemischer Verschiebung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR und bekanntem TEP-Wert sich der σ -Donorcharakter ableiten lässt. Nähere Untersuchungen zu dieser Vermutung wurden in dieser Arbeit durchgeführt und sind im folgenden Kapitel 4.2 ausführlich beschrieben.

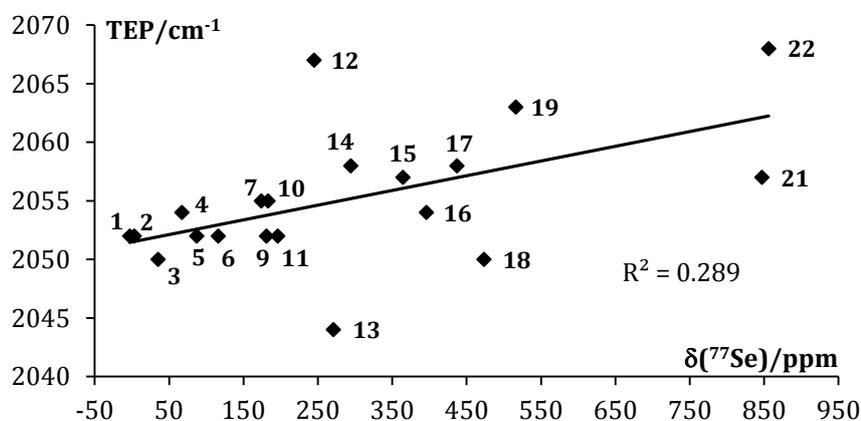


Abb. 4.13: Auftragung der literaturbekannten TEP-Werte der Carbene gegen die beobachteten $\delta(^{77}\text{Se})$ -Werte der korrespondierenden Selenoharnstoffe.

Ein großer Vorteil der ^{77}Se -NMR Methode gegenüber der Bestimmung des TEP-Wertes ist nicht nur die Vermessung der reinen π -Acidität, sondern auch das wesentlich höhere Auflösungsvermögen. Während die TEP-Werte in einem Bereich von 24 Wellenzahlen liegen (2044 cm^{-1} bis 2068 cm^{-1}) nimmt die chemische Verschiebung im ^{77}Se -NMR-Spektrum eine Bandbreite von 850 ppm ein. So werden auch minimale Unterschiede in den elektronischen Eigenschaften erfasst.

Besonders deutlich wurde dieser Vorteil bei der Untersuchung des vom Hypoxanthin abgeleiteten Biscarbens **19**. Zur Bestimmung des TEP-Wertes wurde der in Abb. 4.14 dargestellte Bis(dicarbonyl)rhodium-NHC Komplex **19**[RhCl(CO)₂]₂ synthetisiert und die Streckschwingungsfrequenzen der Carbonyl-Liganden mittels IR-Spektroskopie vermessen. Trotz der zwei unterschiedlichen Carbenzentren sind im IR-Spektrum nur zwei Banden bei 2091 cm⁻¹ und 2015 cm⁻¹ zu verzeichnen, woraus ein TEP-Wert von 2063 cm⁻¹ resultiert. (Abb. 4.15). Es ist also in diesem Fall nicht möglich, mit Hilfe der IR-Spektroskopie zwei Carbenzentren in einem Molekül separat voneinander zu charakterisieren.

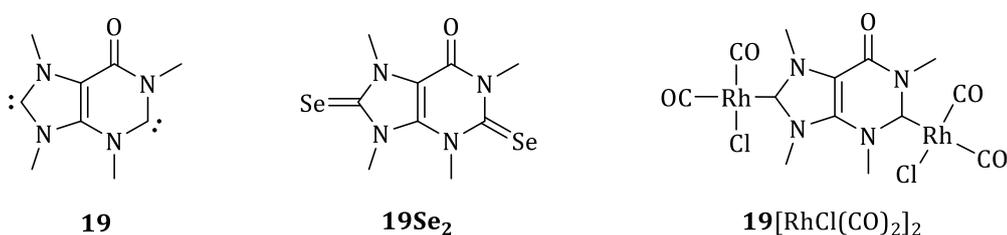


Abb. 4.14: Struktur vom Biscarben **19** sowie vom Selen-NHC Addukt **19Se₂** und dem Rhodium-Biscarbonyl-NHC Komplex **19**[RhCl(CO)₂]₂.

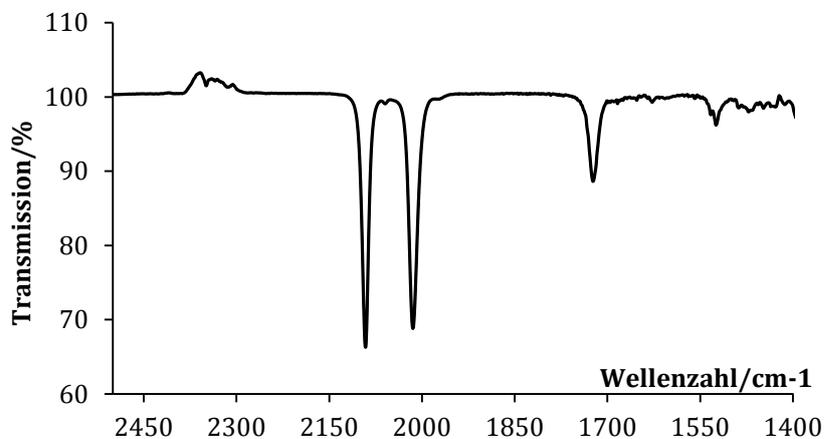


Abb. 4.15: IR-Spektrum von Komplex **19**[RhCl(CO₂)]₂ in CH₂Cl₂.

Möglich wäre dies wahrscheinlich mit gemischt metallischen Rhodium/Iridium Komplexen, da sich die Lage der Carbonyl-Streckschwingungen je nach Metallzentrum um ca. 15 Wellenzahlen unterscheiden.¹⁴ Die Synthese solcher Komplexe ist jedoch nicht trivial und alle Versuche dazu blieben erfolglos.

Mit Hilfe der ⁷⁷Se-NMR Methode wurden die zwei Carbenzentren separat voneinander charakterisiert. Im zugehörigen Spektrum, welches in Abb. 4.16 dargestellt ist, sind zwei scharfe Singulets bei 113 ppm bzw. 516 ppm zu beobachten. Aufgrund der elektronen-

ziehenden Eigenschaft der Carbonylgruppe und dem größeren NCN Winkel ist das Signal bei tiefem Feld dem Sechringcarben zuzuordnen. Dieser hohe Wert deutet auf eine signifikante π -Rückbindung hin, wohingegen das Signal bei 113 ppm eher im Bereich anderen Imidazol-basierter NHCs mit geringem π -Rückbindungscharakter liegt.

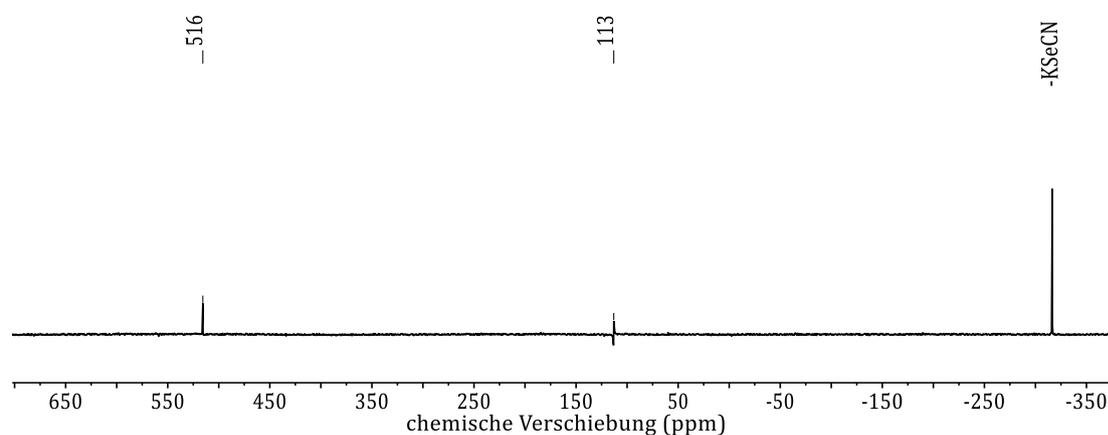


Abb. 4.16: ^{77}Se -NMR-Spektrum von Verbindung **19Se₂** in CDCl_3 mit KSeCN in D_2O als externen Standard.

Allgemein lässt sich die ^{77}Se -NMR Methode nicht mit dem TEP-Wert vergleichen, da dieser die gesamte Elektronendichte aus σ -Hin- und π -Rückbindung am Carbenkohlenstoffatom erfasst, wohingegen die ^{77}Se -NMR-Spektren der Selenoharnstoffe allein den jeweiligen π -Rückbindungscharakter wiedergibt.

Im Laufe dieser Untersuchungen wurden durch Diffusion von *n*-Hexan in eine Lösung von **19**[RhCl(COD)]₂ in CH_2Cl_2 geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten.^v Die Anordnung der RhCl(COD) Einheiten im Kristallgitter sind klar definiert. Der verbrückende Biscarbenligand ist durch die Überlagerung der zwei möglichen Orientierungen fehlgeordnet, wodurch die Lage der Imidazoleinheit nicht von der des sechsgliedrigen Amidocarbens zu unterscheiden ist (Abb. 4.17). In Abb. 4.18 ist die Molekülstruktur ohne Fehlordnung gezeigt. Hier ist der NHC-Ligand **19** deutlich zu erkennen.

^v Die Vermessung dieser Kristallstruktur wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. Frank durchgeführt.

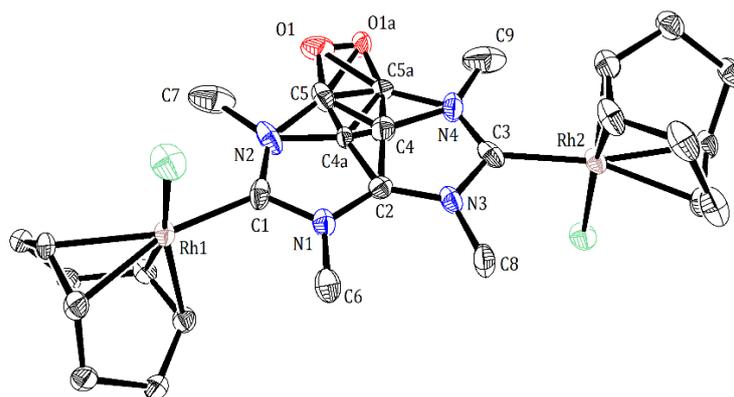


Abb. 4.17: Molekülstruktur der Verbindung $19[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ mit Fehlordnung des NHC-Liganden. Alle Wasserstoffatome wurden aufgrund der Übersicht entfernt. Die thermisch bedingten Ellipsoide sind mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit gezeigt.

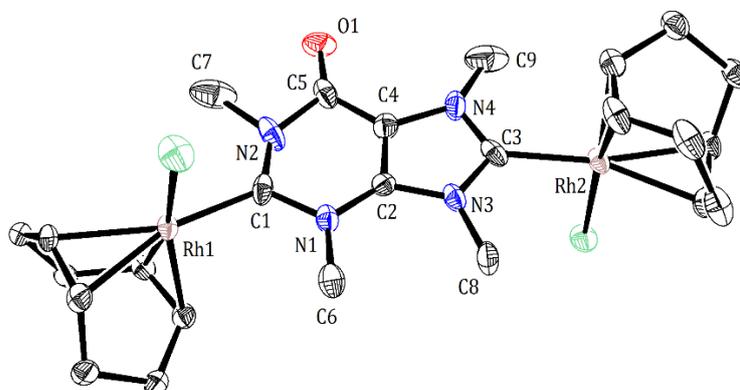


Abb. 4.18: Molekülstruktur der Verbindung $19[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ ohne Fehlordnung des NHC-Liganden. Alle Wasserstoffatome wurden aufgrund der Übersicht entfernt. Die thermisch bedingten Ellipsoide sind mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit gezeigt.

4.1.3.3 Vergleich mit der HOMO- und LUMO-Energie

Maßgeblich für eine signifikante π -Rückbindung ist die energetische Lage und die Geometrie des LUMO am Carbenzentrum (vgl. Kap. 2.3). Deshalb wurden zu acht verschiedenen NHCs quantenmechanische Rechnungen durchgeführt und die Energien des HOMO und des LUMO bestimmt.^{vi} Allgemein gilt: Je geringer die LUMO-Energie, desto elektrophiler ist das Carben und desto größer ist folglich der π -Rückbindungsanteil in der Metall-Carben Bindung.

^{vi} Die quantenmechanischen Rechnungen wurden von Hannes Buhl in diesem Arbeitskreis durchgeführt.

Mit Hilfe des Funktionales *B3LYP*⁶⁶ und des Basissatzes *def-2-TZVP*⁶⁷ wurden die Geometrien der NHCs **3**, **6**, **7**, **11**, **14**, **16**, **21** und **22** optimiert und die energetische Lage des HOMO und des LUMO bestimmt. Um die Rechenzeit maßgeblich zu verkürzen, wurden alle Stickstoffsubstituenten durch Methylgruppen ersetzt. Für die Ausbildung einer relevanten π -Rückbindung muss neben der Energie auch die Geometrie des LUMO passend sein, um eine größtmögliche Überlappung der Orbitale zu gewährleisten. Deshalb wurden vom NHC **3**, **6** und **11** das LUMO+1 und von NHC **7** das LUMO+2 betrachtet, da diese im Gegensatz zum jeweiligen LUMO einen nennenswerten Orbitalkoeffizienten am Carbenkohlenstoffatom besitzen und die erforderliche π -Symmetrie aufweisen. In Abb. 4.19 wurden die berechneten LUMO-Energien gegen die gemessenen chemischen Verschiebungen im ⁷⁷Se-NMR-Spektrum aufgetragen. Aufgrund des hohen Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0.897$ wird der beschriebene lineare Zusammenhang zwischen der π -Acidität und der energetischen Lage des LUMO bestätigt.

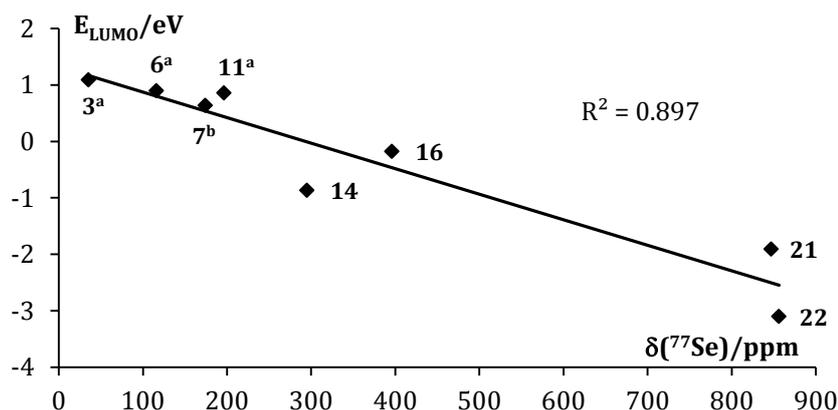


Abb. 4.19: Auftragung der berechneten LUMO-Energien gegen die gemessenen ⁷⁷Se-NMR Verschiebungen. [a] LUMO+1, [b] LUMO+2.

Zwischen der HOMO-Energie und der π -Acidität des jeweiligen NHC ist keine Korrelation zu beobachten (Abb. 4.20). Dies ist auch nicht weiter verwunderlich, da die Energie des HOMO ein Maß für die Nucleophilie eines NHC ist und dieses als höchst besetztes Orbital die σ -Donorbindung zum Metall aufbaut. Die Energie des HOMO könnte also ein Maß für die jeweilige Donorstärke sein. Diese Hypothese wird in Kapitel 4.2 näher untersucht.

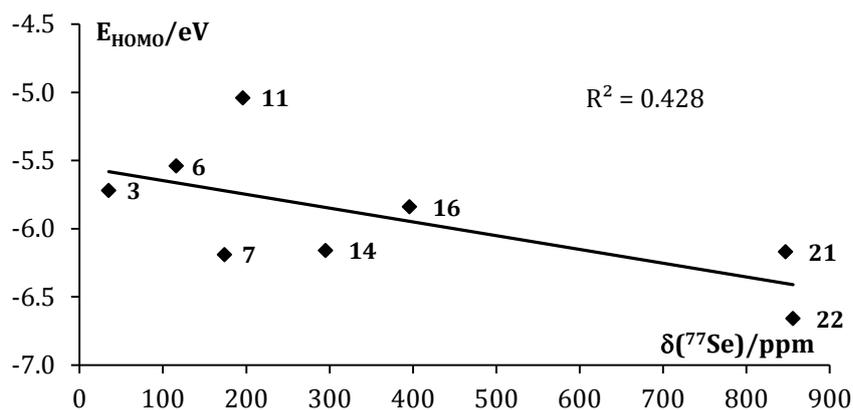


Abb. 4.20: Auftragung der berechneten HOMO-Energien gegen die gemessenen ^{77}Se -NMR Verschiebungen.

Vergleichend sind sowohl die Berechnung der LUMO Energie als auch die Messung der chemischen Verschiebung im ^{77}Se -NMR-Spektrum gute Methoden, um die Stärke der π -Rückbindung eines NHC zu bestimmen. Die quantenmechanischen Rechnungen können aber je nach Rechenressourcen, Komplexität des Moleküls und Größe des verwendeten Basissatzes bis zu mehreren Tagen dauern, wohingegen die ^{77}Se -NMR-Spektroskopie in ein bis zwei Stunden gute Ergebnisse liefert. Auf der anderen Seite könnten durch diese theoretischen Berechnungen die π -Acidität von Carbenen bestimmt werden, bei denen das korrespondierende Selen-Addukt synthetisch nicht zugänglich ist. Es muss dabei aber beachtet werden, dass quantenchemische Rechnungen meist nur ein einzelnes Molekül isoliert in der Gasphase betrachten, was jegliche Wechselwirkungen mit anderen Molekülen oder Lösungsmitteln ausschließt.

In der Publikation aus dem Jahre 2015 belegen *Nolan* und *Cavallo* nochmal eindrucksvoll den Zusammenhang zwischen der chemischen Verschiebung im ^{77}Se -NMR-Spektrum und der π -Acidität eines Carbens anhand von DFT Studien.⁶⁸ Inspiriert durch diese Studie und die Veröffentlichung von *Bertrand et al.*⁵³ synthetisierten sie verschiedene Selen- bzw. Phosphinidin-NHC Addukte und verglichen die experimentell bestimmten $\delta(^{77}\text{Se})$ und $\delta(^{31}\text{P})$ -Werten mit den Ergebnissen aus quantenchemischen Rechnungen. Wie bereits in Kap. 4.1.1 beschrieben ist auch hier die paramagnetische Abschirmungskonstante σ_{para} mit einer Spannweite von 270 ppm ausschlaggebend für die berechnete chemische Verschiebung im ^{77}Se -NMR-Spektrum. Die diamagnetische Konstante σ_{dia} erstreckt sich lediglich über einen Bereich von 3 ppm. Da die paramagnetische Abschirmung aus den vom äußeren magnetischen Feld induzierten Übergängen von p-Elektronen zwischen besetzten und unbesetzten

Orbitalen resultiert, sollte die Energiedifferenz dieser beiden Orbitale mit dem Betrag der Abschirmung korrelieren. Im Fall der Selenoharnstoffe würden die Elektronen aus dem besetzten p_y -Orbital am Selenatom in das leere π^* -Orbital der Selen-Carben Bindung übergehen (Abb. 4.21). Die Auftragung der berechneten $\delta(^{77}\text{Se})$ Werte gegen die Energiedifferenz des $\text{Se}(p_y)$ -und des $\text{Se-NHC}(\pi^*)$ -Orbitals ergab eine annehmbare gute Korrelation ($R^2 = 0.86$). Des Weiteren wurde gezeigt, dass die Größe der Energielücke von der Gesamtelektronendichte am Selenatom abhängig ist.

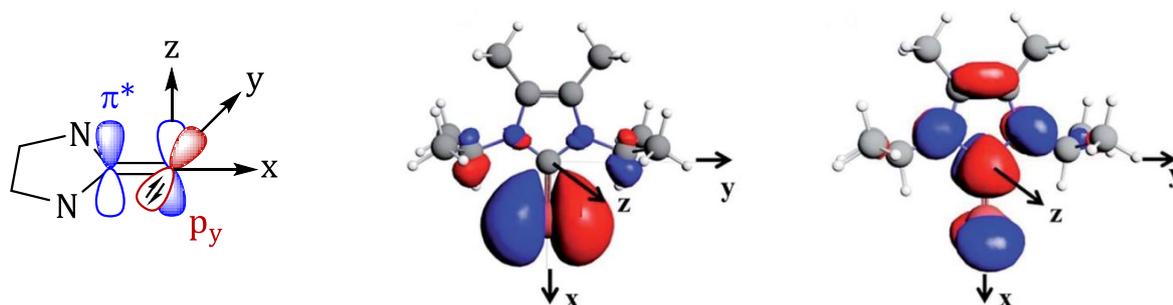


Abb. 4.21: Schematische Darstellung des besetzten p_y -Orbitals am Selenatom und des unbesetzten π^* -Orbitals der Se-NHC Bindung (links). Abbildung des besetzten p_y -Orbitals aus DFT Rechnungen (mittig). Abbildung des unbesetzten π^* -Orbitals aus DFT Rechnungen (rechts).

4.1.3.4 Vergleich mit Kristallstrukturdaten

In Kapitel 3.3 wurde bereits die Methode zur Bestimmung des π -Rückbindungscharakters anhand von geeigneten Molekülstrukturen aus der Einkristallstrukturanalyse eingehend beschrieben. *Bielawski et al.* beobachteten charakteristische Änderungen bestimmter Bindungslängen in $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{NHC})]$ Komplexen in Abhängigkeit von der Stärke der π -Acidität des jeweiligen N-heterozyklischen Carbens. Auch die $\text{Se-C}_{\text{Carben}}$ Bindungen sollten sich mit gesteigerter π -Rückbindung aufgrund des zunehmenden Doppelbindungscharakters verkürzen (vgl. Abb. 4.2). Von den Selenoharnstoffen **2Se** und **9Se** wurden geeignete Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse erhalten (Abb. 4.22). Die fünfgliedrigen Heterozyklen sind in beiden Derivaten im Rahmen der Messgenauigkeit vollkommen planar. Die $\text{Se-C}_{\text{Carben}}$ Bindungslängen betragen 184.4(3) ppm (**2Se**) bzw. 181.5(2) ppm (**9Se**) und liegen damit in der Größenordnung von literaturbekannten Selen-NHC Addukten.^{24,68} Auch die Bindungslängen zwischen den Carbenkohlenstoffatomen und den flankierenden Stickstoffkernen liegen im erwarteten Toleranzbereich von 135-137 ppm.

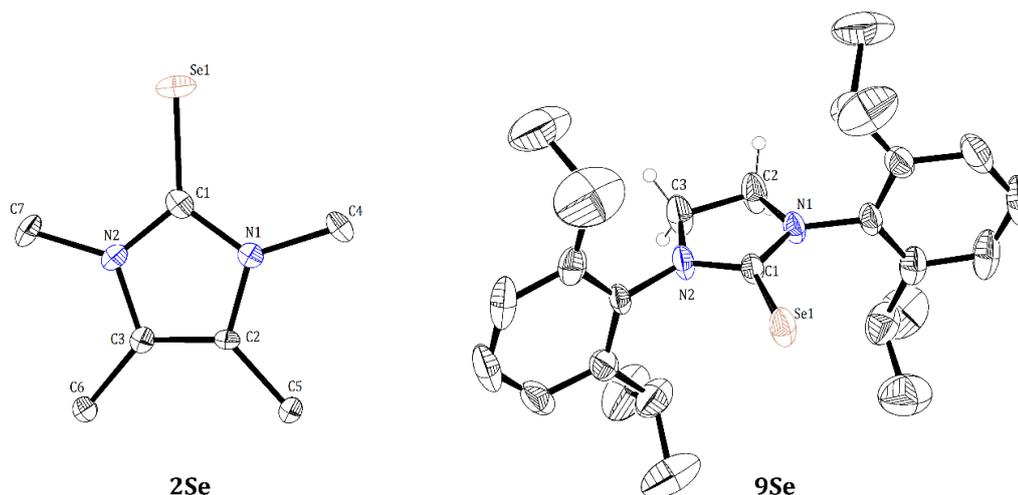


Abb. 4.22: Molekülstruktur von Verbindung **2Se** und **9Se**. Alle Wasserstoffatome wurden aufgrund der Übersicht entfernt. Die thermisch bedingten Ellipsoide sind mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit gezeigt.

Kristallstrukturdaten der Selenoharnstoffe **1Se**, **3Se-5Se**, **7Se** und **22Se** sind bereits literaturbekannt.^{24,68,69} Die Verbindungen **6Se** und **16Se** wurden im Rahmen der Dissertation von *Hannes Buhl* kristallisiert und vermessen. Ein Vergleich der Se-C_{Carben} Bindungslängen mit den zugehörigen chemischen Verschiebungen im ⁷⁷Se-NMR-Spektrum zeigt deutlich, dass die Untersuchung der Molekülstrukturen im Gegensatz zu der ⁷⁷Se-NMR Methode nur bedingt für die Bestimmung des π -Rückbindungscharakters geeignet ist. Auf den ersten Blick scheint eine geringe Korrelation zwischen den beiden Methoden zu bestehen (Abb. 4.23). Wird jedoch der Wert für das Diamidocarbon **22** außer Acht gelassen, so sinkt der Koeffizient für die Regressionsgerade beträchtlich von $R^2 = 0.781$ auf $R^2 = 0.352$ (Abb. 4.24).

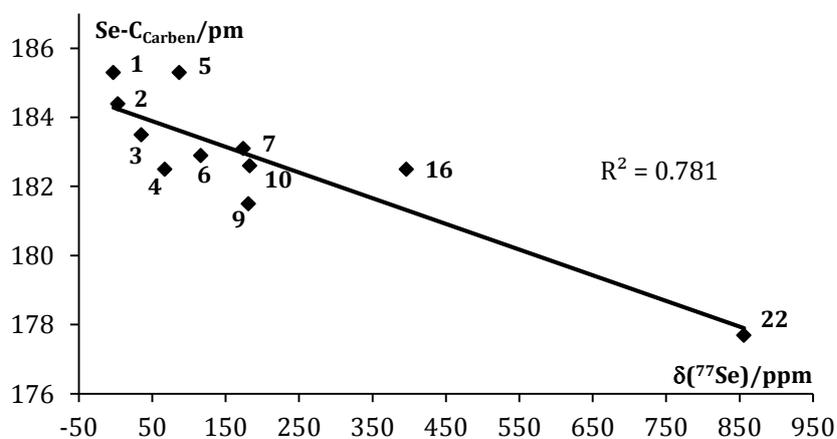


Abb. 4.23: Auftragung der beobachteten Se-C_{Carben} Bindungsabstände gegen die gemessenen ⁷⁷Se-NMR Verschiebungen.

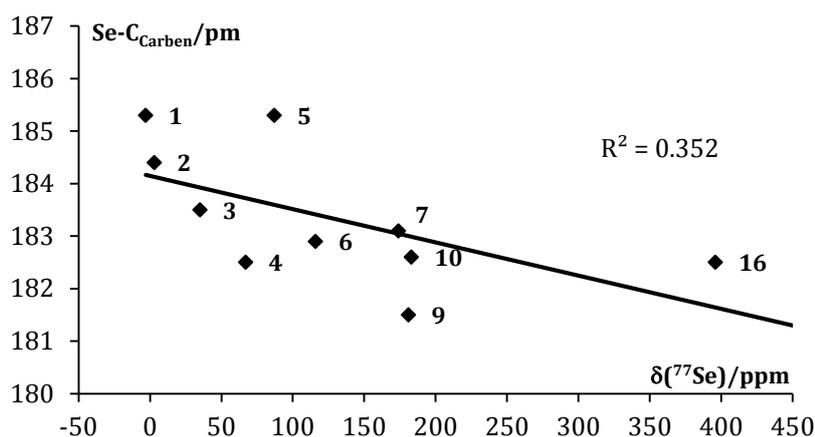


Abb. 4.24: Auftragung der beobachteten Se-C_{Carben} Bindungsabstände gegen die gemessenen ⁷⁷Se-NMR Verschiebungen unter Ausschluss von NHC **22**.

Allein bei Verbindung **22Se** ist der große π -Rückbindungscharakter in der Se-C_{Carben} Bindungslänge aus der Kristallstruktur deutlich. Sie beträgt 177.7(4) pm⁴⁰ und ist um 3 % kürzer als eine Se-C_{Carben} Bindung in den NHCs vom *Arduengo Typ*.^{vii} Die übrigen C_{Carben}-Se Bindungslängen der Selenoharnstoffe **1-7**, **9**, **10** und **16** schwanken unabhängig von der gemessenen π -Acidität zwischen 181.5 ppm und 185.5 ppm.

^{vii} Es wurden die C_{Carben}-Se Bindungslängen der Selenoharnstoffe **1-7**, **9**, **10** und **16** betrachtet und die C_{Carben}-Se Bindungslänge von **22Se** auf deren Mittelwert von 183.5 pm quantifiziert.

4.2 Bestimmung der σ -Donorstärke

Nachdem sich in den vorangegangenen Kapiteln die Messung der chemischen Verschiebung im ^{77}Se -NMR-Spektrum als geeignete Methode zur Bestimmung der π -Acidität eines N-heterozyklischen Carbens heraus gestellt hat, werden in diesem Kapitel verschiedene Ansatzpunkte zur Bestimmung der σ -Donorstärke eines NHC beschrieben.

4.2.1 $^1\text{J}_{\text{CSe}}$ -Kopplungskonstante – Methodenentwicklung

Bereits im Jahre 1985 zeigte die Arbeitsgruppe um *David W. Allen*, dass die Basizität von Phosphanliganden direkt mit der $^1\text{J}_{\text{PSe}}$ -Kopplungskonstante der korrespondierenden Selen-Addukte der allgemeinen Formel $\text{R}_3\text{P}=\text{Se}$ korreliert.⁷⁰ Der Beitrag dieser Kopplung ist abhängig vom der Elektronendichte am Phosphoratom und wird somit maßgeblich von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Substituenten R beeinflusst. Bei stark elektronenziehenden Substituenten mit fluor- oder sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen war eine deutliche Erhöhung der Kopplungskonstante im Vergleich zu den Seleniden mit Phenyl- oder Toly-Substituenten zu verzeichnen.

Um den Zusammenhang zwischen σ -Donorstärke und Kopplungskonstante besser zu verstehen, werden hier kurz die physikalischen Eigenschaften der indirekten Kopplung zwischen benachbarten Kernen erläutert:^{viii}

Die Wechselwirkung zwischen NMR aktiven Kernen erfolgt über die Bindungselektronen, weshalb sie auch als *indirekte Spin-Spin-Kopplungen* beschrieben werden. Damit die Elektronen die Information über die Orientierung der Nachbarkerne vermitteln können, muss ebenfalls eine Wechselwirkung zwischen Kern und Elektronen bestehen (*Fermi-Kontakt*). Aus diesem Grund kommen nur Elektronen in den s-Orbitalen als Informationsträger in Frage, da nur diese eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort besitzen. Die Größe der Kopplungskonstante K_{ij} wird hauptsächlich von der Elektronendichte in den Valenzorbitalen der Kerne i und j bestimmt (Gl. (3))⁵⁶. Das Integral $\langle s|\delta(r)|s\rangle$ berechnet die s-Elektronendichte an den jeweiligen Kernen i und j .

^{viii} Die physikalischen Grundlagen wurden aus folgenden Büchern zusammengetragen:

[42] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*. 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2013**

[56] R. K. Harris, *Nuclear magnetic resonance spectroscopy. A Physicochemical View*, Longman Scientific & Technical, London, **1986**.

$$K_{ij} \sim \langle s_i | \delta(r_i) | s_i \rangle \langle s_j | \delta(r_j) | s_j \rangle \quad (3)^{56}$$

Die Bindungen zu elektronenziehenden Substituenten sind stets polarisiert, was zu einer Verringerung der Elektronendichte in den Valenzorbitalen am Kern führt. Dadurch wird die effektive Kernladung erhöht und die radiale Elektronenverteilung modifiziert. Durch die Kontraktion der Elektronenwolke am Kern erhöht sich der Wert für das Integral $\langle s | \delta(r) | s \rangle$ und folglich auch die Kopplungskonstante. Übertragen auf N-heterozyklische Carbene bedeutet dies, dass durch elektronenziehende Carbonyl- oder Chlorogruppen die Elektronendichte im σ -Orbital verringert wird und sich die effektive Kernladung am Carbenkohlenstoffatom erhöht. Folglich nimmt der Wert der $^1J_{\text{CSe}}$ -Kopplungskonstante im Vergleich zu Carbenen des *Arduengo-Typs* zu (Abb. 4.25). Allgemein gilt somit: Je kleiner die Kopplungskonstante desto ausgeprägter ist die σ -Donorstärke des jeweiligen Liganden.

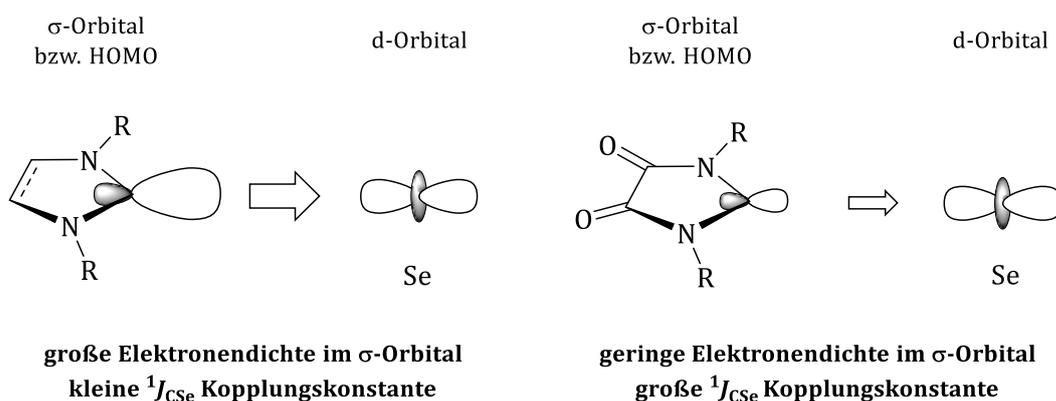


Abb. 4.25: Schematische Darstellung der Elektronendichte im σ -Orbital bzw. HOMO eines N-heterozyklischen Carbens in Abhängigkeit von elektronenziehenden Gruppen im Rückgrat und dessen Einfluss auf die $^1J_{\text{CSe}}$ -Kopplungskonstante.

Die $^1J_{\text{CSe}}$ -Kopplungskonstante wurde über die Selenatelliten im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Selenoharnstoffe bestimmt. Dies stellte sich aber aus zwei Gründen als sehr problematisch heraus. Auf der einen Seite besitzen die NMR aktiven Isotope der betreffenden Kerne kein großes natürliches Vorkommen. Mit einer Isotopenhäufigkeit von 1.1 % für den ^{13}C Kern und 7.5 % für den ^{77}Se Kern liegt die Wahrscheinlichkeit bei 0.08 %, dass ein ^{13}C Atom direkt an ein ^{77}Se Atom gebunden ist. Zusätzlich ist die Intensität des Signals des Carbenkohlenstoffatoms aufgrund der relativ langen Relaxationszeit T_1 sehr gering, was eine große zeitliche Verzögerung zwischen den einzelnen Pulsen erfordert. Durch den Zusatz einer 0.1 molaren Lösung aus Chrom(III)-

acetylacetonat in Aceton- d_6 wird die Relaxationszeit signifikant verringert, was die allgemeine Messzeit deutlich verkürzt.⁷¹

Auf diese Weise wurden die $^1J_{\text{CSe}}$ -Kopplungskonstanten aus den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Selen-Addukte **3Se**, **4Se**, **6Se**, **7Se**, **11Se**, **14Se**, **16Se**, **21Se** und **22Se** innerhalb von jeweils 2.5 Tagen (ca. 70.000 Scans) am 200 MHz (^1H) NMR-Spektrometer bestimmt (Tab. 4.1).

Tab. 4.1: Auflistung der gemessenen $^1J_{\text{CSe}}$ -Kopplungskonstanten und der chemischen Verschiebungen im ^{77}Se -NMR-Spektrum der Selenoharnstoffe **3Se**, **4Se**, **6Se**, **7Se**, **11Se**, **14Se**, **16Se**, **21Se** und **22Se**.

Nr.	$^1J_{\text{CSe}}/\text{Hz}$	$\delta(^{77}\text{Se})/\text{ppm}$
3Se	231	35
4Se	228	67
6Se	219	116
7Se	239	174
11Se	214	196
14Se	228	296
16Se	233	396
21Se	217	847
22Se	221	856

Aus Tab. 4.1 wird ersichtlich, dass ein schwacher π -Akzeptor nicht automatisch ein starker σ -Donor Ligand sein muss. Allgemein erstrecken sich die Werte über eine Spannbreite von 25 Hz. Wie zu erwarten, stellt das Carben **7** mit einer $^1J_{\text{CSe}}$ -Kopplungskonstante von 239 Hz den schlechtesten σ -Donor in dieser Studie dar. Die zwei Chloratome in 4- und 5-Position üben einen starken negativen induktiven Effekt auf das Carbenzentrum aus. Zusätzlich zählt dieses Carben aufgrund der gemessenen chemischen Verschiebung im ^{77}Se -NMR-Spektrum von 174 ppm eher zu den schwachen π -Akzeptoren. Das gesättigte Carben **11**, basierend auf dem Heterozyklus Triazinan, besitzt den stärksten σ -Donorcharakter ($^1J_{\text{CSe}} = 214$ Hz). Auch das gesättigte fünfgliedrige NHC **6** weist im Vergleich zu seinem ungesättigten Analogon **3** eine beträchtlich gesteigerte σ -Donorstärke auf ($^1J_{\text{CSe}} = 219$ Hz bzw. $^1J_{\text{CSe}} = 231$ Hz). Dies wurde bereits von *Nolan et al.* bei experimentellen und theoretischen Studien zur Bindung von NHCs in Rutheniumkomplexen beobachtet. Auch hier zeigte sich ein Unterschied in der Donorstärke von ungesättigten und gesättigten NHC-Liganden.⁷²

Entgegen der chemischen Intuition ist nach dieser Methode die σ -Donorfähigkeit von Carben **4** im Vergleich zu Carben **21** und **22** wesentlich schlechter ausgeprägt.

Aufgrund der elektronegativen Sauerstoffatome im Rückgrat waren für die Amidocarbone **14**, **21** und **22** erhöhte Kopplungskonstanten zu erwarten. Dennoch wurde für das Diamidocarben **21** die zweitkleinste Kopplungskonstante in dieser Studie von 217 Hz gemessen. Es besitzt somit eine vergleichbare σ -Donorstärke wie das NHC **11**. Aufgrund der Verringerung der Werte von 231 Hz über 228 Hz zu 221 Hz in der Serie **3Se**, **14Se** und **22Se** scheint sich die σ -Donorstärke, analog zum π -Akzeptor-charakter, mit sukzessivem Einbau einer Carbonylgruppe signifikant zu steigern. Eine Erklärung für diese Beobachtung wurde im Laufe der Arbeit nicht gefunden.

Im späteren Verlauf der Studie wurde festgestellt, dass die $^1J_{CH}$ -Kopplungskonstanten für die Carbenkohlenstoffatome in den kationische Carbenvorläufern den gleichen Trend wie die Werte der C,Se-Kopplung der Selenoharnstoffe zeigen. Hier erstreckt sich der Messbereich von 200 Hz bis 229 Hz (Tab. 5.1). Werden die $^1J_{CH}$ -Kopplungs-konstanten gegen die Werte der $^1J_{CSe}$ -Kopplung der korrespondierenden NHC-Verbindungen aufgetragen, führte es zu einer Korrelation von $R^2 = 0.922$ für die sieben relevanten Paare **3**, **4**, **6**, **7**, **11**, **16** und **22** (Abb. 4.26). Im Gegensatz zur C,Se-Kopplung kann die Konstante der C,H-Kopplung mit Hilfe eines protonengekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrums oder der ^{13}C -Satelliten im 1H -NMR-Spektrum innerhalb von 15 bis 30 Minuten bestimmt werden.

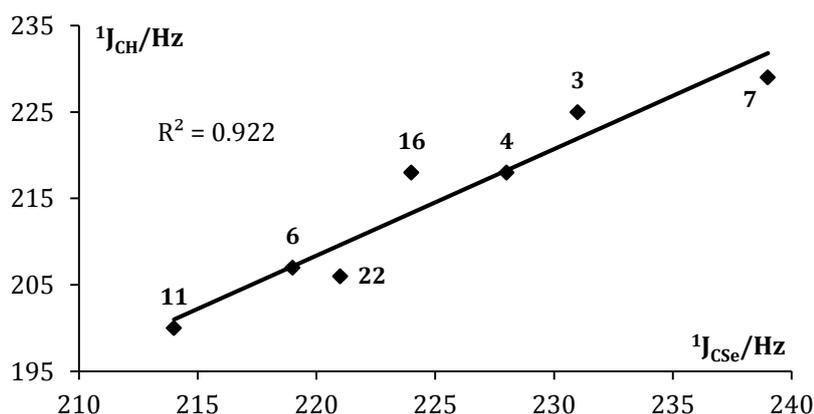


Abb. 4.26: Auftragung der gemessenen $^1J_{CH}$ -Kopplungskonstanten gegen die gemessenen $^1J_{CSe}$ -Kopplungskonstanten.

4.2.2 Vergleich der $^1J_{\text{CSe}}$ -Kopplungskonstanten mit den HOMO-Energien

Werden die berechneten Energien des jeweiligen HOMO^{ix} gegen die gemessenen $^1J_{\text{CSe}}$ -Kopplungskonstanten der Carbene **3**, **6**, **7**, **11**, **14**, **16**, **21** und **22** aufgetragen, so sollte eine Korrelation zwischen den beiden Methoden erkennbar sein, da die Nucleophilie eines NHCs abhängig von der energetischen Lage des HOMO ist (vgl. Kap. 2.2). Aus der Grafik in Abb. 4.27 ist ersichtlich, dass erst unter Ausschluss der Amidocarben **14**, **21** und **22** ein linearer Zusammenhang besteht ($R^2 = 0.910$). Aufgrund der elektronenziehenden Eigenschaft der Carbonylfunktion war für die Amidocarbe eine verringerte σ -Donorstärke zu erwarten, mit Werten für die C,Se-Kopplung zwischen 240 Hz und 245 Hz. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist die Tatsache, dass selbst zur quantitativen Beschreibung für eine C,C-Kopplung der Fermi-Kontakt-Term allein nicht ausreicht, wenngleich er dominiert. Bei Kopplungen zwischen noch schwereren Kernen spielt der Fermi-Kontakt-Term nur noch eine untergeordnete Rolle.⁴² Aus diesem Grund sollte die Bestimmung des σ -Donorcharakters mit Hilfe der $^1J_{\text{CSe}}$ -Kopplungskonstante kritisch betrachtet werden.

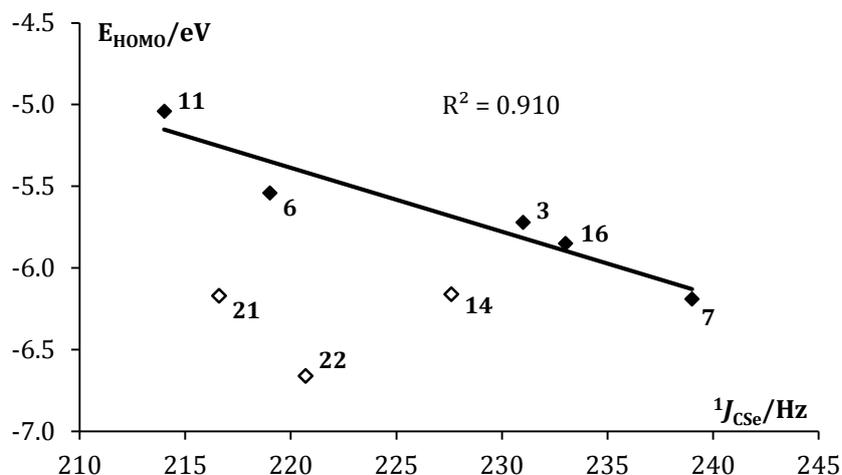


Abb. 4.27: Auftragung der berechneten HOMO-Energien gegen die gemessenen $^1J_{\text{CSe}}$ -Kopplungskonstanten. Die Regressionsgerade wurde unter Ausschluss der Werte der NHCs **14**, **21** und **22** bestimmt.

^{ix} Mit Hilfe des Funktionals *B3LYP* und dem Basissatz *def-2-TZVP* wurden die Geometrien der NHCs **3**, **6**, **7**, **11**, **14**, **16**, **21** und **22** optimiert und die energetische Lage des HOMO und des LUMO bestimmt. Die quantenmechanischen Rechnungen wurden von Hannes Buhl in diesem Arbeitskreis durchgeführt.

4.3 Berechnung der TEP-Werte

Wie bereits *Bertrand et al.* in der Veröffentlichung zur $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Methode andeutete, könnte die σ -Donorstärke eines NHC aus dem bekannten TEP-Wert und der gemessenen π -Rückbindungsfähigkeit abgeschätzt werden.⁵³ Der TEP-Wert ist ein Maß für die gesamte Elektronendichte am Carbenkohlenstoffatom, formal betrachtet also die Summe aus σ -Hin- und π -Rückbindung. Ist durch die Bestimmung der $^1J_{\text{CSe}}$ - bzw. $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante und der chemischen Verschiebung im ^{77}Se -NMR-Spektrum die Stärke der beiden Bindungsanteile bekannt, so sollte sich der TEP-Wert nach folgender Formel berechnen lassen:

$$\text{TEP} = a\delta(^{77}\text{Se}) + b\ ^1J_{\text{CSe}} + c \quad (4)$$

Mit Hilfe des Programms *GNU Octave*^x und den Messwerten der NHCs **3**, **4**, **7**, **11**, **14**, **16**, **21** und **22** wurden die Gewichtungsfaktoren a , b und c bestimmt und die errechneten TEP-Werte mit den experimentellen Daten verglichen. Die quadratischen Abweichungen der jeweiligen Wertepaare zueinander wurden berechnet und ein Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0.619$ ermittelt. Aufgrund des schlechten Korrelationskoeffizienten wurden unterschiedliche Kombinationsmöglichkeiten ausprobiert und abwechselte einzelne NHCs von der Berechnung ausgeschlossen. Die größtmögliche Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen TEP-Werten gelang unter Ausschluss des sechsgliedrigen Diamidocarbens **21**. Hierbei ergab sich ein Koeffizient von $R^2 = 0.838$. Auch dieser Wert ist im Rahmen der Erwartungen kein zufriedenstellendes Ergebnis. Eine mögliche Fehlerquelle ist die Bestimmung des σ -Donorcharakters über die Kopplungskonstanten. Wie bereits im Kapitel 4.2.2 beschrieben sollte diese Methode kritisch betrachtet werden.

Mit Ausnahme der Amidocarbene **14**, **21** und **22** liegen die TEP-Werte aller untersuchten NHCs in einem Bereich von 5 cm^{-1} . Auch bei den berechneten Werten beträgt die maximale Differenz 4 cm^{-1} . Dies hat zur Folge, dass der TEP-Wert die feinen Unterschiede in der σ -Hinbindung ($\Delta_{\text{max}}(^1J_{\text{CSe}}) = 25\text{ Hz}$) und vor allem in der π -Rückbindung ($\Delta_{\text{max}}(^{77}\text{Se}) = 860\text{ ppm}$) nicht adäquat widerzuspiegeln vermag.

^x Das Programm *GNU Octave* bietet Funktionen zur numerischen Lösung von linearen und nicht-linearen Problemen sowie zur Durchführung anderer numerischer Experimente. Es steht kostenlos zum Download unter www.octave.org bereit.

Die Berechnungen wurden von Hannes Buhl in diesem Arbeitskreis durchgeführt.

4.4 Charge Density Analysis

Mit Hilfe der Elektronendichteanalyse (engl. *charge density analysis*) können neben atomaren Ladungen und Dipolmoment auch die Bindungsverhältnisse innerhalb eines Moleküls untersucht werden. Eine der essenziellen Voraussetzungen für solch eine Studie ist ein qualitativ hochwertiger Einkristall mit idealer Mosaikstruktur, der bei geringen Temperaturen von 100 K mit Hilfe hochauflösender Röntgendiffraktometrie vermessen wird. In Zusammenarbeit mit *Sladjana B. Novaković* und *Goran A. Bogdanović* wurden von den Verbindungen **6Se** und **22Se** eine Elektronendichteanalyse durchgeführt, um den jeweiligen Anteil der π -Bindung zwischen dem Carbenkohlenstoffatom und dem Selenatom zu vergleichen.^{xi} Die extremen Unterschiede in der chemischen Verschiebung in den ^{77}Se -NMR-Spektren (116 ppm zu 856 ppm) sollten sich auch hier in der elektronischen Struktur dieser Selenoharnstoffe widerspiegeln.

Im Gegensatz zu dem konventionellen Atommodell mit sphärischen Strukturparametern vermag das Multipolmodell basierend auf dem *Hansen-Coppens Formalismus*⁷³ auch die Valenzelektronendichte korrekt zu modellieren. Hierbei setzt sich die atomare Elektronendichte aus drei Teilbeiträgen zusammen: dem sphärischen Kernteil, dem sphärischen Valenzanteil und den asphärischen Valenzanteil. Der dritte Term unterscheidet das sphärische Atommodell vom Multipolmodell und gibt qualitativ die Deformation der Elektronendichte aufgrund von chemischen Bindungen wieder. Anhand der in Abb. 4.28 dargestellten Deformationselektronendichtekarten ist deutlich zu erkennen, dass das Selenatom in Verbindung **6Se** über eine diffus verteilte Elektronenwolke verfügt, während am Selenatom der Verbindung **22Se** zwei Bereiche hoher Elektronendichte zu beobachten sind. Zudem ist hier die Elektronendichte eher auf den zwei Sauerstoffatomen im Rückgrat lokalisiert. Diese Indizien deuten darauf hin, dass der Selenoharnstoff **6Se** eher eine ylidische Struktur ausbildet, während in Verbindung **22Se** eine ausgeprägte $\text{Se}=\text{C}_{\text{Carben}}$ Doppelbindung existiert.

^{xi} Die Synthese, Kristallisation und Bestimmung der Kristallstruktur wurde in Zusammenarbeit mit *Hannes Buhl* durchgeführt. Die Auswertung der Messdaten erfolgte durch *Sladjana B. Novaković* und *Goran A. Bogdanović* am Vinča Institute of Nuclear Sciences, Laboratory of Theoretical Physics and Condensed Matter Physics an der Universität in Belgrad.

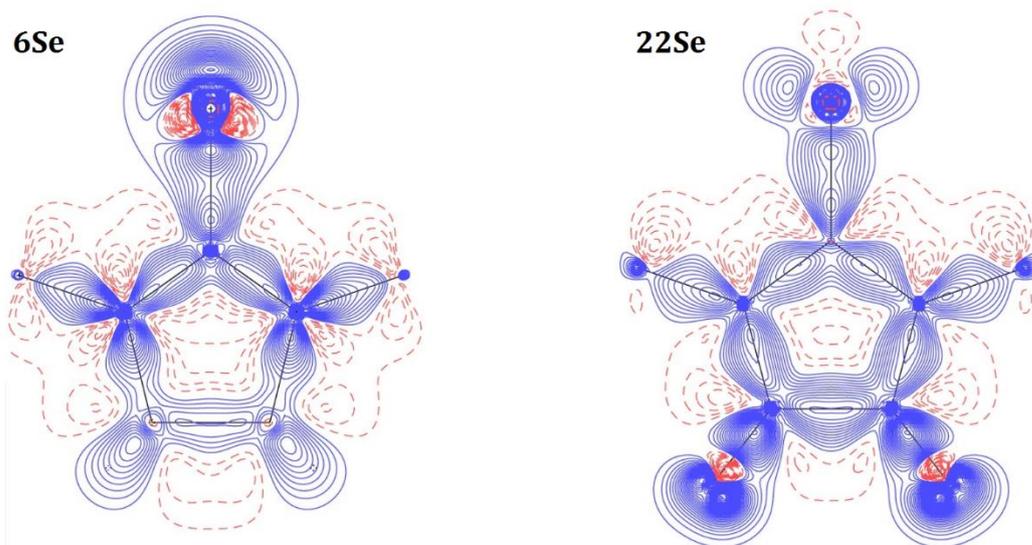


Abb. 4.28: Deformationselektronendichtekarten der Selenoharnstoffe **6Se** (links) und **22Se** (rechts).

Die anschließende quantitative Untersuchung der Bindungssituationen ist durch eine topologische Analyse basierend auf der von *Richard Bader* entwickelten Quantentheorie der Atome in Molekülen (QTAIM)⁷⁴ möglich. Durch die partielle räumliche Ableitung der Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ werden die geringen Anteile der Bindungselektronen gegenüber den Kernelektronen hervorgehoben (Gl. 5).

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) = u_x \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial x} + u_y \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial y} + u_z \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial z} \quad (5)$$

Dadurch ergibt sich ein Gradientenfeld $\nabla\rho(\mathbf{r})$, bei dem jeder Gradientenpfad seinen Ursprung an einem Maximum der Elektronendichteverteilung bzw. an einer Kernposition hat und dem Weg des steilsten Abfalls der Elektronendichte folgt. Die Positionen an denen die Summe der partiellen räumlichen Ableitungen Null ist werden als kritische Punkte (engl. *Critical Points (CP)*) bezeichnet. An den Kernpositionen ist die Krümmung entlang der drei Hauptkrümmungsachsen immer negativ, deshalb werden diese Positionen auch als *Nuclear Attractor (NA)* tituliert. In einem ringkritischen Punkt stellt dieser entlang einer Hauptachse ein Maximum und in den anderen zwei Richtungen ein Minimum dar. Solche Sattelpunkte entsprechen der Situation im Mittelpunkt zyklischer Systeme. Der umgekehrte Fall von zwei Maxima und einem Minimum ist in den bindungskritischen Punkten (engl. *Bond Critical Point (BCP)*) zu beobachten. Diese BCPs stellen die Endpunkte zweier Gradientenpfade dar und verbinden formal die Atome miteinander. Nach *Richard Bader* ist die Existenz solcher Bindungspfade (engl. *Bond Path (BP)*) zwischen zwei Atomen eine notwendige und

hinreichende Bedingung dafür, dass diese Atome aneinander gebunden sind.⁷⁵ In Abb. 4.29 sind die berechneten Gradientenfelder der Verbindungen **6Se** und **22Se** dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Verlauf der einzelnen Gradientenpfade das Molekül in verschiedene Partitionen unterteilt, welche durch die *Zero Flux Surface* (dunkel rote Linien) begrenzt werden.

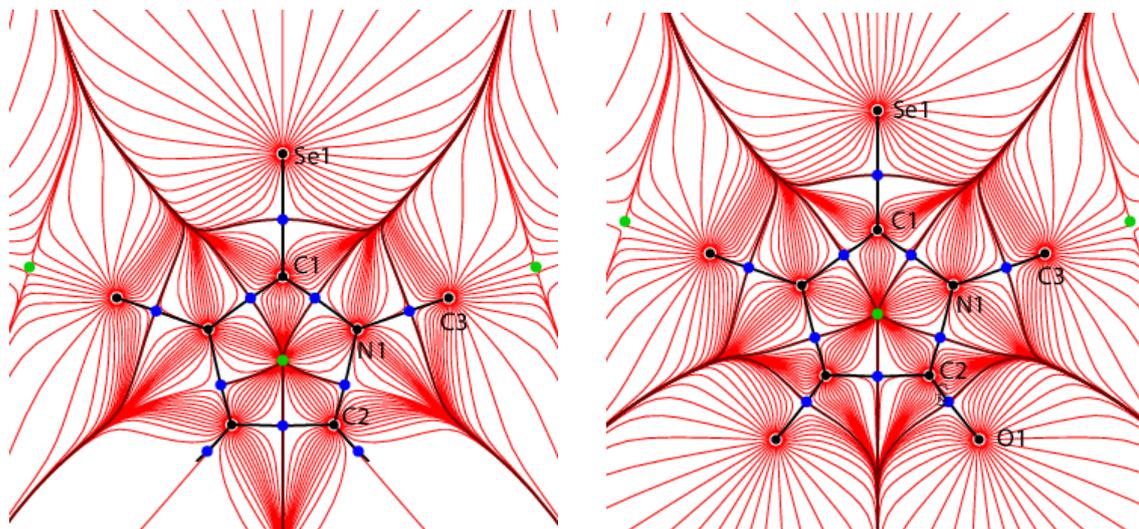


Abb. 4.29: Gradientenfeld in der Se-NHC Ebene der Verbindung **6Se** (links) und **22Se** (rechts). Die bindungskritischen Punkte (BCP) und ringkritischen Punkte (RCP) sind mit blauen bzw. grünen Punkten markiert. Die schwarzen Punkte entsprechen den Nuclear Attractors (NA). Die Gradientenpfade sind rot und die Bindungspfade sind schwarz dargestellt.

Durch Integration der Elektronendichte über diese Basins lassen sich für einzelne Atome oder Atomgruppen Volumen, Energie und Ladung berechnen.⁷⁶ In Abb. 4.30 sind die berechneten Ladungen der unterschiedlichen Fragmente der Selenoharnstoffe **6Se** und **22Se** dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Se-C_{Carben} Fragment in Verbindung **6Se** eine wesentlich höhere Elektronendichte (-0.44 e) als das analoge Fragment im Selenoharnstoff **22Se** (+0.30 e) besitzt.

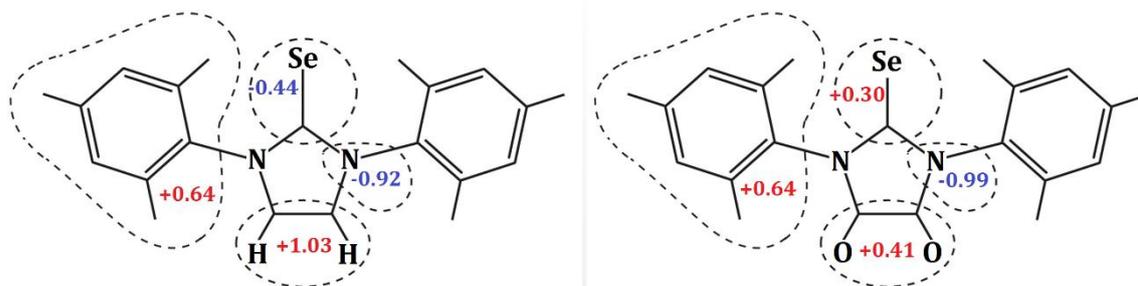


Abb. 4.30: Verteilung der Ladungsdichte über die verschiedenen Fragmente in den Selenoharnstoffen **6Se** und **22Se**.

Aufgrund der gleichen Substituenten an den Stickstoffatomen kann diese Abweichung nur durch den unterschiedlichen elektronischen Einfluss des NHC Rückgrates hervorgerufen werden. Zudem wurde bei beiden Verbindungen jeweils eine Ladung von +0.64 e für die Mesityl-Reste berechnet. Besonders anschaulich ist der Unterschied der Ladungsverteilung in Abb. 4.31 dargestellt. Die roten Flächen markieren eine negative Ladungsdichte während die grau unterlegten Bereiche eine positive Ladung aufweisen. Anhand dieser Beobachtung ist davon auszugehen, dass die Verbindung **6Se** im Gegensatz zum Selenoharnstoff **22Se** ein deutliches Dipolmoment aufweisen müsste. Diese Vermutung wird durch die geringe Löslichkeit der Verbindung **6Se** in unpolaren Lösungsmitteln, wie *n*-Hexan oder Diethylether bestätigt.

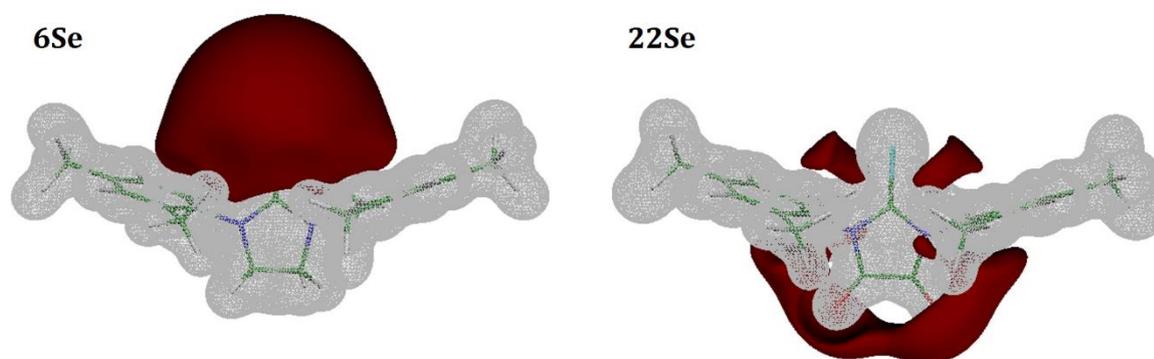


Abb. 4.31: Grafische Darstellung der Ladungsverteilung innerhalb des Moleküls der Selenoharnstoffe **6Se** (links) und **22Se** (rechts). Die roten bzw. grauen Flächen markieren eine negative bzw. positive Ladung.

Zudem sollte das Selenatom in Verbindung **6Se** wesentlich nucleophiler sein als in **22Se**. Diese Annahme wurde durch die unterschiedliche Reaktivität gegenüber Methyljodid bestätigt. Während beim Selenoharnstoff **22Se** keine Reaktion zu beobachten war, wurde das Selenatom in Verbindung **6Se** in einer nucleophilen Substitution zum Selenoether **6SeMe** methyliert (Abb. 4.32).

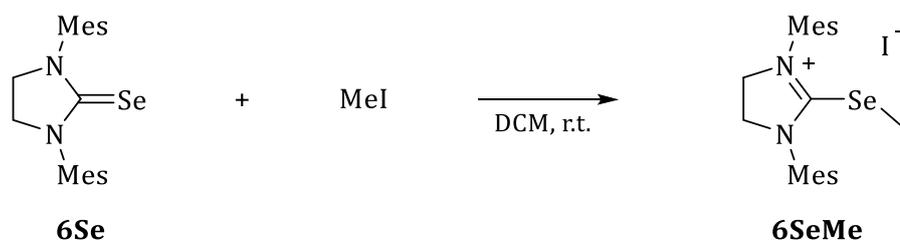


Abb. 4.32: Alkylierung des Selenatoms der Verbindung **6Se** in einer nucleophilen Substitution mit Methyljodid.

Zur Charakterisierung der chemischen Bindungen innerhalb der Moleküle werden die topologischen Eigenschaften der Elektronendichte an den BCPs untersucht. In beiden Fällen befindet sich der BCP der Se-C_{Carben} Bindung nicht genau auf dem Mittelpunkt des Bindungspfades sondern liegt um 7% näher am Carbenkohlenstoffatom. Beide Bindungen sind also gleichermaßen polarisiert. Zur genauen Untersuchung einer chemischen Bindung ist neben der totalen Elektronendichteverteilung ρ_{bcp} und dem Laplace-Operator $\nabla^2\rho_{\text{bcp}}$ vor allem die Bindungselliptizität ε am BCP ausschlaggebend. Über die Elektronendichte lassen sich die Unterschiede in der Bindungsstärke zwischen vergleichbaren Bindungen klassifizieren, da diese in etwa mit der Bindungsordnung korreliert. Der Laplace-Operator setzt sich aus den Eigenwerten λ_1 , λ_2 und λ_3 zusammen, die die Krümmung der Elektronendichteverteilung entlang der drei Hauptkrümmungsachsen am kritischen Punkt beschreiben (Gl. 6). Er gibt an, ob eine Bindung eher von kovalenter ($\nabla^2\rho_{\text{bcp}} < 0$) oder ionischer Natur ist ($\nabla^2\rho_{\text{bcp}} > 0$).

$$\nabla^2\rho_{\text{bcp}} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (6)$$

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (7)$$

Gleichung 7 gibt die Berechnung für die Bindungselliptizität ε am BCP wieder. Bei einer Einfachbindung ist die Elektronendichte entlang der Bindungsachse zylindersymmetrisch verteilt. Die Eigenwerte λ_1 und λ_2 sind somit identisch und der Wert für die Elliptizität ist gleich Null. In aromatischen C-C Bindungen oder C=C Doppelbindungen nimmt der π -Bindungsanteil und damit die Asymmetrie der Elektronendichteverteilung deutlich zu und ε erreicht typische Werte zwischen 0.2 und 0.4.⁷⁷

Im Folgenden werden die Bindungen in den Heterozyklen sowie die Se-C_{Carben} Bindung der beiden Selenoharnstoffe **6Se** und **22Se** anhand der drei genannten Kriterien miteinander verglichen. In Tab. 4.2 sind alle relevanten Messdaten aufgelistet. Es ist deutlich zu erkennen, dass Verbindung **22Se** größere Werte für die Elektronendichte sowie für den Laplace-Operator in der Se-C_{Carben} Bindung ausweist. Aufgrund der vergleichbaren σ -Donorstärke (vgl. Kap. 4.2.1) ist diese zusätzliche Elektronendichte nur durch eine erhöhte π -Rückbindung vom Selenatom zum Carbenkohlenstoffatom zu erklären, was zuvor auf Basis der ⁷⁷Se-NMR Daten eindeutig bewiesen wurde (vgl. Kap. 4.1.2). Die Werte für die Elliptizität deuten in beiden Fällen auf eine π -Bindung hin,

Kapitel 4: Ergebnisse und Diskussion

Tab. 4.2: Topologische Eigenschaften ausgewählter kovalenter Bindungen in den Selen-NHC Addukten **6Se** (obere Werte) und **22Se** (untere Werte).

Bindung	D (Å) ^a	d_1 (Å) ^b	d_2 (Å) ^b	ρ_{bcp} (e·Å ⁻³) ^c	$\nabla^2\rho_{\text{bcp}}$ (e·Å ⁻⁵) ^d	ε^e
Se1-C1	1.8261(7)	0.978	0.848	1.434	-1.04	0.19
	1.7743(6)	0.946	0.828	1.514	-3.05	0.63
C1-N1	1.3488(7)	0.571	0.778	2.239	-18.78	0.26
	1.3857(4)	0.620	0.766	2.155	-16.80	0.16
N1-C2	1.4657(9)	0.845	0.623	1.659	-5.81	0.11
	1.3831(4)	0.788	0.595	2.214	-18.04	0.23
C2-C2'	1.5290(12)	0.765	0.765	1.447	-5.46	0.18
	1.5302(7)	0.765	0.765	1.785	-12.92	0.13
N1-C3	1.4252(8)	0.815	0.610	1.911	-13.13	0.03
	1.4343(4)	0.825	0.611	1.869	-13.18	0.06

^a Bindungslänge; ^b Abstand des BCP zu den Kernen; ^c Elektronendichte am BCP; ^d Laplacian der Elektronendichte am BCP; ^e Bindungselliptizität.

jedoch ist diese im Selenoharnstoff **22Se** wesentlich ausgeprägter (0.63) als in Verbindung **6Se** (0.19). Die Analyse der Deformationselektronendichteverteilung entlang der Se-C_{Carben} Bindung in der Ebene sowie senkrecht zum entsprechenden Heterozyklus zeigt in der Tat eine signifikante Verformung der Elektronendichte in beiden Molekülen (Abb. 4.33). Jedoch belegen detaillierte Untersuchungen einen feinen Unterschied im Verhältnis der Deformationsdichte in σ -Richtung zu der in π -Richtung. So ist an den Punkten 0.7, 0.6 und 0.5 Å entfernt vom Carbenkohlenstoffatom das Verhältnis $\ell_{\text{xb}}/\ell_{\text{xa}}$ in Verbindung **22Se** (1.68, 1.79 und 1.84) stets größer als das in Verbindung **6Se** (1.53, 1.57 und 1.48). Diese Beobachtung bestätigt nochmal, dass in Verbindung **22Se** mehr π -Elektronendichte vom Selenatom in das p_π -Orbital des Carbenkohlenstoffatoms doniert wird als im Selenoharnstoff **6Se**. Die folglich verringerte Elektronendichte ist konsistent mit der minimal lokalisierten negativen Ladung am Selenatom des Addukts **22Se** (Abb. 4.31) und die damit verbundene Entschirmung dieses Selenkerns, wie sie bereits in der gemessenen chemischen Verschiebung im ⁷⁷Se-NMR-Spektrum beobachtet wurde (856 ppm).

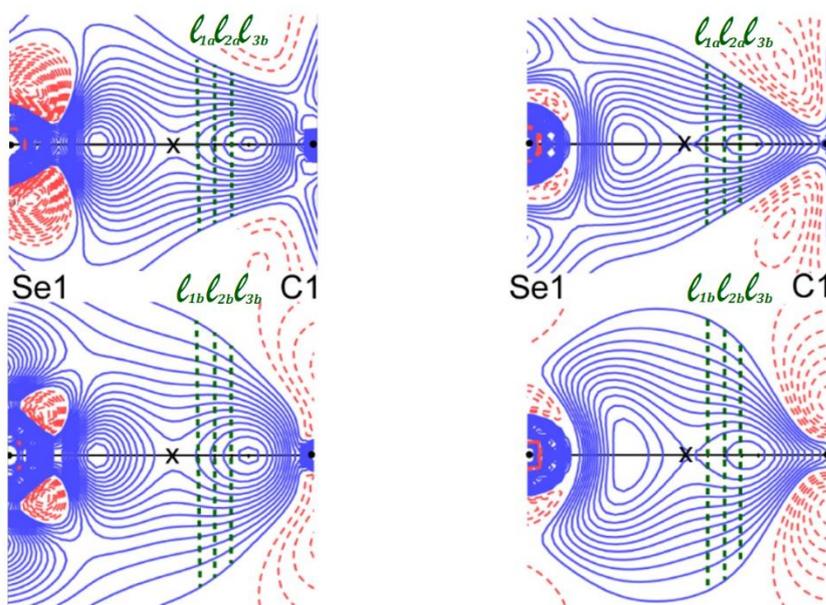


Abb. 4.33: Grafische Darstellung der Deformationselektronendichte entlang der Se-C_{Carben} Bindung in der Ebene (oben) und senkrecht (unten) zu den entsprechenden Heterozyklen der Verbindungen **6Se** (links) und **22Se** (rechts). Die grünen Linien l_1 , l_2 und l_3 illustrieren das Ausmaß der Verformung in den zwei orthogonalen Richtungen mit einem Abstand vom 0.5, 0.6 und 0.7 Å vom Carbenkohlenstoffatom. Die Positionen der BCPs sind mit einem **x** markiert.

Bei der Analyse der chemischen Bindungen der Heterozyklen wurde für das Addukt **6Se** zwischen dem Carbenkohlenstoffatom und den beiden flankierenden Stickstoffatomen jeweils ein signifikanter π -Bindungscharakter beobachten. Dies steht im Einklang mit den in Kap 2.2 beschriebenen *push-Effekt*. Im Vergleich dazu ist beim Selenoharnstoff **22Se** dies nicht zu verzeichnen. Hier ist eine signifikante Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen im Rückgrat und den Stickstoffatomen zu finden. Das lässt darauf schließen, dass die zwei Carbonylgruppen über die Amidresonanz Elektronendichte aus den p-Orbitalen der beiden Stickstoffatome abziehen. Die Elektronenlücke im p_π -Orbital des Carbenkohlenstoffatoms kann folglich nur durch eine signifikante π -Rückbindung vom Selenatom gefüllt werden.

Alle diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass der Selenoharnstoff **6Se** eher eine ylidische Struktur aufweist, während bei Verbindung **22Se** eine signifikante Doppelbindung zwischen dem Selenatom und dem Carbenkohlenstoffatom existiert (Abb. 4.34). Der *push-Effekt* der zwei flankierenden Stickstoffatome ist durch den Doppelbindungscharakter der N1-C1 Bindung im Selenoharnstoff **6Se** deutlich zu erkennen. Aufgrund der Amidresonanz wird bei Verbindung **22Se** die Elektronendichte aus den p-Orbitalen der Stickstoffatome ins Rückgrat gezogen, wodurch der *push-Effekt*

unverkennbar geschwächt wird und im Gegenzug die N1-C2 Bindung Doppelbindungscharakter erhält. Da bei beiden Verbindungen Mesityl als Stickstoffsubstituenten fungiert, kann dieser essentielle Unterschied in der elektronischen Struktur nur allein durch die Modifikation des Rückgrates zustande kommen.

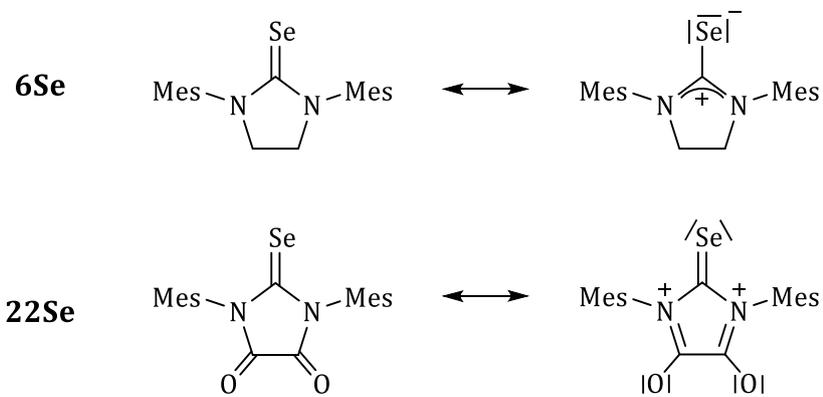


Abb. 4.34: Resonanzstrukturen der Selenoharnstoffe **6Se** und **22Se**.

5 Zusammenfassung

Aufbauend auf der Bachelorthesis von *Annika Liske* und in Zusammenarbeit mit *Hannes Buhl* wurde in dieser Arbeit der Zusammenhang zwischen dem π -Akzeptorcharakter von NHCs und der chemischen Verschiebung im ^{77}Se -NMR-Spektrum ihrer Selenaddukte erneut bestätigt. Zu diesem Zweck wurden insgesamt 22 Selenverbindungen mit NHCs unterschiedlicher sterischer und elektronischer Eigenschaften synthetisiert und NMR-spektroskopisch vermessen. Die gute Korrelation der $\delta(^{77}\text{Se})$ Daten mit der energetischen Lage des LUMO des jeweiligen NHC zeigt, dass diese Praktik zur quantitativen Bestimmung der π -Acidität eines NHC anwendbar ist.

Beim Vergleich der entwickelten Methode mit anderen literaturbekannten Methoden zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften von NHCs stellte sich heraus, dass die $\delta(^{77}\text{Se})$ Werte gut mit der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Methode von *Bertrand et al.*⁵³ korrelieren. Da der TEP-Wert die Summe aus σ -Hin- und π -Rückbindungseffekte bestimmt, war es nicht verwunderlich, dass zu dieser Methode kein linearer Zusammenhang besteht. Auch die Bestimmung der $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-Se}$ Bindungslänge aus Kristallstrukturdaten gibt keinen Aufschluss über die Stärke der π -Rückbindung.

Im Laufe der Studie wurde vom Biscarben **19**, basierend auf dem Heterozyklus Hypoxanthin, der TEP-Wert bestimmt. Aufgrund der strukturellen und elektronischen Unterschiede der zwei Carbenzentren waren im IR-Spektrum für die beiden $\text{Rh}(\text{CO}_2)$ -Fragmente vier Banden für die Carbonylstreckschwingung zu erwarten. Im Experiment wurden jedoch lediglich zwei IR Banden beobachtet, woraus ein gemittelter TEP-Wert von 2063 cm^{-1} bestimmt wurde. Im ^{77}Se -NMR-Spektrum von Verbindung **19Se₂** waren hingegen zwei separate Signale bei 516 ppm und 113 ppm zu beobachten. Somit besitzt diese Methode ein wesentlich höheres Auflösungsvermögen als die Bestimmung des TEP-Wertes.

Zum ersten Mal wurde versucht die σ -Donorfähigkeit eines NHCs separat zu quantifizieren. Anlehnend an die Arbeiten von *Allen et al.*, bei der die Basizität von Phosphanliganden mit der $^1J_{\text{PSe}}$ -Kopplungskonstante der korrespondierenden Selen-Addukte korreliert,⁷⁰ wurden die $^1J_{\text{CSe}}$ -Kopplungskonstanten der jeweiligen Selenoharnstoffe **3Se**, **4Se**, **6Se**, **7Se**, **11Se**, **14Se**, **16Se**, **21Se** und **22Se** bestimmt. Im späteren Verlauf der Arbeit zeigte sich, dass die Werte der C,H-Kopplung der kationischen NHC-

Vorläufer den gleichen Trend aufweisen, aber wesentlich geringe Messzeiten erfordern. Eine gute Korrelation in Bezug zu den jeweiligen HOMO Energien wurde nicht beobachtet. Deshalb sollte die Bestimmung der Nucleophilie eines N-heterozyklischen Carbens mit der Messung der Kopplungskonstante kritisch betrachtet werden.

Mit dem Wissen über die σ -Donorstärke und den π -Akzeptorcharakter eines Carbens wurden die zugehörigen TEP-Werte der NHCs **3**, **4**, **7**, **11**, **14**, **16**, **21** sowie **22** berechnet. Ein Vergleich der berechneten Daten mit den experimentell bestimmten Werten ergab keinen linearen Zusammenhang. Eine ausreichende Korrelation ($R^2 = 0.838$) wurde erst nach Ausschluss des sechsgliedrigen Diamidocarbens **21** beobachtet. Als mögliche Fehlerquelle ist die Bestimmung der σ -Donorstärke mit Hilfe der $^1J_{\text{CSe}}$ -Kopplungskonstante zu nennen.

Obwohl der Korrelationskoeffizient nicht groß genug ist, um eine quantitative Rationalisierung der TEP-Werte auf Grundlage von NMR-spektroskopischen Daten zu ermöglichen, sind die chemischen Verschiebungen im ^{77}Se -NMR-Spektrum und die $^1J_{\text{CSe}}$ bzw. $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten dennoch geeignet um die σ -Donor- und π -Akzeptor-fähigkeit eines NHC semiquantitativ zu erfassen.

Die CDA Analyse der Selenoharnstoffe **6Se** und **22Se** ergab einen deutlichen Unterschied in den Doppelbindungsanteilen der Se-C_{Carben} Bindung. Während die Datenanalyse bei Verbindung **6Se** eher auf eine ylidische Struktur mit diffuser Elektronendichte am Selenatom und ausgeprägtem *push-Effekt* der beiden Stickstoffatome schließen lässt, war für Verbindung **22Se** eine ausgeprägte Se-C_{Carben} Doppelbindung mit zwei definierten Elektronenpaaren am Selenatom zu beobachten. Durch die Amidresonanz wird hier der *push-Effekt* stark abgemildert und die N-C_{Rückgrat} Bindung wies deutlichen Doppelbindungscharakter auf.

Im Laufe der Arbeit wurden geeignete Kristalle der Verbindungen **2Se**, **9Se** und **19**[RhCl(COD)]₂ zur Röntgenstrukturanalyse erhalten. Die gemessenen Bindungsabstände und Bindungswinkel in den Selenoharnstoffen **2Se** und **9Se** liegen alle im Toleranzbereich von literaturbekannten Selen-NHC Addukten.^{24,68} Bei der Kristallstruktur von Komplex **19**[RhCl(COD)]₂ konnte nur die Lage der [RhCl(COD)] Einheiten im Kristallgitter klar definiert werden. Der verbrückende Biscarbenligand ist durch die Überlagerung der zwei möglichen Orientierungen fehlgeordnet, wodurch die Lage der Imidazoleinheit nicht von der des sechsgliedrigen Amidocarbens zu unterscheiden ist.

Alle gemessenen chemischen Verschiebungen im ^{77}Se -NMR-Spektrum und $^1J_{\text{CSe}}$ - bzw. $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten sowie die von *Bertrand*⁵³ und *Hudnall*⁵⁴ bestimmten $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ Werte der korrespondierenden Phosphinidin-NHC Addukte und die literatur-bekanntesten TEP-Werte sind in Tab. 5.1 aufgelistet.

Tab. 5.1: NMR Daten und TEP-Werte der in dieser Studie verwendeten Verbindungen.

	Carben	Carben·Se ^[a]	Carben·H ^{+[b]}	Carben·PPh		Carben	Carben·Se ^[a]	Carben·H ^{+[b]}	Carben·PPh		
		δ ⁷⁷ Se (ppm)	δ ¹³ C (ppm)	δ ³¹ P (ppm)			TEP (cm ⁻¹)	δ ⁷⁷ Se (ppm)	δ ¹³ C (ppm)		δ ³¹ P (ppm)
		¹ J _{CSe} (Hz)	¹ J _{CH} (Hz)				¹ J _{CSe} (Hz)	¹ J _{CH} (Hz)			
1		-3 -		-61.2 ⁵³	2052 ^{78,[c]}	12		245 ^[e] -			2067 ⁶³
2		3 -		-53.5 ⁵³	2052 ^{78,[c]}	13		271 -	155.6 200	14.8 ^{53,[f]}	2044 ^{21,[f]}
3		35 231	139.9 ^[d] 225	-23.0 ⁵³	2050 ³⁸	14		294 228			2058 ²⁶
4		67 228	140.4 218	-34.6 ⁵³	2054 ⁶¹	15		364 -			2057 ⁶²
5		87 -	139.4 224	-18.9 ⁵³	2052 ³⁸	16		396 233	158.5 218	57.0 ⁵³	2054 ^{79,[g]}
6		116 219	160.2 206	-10.4 ⁵³	2052 ³⁸	17		437 -	146.3 218		2058 ⁸⁰
7		174 ⁸¹ 239	138.4 229		2055 ⁴⁶	18		473 -	160.4 ^[d] 206	37.7 ⁵⁴	2050 ⁶⁵
8		178 -				19		516, 113 ^[d] -	155.4, 144.4 218, 230		2063
9		181 -		-10.2 ⁵³	2052 ³⁸	20		593 -			
10		183 -			2055 ⁶³	21		847 217		83.0 ⁵⁴	2057 ⁸²
11		196 214	154.2 200		2052 ⁸³	22		856 221		78.6 ⁵⁴	2068 ²⁴

[a] ⁷⁷Se-NMR aufgenommen in Aceton-*d*₆, ¹J_{CSe}-Kopplungskonstanten in CDCl₃. [b] ¹³C-NMR aufgenommen in DMSO-*d*₆. [c] berechnet mittels DFT Methode. [d] aufgenommen in CDCl₃. [e] berechnet, wie in Kap.4.1.2 beschrieben. [f] Dipp anstatt Mes. [g] Mes anstatt Dipp.

6 Summary

Building on the bachelor thesis by *Annika Liske* and in cooperation with *Hannes Buhl*, the correlation between the π -acceptor strengths of NHCs and the ^{77}Se -NMR chemical shifts of their selenium adducts was reconfirmed in this work. Altogether 22 selenium carbene adducts were synthesized with NHCs with different steric and electronic properties and all compounds were characterized by ^{77}Se -NMR-Spectroscopy. This method is applicable for the quantitative determination of the π -acidity of NHC, due to the good correlation between the $\delta(^{77}\text{Se})$ data and the DFT-calculated LUMO energies.

While comparing the developed method with other methods for determining the electronic properties of NHCs, a correlation between the ^{77}Se data and the ^{31}P chemical shifts reported by *Bertrand* for related NHC phosphinidene adducts could be found.⁵³ The TEP value determines the overall effect of σ -donor and π -back bonding. As expected, the ^{77}Se chemical shifts do not correlate with the TEP value of the corresponding carbenes. Furthermore, the determination of the $\text{C}_{\text{carbene}}\text{-Se}$ bond length in crystal structures is not indicative for the strength of the π -back donation.

The TEP value from Biscarbens **19**, based on the heterocyclic hypoxanthine, was determined. Due to the structural and electronic differences of the two carbene centers four CO stretching vibrations were expected in the IR-spectrum. However, in the experiment only two CO stretching vibrations were observed, resulting in an average TEP value of 2063 cm^{-1} . In the ^{77}Se -NMR-Spectrum of compound **19Se₂** two separate signals at 516 ppm and 113 ppm were observed. In contrast to the ^{77}Se -NMR method the IR-spectroscopy does not allow differentiation between the electronic properties of the two carbene centers within the molecule.

For the first time it was tried to determine the σ -donor character of NHCs. It is known that the basicity of a phosphine ligand correlates with the $^1J_{\text{PSe}}$ coupling constant of the corresponding selenium adduct.⁷⁰ Thus, the $^1J_{\text{CSe}}$ coupling constants of the respective selenoureas **3Se**, **4Se**, **6Se**, **7Se**, **11Se**, **14Se**, **16Se**, **21Se** and **22Se** were determined. At a later stage of the investigations, we noticed that the values of the C,H coupling of the respective cationic NHC precursor follow the same trend, but require clearly less measurement time. A good correlation between the $^1J_{\text{CSe}}$ coupling constant and the respective HOMO energies could not be observed. Therefore, the determination

of the nucleophilicity of N-heterocyclic carbenes by measurement of the coupling constant should be assessed critically.

With potential scales for both the σ -donor strength and the π -acceptor character of carbenes in hand, the related TEP value of NHCs **3**, **4**, **7**, **11**, **14**, **16**, **21** and **22** was calculated. The results did not show a correlation between the calculated data and the experimentally determined TEP values. A linear correlation with $R^2 = 0.838$ was only observed after excluding the six-membered Diamidocarbon **21**. A potential source of error is the determination of the σ -donor strength by $^1J_{\text{CSe}}$ and $^1J_{\text{CH}}$ coupling constant, respectively.

Although the correlation is not high enough to allow a quantitative rationalization of the TEP values on the basis of NMR-spectroscopic data, the ^{77}Se -NMR chemical shifts and $^1J_{\text{CSe}}$ or $^1J_{\text{CH}}$ coupling constants are suitable to give qualitative insights into the σ -donor and π -acceptor abilities of NHCs.

The CDA analysis of the selenoureas **6Se** and **22Se** revealed a significant difference in the Se-C_{Carbene} double bond character. While the data analysis in compound **6Se** rather indicates a ylidic structure with diffuse electron density at the selenium atom and a pronounced *push-effect* of the two nitrogen atoms, in compound **22Se** a Se-C_{Carbene} double bond was observed with two lone pairs at the selenium atom. Due to the amide resonance the *push-effect* is here reduced and the N-C_{Backbone} bond has significant double bond character.

Crystals of compounds **2Se**, **9Se** and **19**[RhCl(COD)]₂ suitable for X-ray diffraction analysis were obtained by solvent diffusion methods. The measured interatomic distance and bond angles in the selenoureas **2Se** and **9Se** are within the usual narrow ranges of selenium NHC adducts known from the literature.^{24,68} In the crystal structure of complex **19**[RhCl(COD)]₂ only the positions of the two [RhCl(COD)] fragments are well defined in the crystal lattice. The bridging biscarbene ligand is disordered by a superposition of two orientations, whereby the position of the imidazole ring and the six-membered amidocarbene cannot be distinguished from each other.

All measured ^{77}Se -NMR chemical shifts and $^1J_{\text{CSe}}$ and $^1J_{\text{CH}}$ coupling constants as well as the $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ values of the corresponding phosphinidene NHC adducts measured by *Bertrand*⁵³ and *Hudnall*⁵⁴ and TEP values are listed in Tab. 5.1.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Sofern nicht anders beschrieben, wurden alle folgenden Synthesen unter Sauerstoffausschluss mit Hilfe von Schlenk- und Sprizentechnik in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach Literaturvorschrift absolutiert und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt (Tetrahydrofuran und Diethylether über Natrium/Benzophenon, Dichlormethan über CaH_2 und *n*-Hexan und Methanol über Natrium). Aceton und Acetonitril wurden durch eine Lösungsmitteltrocknungsanlage der Firma Braun präpariert. Aluminiumoxid wurde für mindestens zwölf Stunden in einem Ofen bei 200 °C ausgeheizt und im Hochvakuum abgekühlt. Die Desaktivierung erfolgte anschließend mit 5 gew% destilliertem Wasser.

7.2 Analytik

7.2.1 NMR-Spektroskopie

^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - und ^{77}Se -NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur auf einem *Bruker Avance III 600* aufgenommen. Die Spektren zur Bestimmung der $^1\text{J}_{\text{CSe}}$ - und $^1\text{J}_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten wurden auf einem *Bruker Avance 200* gemessen. Die chemische Verschiebung wird in ppm angegeben und bezieht sich stets auf den nicht deuterierten Anteil im entsprechenden Lösungsmittel. Als Lösungsmittel dienten Deuteriochloroform CDCl_3 ($\delta_{\text{H}} = 7.26$ ppm), deuteriertes Aceton $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ($\delta_{\text{H}} = 2.05$ ppm) und deuteriertes Dimethylsulfoxid $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ($\delta_{\text{H}} = 2.50$ ppm). Die Signale in den ^{77}Se -NMR-Spektren wurden auf KSeCN in D_2O mit spezifischer Konzentration als externer Standard referenziert (c: 4 mol/l, δ : 316.5 ppm; c: 0.25 mol/l, δ : 329.0 ppm). Kopplungskonstanten sind in Hertz angegeben. Die Charakterisierung der Signale sind nach folgendem Muster aufgelistet: chemische Verschiebung (Multiplizität, Kopplungskonstante, Integral, Zuordnung).

7.2.2 IR-Spektroskopie

Die Messung des IR-Spektrums erfolgte auf einem *Shimadzu IR Affinity-1* Spektrometer.

7.2.3 Massenspektrometrie

Massenspektren wurden auf einem *Finnigan LCQ Deca Thermo Quest* (ESI), *Bruker Ultraflex TOF* (MALDI), *Finnigan TSQ 7000* (EI), *Thermo Finnigan Trace DSQ* (GC-MS) oder einem *UHR-QTOF maXis 4G Bruker Daltonics* (HRMS-ESI) Spektrometer aufgenommen.

7.2.4 Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden im Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf mittels Elementanalysator *vario MICRO cube* der Firma *Elementar* durchgeführt.

7.2.5 Röntgenstrukturanalyse

Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **2Se** und **9Se** wurden sorgfältig unter einem Polarisationsmikroskop ausgewählt und auf einen Loop montiert. Mit Hilfe eines *Bruker APEX2 CCD* Diffraktometers mit einem Microfocus sealed tube als Strahlungsquelle ($\text{MoK}\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$) wurden diese anschließend vermessen. Zur Sammlung der Daten und zur Bestimmung der Parameter der Einheitszelle wurde das Programm *APEX2* verwendet. Die Datenreduktion erfolgte mit *SAINT*. Zur Absorptionskorrektur (multi-scan) und Strukturlösung (Direkte-Methode) wurden *SADABS* bzw. *SHELXS-97* verwendet.⁸⁴ Weiter Details zu Messung sind in Tab. 8.1 und Tab. 8.2 aufgelistet. Die Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **19**[$\text{RhCl}(\text{COD})_2$] wurden auf einem *Oxford Excalibur Diffractometer*, basierend auf monochromatischer $\text{MoK}\alpha$ Strahlung ($=0.71073 \text{ \AA}$), im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf angefertigt. Selektiert wurden die Einkristalle ebenfalls mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops.

7.3 Verwendete Chemikalien

Alle nachfolgenden Chemikalien wurden kommerziell bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet:

Bezeichnung	CAS Nr.	Firma	Reinheit
Natrium bis(trimethylsilyl)amid (C ₆ H ₁₈ NNaSi ₂)	1070-89-9	Acros Organics	2M in THF
elementares Selen	7782-49-2	Strem Chemicals	99.5 %
Natriumborhydrid (NaBH ₄)	16940-66-2	Sigma Aldrich	99 %
Natriumhexafluorophosphat (NaPF ₆)	21324-39-0	Sigma Aldrich	98 %
Triethyorthoformiat (HC(OEt) ₃)	122-51-0	Acros Organics	98 %

Alle nachfolgenden Chemikalien wurden nach bekannter Literaturvorschrift synthetisiert:

- a) 1,3-Diisopropylimidazolium-bromid⁸⁵
- b) 1,3,4,5-Tetramethylimidazolium-iodid⁸⁶
- c) *N,N'*-Bis(4-fluorophenyl)ethan-1,2-diimin⁸⁷
- d) 1,3-Dimesityl-4-hydroxyimidazolium-chlorid⁸⁸
- e) 1,3,7,9-Tetramethyl-6-oxopurinedium-bis(trifluoromethansulfonat)⁸⁰
- f) Bis[μ-chloro-(1,2:5,6-η-(1,5-cyclooctadien))rhodium]⁸⁹

Die Selenoharnstoffe **7Se**⁸¹, **11Se**⁸³, **15Se**⁶², **17Se**⁸⁰ und **19Se**⁸⁰ sind bereits literaturbekannt und wurden für die Messung der spektroskopischen Daten nach Vorschrift synthetisiert. Die Selenverbindungen **4Se**, **5Se**, **9Se**, **10Se**, **10Se-Me**, **12Se-Me**, **13Se**, **18Se**, **20Se** und **22Se** wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von Annika Liske synthetisiert.⁹⁰ Die Selen-NHC Addukte **3Se**, **6Se**, **16Se** und **21Se** stellte Hannes Buhl im Laufe seiner Dissertation her.⁹¹

7.4 Synthese und spektroskopische Daten

7.4.1 Allgemeine Synthese der Selenoharnstoffe

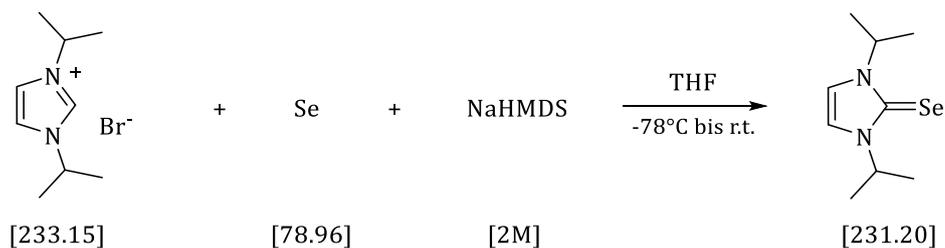
Der gewünschte NHC Vorläufer wird zusammen mit einem Überschuss an Selenpulver in 20 ml absolutiertem Tetrahydrofuran (THF) suspendiert. 1.2 äquivalente Natriumbis(trimethylsilyl)amid (NaHMDS, 2M in THF) werden in 5 ml THF verdünnt und bei -78 °C langsam zur Suspension getropft. Nach 30 min wird das Kältebad entfernt und das Reaktionsgemisch für weitere vier bis zehn Stunden bei Raumtemperatur (r.t.) gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und das Rohprodukt in 20 ml Dichlormethan aufgenommen. Nach langsamer Filtration über Celite wird das Lösungsmittel erneut im Hochvakuum entfernt. Das Produkt wird je nach Verbindung unterschiedlich aufgearbeitet:

Methode A: es wird ein Pulver erhalten, welches im Hochvakuum getrocknet wird.

Methode B: das ölige Produkt wird in 3-5 ml Dichlormethan gelöst und mit 40 ml *n*-Hexan gefällt. Das Pulver wird abfiltriert und dreimal mit 10 ml *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Methode C: das ölige Produkt wird in Diethylether aufgenommen und im Hochvakuum getrocknet. Es wird ein Pulver erhalten.

7.4.2 1,3-Diisopropylimidazol-2-selenon (1Se)



Einwaage: 0.50 g (2.14 mmol) 1,3-Diisopropylimidazolium-bromid
 0.51 g (6.30 mmol) elementares Selen
 1.18 ml (2.36 mmol) NaHMDS (2M in THF)

Die Verbindung wird nach Methode A aufgearbeitet.

Ausbeute: 0.18 g (0.79 mmol) weißes Pulver = 37 %

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 6.89 (brs, 2H, CH), 5.24 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.35 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

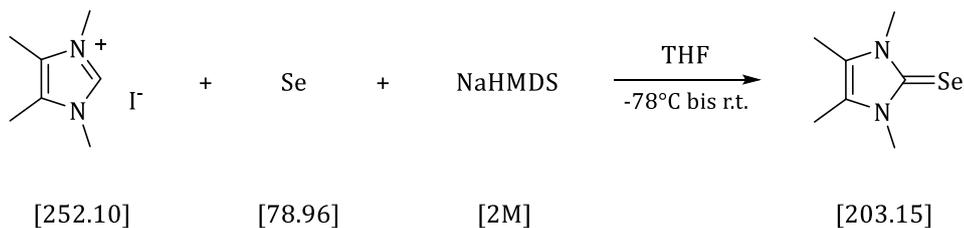
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 153.2 (s, CSe), 115.3 (s, CH), 50.5 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.1 ppm (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{77}\text{Se-NMR}$ (114 MHz, Aceton- d_6): δ = -3 ppm (s, CSe).

MS (EI): m/z (%) = 232 (70, $[\text{M}]^{+\bullet}$), 190 (20, $[\text{M}-i\text{Pr}]^{+\bullet}$), 148 (100, $[\text{M}-(i\text{Pr})_2]^{+\bullet}$).

EA ($\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Se}$, 231.20): ber. C 46.76, H 6.98, N 12.12 %, gef. C 46.62, H 6.70, N 12.12 %.

7.4.3 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-selenon (2Se)



Einwaage: 0.34 g (1.40 mmol) 1,3,4,5-Tetramethylimidazolium-iodid
 0.17 g (2.10 mmol) elementares Selen
 0.77 ml (1.54 mmol) NaHMDS (2M in THF)

Die Verbindung wird nach Methode B aufgearbeitet.

Ausbeute: 0.12 g (0.59 mmol) weißes Pulver = 42 %

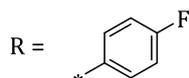
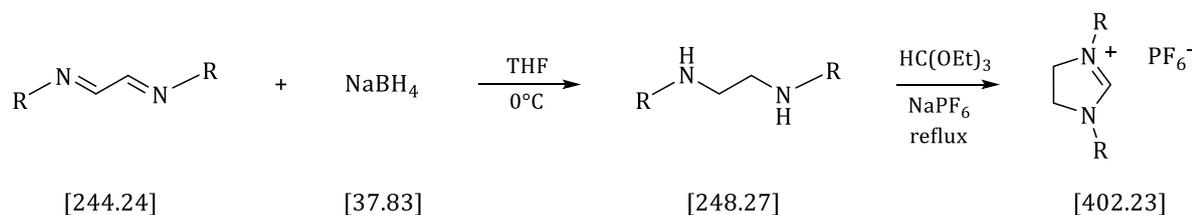
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.64$ (s, 6H, CH_3), 2.11 ppm (s, 6H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 153.8$ (s, CSe), 123.1 (s, C_q), 34.2 (s, CH_3), 9.6 ppm (s, CH_3).

$^{77}\text{Se-NMR}$ (114 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 3$ ppm (s, CSe).

MS (EI): m/z (%) = 204 (100, $[\text{M}]^{++}$), 189 (10, $[\text{M}-\text{CH}_3]^{++}$), 123 (60, $[\text{M}-\text{Se}]^{++}$).

EA ($\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Se}$, 203.15): ber. C 41.39, H 5.95, N 13.79 %, gef. C 41.18, H 5.88, N 13.52 %.

7.4.4 1,3-Bis(4-fluorophenyl)imidazolidinium-hexafluorophosphat (8HPF₆)

1.40 g (36.01 mmol) Natriumborhydrid werden innerhalb von 30 min portionsweise bei 0 °C zu einer Lösung aus 2.20 g (9.00 mmol) *N,N'*-Bis(4-fluorophenyl)ethan-1,2-diimin in 40 ml THF gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 18 h bei r.t. gerührt und anschließend für 2 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend werden 100 ml Eiswasser in kleinen Portionen über eine Periode von 30 min hinzugegeben und 20 ml einer 1molaren HCl Lösung. Der weiße Feststoff wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Das erhaltene *N,N'*-Bis(4-fluorophenyl)ethane-1,2-diamin wurde im nächsten Reaktionsschritt ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. 1.00 g (4.03 mmol) des Diamins werden zusammen mit 0.69 g (4.20 mmol) Natriumhexafluorophosphat in 20 ml Triethylorthoformiat für 12 h zum Rückfluss erhitzt. Der weiße Feststoff wird abfiltriert, mehrmals mit 20 ml *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.86 g (2.20 mmol) weißes Pulver = 24 %

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.87 (s, 1H, CH), 7.72-7.64 (m, 4H, CH_{phenyl}), 7.50-7.40 (m, 4H, CH_{phenyl}), 4.58 ppm (s, 4H, CH₂).

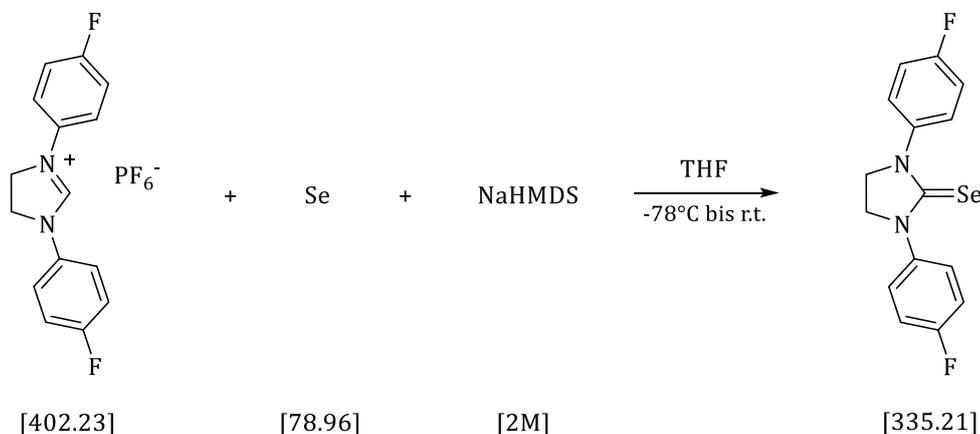
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 160.5 (d, ¹J_{CF} = 248 Hz, CF), 152.3 (s, C2), 132.6 (d, ⁴J_{CF} = 3 Hz, CN), 120.8 (d, ³J_{CF} = 9 Hz, CH), 116.4 (d, ²J_{CF} = 23 Hz, CH), 49.0 ppm (s, CH₂).

¹⁹F{¹H}-NMR (282 MHz, DMSO-*d*₆): δ = -70.16 (d, 6F, ¹J_{FP} = 711.2 Hz, PF₆), -114.86 ppm (s, 2F, F_{phenyl}).

MS (ESI): m/z (%) = 259 (100, [M]⁺).

EA: (C₁₅H₁₃F₈N₂P, 402.23): ber. C 44.57, H 3.24, N 6.93 %, gef. C 44.60, H 3.36, N 6.93 %.

7.4.5 1,3-Bis(4-fluorophenyl)imidazolidin-2-selenon (8Se)



Einwaage: 0.40 g (1.00 mmol) 1,3-Bis(4-fluorophenyl)imidazolidenium-hexafluorophosphat
 0.17 g (2.14 mmol) elementares Selen
 0.50 ml (1.00 mmol) NaHMDS (2M in THF)

Die Verbindung wird nach Methode B aufgearbeitet

Ausbeute: 0.18 g (0.54 mmol) oranges Pulver = 54 %

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.53-7.49 (m, 4H, CH), 7.16-7.11 (m, 4H, CH), 4.15 ppm (s, 4H, CH₂).

¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 182.1 (s, CSe), 161.6 (d, ¹J_{CF} = 248 Hz, CF), 137.4 (d, ⁴J_{CF} = 3 Hz, CN), 128.6 (d, ³J_{CF} = 9 Hz, CH), 116.2 (d, ²J_{CF} = 23 Hz, CH), 51.3 ppm (s, CH₂).

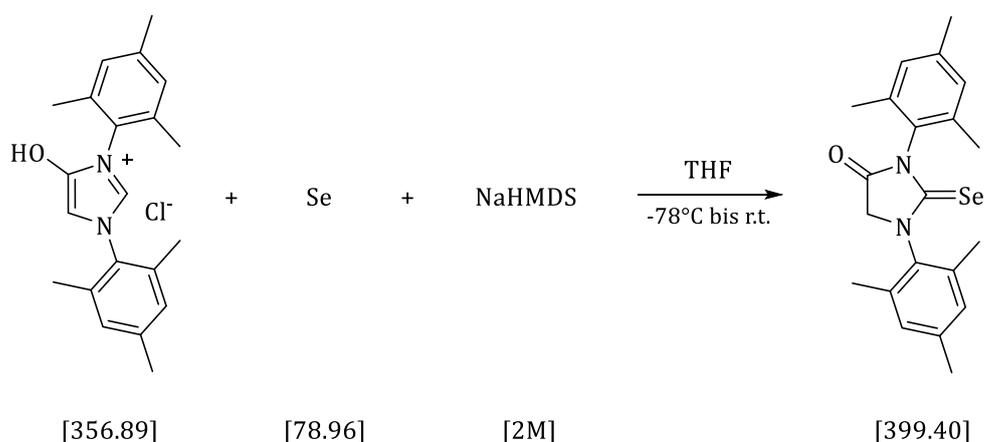
¹⁹F{¹H}-NMR (564 MHz, CDCl₃): -113.52 ppm (s, F_{phenyl}).

⁷⁷Se-NMR (114 MHz, Aceton-*d*₆): δ = 178 ppm (s, CSe).

MS (EI): m/z (%) = 338 (100, [M]^{•+}), 257 (10, [M-Se]^{•+}).

EA (C₁₅H₁₂F₂N₂Se · 1/6 Se, 335.21): ber. C 51.42, H 3.45, N 7.99 %, gef. C 51.56, H 3.53, N 7.86 %.

7.4.6 1,3-Dimesityl-4-oxoimidazol-2-selenon (14Se)



0.50 g (1.40 mmol) 1,3-Dimesityl-4-hydroxyimidazolium-chlorid werden zusammen mit 0.13 g (1.68 mmol) elementarem Selen bei 0 °C in 20 ml THF suspendiert. Nachdem 1.60 ml (3.20 mmol) einer 2molaren NaHMDS Lösung in THF hinzugetropft wurde, wird das Reaktionsgemisch für weitere 20 min bei 0 °C gerührt, das Kältebad entfernt und die Suspension für 3 h bei r.t gerührt. Anschließend wird bei 0 °C tropfenweise 0.75 ml (2.24 mmol) eine 1molare HCl Lösung in Methanol hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch nimmt ein intensiv grüne Färbung an. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der schwarze Rückstand wird in 20 ml Dichlormethan suspendiert und über Celite filtriert. Die klare grüne Lösung wird im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.30 g (0.75 mmol) grünes Pulver = 54 %.

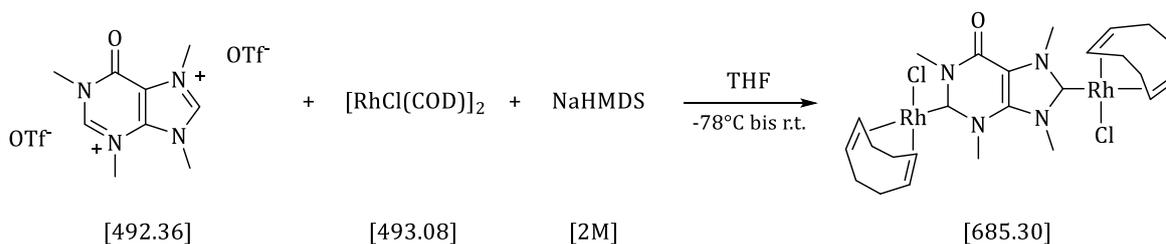
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.03 (s, 2H, CH_{Mes}), 7.02 (s, 2H, CH_{Mes}), 4.22 (s, 2H, CH_2), 2.34 (s, 3H, CH_3), 2.34 (s, 3H, CH_3), 2.27 (s, 6H, CH_3), 2.22 ppm (s, 6H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 184.7 (s, CSe), 170.3 (s, CO), 140.1 (s, C_{Mes}), 139.8 (s, C_{Mes}), 136.1 (s, C_{Mes}), 135.6 (s, C_{Mes}), 133.3 (s, C_{Mes}), 130.0 (s, CH_{Mes}), 129.6 (s, CH_{Mes}), 54.4 (s, CH_2), 21.4 (s, CH_3), 21.3 (s, CH_3), 18.0 (s, CH_3), 17.9 ppm (s, CH_3).

$^{77}\text{Se-NMR}$ (114 MHz, Aceton- d_6): δ = 294 ppm (s, CSe).

MS (EI): m/z (%) = 400 (100, $[\text{M}]^{+\bullet}$), 385 (30, $[\text{M}-\text{O}]^{+\bullet}$), 319 (50, $[\text{M}-\text{Se}]^{+\bullet}$).

EA ($\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{OSe}$, 399.40): ber. C 63.15, H 6.06, N 7.01 %, gef. C 62.90, H 5.86, N 6.91 %.

7.4.7 Synthese von Verbindung 19[RhCl(COD)]₂

0.40 g (0.81 mmol) 1,3,7,9-Tetramethyl-6-oxopurinedium-bis(trifluoromethansulfonat) und 0.40 g (0.81 mmol) [RhCl(COD)]₂ werden zusammen bei -78 °C in 30 ml THF suspendiert und tropfenweise mit 1.05 ml (2.10 mmol) NaHMDS (2M in THF) versetzt. Nach 30 min wird das Kältebad entfernt und das Reaktionsgemisch für 5 h bei r.t. gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Aluminiumoxid, Dichlormethan/THF (3:1) als Eluent).

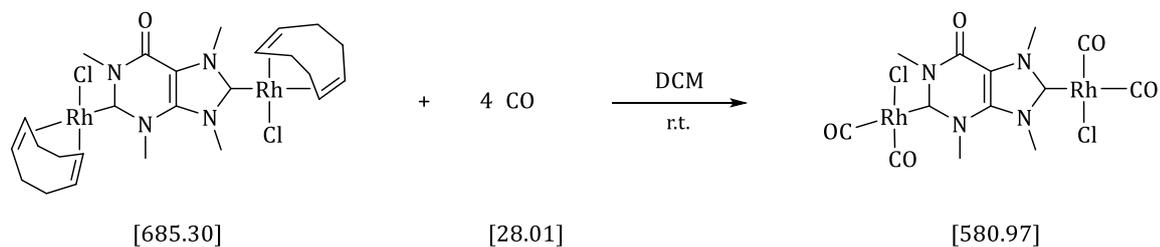
Ausbeute: 0.18 g (0.26 mmol) gelbes Pulver = 32 %

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 5.17-5.07 (m, 4H, CH_{COD}), 5.06 (s, 3H, N-CH₃), 4.64 (s, 3H, N-CH₃), 4.50 (s, 3H, N-CH₃), 4.39 (s, 3H, N-CH₃), 3.36-3.22 (m, 4H, CH_{COD}), 2.49-2.33 (m, 8H, CH_{2,COD}), 2.06-1.94 ppm (m, 8H, CH_{2,COD}).

¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 215.7 (d, ¹J_{CRh} = 51 Hz, CRh), 194.7 (d, ¹J_{CRh} = 51 Hz, CRh), 151.1 (s, CO), 140.4 (s, C_q), 114.9 (s, C_q), 101.5 (d, ¹J_{CRh} = 7 Hz, C_{COD}), 101.2 (d, ¹J_{CRh} = 7 Hz, C_{COD}), 100.4 (d, ¹J_{CRh} = 7 Hz, C_{COD}), 100.2 (d, ¹J_{CRh} = 7 Hz, C_{COD}), 71.2 (d, ¹J_{CRh} = 14 Hz, C_{COD}), 70.8 (d, ¹J_{CRh} = 14 Hz, C_{COD}), 69.5 (d, ¹J_{CRh} = 14 Hz, C_{COD}), 69.4 (d, ¹J_{CRh} = 14 Hz, C_{COD}), 44.5 (s, CH₃), 39.8 (s, CH₃), 39.4 (s, CH₃), 37.5 (s, CH₃), 33.1 (s, CH_{2,COD}), 32.8 (s, CH_{2,COD}), 32.6 (s, CH₂), 32.2 (s, CH₂), 29.0 (s, CH₂), 28.9 (s, CH₂), 28.7 ppm (s, CH₂).

MS (MALDI-TOF): m/z (%) = 649 (100, [M-Cl]^{•+}).

EA (C₂₅H₃₆Cl₂N₄ORh₂, 685.30): ber. C 43.82, H 5.30, N 8.18 %, gef. C 44.12, H 5.30, N 7.88 %.

7.4.8 Synthese von Verbindung **19**[RhCl(CO)]₂

70 mg (102 μmol) vom Komplex **19**[RhCl(COD)]₂ werden in 5 ml Dichlormethan gelöst und für 45 min mit Kohlenstoffmonoxid begast. Die intensiv gelbe Lösung verblasst während der Reaktionszeit, was auf den Austausch von COD gegen CO hindeutet. Aus der Reaktionslösung wird eine Probe entnommen und ein IR-Spektrum gemessen. Die blass gelbe Lösung wird im Hochvakuum eingeeengt und der Biscarbonylkomplex durch Zugabe von 20 ml *n*-Hexan gefällt. Die überstehende Lösung wird mit einer Spritze abgenommen und der Feststoff dreimal mit 10 ml *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 44 mg (75 μmol) hell gelbes Pulver = 73 %

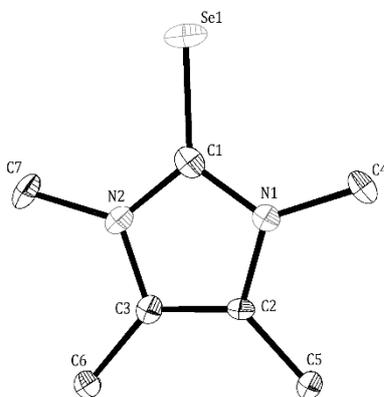
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 4.75 (s, 3H, CH₃), 4.46 (s, 3H, CH₃), 4.30 (s, 3H, CH₃), 4.19 ppm (s, 3H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 205.77 (d, ¹J_{CRh} = 44 Hz, CRh), 186.88 (d, ¹J_{CRh} = 46 Hz, CRh), 184.78 (d, ¹J_{CRh} = 56 Hz, CO_{trans}), 184.41 (d, ¹J_{CRh} = 56 Hz, CO_{trans}), 181.36 (d, ¹J_{CRh} = 56 Hz, CO_{cis}), 181.02 (d, ¹J_{CRh} = 56 Hz, CO_{cis}), 151.01 (s, CO), 140.04 (s, C_q), 115.82 (s, C_q), 45.67 (s, CH₃), 40.69 (s, CH₃), 40.34 (s, CH₃), 38.32 ppm (s, CH₃).

IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 2091 (vs, ν [CO]), 2015 cm⁻¹ (vs, ν [CO]).

8 Kristallstrukturdaten

8.1 Molekülstruktur von 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-selenon



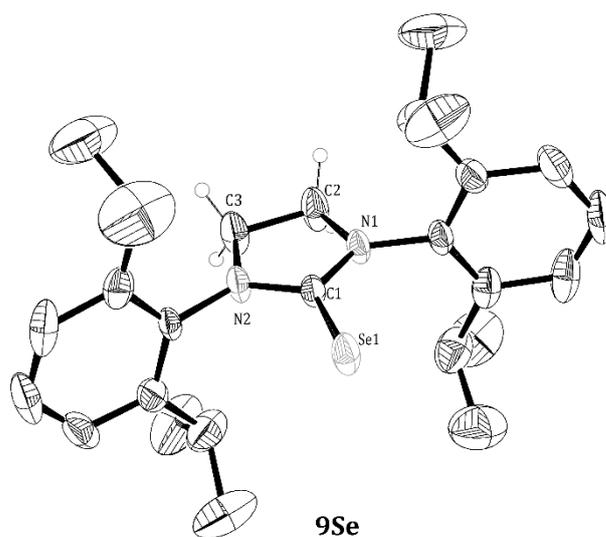
2Se

Tab. 8.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von Verbindung **2Se**

Verbindung	2Se
CCDC Ref.-Code	1042142
Summenformel	C ₇ H ₁₂ N ₂ Se
Molare Masse (g/mol)	203.15
Temperatur (K)	100(2)
Wellenlänge (Å)	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (no. 62)
Zelldimensionen (Å)	a = 13.9810(11) b = 21.0759(19) c = 8.6712(8)
Volumen (Å ³)	2555.1(4)
Z	12
F (000)	1224
Dichte (berechnet, g/cm ³)	1.584
Absorptionkoeffizient (mm ⁻¹)	4.338
Kristalldimensionen (mm ³)	0.09 x 0.07 x 0.06
Θ_{\min} – Θ_{\max}	1.933 – 26.999
Indexgrenzen (hkl)	-17 ≤ h ≤ 17 -25 ≤ k ≤ 26 -12 ≤ l ≤ 11
gemessene Reflexe	37785

unabhängige Reflexe	2853
	[$R_{\text{int}} = 0.0388$]
Vollständigkeit zu $\theta = 24.99^\circ$	100 %
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2198
Reflexe / Restraints / Parameter	2853 / 0 / 155
Goof	1.195
endgültige R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0390
	wR2 = 0.0992
R Werte (alle Daten)	R1 = 0.0509
	wR2 = 0.1048
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	2.215 und -0.571

8.2 Molekülstruktur von 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-imidazolidin-2-selenon



Tab. 8.2: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von Verbindung **9Se**

Verbindung	9Se
CCDC Ref.-Code	1042143
Summenformel	$\text{C}_{27} \text{H}_{38} \text{N}_2 \text{Se}$
Molare Masse (g/mol)	469.55
Temperatur (K)	296(2)
Wellenlänge (\AA)	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$ (no. 14)

Zelldimensionen (Å)	a = 19.3724(12) b = 7.0419(5) c = 20.9098 $\beta = 107.449(4)$
Volumen (Å ³)	2722.6(3)
Z	4
F (000)	992
Dichte (berechnet, g/cm ³)	1.146
Absorptionkoeffizient (mm ⁻¹)	1.393
Kristalldimensionen (mm ³)	0.15 x 0.15 x 0.15
$\Theta_{\min} - \Theta_{\max}$	1.26 - 25.00
Indexgrenzen (hkl)	$-20 \leq h \leq 23$ $-7 \leq k \leq 8$ $-24 \leq l \leq 24$
gemessene Reflexe	21012
unabhängige Reflexe	4795 [R _{int} = 0.0343]
Vollständigkeit zu $\Theta = 24.99^\circ$	99.9 %
beobachtete Reflexe [I > 2sigma(I)]	3580
Reflexe / Restraints / Parameter	4795 / 12 / 279
GooF	1.064
endgültige R Werte [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0367 wR2 = 0.0994
R Werte (alle Daten)	R1 = 0.0539 wR2 = 0.1118
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$ (eÅ ⁻³)	0.340 und -0.326

9 Literaturverzeichnis

- [1] W. Scholze-Stubenrecht, *Duden, die deutsche Rechtschreibung*, 26. Aufl., Dudenverl., Mannheim, **2013**.
- [2] Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) Referat Naturwissenschaftliche Grundlagenforschung (Hrsg.) *Innovationsmotor Grundlagenforschung. Wie die Arbeit an naturwissenschaftlichen Großgeräten die Entwicklung von Technik und Medizin vorantreibt*, Bonn, Berlin, **2013**.
- [3] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342–1363.
- [4] Kantchev, Eric Assen B., C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2824–2870.
- [5] S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612–3676.
- [6] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606–5655.
- [7] N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3046–3058.
- [8] H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129–134.
- [9] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494.
- [10] K. Öfele, *J. Organometal. Chem.* **1968**, *12*, P42.
- [11] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, Kline Michael, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [12] a) L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, V. César, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705–2733; b) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8992–9032.
- [13] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–92.
- [14] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094–7107.
- [15] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166–3216.
- [16] V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3568–3571.
- [17] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [18] D. M. Khramov, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2007**, *26*, 6042–6049.
- [19] M. D. Sanderson, J. W. Kamplain, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16514–16515.
- [20] J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Nature Chem.* **2012**, *4*, 275–280.
- [21] D. Martin, N. Lassauque, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6276–6279.

- [22] a) A. Kausamo, H. M. Tuononen, K. E. Krahulic, R. Roesler, *Inorg. chem.* **2008**, *47*, 1145–1154; b) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, Artus, Georg R. J., *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 772–780; c) N. S. Antonova, J. J. Carbó, J. M. Poblet, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2975–2982.
- [23] H. Jacobsen, A. Correa, A. Poater, C. Costabile, L. Cavallo, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687–703.
- [24] M. Braun, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2012**, *31*, 1927–1934.
- [25] M. Braun, W. Frank, G. J. Reiss, C. Ganter, *Organometallics* **2010**, *29*, 4418–4420.
- [26] L. Benhamou, N. Vujkovic, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan, G. Lavigne, *Organometallics* **2010**, *29*, 2616–2630.
- [27] M. Alcarazo, T. Stork, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2596–2600.
- [28] G. Bertrand, *Carbene chemistry. From Fleeting Intermediates to Powerful Reagents*, Marcel Dekker, New York, **2002**.
- [29] W. Kirmse, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8980–8983.
- [30] a) A. Jacobs, *Understanding organic reaction mechanisms*, Cambridge University Press, Cambridge, New York, **1997**; b) T. A. Nguyen, *Frontier orbitals. A Practical Manual*, John Wiley & Sons, Chichester, England, **2007**.
- [31] U. Siemeling, *Lab&more* **2012**, *4*, 20–25.
- [32] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256–2282.
- [33] Wang, Harrison M. J., Lin, Ivan J. B., *Organometallics* **1998**, *17*, 972–975.
- [34] a) R. H. Crabtree, *J. Organometal. Chem.* **2005**, *690*, 5451–5457; b) N. M. Scott, S. P. Nolan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 1815–1828.
- [35] a) J. C. Green, B. J. Herbert, *Dalton Trans.* **2005**, 1214–1220; b) J. C. Green, R. G. Scurr, P. L. Arnold, Cloke, F. Geoffrey N., *Chem. Commun.* **1997**, 1963–1964.
- [36] X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Olsen, K. Meyer, *Organometallics* **2004**, *23*, 755–764.
- [37] G. Frison, A. Sevin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 1692–1697.
- [38] R. Dorta, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5054–5055.
- [39] N. M. Scott, R. Dorta, E. D. Stevens, A. Correa, L. Cavallo, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3516–3526.
- [40] M. Braun, *Dissertation*, Heinrich-Heine Universität, Düsseldorf, **2012**.
- [41] R. Hoffmann, G. D. Zeiss, Van Dine, George W., *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1485–1499.

- [42] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie. Eine Einführung*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [43] M. Otto, *Analytische Chemie*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [44] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2002**.
- [45] Anthony R. Chianese, Xingwei Li, Michael C. Janzen, J. W. Faller, and Robert H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, *22*, 1663–1667.
- [46] Kelly III, Roy A., H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, *27*, 202–210.
- [47] S. Wolf, H. Plenio, *J. Organometal. Chem.* **2009**, *694*, 1487–1492.
- [48] L. Perrin, E. Clot, O. Eisenstein, J. Loch, R. H. Crabtree, *Inorg. chem.* **2001**, *40*, 5806–5811.
- [49] H. V. Huynh, Y. Han, R. Jothibas, J. A. Yang, *Organometallics* **2009**, *28*, 5395–5404.
- [50] a) S. Guo, H. Sivaram, D. Yuan, H. V. Huynh, *Organometallics* **2013**, *32*, 3685–3696;
b) Q. Teng, H. V. Huynh, *Inorg. chem.* **2014**, *53*, 10964–10973.
- [51] H. Jacobsen, A. Correa, C. Costabile, L. Cavallo, *J. Organometal. Chem.* **2006**, *691*, 4350–4358.
- [52] S. Fantasia, J. L. Petersen, H. Jacobsen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2007**, *26*, 5880–5889.
- [53] O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3011–3015.
- [54] R. R. Rodrigues, C. L. Dorsey, C. A. Arceneaux, T. W. Hudnall, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 162–164.
- [55] H. Duddeck, *Progress in NMR-Spectroscopy* **1995**, *27*, 1–323.
- [56] R. K. Harris, *Nuclear magnetic resonance spectroscopy. A Physicochemical View*, Longman Scientific & Technical, London, **1986**.
- [57] S. Saravanakumar, A. I. Oprea, M. K. Kindermann, P. G. Jones, J. Heinicke, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3143–3154.
- [58] S.-K. Shih, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, M. Perić, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *55*, 206–212.
- [59] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, G. A. Orpen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1211–1213.

- [60] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439–441.
- [61] B. Hildebrandt, S. Raub, W. Frank, C. Ganter, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6670–6678.
- [62] K. Verlinden, C. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *750*, 23–29.
- [63] H. Buhl, C. Ganter, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5417–5419.
- [64] W. Kohn, R. Öztürk, *Statistik für Ökonomen. Datenanalyse mit R und SPSS*, 2. Aufl., Springer Gabler, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [65] G. A. Blake, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2012**, *31*, 3373–3378.
- [66] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [67] a) F. Weigend, Ahlrichs Reinhart, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305; b) F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, Ahlrichs Reinhart, *Chemical Physics Letters* **1998**, *294*, 143–152.
- [68] Vummaleti, Sai V. C., D. J. Nelson, A. Poater, A. Gómez-Suárez, D. B. Cordes, Slawin, Alexandra M. Z., S. P. Nolan, L. Cavallo, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1895–1904.
- [69] a) D. J. Nelson, A. Collado, S. Manzini, S. Meiries, Slawin, Alexandra M. Z., D. B. Cordes, S. P. Nolan, *Organometallics* **2014**, *33*, 2048–2058; b) A. Aydin, H. Soylu, H. Kügükbay, M. Akkurt, F. Ercan, *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.* **1999**, *214*, 295–296; c) N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, *Z. Naturforsch* **1993**, *48b*, 973–977.
- [70] D. W. Allen, I. W. Nowell, B. F. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2505–2508.
- [71] O. A. Gansow, A. R. Burke, W. D. Vernon, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2550–2552.
- [72] A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 4322–4326.
- [73] a) N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr.* **1978**, *34*, 909–921; b) P. Coppens, *X-ray charge densities and chemical bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**; c) T. S. Koritsanszky, P. Coppens, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1583–1628.
- [74] a) R. F. W. Bader, *Atoms in molecules. A quantum theory*, Clarendon Press, Oxford, **1990**; b) P. L. A Popelier, *Atoms in molecules. An introduction*, Prentice Hall, Harlow, **2000**.
- [75] R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10391–10396.
- [76] R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 7431–7444.
- [77] C. F. Matta, R. J. Boyd, *The quantum theory of atoms in molecules. From solid state to DNA and drug design*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.

- [78] D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 6458–6461.
- [79] I. Piel, M. D. Pawelczyk, K. Hirano, R. Fröhlich, F. Glorius, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 5475–5484.
- [80] A. Makhloufi, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2012**, *31*, 7272–7277.
- [81] D. J. Nelson, F. Nahra, S. R. Patrick, D. B. Cordes, Slawin, Alexandra M. Z., S. P. Nolan, *Organometallics* **2014**, *33*, 3640–3645.
- [82] T. W. Hudnall, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16039–16041.
- [83] A. Makhloufi, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2012**, *31*, 2001–2008.
- [84] a) APEX2. *Data Collection Program for the CCD Area-Detector System*, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, Wisconsin, USA, **1997-2006**; b) SAINT. *Data Reduction and Frame Integration Program for the CCD Area-Detector System*, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, Wisconsin, USA, **1997-2006**; c) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122; d) G. M. Sheldrick, *SADABS*, Universität Göttingen, Göttingen, **1996**; e) G. M. Sheldrick, *SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1997**.
- [85] H. V. Huynh, Y. Han, Ho, Joanne Hui Hui, G. K. Tan, *Organometallics* **2006**, *25*, 3267–3274.
- [86] Y. Chu, H. Deng, J.-P. Cheng, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7790–7793.
- [87] D. A. Harding, E. G. Hope, K. Singh, G. A. Solan, *Polyhedron* **2012**, *33*, 360–366.
- [88] L. Benhamou, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan, G. Lavigne, *Chem. Commun.* **2009**, 4720–4722.
- [89] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1981**.
- [90] Annika Liske, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine Universität, Düsseldorf, **2013**.
- [91] H. Buhl, *Dissertation*, Heinrich-Heine Universität, Düsseldorf, **2015**.

Teil 2

Versuche zur Charakterisierung der Bindungseigenschaften N-heterozyklischer Carbene gegenüber metallischen Nanopartikeln

Abkürzungsverzeichnis

BIm	Benzimidazol
COD	Cycloocta-1,5-dien
CPMAS	Cross Polarization Magic Angle Spinning
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
eV	Elektronenvolt
fcc	kubisch flächenzentriert
HSAB	Hard and Soft Acids and Bases
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
J	Kopplungskonstante
NaHMDS	Natriumhexamethyldisilazid
NHC	N-heterozyklisches Carben
NMR	Kernspinresonanz (engl. nuclear magnetic resonance)
NP	Nanopartikel
PXRD	Pulverröntgendiffraktometrie
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
THT	Tetrahydrothiophen
TOAB	Tetraoctylammonium bromid
UV-Vis	Ultraviolettes und sichtbares Licht
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
δ	chemische Verschiebung

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	75
2	Allgemeiner Teil	78
2.1	Nanopartikel – Definition und Historie.....	78
2.2	Physikalische und chemische Eigenschaften der Nanopartikel	79
2.3	Methoden zur Synthese von Goldnanopartikeln	80
2.4	Wachstum der Nanopartikel nach dem LaMer-Modell.....	83
2.5	Analytische Methoden zur Charakterisierung von Nanopartikeln.....	84
2.5.1	Transmissionselektronenmikroskopie	84
2.5.2	Energiedispersive Röntgenspektroskopie ⁱⁱ	86
2.5.3	Pulverröntgendiffraktometrie.....	87
2.5.4	Photoelektronenspektroskopie	88
2.5.5	Dynamische Lichtstreuung.....	89
2.5.6	UV-Vis-Spektroskopie.....	90
3	Stand der Forschung	91
3.1	Mögliche Stabilisierungsmodi von Nanopartikeln mit NHCs.	91
3.2	Wechselwirkung und Reaktivität von N-heterozyklischen Carbenen gegenüber Nanopartikeln	92
4	Ergebnisse und Diskussion	96
4.1	Untersuchung der Bindungsstärke zwischen N-heterozyklischen Carbenen und der Nanopartikeloberfläche.....	96
4.1.1	Synthese der verwendeten Carbenvorläufer.....	97
4.1.2	Synthese der Goldnanopartikel nach <i>Beer et al.</i>	101
4.1.3	Synthese der Goldnanopartikel nach <i>Vignolle</i> und <i>Tilley</i>	104
4.2	Wechselwirkung zwischen Goldnanopartikeln und modifizieren N-hetero- zyklischen Carbenen.....	107
4.2.1	Synthese der verwendeten Carbenvorläufer.....	107

4.2.2	Synthese der Goldnanopartikel nach <i>Beer et al.</i>	112
4.2.3	Synthese der Goldnanopartikel nach <i>Vignolle und Tilley</i>	116
4.2.4	Untersuchung der Stabilität der Goldnanopartikel.....	119
4.3	N-heterozyklische Carbene an Rhodiumnanopartikeln	122
4.3.1	¹³ CNHC-stabilisierten Rhodiumnanopartikel.....	122
4.3.2	Rhodiumnanopartikel mit Thioether-modifiziertem N-hetero- zyklischen Carben	126
5	Zusammenfassung	131
6	Summary	134
7	Experimenteller Teil	136
7.1	Allgemeine Arbeitstechniken	136
7.2	Analytik.....	136
7.2.1	NMR-Spektroskopie.....	136
7.2.2	Massenspektrometrie	137
7.2.3	Elementaranalyse.....	137
7.2.4	Röntgenstrukturanalyse	137
7.2.5	(Scanning)-Transmissionselektronenmikroskopie	137
7.2.6	Energiedispersive Röntgenspektroskopie.....	138
7.2.7	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	138
7.2.8	Photoelektronenspektroskopie	138
7.2.9	UV-Vis-Spektroskopie.....	138
7.3	Verwendete Chemikalien.....	139
7.4	Synthese und spektroskopische Daten.....	141
7.4.1	Allgemeine Synthese der Goldnanopartikel.....	141
7.4.2	Synthese der Nanopartikel-Präkusoren	142
7.4.3	Synthese der Goldnanopartikel.....	158
7.4.4	Synthese der Goldnanopartikel nach der Methode von <i>Beer et al.</i>	161

7.4.5	Synthese der Goldnanopartikel nach der Methode von <i>Vignolle</i> <i>und Tilley</i>	165
8	Kristallstrukturdaten	171
8.1	Molekülstruktur des 1,3-Bis(4-fluorophenyl)imidazolidinium- tetrachloraurats.....	171
8.2	Molekülstruktur des 1,3-Bis(2,5-diisopropylphenyl)-imidazolium- tetrachloraurats.....	172
8.3	Molekülstruktur der Verbindung $^{13}\text{HAuCl}_4$	173
9	Literaturverzeichnis	175
10	Eidesstattliche Erklärung	179

1 Einleitung und Zielsetzung

Der Physiker *Richard P. Feynman* läutete im Jahr 1959 das Zeitalter der Nanotechnologie ein, als er seine berühmte Rede am Institut of Technology in Kalifornien hielt. Die zahlreichen Ideen in seinem Vortrag bildeten die Grundlage zur Synthese und Entwicklung nanoskaliger Strukturen.¹

„*There is plenty of room at the bottom.*“

-Richard P. Feynman-

Feynman schlug vor Computer so zu miniaturisieren, dass ihre Kabel einen Durchmesser von 10-100 Atomen hätten. In hochmodernen Computermodellen ist diese Vorgabe schon erreicht worden.² Ebenso sollte es möglich werden, die gesamte Encyclopædia Britannica auf die Größe einer Stiftspitze speichern zu können. 40 Jahre später schafften es *Chad Mirkin* und seine Mitarbeiter mittels Elektronenstrahlolithografie den ersten Abschnitt der berühmten Rede innerhalb von wenigen Minuten auf eine Fläche zu schreiben, die nur ein Tausendstel mal so groß ist wie die einer Nadelspitze (Abb. 1.1).^{3,4}

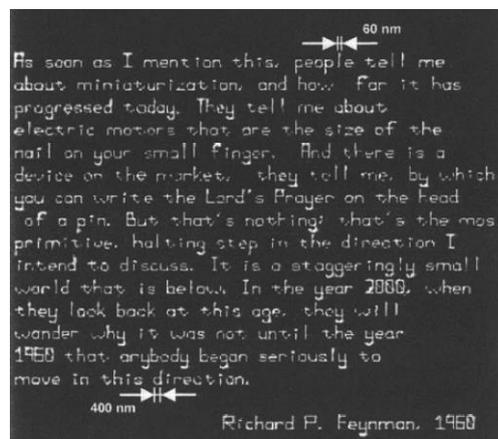


Abb. 1.1: Der erste Abschnitt der Rede von Feynman in Nanoschrift.⁴

Zudem appellierte er die Auflösung der damals gängigen Elektronenmikroskope weiter zu verbessern. Dadurch erhoffte er sich, dass die wesentlichen biochemischen Abläufe in unseren Zellen irgendwann durch simple direkte Beobachtung aufgeklärt werden. Außerdem würden stärkere Elektronenmikroskope es ermöglichen sehr kleine Datenabbilder zu lesen, sodass die Speicherkapazität pro verbrauchtem Raum enorm zunehmen würde.

War die Nanotechnologie damals noch Zukunftsmusik, so ist sie heute allgegenwärtig. Wir finden sie in Funktionskleidung, schützen uns mit Titandioxid-Nanopartikeln vor der gefährlichen UV-Strahlung und selbst den Lotuseffekt kennt und schätzt jede gute Hausfrau. Diese rasante Entwicklung in diesem Forschungsgebiet in den letzten 50 Jahren geht einher mit der immer wertigeren Verbesserung von bildgebenden Verfahren.

Auch die Nanochemie, die anfänglich noch in den Kinderschuhen steckte, fand immer mehr Zuwachs von renommierten Wissenschaftlern und staatlichen Institutionen. Seit der Veröffentlichung von *Turkevich* zur Synthese von Goldnanopartikeln⁵ stieg die Anzahl der Publikationen zum Themengebiet „Nanopartikel“, vor allem im Laufe der letzten 15 Jahre, exponentiell an (Abb. 1.2).

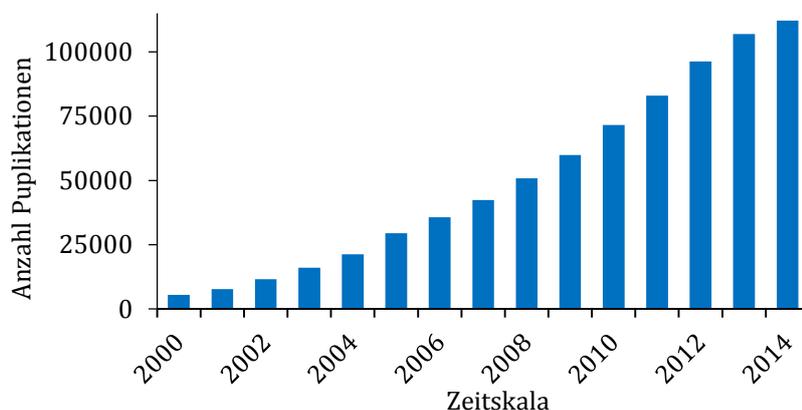


Abb. 1.2: Anzahl der SciFinder Einträge für den Suchbegriff: Nanoparticle.

Die Herausforderung in der Nanochemie ist nicht die Synthese der Nanopartikel an sich, sondern die adäquate Stabilisierung derer gegen Aggregation. Kleine Nanopartikel (<5 nm) sind nur kinetisch stabil und reagieren miteinander zu thermodynamisch begünstigten größeren Partikeln.⁶ Mit Hilfe von starken koordinierenden Liganden werden die Nanopartikel stabilisiert und gegen Aggregation geschützt.⁷ Für metallische Nanopartikel haben sich mittlerweile auch N-heterozyklische Carbene (NHCs) als Stabilisierungsreagenz etabliert.⁸⁻¹¹ NHCs sind wegen ihrer ausgeprägten σ -Donorstärke bekannt und bilden stabile Carben-Metall Bindungen aus.¹² Auf diese Weise können Nanopartikel synthetisiert werden, die über einen langen Zeitraum hinweg und unter verschiedensten Reaktionsbedingungen stabil sind.¹³

Der genaue Bindungsmodus zwischen einem N-heterozyklischen Carben und der Nanopartikeloberfläche ist jedoch noch nicht vollständig geklärt. Einige Experimente und Beobachtungen deuten darauf hin, dass der stabilisierende Ligand nicht inert an der Metalloberfläche bindet, sondern ein reger Austausch mit der Umgebung stattfindet.^{14,15} Aus diesem Grund war das Ziel dieser Arbeit metallische Nanopartikel mit N-heterozyklischen Carben zu stabilisieren und diese auf der Oberfläche der Partikel nachzuweisen. Zudem sollte die Wechselwirkung und Reaktivität zwischen NHC-Ligand und Nanopartikel untersucht und charakterisiert werden.

2 Allgemeiner Teil

In diesem Kapitel wird zunächst der Begriff *Nanopartikel* näher erläutert und die Entwicklung der Nanochemie in der Wissenschaft vorgestellt. In dieser Arbeit wurden hauptsächlich Goldnanopartikel synthetisiert und untersucht. Deshalb werden hier die Eigenschaften, die verschiedenen Möglichkeiten zur Herstellung sowie die Methoden zur Charakterisierung von Goldnanopartikeln beschrieben. Definition und Charakteristika der N-heterozyklischen Carbene wurden bereits im ersten Teil dieser Dissertation ausführlich behandelt.

2.1 Nanopartikel – Definition und Historie

Der Begriff Nanopartikel setzt sich aus den Wörtern „*nanos*“ (griechisch: der Zwerg) und „*particulum*“ (lateinisch: das Teilchen) zusammen. Im Internationalen Einheitensystem steht das Präfix „*nano*“ für die Maßeinheit 10^{-9} , was sich aber auf Gewichts- oder Längenangaben sowie Volumina oder Zeiteinheiten beziehen kann. Nach Definition der EU-Kommission *SCENIHR*ⁱ bezeichnet der Begriff Nanopartikel Verbände von Atomen oder Molekülen, deren Ausdehnungen in allen drei Dimensionen zwischen 1 nm und 100 nm liegen.¹⁶

Wenngleich der Begriff Nanotechnologie aus der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts stammt, so stellten schon die alten Römer unwissentlich Nanopartikel her und verwendeten sie aufgrund deren außergewöhnlichen optischen Eigenschaften in der Glaskunst. Das wohl bekannteste Objekt dieser Epoche - *der Becher des Lykurgus* – ist im britischen Museum in London ausgestellt (Abb. 2.1).¹⁷



Abb. 2.1: Fotografie des Lykurgus Kelches. Von außen erscheint der Becher grün (links). Wenn er von innen beleuchtet wird, erscheint der Becher rubinrot (rechts).¹⁷

ⁱ Scientific Committee on Emerging and newly identified Health Risks

Je nach Lichteinfall erscheint der Kelch entweder grün oder rubinrot. Detaillierte Analysen von Brill¹⁸ (1965) sowie von Barber und Freestone¹⁹ (1980) zeigten, dass dieser Dichroismus auf die Anwesenheit nanoskaliger Partikel aus Gold und Silber zwischen 50 nm und 100 nm zurückzuführen ist.

Mitte des 20sten Jahrhunderts gelang es den deutschen Elektroingenieuren *Ernst Ruska* und *Max Knoll* mit Hilfe des ersten Transmissionselektronenmikroskops die Auflösungsgrenze von Lichtmikroskopen zu unterbieten und sie legten damit den Grundstein für die Nanochemie.²⁰ Der wohl größte Meilenstein in diesem Forschungsgebiet war die Entwicklung des Rastertunnelmikroskops durch die Physiker *Gerd Binnig* und *Heinrich Rohrer* im Jahre 1979.²¹ Dieses Mikroskop ermöglichte es detaillierte Strukturen im Nanometerbereich und sogar einzelne Atome abzubilden. Diese Entwicklungen und die immer stetige Verbesserung der bildgebenden Verfahren mit atomarer Auflösung führten zum Aufschwung dieses interessanten Wissensgebietes der Nanomaterialien.

2.2 Physikalische und chemische Eigenschaften der Nanopartikel

Im Gegensatz zum dreidimensionalen unendlichen Festkörper (Bulkmaterial) besitzen Nanopartikel eine extrem große Oberfläche. Würde man einen Zuckerwürfel mit einer Kantenlänge von 1 cm in Würfel mit 1 nm Kantenlänge zerkleinern, entspräche die gesamte Oberfläche der 10^{21} Nanowürfel in etwa der Fläche eines Fußballfeldes.²² Für Nanopartikel ist daher zu erwarten, dass die physikalisch-chemischen Eigenschaften deutlich von den schwächer gebundenen Oberflächenatomen abhängig sind. Typische Beispiele sind die Erniedrigung des Schmelzpunktes gegenüber dem Bulkmaterial, veränderte optische Eigenschaften, der höhere Stoffumsatz von nanopartikulären Katalysatoren sowie allgemein eine höhere chemische Reaktivität.²³

Die wohl bekannteste Änderung von optischen Eigenschaften ist bei der Herstellung von Goldnanopartikel zu beobachten. Aufgrund der Oberflächenplasmonresonanz erscheint deren Lösung meist rubinrot. Dieser Effekt beruht auf der Wechselwirkung zwischen dem einfallenden Licht als elektromagnetische Welle und den Elektronen an der Partikeloberfläche. Abhängig von den intrinsischen Eigenschaften der Nanopartikel werden die freien Leitungsbandelektronen bei einer bestimmten Wellenlänge relativ zu den starren Atomkernen ausgelenkt und die entstandene Polarisationsladung oszilliert synchron mit der Frequenz der Lichtwelle (Abb. 2.2).²⁴

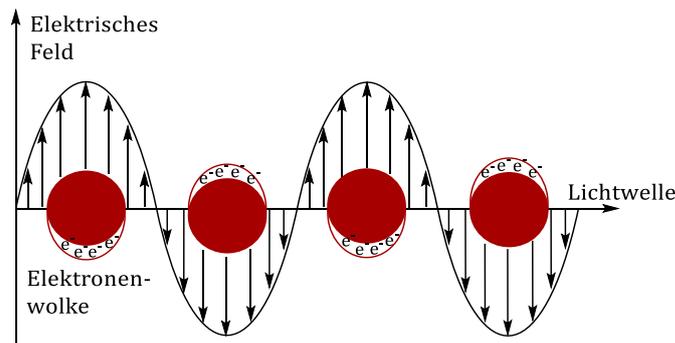


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Oberflächenplasmonresonanz von Goldnanopartikel. Die freien Leitungselektronen oszillieren synchron mit der Frequenz der Lichtwelle.²⁴

Aus Sichtweise der klassischen Physik ist solch ein System als getriebener harmonischer Oszillator zu bezeichnen, wobei die Elektronen permanent aus ihrer Gleichgewichtslage heraus beschleunigt werden. Zum Teil wird die aufgenommene Energie in Form von Streulicht an die Umgebung abgegeben. Die Intensität des gestreuten Lichts hängt von der Frequenz des Oszillators ab. Durch die lokalisierte Oberflächenplasmonresonanz und durch den Streulicheffekt ist in den Absorptions- und Streuspektren vieler metallischer Nanopartikel eine ausgeprägte Resonanz zu beobachten. Für Nanopartikel bestehend aus Gold oder Silber ist die spektrale Lage des Resonanzmaximums im sichtbaren Bereich zu finden, was sie für die Untersuchung im UV-Vis Spektrum besonders interessant gestaltet.

2.3 Methoden zur Synthese von Goldnanopartikeln

Die Eigenschaften des herzustellenden Materials sind abhängig von Größe, Form und Dispersität der Nanopartikel. Aus diesem Grund wurden im Laufe der Jahre verschiedene Synthesemethoden entwickelt um das Material auf die gewünschten Eigenschaften hin zu optimieren. Dazu werden grundsätzlich zwei verschiedene Varianten verwendet: das *Top-Down* und das *Bottom-Up* Verfahren.²⁵ Beim *Top-Down* Verfahren wird das Ursprungsmaterial durch mechanische Mahlprozesse zerkleinert. Diese Methode findet in dieser Arbeit keinerlei Anwendung und wird demzufolge auch nicht weiter behandelt. Das *Bottom-Up* Verfahren beruht auf den Grundsätzen der molekularen bzw. atomaren Selbstorganisation. Hierbei werden komplexe Strukturen von nanoskaliger Größe durch chemische Prozesse, ausgehend von einzelnen Molekülen oder gar einzelnen Atomen, aufgebaut. Dies ermöglicht eine gezielte Kontrolle der Partikelgröße, der Form sowie der Dispersität.

Die bekanntesten Methoden zur Herstellung von Goldnanopartikeln sind jene nach *Turkevitch*⁵ und *Brust*²⁶. Bei der *Turkevitch* Methode wird Tetrachlorogoldsäure (HAuCl_4) zusammen mit Natriumcitrat in wässriger Lösung erhitzt. Bei der Reaktion bilden sich monodisperse, sphärische Nanopartikel mit einer Größe zwischen 10 nm und 20 nm aus. Das eingesetzte Natriumcitrat fungiert sowohl als Reduktionsmittel als auch als Stabilisator.⁵ Die *Brust* Methode wird verwendet um Goldnanopartikel in organischen Solvenzien, wie Toluol, zu synthetisieren. Als Reduktionsmittel dient eine wässrige Natriumborhydrid Lösung. Durch Zugabe von Thiolen mit langen aliphatischen Ketten wird eine Aggregation der Nanopartikel verhindert und deren Lipophilie deutlich gesteigert (Abb. 2.3).

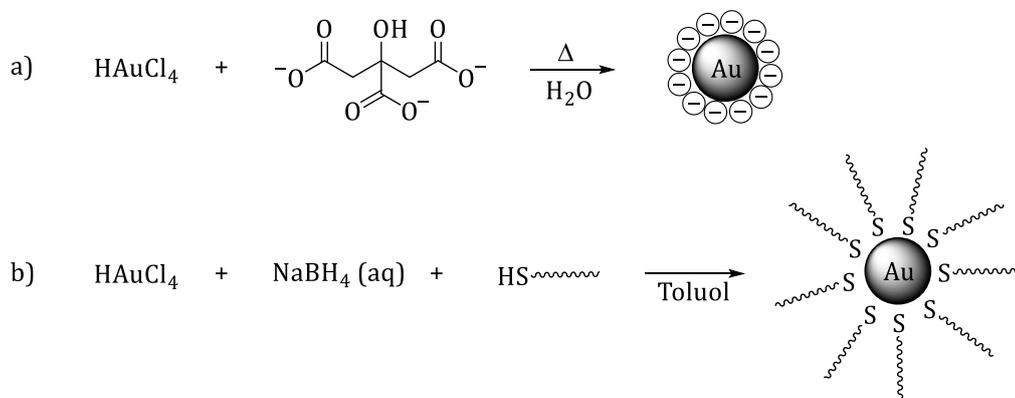


Abb. 2.3: Reaktionsgleichung zur Synthese von Goldnanopartikeln nach a) der *Turkevitch* Methode und b) der *Brust* Methode.^{5,26}

Fairlamb und *Chechik* veröffentlichten im Jahr 2009 eine der ersten Synthesen zur Stabilisierung von Goldnanopartikeln durch N-heterozyklische Carbene.⁸ Bei dieser Methode werden zunächst Thioether-stabilisierte Nanopartikel synthetisiert und der Ligand anschließend durch die Zugabe eines freien NHC substituiert (Abb. 2.4). Bedingt durch die große Empfindlichkeit des freien Carbens gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit müssen die Deprotonierungsreaktion des gewünschten Imidazoliumsalzes und der Ligandenaustausch unter inerten Bedingungen durchgeführt werden.

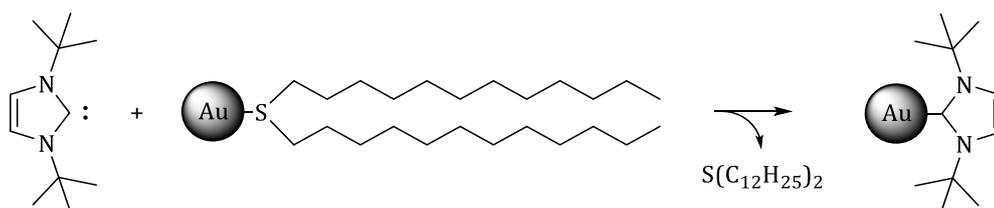


Abb. 2.4: Synthese von NHC-stabilisierten Nanopartikeln nach der Methode von *Fairlamb* und *Chechik*.⁸

Bei der Methode von *Vignolle* und *Tilley*⁹ werden lineare Gold(I)-NHC Komplexe der allgemeinen Formel $[\text{AuCl}(\text{NHC})]$ mit Kaliumtriethylborhydrid (KBEt_3H) bzw. 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) zu monodispersen, sphärischen Nanopartikeln reduziert (Abb. 2.5). Diese Partikel können mehrere Male in apolaren organischen Lösungsmitteln redispersiert werden, ohne dass eine nennenswerte Aggregation zu beobachten ist. Außerdem sind die Partikel über mehrere Monate sowohl in Lösung als auch als Feststoff stabil. Diese bemerkenswerte Stabilität wird mit der starken Donorbindung des Carbenkohlenstoffatoms an der Partikeloberfläche erklärt. Zudem stellten sie fest, dass die Größe der synthetisierten Partikel abhängig von den Stickstoffsubstituenten der verwendeten NHCs ist. Je sterisch anspruchsvoller die Reste desto kleiner sind die Goldnanopartikel.

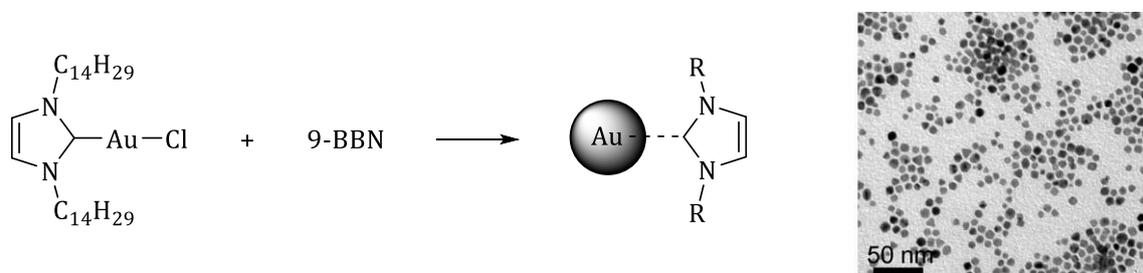


Abb. 2.5: Reduktion eines $[\text{AuCl}(\text{NHC})]$ Komplexes mit 9-BBN zu monodispersen, sphärischen Goldnanopartikeln mit zugehörigem TEM-Bild.⁹

Die Arbeitsgruppe von *Beer* synthetisierte NHC-stabilisierte Goldnanopartikel ausgehend von Tetrachloraurat Salzen.²⁷ Hierbei wurde der NHC Vorläufer mit Natriumhydrid in Toluol bei tiefen Temperaturen deprotoniert und das Reaktionsgemisch anschließend mit Natriumborhydrid versetzt (Abb. 2.6). Es bildeten sich polydisperse Nanopartikel in der Größenordnung von 10 nm bis 20 nm aus.

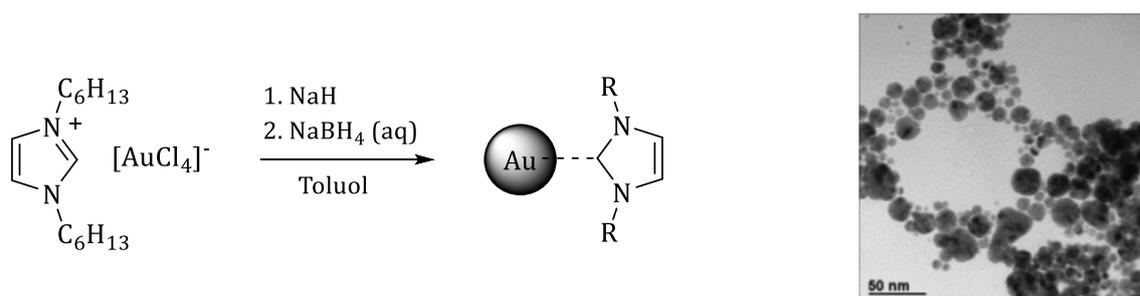


Abb. 2.6: Synthese von NHC-stabilisierten Goldnanopartikeln nach der Methode von *Beer et al.* mit zugehörigem TEM-Bild.²⁷

2.4 Wachstum der Nanopartikel nach dem LaMer-Modell

Ein Modell zur Ausbildung von Nanopartikel in Lösung wurde bereits im Jahre 1950 von dem amerikanischen Chemiker *Viktor LaMer* entwickelt. Er beschrieb erstmals mit Hilfe eines kinetischen Ansatzes die Synthese von monodispersen Schwefelpartikeln.²⁸ Das Modell unterscheidet drei Phasen:

- (1) die Keimbildung
- (2) die Bildung makroskopischer Kristallkeime
- (3) das Kristallwachstum.

In der ersten Phase wird eine geeignete metallische Verbindung zu Atomen reduziert. Dadurch erhöht sich langsam die Metallatomkonzentration in der Lösung bis eine Übersättigung eintritt. Daraufhin bilden sich die ersten Kristallisationskerne bzw. Metallcluster aus. Diese wachsen recht schnell, was eine Verringerung der Metallatomkonzentration mit sich bringt (zweite Phase). Wird die kritische Keimbildungskonzentration unterschritten so werden keine neuen Kristallisationskeime mehr gebildet. In der letzten Phase wachsen die Keime zu nanoskopischen Metallpartikeln heran. Eine schematische Darstellung dieser drei Phasen ist in Abb. 2.7 gezeigt.

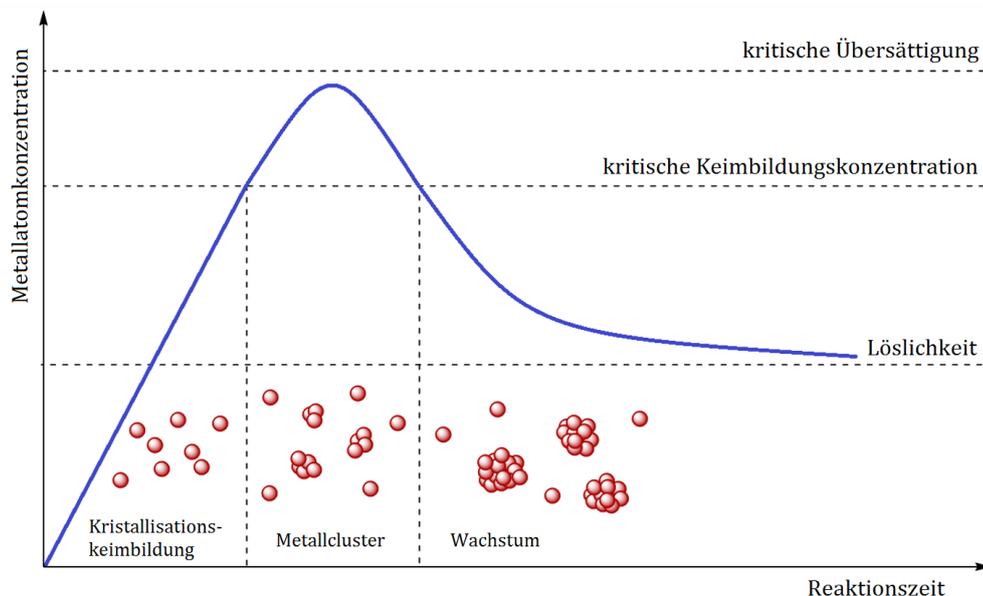


Abb. 2.7: Schematische Darstellung der Synthese von monodispersen Nanopartikeln nach dem Modell von LaMer.²⁸

2.5 Analytische Methoden zur Charakterisierung von Nanopartikeln

Um den Zusammenhang zwischen Struktur und Eigenschaften von Nanopartikeln besser verstehen zu können, wurden im Laufe der Zeit einige Methoden entwickelt um die strukturellen Eigenschaften und die stoffchemische Zusammensetzung zu charakterisieren. Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist eine der aussagekräftigsten Techniken zur Untersuchung der Morphologie von Nanopartikeln und findet auch in dieser Arbeit die meiste Anwendung. Diese und weitere Methoden werden in den folgenden Abschnitten kurz beschrieben.

2.5.1 Transmissionselektronenmikroskopieⁱⁱ

Bereits 1930 gelang es den deutschen Elektroingenieuren *Ernst Ruska* und *Max Knoll* mit Hilfe von magnetischen Linsen die erste zweistufige elektronenoptische Vergrößerung zu erzielen²⁰ und sie legten damit den Grundstein für die Entwicklung von modernen Transmissionselektronenmikroskopen (TEMs).

Die Auflösungsgrenze eines Lichtmikroskops kann mit der Formel $d_{\min} = \lambda/2$ abgeschätzt werden. Durch die numerische Apertur des Objektivs und durch die Wellenlänge λ des verwendeten Lichts ist die Auflösung stark begrenzt. Sie beträgt bei klassischen Lichtmikroskopen 200 nm. Demzufolge führt eine Verkleinerung der Wellenlänge automatisch zu einer Verbesserung der Auflösung. Die Strahlung von elementaren Teilchen wie Elektronen, besitzt eine erheblich kürzere Wellenlänge als ein Lichtquant. Gemäß dem Welle-Teilchen-Dualismus, postuliert durch den französischen Physiker *Louis de Broglie*, hängt die Materiewelle direkt mit dem Impuls des Teilchens zusammen (Gl. (1)).

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1)$$

λ = Wellenlänge

h = Plancksches Wirkungsquantum

p = Impuls

Da sich Wellenlänge und Impuls antiproportional zueinander verhalten, muss für eine möglichst kleine Wellenlänge das Teilchen einen großen Impuls besitzen. Im TEM wird der Impuls der Elektronen über die Stärke der Beschleunigungsspannung U_A festgelegt. Gemäß Gleichung (2) ergibt sich für die Wellenlänge λ folgende Beziehung:

ⁱⁱ Als Grundlage für Kapitel 2.5.1 und Kapitel 2.5.2 diente folgende Fachliteratur:

[29] L. Reimer, *Transmission electron microscopy*, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, New York, **1989**.

[30] S. L. Flegler, J. W. Heckmann, K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie. Grundlagen, Methoden, Anwendungen*, Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg, **1995**.

[31] W. Glaser, *Grundlagen der Elektronenoptik*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1952**.

$$\lambda_{[nm]} \approx \sqrt{\frac{1.5}{U_A [V]}} \quad (2)$$

λ = Wellenlänge

U_A = Beschleunigungsspannung

Bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV liegt die Wellenlänge der Elektronen bei 2.7 pm und ist somit um fünf Größenordnungen kleiner als die des sichtbaren Lichts. In modernen Transmissionselektronenmikroskopen ist die Auflösungsgrenze durch chromatische und sphärische Aberration sowie Abbildungsfehler in der Objektivlinse auf 0.1 nm bis 0.2 nm beschränkt.

Die Untersuchung der Probe findet im Ultrahochvakuum ($< 10^{-8}$ mbar) statt um Wechselwirkungen der Elektronen mit Molekülen der Luft zu minimieren. Bei einer Temperatur von 2700 K werden aus einem Wolframfaden Elektronen emittiert, die anschließend über eine einstellbare Potentialdifferenz (200 kV) beschleunigt werden. Über die Kondensoreninnen werden die Größe des bestrahlten Objektbereichs und die Beleuchtungsapertur eingestellt. Treffen die beschleunigten Elektronen auf die Probeatome, können sie diese entweder ungehindert passieren oder werden am Kern (elastische Streuung) bzw. an den Elektronen (unelastische Streuung) abgelenkt. Im Gegensatz zur elastischen Streuung erfahren die Strahlelektronen bei einer unelastischen Streuung einen hohen Energieverlust, sie werden aber nur geringfügig von ihrer ursprünglichen Bahn abgelenkt (Abb. 2.8). Zur Kontraststeigerung ist die Objektivaperturblende so eingestellt, dass nur die nicht gestreuten und die unelastisch gestreuten Elektronen passieren können.

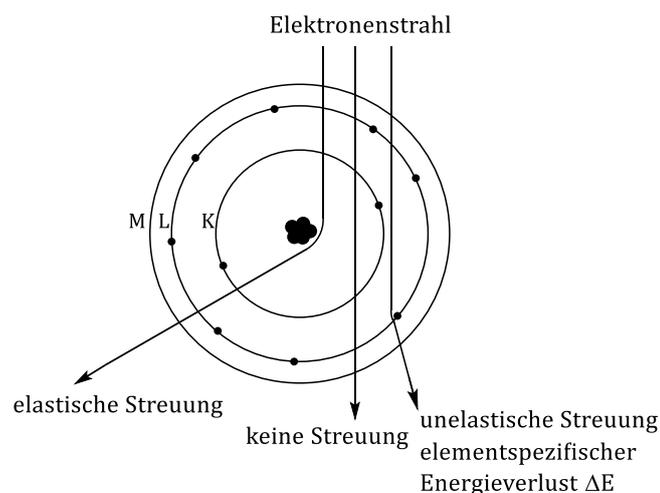


Abb. 2.8: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Streuungsarten der Strahlelektronen an den Probenatomen.

Die gestreuten Elektronen, die von einem Objektpunkt in verschiedene Richtungen ausgehen, werden durch die Objektivlinse in der Zwischenbildebene wieder zu einem Bildpunkt vereinigt. Alle vom Objekt erzeugten Bildpunkte ergeben das erste Zwischenbild der zu untersuchenden Probe. Mit Hilfe der nachfolgenden Zwischenlinse und Projektlinse wird das Zwischenbild stark vergrößert auf dem Leuchtschirm abgebildet. Die Objektivlinse erzeugt zudem ein Beugungsbild des Objektes in der hinteren Brennebene. Hier werden alle von verschiedenen Objektpunkten in die gleiche Richtung ausgehenden Elektronen jeweils in einem Punkt vereinigt. Durch Variation der Zwischenlinse wird das Beugungsbild auf dem Leuchtschirm dargestellt. Abb. 2.9 zeigt eine schematische Darstellung des Strahlenganges im TEM und den Aufbau einer magnetischen Linse.

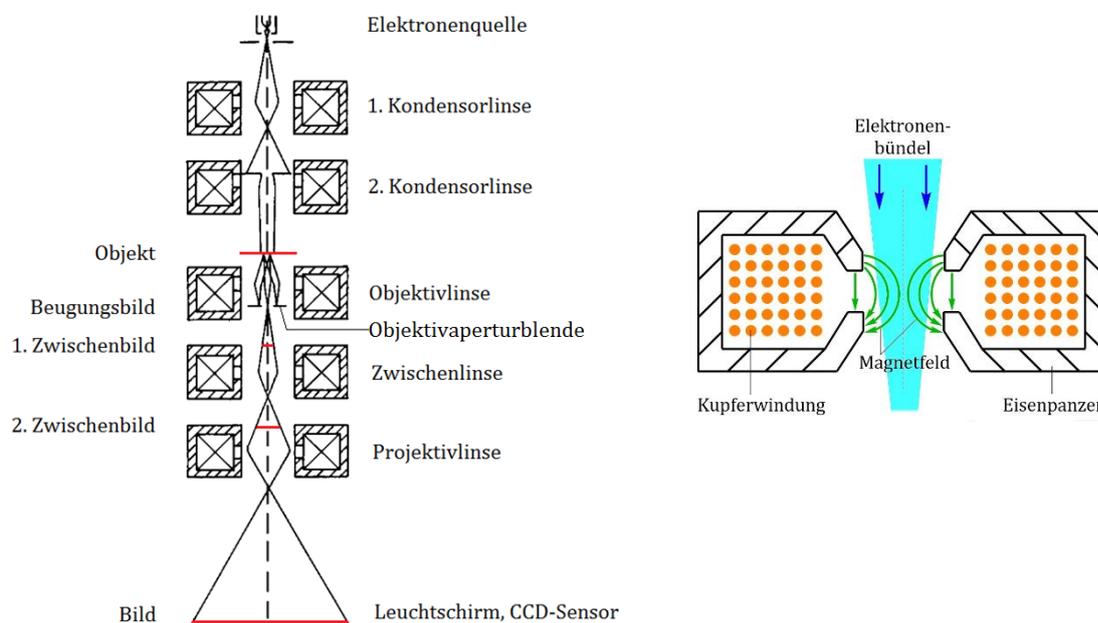


Abb. 2.9: Schematische Darstellung des Strahlenganges im TEM²⁹ (links) und schematischer Aufbau einer magnetischen Linse³² (rechts).

2.5.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopieⁱⁱ

Die Transmissionselektronenmikroskopie wird oft mit der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) kombiniert. Mit dieser Methode wird die elementare Zusammensetzung der Probe bestimmt. Wie bereits in Kapitel 2.5.1 beschrieben, kommt es zu unterschiedlichen Wechselwirkungen, wenn eine Probe mit Elektronen bestrahlt wird. Wichtig für die EDX ist die Emission charakteristischer Röntgenstrahlung. Durch den Beschuss werden Elektronen aus den inneren Schalen der Atome herausgeschlagen. Dieser Zustand ist instabil und die „Lücke“ wird durch Elektronen

aus höheren Atomorbitalen aufgefüllt. Die Energiedifferenz der beteiligten Orbitale wird in Form eines Röntgenquants frei. Dessen Energie ist spezifisch für das jeweilige Element und wird vom Detektor erfasst. Im resultierenden Spektrum ist die Signalintensität in Abhängigkeit von der Energie der Röntgenquanten aufgetragen. Mit dieser Methode ist auch eine quantitative Analyse möglich, da die Integrale der Peaks abhängig von der Konzentration des Elements in der Probe sind.

2.5.3 Pulverröntgendiffraktometrie

Bei der Pulverröntgendiffraktometrie (PXRD) wird die Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung vermessen. Handelt es sich bei der Probe um eine kristalline Verbindung, so werden die Röntgenstrahlen an den Netzebenen unterschiedlich gebeugt. Der Gangunterschied an zwei benachbarten Netzebenen gestreuten Strahlen ist dabei durch die *Bragg-Gleichung* gegeben:³³

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (3)$$

n = natürliche Zahl
d = Netzebenenabstand

λ = Wellenlänge der monochromatischen Röntgenstrahlung
 θ = Winkel unter dem die Strahlung auf die Netzebene trifft

Wenn für eine Schar paralleler Netzebenen die *Bragg-Gleichung* erfüllt ist, kommt es zur konstruktiven Interferenz. Für jede Netzebenenschar gibt es nur bestimmte Winkel, bei denen eine konstruktive Interferenz zu beobachten ist. Diese Winkel werden Glanzwinkel genannt. Die abgegebene Strahlung wird über einen Detektor aufgenommen und registriert. Im Diffraktogramm ist die Intensität gegen den Ablenkungswinkel von 2θ aufgetragen. Durch den Vergleich mit anderen Diffraktogrammen aus Datenbanken, wie der ICSD (*Inorganic crystal structure database*) ist es möglich, die Zusammensetzung der Probe sowie die Kristallinität und die Struktur zu bestimmen.³⁴

Die Halbwertsbreite der Röntgenbeugungslinien hängt von der Korngröße der Kristallite ab. Deshalb kann auch mit Hilfe des Diffraktogramms die Größe der Nanopartikel berechnet werden. Den mathematischen Zusammenhang liefert die *Scherrer-Gleichung*.³⁵ Diese ist gültig bei einer Körnergröße von weniger als 100 nm.

$$D = \frac{K\lambda}{FWHM(2\theta) \cos(\theta)} \quad (4)$$

D = Korngröße
K = Scherrer Konstante ≈ 1

λ = Wellenlänge der monochromatischen Röntgenstrahlung
FWHM(2θ) = Halbwertsbreite des Reflexes bei 2θ

2.5.4 Photoelektronenspektroskopie

Eine der wichtigsten Methoden zur Analyse von Oberflächen in der Festkörperphysik und Materialwissenschaft ist die Photoelektronenspektroskopie (XPS). In der Nanochemie werden mit dieser Technik die Oxidationsstufen der Atome in Metallclustern bestimmt.³⁶ Die XPS beruht auf dem äußeren Photoeffekt, bei dem durch elektromagnetische Strahlung mit bekannter Energie E_{Photon} Elektronen aus den ersten 1 – 10 nm der Probenoberfläche emittiert werden. Mit der Bestimmung der kinetischen Energien E_{kin} und der Austrittsarbeit Φ wird die Bindungsenergie E_B ermittelt:

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{Photon}} - E_B - \phi \quad (5)$$

Diese Energie ist charakteristisch für das jeweilige Element und sogar für das Orbital aus dem das Elektron stammt. Über elektrostatische Linsen wird der Detektor so eingestellt, dass ihn nur Elektronen einer bestimmten Energie passieren können. Dabei werden auch Augerelektronen detektiert. Wird ein Elektron aus einer kernnahen Schale durch ein Photon ausreichender Energie herausgelöst, wird diese „Lücke“ durch ein Elektron aus einer der äußeren Schalen gefüllt. Die freiwerdende Energie wird entweder als Röntgenstrahlung abgegeben oder auf ein anderes Elektron übertragen, welches das Atom als Augerelektron verlässt. Diese Elektronen besitzen wie die Photoelektronen diskrete Energien, die für das jeweilige Element und den Übergang charakteristisch sind. In Abb. 2.10 sind alle beschriebenen Übergänge schematisch dargestellt.

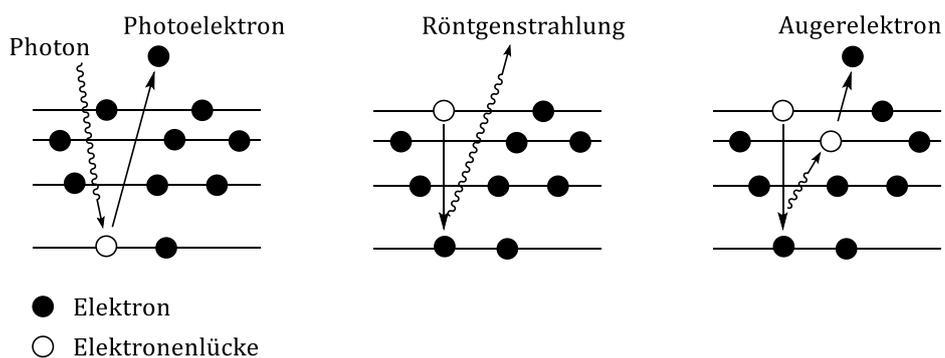


Abb. 2.10: Schematische Darstellung der möglichen Übergänge in der Photoelektronenspektroskopie.

Im resultierenden Spektrum ist die Intensität (Zählrate) gegen die Bindungsenergie der Photo- und Augerelektronen aufgetragen. Dabei ist das Integral der Signale proportional zur Häufigkeit der verschiedenen Elemente in der Probe. Bei der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung ist jedoch eine messspezifische Besonderheit zu beachten. Ein Photoelektron mit ausreichender Energie ist in der Lage vor dem Austritt aus der Probe weitere Elektronen anzuregen. Ein Teil der kinetischen Energie wird auf diese Sekundärelektronen übertragen. Diese besitzen aber keine diskreten Energien mehr und tragen daher gleichmäßig zum Anwachsen des Untergrundes im Spektrum bei. Dieser Untergrund muss vor der Auswertung der Flächen über geeignete Methoden abgezogen werden.³⁷

2.5.5 Dynamische Lichtstreuung

Die dynamische Lichtstreuung (DLS, engl. *dynamic light scattering*) ist eine Messmethode zur Bestimmung der Größe und Dispersität von kolloidalen Systemen. Sie beruht grundlegend auf dem physikalischen Prinzip des Dopplereffektes. Demnach verändert sich die Frequenz einer Welle, wenn sich Empfänger und Sender zueinander hin bzw. voneinander weg bewegen. Bei der Messung wird die Probe mit einem Laserstrahl durchleuchtet, der an den Nanopartikeln gestreut wird (*Rayleigh-Streuung*). Gemäß der *Brown'schen Molekularbewegung* bewegen sich die Partikel je nach Größe mit unterschiedlicher Geschwindigkeit durch das Dispersionsmedium. Wird die Probe innerhalb von wenigen Mikrosekunden erneut bestrahlt, so kommt es aufgrund der Teilchenbewegung zur konstruktiven oder destruktiven Interferenz des gestreuten Lichtes. Die Änderung der Intensität der Streustrahlung mit der Zeit wird analysiert und die Geschwindigkeit der Partikel ermittelt. Darüber lässt sich wiederum der Diffusionskoeffizient bestimmen und mit der *Stokes-Einstein Beziehung* der hydrodynamische Radius berechnen (Gl. (6)).

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta R_0} \quad (6)$$

D = Diffusionskoeffizient
 η = Viskosität Lösungsmittel

k_B = Boltzmann-Konstante
 R_0 = hydrodynamischer Radius

2.5.6 UV-Vis-Spektroskopie

Bei der UV-Vis-Spektroskopie werden Valenzelektronen durch die Bestrahlung mit UV-Licht (200 nm – 400 nm) oder sichtbarem Licht (400 nm – 800 nm) in ein höheres Energieniveau angeregt. Im allgemeinen Fall handelt es sich hierbei um HOMO-LUMO Übergänge. Dabei muss die Energie der Lichtquanten, welche durch das *Plancksche Gesetz* definiert ist (Gl. (7)), genau der Energiedifferenz zwischen den zwei Orbitalen entsprechen. Der Detektor erfasst die Abschwächung des Lichtes einer bestimmten Wellenlänge und generiert über den gewünschten Spektralbereich ein Absorptionsspektrum. Durch das *Lambertsche Gesetz* wird das Maß der Absorbanz mit der Konzentration der Probe in einen linearen Zusammenhang gebracht. Die Absorbanz wird über das logarithmische Verhältnis der einfallenden Lichtintensität I_0 und der Intensität I nach Durchgang durch das Medium bestimmt (Gl. (8)).

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (7)$$

E = Energie
 ν = Frequenz
 λ = Wellenlänge

h = Plancksches Wirkungsquantum
c = Lichtgeschwindigkeit

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon c d \quad (8)$$

A = Absorbanz
 I_0 = einfallende Lichtintensität
c = Konzentration

I = Lichtintensität nach Durchgang durch das Medium
 ε = Absorptionskoeffizient
d = Schichtdicke

Goldnanopartikel sind vor allem durch ihre einzigartigen optischen Eigenschaften bekannt. Die meist tiefrote Färbung von nanopartikulären Goldlösungen kommt durch die Wechselwirkungen der Elektronen an der Partikeloberfläche mit visuellem Licht zustande. Bei einer bestimmten Wellenlänge oszillieren die Elektronen an der Oberfläche mit der Welle des Lichts (vgl. Kap. 2.2). Diese Oberflächenplasmonresonanz verursacht eine starke Lichtextinktion (Absorption und Streuung). Die diskrete Wellenlänge für dieses Phänomen ist abhängig von Größe, Gestalt und Aggregationszustand der Partikel und ist gewöhnlich zwischen 500 nm und 550 nm zu beobachten.

3 Stand der Forschung

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Wechselwirkung von N-heterozyklischen Carbenen auf der Nanopartikeloberfläche zu untersuchen und zu charakterisieren. In diesem Abschnitt werden die aktuellen Forschungsergebnisse bezüglich dieser Fragestellung kurz vorgestellt.

3.1 Mögliche Stabilisierungsmodi von Nanopartikeln mit NHCs.

In der Literatur werden aktuell drei potenzielle Stabilisierungsmechanismen von Nanopartikeln mit N-heterozyklischen Carbenen bzw. ionischen Flüssigkeiten basierend auf Imidazoliumsalzen diskutiert. Frühe XPS Studien belegen, dass zwischen der oftmals positiv geladenen Oberfläche der Nanopartikel und den Anionen der ionischen Flüssigkeit schwache Wechselwirkungen herrschen. Diese Messungen suggerieren, dass sich die Anionen wie eine Schutzhülle um die Partikel anordnen, welche mit einer weiteren Schicht aus den Imidazoliumkationen umgeben sind. Dieser Stabilisierungsmodus ist als das DLVO (*Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek*) Modell bekannt (Abb. 3.1 a)).³⁸

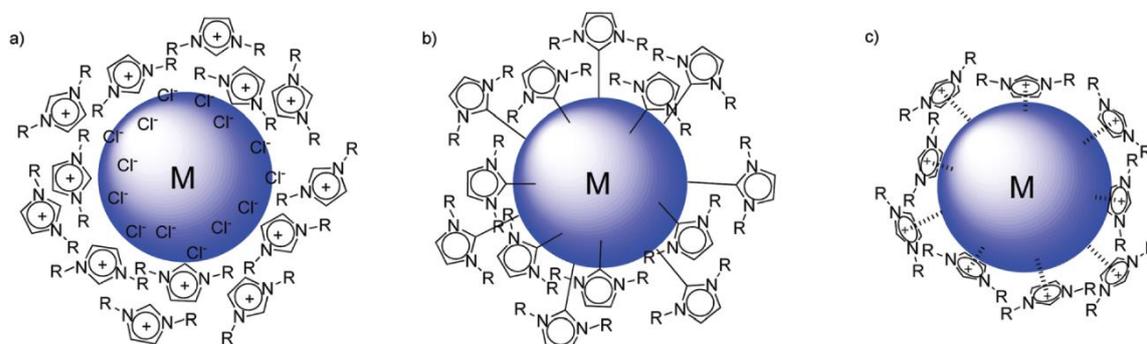


Abb. 3.1: Graphische Darstellung der drei potenziellen Stabilisierungsmechanismen mit N-heterozyklischen Carbenen bzw. ionischen Flüssigkeiten basierend auf Imidazoliumsalzen. a) DLVO-Modell (*Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek*), b) Stabilisierung durch NHCs, c) Stabilisierung durch parallele Koordination der Imidazoliumkationen.²⁷

Im Jahre 2005 beobachteten *Finke et al.* einen Wasserstoff-Deuterium Austausch am potenziellen Carbenkohlenstoffatom des 1-Butyl-3-methylimidazolium-Kations und schlossen daraus, dass die hier verwendeten Iridium(0) Nanocluster mit der Imidazol-basierten ionischen Flüssigkeit reagieren und zumindest vorübergehend oberflächen-gebundenen Carbene ausbilden (Abb. 3.1 b)).¹⁴ Diese Veröffentlichung war zudem der

Anstoß zur Synthese von NHC-stabilisierten Nanopartikeln.^{8-11,39} Die η^5 Koordination der Imidazolium-Kationen, wie sie in Abb. 3.1 c) dargestellt ist, wurde von Dupont vorgeschlagen, nachdem er SERS Studien (*surface-enhanced Raman scattering*) an Goldpartikeln in ionischen Flüssigkeiten durchgeführt hatte.⁴⁰

Da sich diese Arbeit mit den Bindungseigenschaften von N-heterozyklischen Carbenen an der Nanopartikeloberfläche befasst, werden im weiteren Verlauf nur die Erkenntnisse zum Stabilisierungsmodus nach Finke *et al.* (Abb. 3.1 b)) erläutert.

3.2 Wechselwirkung und Reaktivität von N-heterozyklischen Carbenen gegenüber Nanopartikeln

Die Arbeitsgruppe von Richeter lieferte erste Ergebnisse zur Wechselwirkung und Reaktivität von N-heterozyklischen Carbene gegenüber Goldnanopartikeln.¹⁵ Anlehnend an die von Fairlamp und Chechik entwickelte Synthese⁸ (vgl. Kap. 2.3) wurde hier ebenfalls als Startreagenz Thioether-stabilisierte Nanopartikel verwendet und der Ligand gegen *N,N'*-Dimethylbenzimidazol-2-yliden (**BIm**) ausgetauscht. Im Vergleich zum Startmaterial waren die NHC-stabilisierten Nanopartikel nur noch halb so groß (Abb. 3.2). Diese veränderte Partikelmorphologie deutet darauf hin, dass der Ligandenaustausch nicht die einzige Reaktion ist, welche an der Metalloberfläche stattfand.

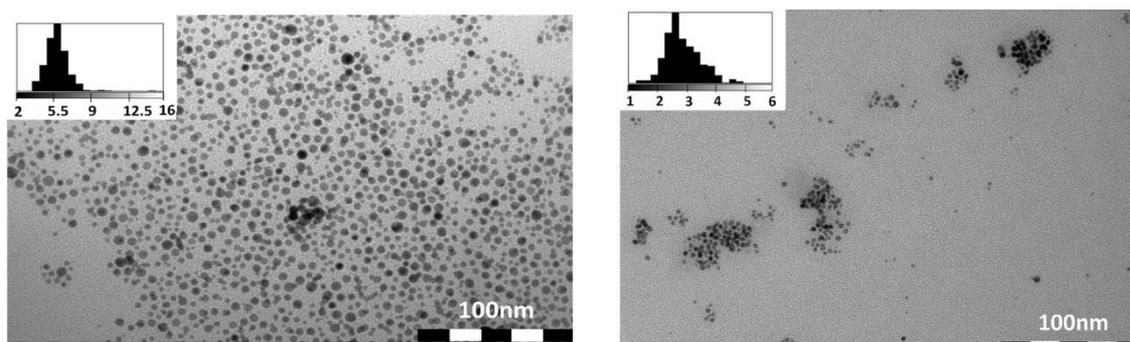


Abb. 3.2: TEM-Aufnahmen der Didodecylsulfid-stabilisierten Nanopartikel (links) und der Goldpartikel nach der Reaktionen mit **BIm**- HBF_4 und NaO^tBu (rechts).¹⁵

Im aufgenommenen ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektrumⁱⁱⁱ der Goldnanopartikel waren die Signale für den NHC-Liganden bei erwarteter Resonanzlage zu beobachten, jedoch waren diese auffallend scharf und intensiv. Dies stand im Widerspruch zu den breiten Signalen, die

ⁱⁱⁱ CPMAS steht für *cross-polarization magic angle spinning* und beschreibt ein Verfahren in der Festkörper NMR-Spektroskopie zur Reduzierung der Anisotropie der chemischen Verschiebung.

in der Regel beobachtet werden, wenn eine monomolekulare Schicht auf einer Metalloberfläche gebunden ist.⁴¹ Diese Beobachtung deutete stark darauf hin, dass eine signifikante Menge einer molekularen Spezies erzeugt wurde, die nicht auf der Goldnanopartikeloberfläche gebunden ist. Ein Vergleich mit Festkörper NMR-Spektren der Komplexe $[\text{Au}(\text{BIm})_2]\text{BF}_4$ und $[\text{AuCl}(\text{BIm})]$ sowie dem kationischen Carben-vorläufer $\text{BIm}\cdot\text{HBF}_4$ zeigte eindeutig eine Übereinstimmung aller Signale zwischen den Goldnanopartikel und dem Biscarbenkomplex (Abb. 3.3). Auch die gemessenen XRD Spektren dieser zwei Verbindungen unterschieden sich nur geringfügig voneinander. Demnach bestand die Probe hauptsächlich aus dem kristallinen $[\text{Au}(\text{BIm})_2]\text{BF}_4$ Komplex.

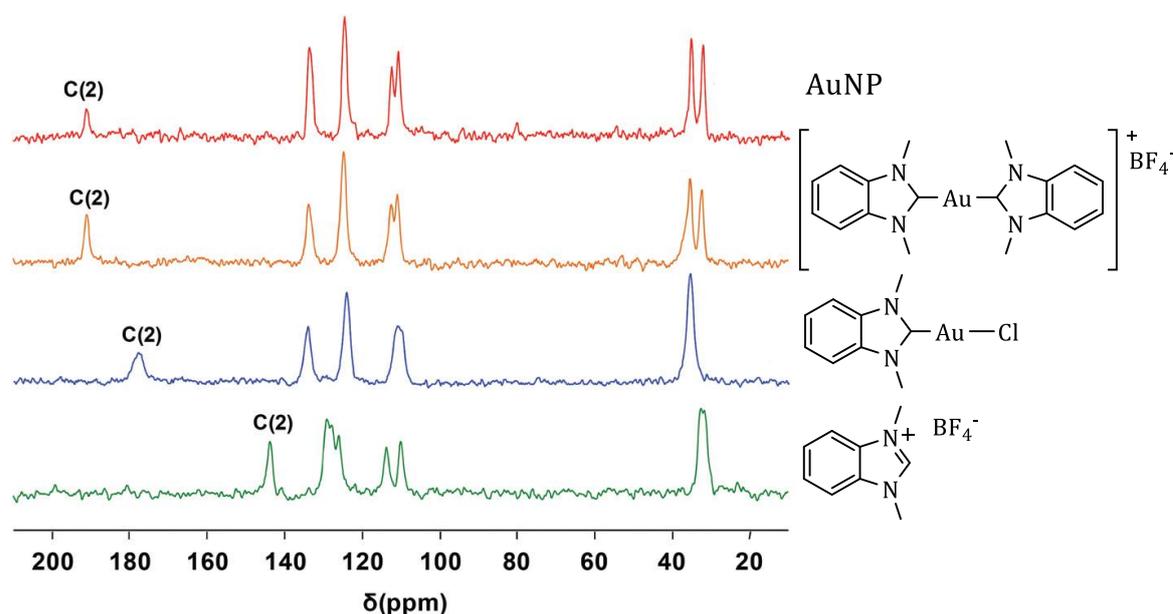


Abb. 3.3: ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren der Goldnanopartikel (rot), des Biscarbenkomplexes $[\text{Au}(\text{BIm})_2]\text{BF}_4$ (orange), des $[\text{AuCl}(\text{BIm})]$ Komplexes (blau) und des Benzimidazolium Kations (grün).¹⁵

Wurden die Partikel mit Acetonitril gewaschen, so konnte der Komplex in guter Ausbeute aus der organischen Phase isoliert werden. Das ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektrum der gewaschenen Partikel zeigte die erwarteten breiten Signale für den NHC-Liganden. Jedoch waren für das Carbenkohlenstoffatom zwei Signale bei 181 ppm und 170 ppm zu beobachten, was auf eine Heterogenität der lokalen Umgebung der N-heterozyklischen Carbene an der Partikeloberfläche hindeutete.

Glorius und Ravoo synthetisierten ein ^{13}C -markiertes Imidazoliumderivat (**Im**) und stellten unter gleichen Synthesebedingungen NHC-stabilisierte Palladiumnanopartikel her (Abb. 3.4). Bei der Vermessung mittels $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie in Benzol- d_6 stellten sie eine Tieffeldverschiebung des C_{Carben} -Signals im Vergleich zum Carben-vorläufer fest (136.5 ppm ($^{13}\text{CIm}\cdot\text{HI}$)/168.2 ppm ($^{13}\text{CIm@PdNP}$). Aufgrund dessen postulierten sie, dass das Carben in der Tat die bindende Spezies ist.¹⁰ Nach den zuvor beschriebenen Erkenntnissen von *Richeter et al.*¹⁵ stellt sich aber die Frage, ob das Signal im tiefen Feld vom Carbenkohlenstoffatom erzeugt wird, welches an die Partikeloberfläche bindet oder sich hier ebenfalls molekulare Komplexe als Zersetzungsprodukt ausgebildet haben. Zumal auch hier ein sehr scharfes Signal für das Carbenkohlenstoffatom beobachtet wurde.

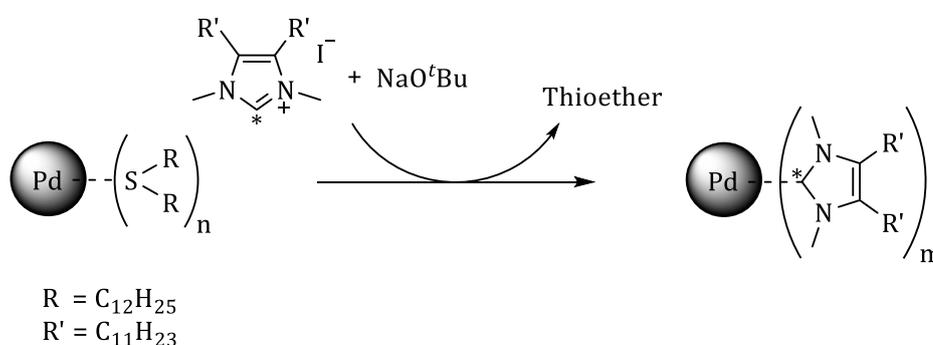


Abb. 3.4: Reaktion des *in situ* erzeugten NHC-Liganden mit Thioether-stabilisierten Palladiumnanopartikeln führt zu einer vollständigen Substitution des schwefelhaltigen Liganden.¹⁰

Des Weiteren zeigten Glorius und Ravoo in ihrer Veröffentlichung, dass die Carben-Metallbindung nicht so inert ist, wie zunächst angenommen. Zwar sind die NHC-stabilisierten Nanopartikel im Überschuss eines Thioethers gegen einen erneuten Ligandenaustausch stabil,^{8,10,13,15} jedoch wurden in diesem Fall die Partikel nach der Zugabe einer wässrigen Lösung der Verbindung 2,5,8,11-Tetraoxatridecan-13-thiol von der organischen Phase vollständig in die wässrige Phase überführt, was auf eine vollständige Substitution des Carbenliganden durch das polare Thiol schließen lässt (Abb. 3.5). Dieses Experiment zeigt eindeutig, dass die N-heterozyklischen Carbene nicht irreversibel an die Nanopartikeloberfläche gebunden sind und vermutlich ein permanenter Austausch mit der Umgebung stattfindet.¹⁴

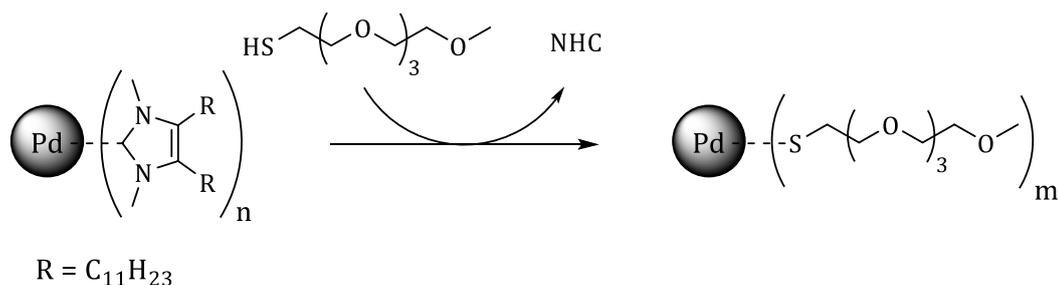


Abb. 3.5: Vollständiger Austausch des NHC-Liganden gegen 2,5,8,11-Tetraoxatridecan-13-thiol.¹⁰

Um die Art und Weise der Wechselwirkung der NHCs mit der Partikeloberfläche zu verstehen, wurden von *Richeter et al.* und *Crudden et al.* DFT Studien eines N-heterozyklischen Carbens gebunden an eine Gold (111) Oberfläche durchgeführt (Abb. 3.6).^{13,15} Unabhängig voneinander postulieren sie, dass die stabilste Konfiguration erreicht wird, wenn der Ligand senkrecht zur Metalloberfläche steht. Dabei liegt die $C_{\text{Carben}}\text{-Au}$ Bindung mit $\sim 2.1 \text{ \AA}$ im Bereich von molekularen $[\text{Au}(\text{NHC})\text{X}]$ Komplexen.⁴² Interessanterweise wird das gebundene Goldatom, vermutlich durch die starke Carben-Gold Bindung, leicht aus der Metallschicht herausgezogen. Als Konsequenz besitzt dieses Atom einen abgeschwächten Au-Au Kontakt als die übrigen Goldatome an der Oberfläche. Dieses Phänomen erklärt die Abspaltung der Au-NHC Spezies aus dem Verband und die Bildung des beobachteten $[\text{Au}(\text{BIm})_2]\text{BF}_4$ Komplexes durch die Reaktion mit einem weiteren NHC-Liganden. Frühere Studien über NHC-stabilisierte Goldnanopartikel haben ebenfalls $[\text{Au}(\text{NHC})_2]\text{X}$ Komplexe als Zersetzungsverbindungen identifiziert und ihre Bildung wurde als indirekter Beweis für die Anwesenheit von N-heterozyklischen Carbenen an der Partikeloberfläche betrachtet.^{8,9,11}

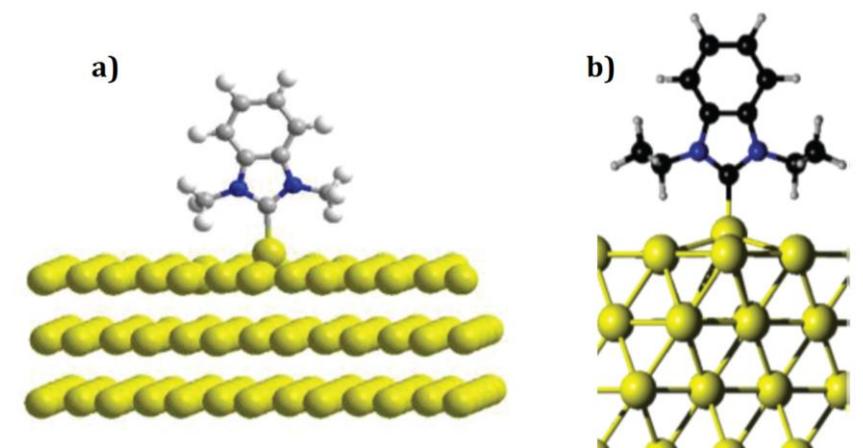


Abb. 3.6: DFT Modelle des chemisorbierten Benzimidazol-2-ylidens an einer Gold (111) Oberfläche von a) *Richeter et al.* und b) *Crudden et al.*^{13,15}

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse vorgestellt und unter Berücksichtigung der gegenwärtigen Forschung und Erkenntnisse über die Bindungseigenschaften zwischen Ligand und Nanopartikel wissenschaftlich diskutiert. Teile dieser Dissertation wurden in Zusammenarbeit mit *Torsten Hölzel* und *Peter Brüggemann* im Rahmen ihrer Bachelorthesis erarbeitet.

4.1 Untersuchung der Bindungsstärke zwischen N-heterozyklischen Carbenen und der Nanopartikeloberfläche

In Kapitel 3.2 wurde bereits dargestellt, dass N-heterozyklische Carbene nicht inert an der Nanopartikeloberfläche binden, sondern sich durch geeignete Liganden eliminieren lassen. Bedingung für die vollständige Substitution war aber, dass die NHC-stabilisierten Nanopartikel von der organischen Phase durch den Zusatz eines polaren Thiols in eine wässrige Phase überführt wurden. Eine Rückreaktion war so ausgeschlossen. Um zu klären, ob zwei gleichwertige NHC-Liganden miteinander konkurrieren, wurde folgendes Experiment durchgeführt (Abb. 4.1). Zuerst wurden Goldnanopartikel mit einem NHC-Ligand **A** (rot) synthetisiert und abzentrifugiert. Nach der Aufreinigung wurden die Partikel resuspendiert und ein zweiter NHC-Ligand **B** (blau) hinzugegeben. Nach einer gewissen Reaktionszeit wurden die Nanopartikel erneut abzentrifugiert und der Überstand sowie der Bodensatz separat untersucht. Bei einem Austausch der Liganden muss im Überstand der NHC-Ligand **A** nachzuweisen sein.

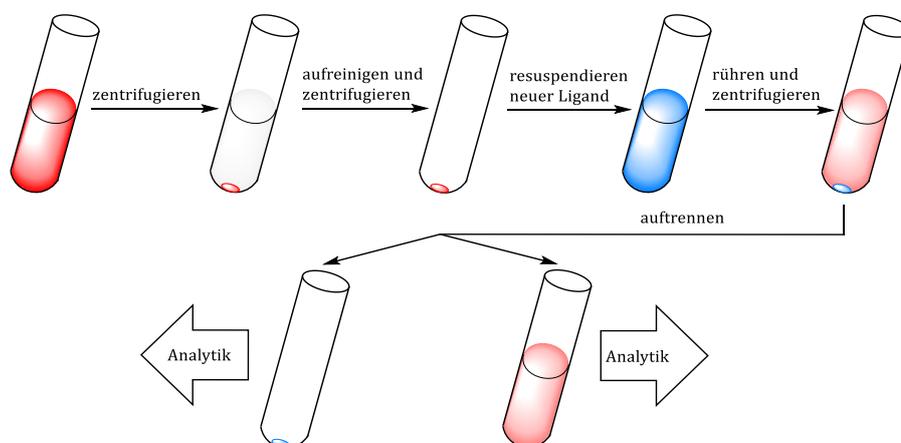


Abb. 4.1: Schematische Darstellung des Experimentes zur Untersuchung der Stärke der Bindung von Imidazoliumsalzen und koordinierten NHCs auf der Goldnanopartikeloberfläche.

4.1.1 Synthese der verwendeten Carbenvorläufer

Als schnelle und einfache Methode zur Charakterisierung und zum Nachweis von organischen Verbindungen eignet sich die NMR-Spektroskopie. Da die klassischen NHCs vom *Arduengo-Typ* einen strukturell ähnlichen Aufbau besitzen, überlagern sich die $^1\text{H-NMR}$ Signale, was eine korrekte Zuordnung sehr schwierig gestaltet. Aus diesem Grund wurde ein neuartiges, fluorhaltiges NHC synthetisiert. Durch Umsetzung einer 40 %igen Glyoxallösung **1** mit *para*-Fluoranilin **2** bildete sich unter Abspaltung von Wasser die Diiminverbindung **3** aus.⁴³ Die Ringschlussreaktion mit Paraformaldehyd führte jedoch nicht zum gewünschten Carbenvorläufer **4** (Abb. 4.2).

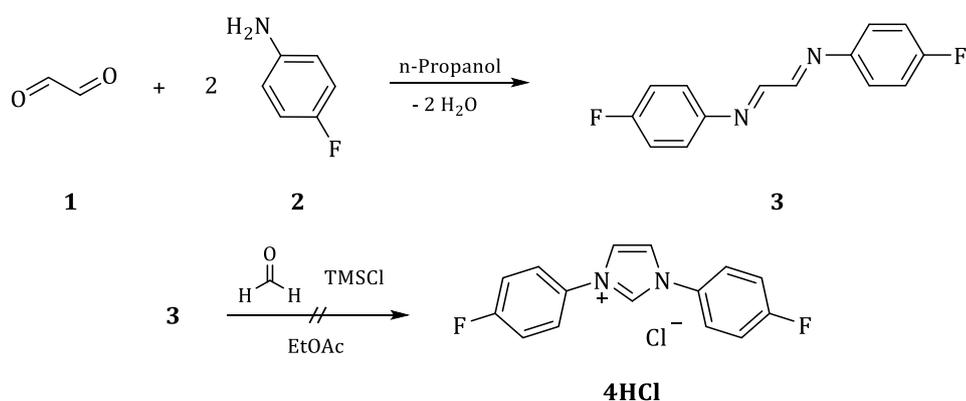


Abb. 4.2: Reaktionsgleichung zur Synthese des Diimins **3** und der Versuch zum Ringschluss.

Deshalb wurde das Diimin **3** mit Natriumborhydrid zum Diamin **5** reduziert und zusammen mit einem Äquivalent Ammoniumchlorid in Triethylorthoformiat zum Rückfluss erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 16 h wurde der gesättigte Carbenvorläufer **6HCl** in guter Ausbeute analysenrein erhalten (Abb. 4.3). Im Anschluss wurde das Chlorid gegen Tetrachloraurat $[\text{AuCl}_4]^-$ substituiert, um durch die Reaktion mit Natriumborhydrid die gewünschten Goldnanopartikel herzustellen.

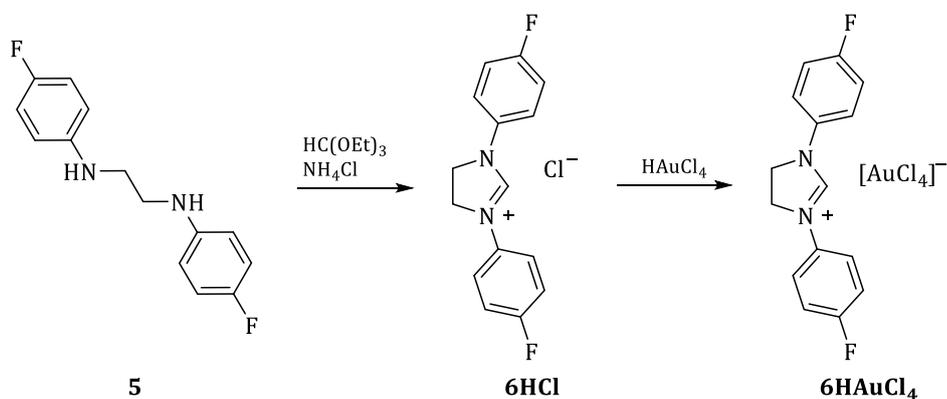


Abb. 4.3: Erfolgreiche Synthese zum fluorhaltigen Carbenvorläufer **6H+**.

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit sollte als zweiter NHC-Ligand das 1,3-Diphenylimidazol-2-yliden verwendet werden. Jedoch konnte der Carbenvorläufer nicht erfolgreich synthetisiert werden. Selbst die Umsetzung des *N,N'*-Diphenylethan-1,2-diamins mit Ammoniumchlorid und Triethylorthoformiat in der Mikrowelle führte nicht zu der gewünschten Verbindung. Deshalb wurde zur Durchführung der weiteren Versuche das 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium-chlorid **7HCl** verwendet. Die Synthese des Liganden ist in der Literatur gut beschrieben.⁴⁴ Auch hier wurde das Halogenid Anion gegen Tetrachloroaurat ausgetauscht (Abb. 4.4).

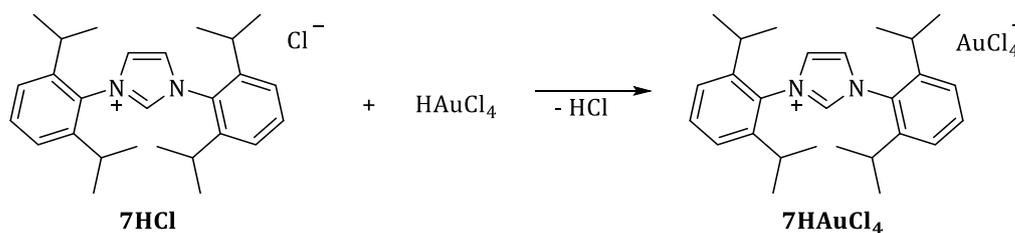


Abb. 4.4: Anionenaustausch.

Durch Überschichten einer gesättigten Acetonlösung der Carbenvorläufer **6HAuCl₄** bzw. **7HAuCl₄** mit *n*-Hexan wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Beide Verbindungen kristallisieren jeweils in einer primitiven monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) bzw. $P2_1/m$ (Nr. 11). Die Goldatome der Tetrachloroaurat Anionen sind, wie zu erwarten, quadratisch planar umgeben (Abb. 4.5 und Abb. 4.6). Die Molekülstruktur des 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium-kations ist bereits in der Literatur ausführlich beschrieben.⁴⁵ Im Gegensatz zur Verbindung **7HAuCl₄** ist im NHC Vorläufer **6HAuCl₄** aufgrund der sp^3 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome C2 und C3 der Heterozyklus nicht vollständig planar. Mit einem Torsionswinkel von 12.2° ist das C3 Atom leicht aus der Ebene gekippt. Ein Phenylring und der Heterozyklus befinden sich, vermutlich aufgrund von Wechselwirkungen der freien p-Orbitale des aromatischen Systems mit der N1-C1-N2 Einheit, im Rahmen der Messgenauigkeit in einer Ebene. Der Torsionswinkel zwischen der Ebene des zweiten Phenylringes und dem Heterozyklus beträgt 35.4° . Aufgrund der großen Verzerrung ist eine attraktive Wechselwirkung der p-Orbitale hier auszuschließen. Im Carbenvorläufer **7HAuCl₄** stehen die aromatischen Stickstoffsubstituenten, vermutlich aufgrund des großen sterischen Anspruchs der Isopropylgruppen, um ca. 90° verkippt zum Heterozyklus.

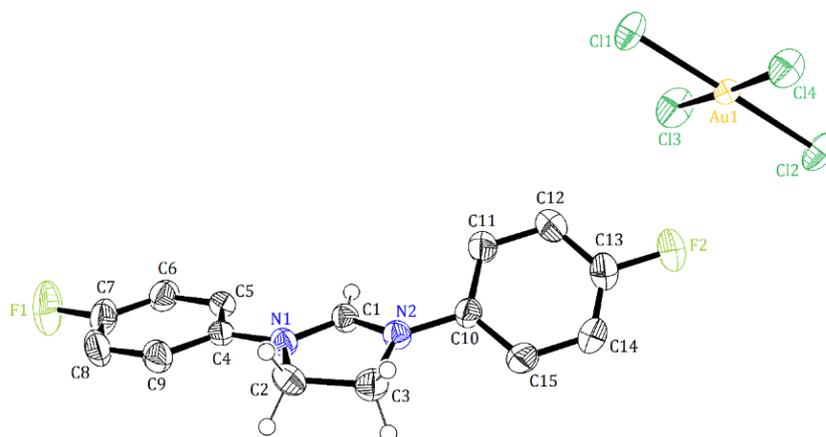


Abb. 4.5: Molekülstruktur des Carbenvorläufers **6HAuCl₄**. Die Wasserstoffatome wurden aufgrund der Übersicht zum Teil entfernt. Die thermisch bedingten Ellipsoide sind mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit gezeigt.

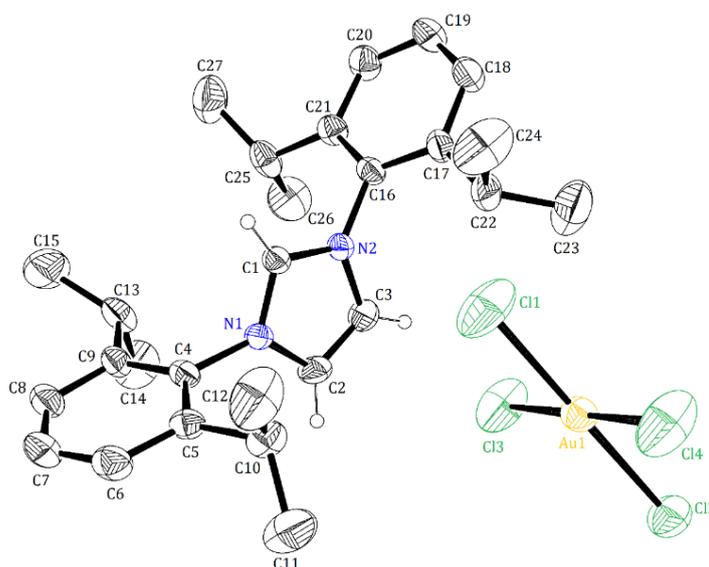


Abb. 4.6: Molekülstruktur des Carbenvorläufers **7HAuCl₄**. Die Wasserstoffatome wurden aufgrund der Übersicht zum Teil entfernt. Die thermisch bedingten Ellipsoide sind mit 30 %iger Wahrscheinlichkeit gezeigt.

Innerhalb der Festkörperstruktur von Verbindung **6HAuCl₄** sind die Tetrachloroaurat-Anionen zick-zack-förmig angeordnet. Die Imidazolidinium-Einheiten stehen senkrecht zur Koordinationsebene der Anionen und bilden ebenfalls eine zick-zack-förmige Struktur aus. Die zweite Ebene steht versetzt auf der ersten Ebene, sodass sich eine Schichtfolge von ABAB ergibt. Zwischen den Schichten befinden sich die *para*-Fluorphenyl-Reste. Es sind aber keine nennenswerten Wechselwirkungen zwischen den einzelnen π -Systemen zu verzeichnen (Abb. 4.7). Bei Verbindung **7HAuCl₄** liegen die Tetrachloroaurat-Anionen in der Festkörperstruktur in einer Ebene und bilden

ebenfalls Schichten mit der Abfolge ABAB aus. Die Imidazolium-Fünfringe stehen auch hier senkrecht zur deren Koordinationsebenen und richten sich innerhalb einer Schicht in eine Richtung aus. In den nachfolgenden Ebenen ist diese Ausrichtung um 180° gedreht. Die großen Diisopropylphenyl-Reste liegen zwischen den Schichten. Auch hier sind keine nennenswerten π - π Wechselwirkungen zu verzeichnen (Abb. 4.8)

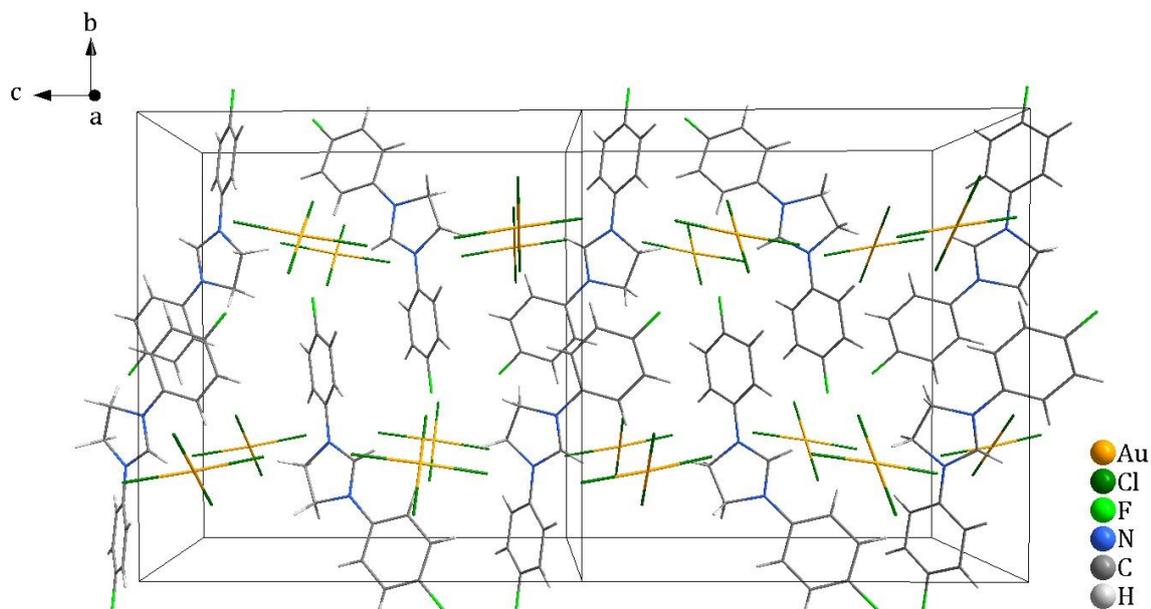


Abb. 4.7: Festkörperstruktur der Verbindung 6HAuCl_4 (einzelne Fragmente wurden zur besseren Übersicht entfernt).

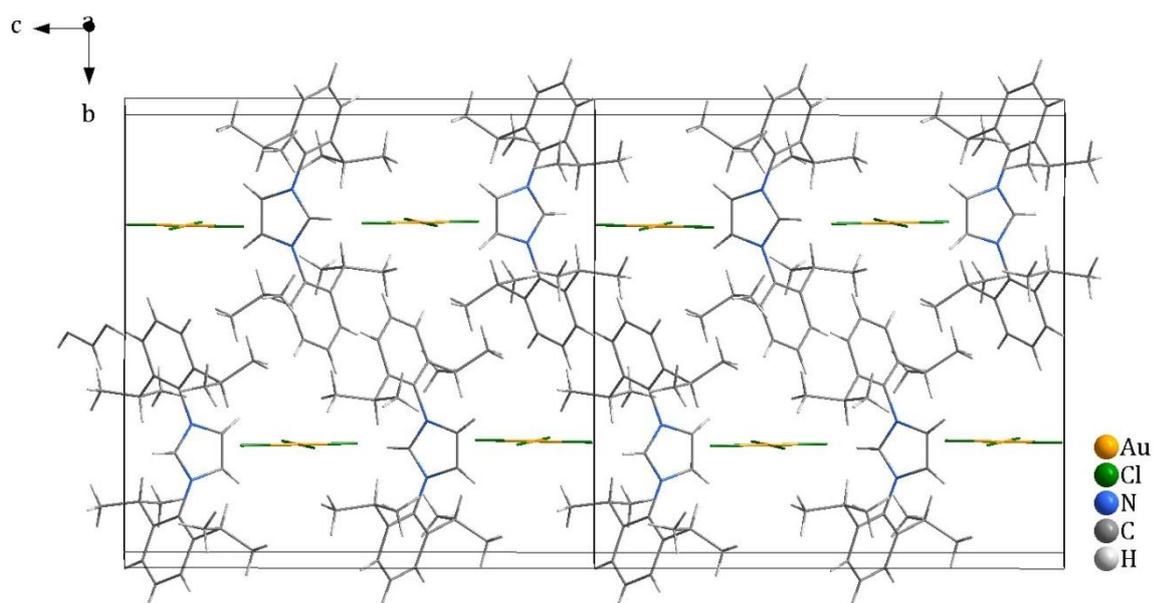


Abb. 4.8: Festkörperstruktur der Verbindung 7HAuCl_4 (einzelne Fragmente wurden zur besseren Übersicht entfernt).

4.1.2 Synthese der Goldnanopartikel nach Beer *et al.*

Angelehnt an die beschriebene Synthese von Beer *et al.*²⁷ wurde Verbindung **6HAuCl₄** bzw. **7HAuCl₄** in Toluol gelöst und mit einer wässrigen Natriumborhydrid Lösung im Überschuss versetzt. Trotz mehrerer Versuche unter verschiedenen Bedingungen (Temperatur, Tropfgeschwindigkeit, Lösungsmittel) wurden keine Nanopartikel erhalten (Abb. 4.9). Bei allen Reaktionen fielen die Goldpartikel als schwarzer amorpher Feststoff aus. Erst nach dem Zusatz eines Phasentransferkatalysators (TOAB: Tetra-*n*-octylammoniumbromid) färbte sich die organische Phase unmittelbar nach der Zugabe des Reduktionsmittels dunkelrot bis schwarz. Von den synthetisierten Nanopartikeln wurden geeignete STEM-Bilder vermessen. Aus dem Präkursor **7HAuCl₄** bildeten sich sphärische Nanopartikel mit einem Durchmesser von 8(3) nm aus. Die aus Verbindung **6HAuCl₄** synthetisierten Partikel sind im Schnitt etwas kleiner mit 6(2) nm und zeigen eine gleichmäßigere und engere Größenverteilung (Abb. 4.10 und Abb. 4.11)

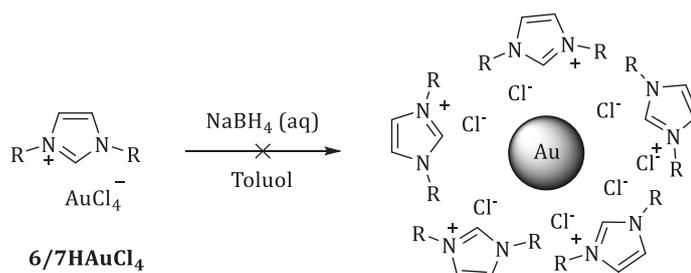


Abb. 4.9: Syntheseweg zu Imidazolium-stabilisierten Goldnanopartikeln.

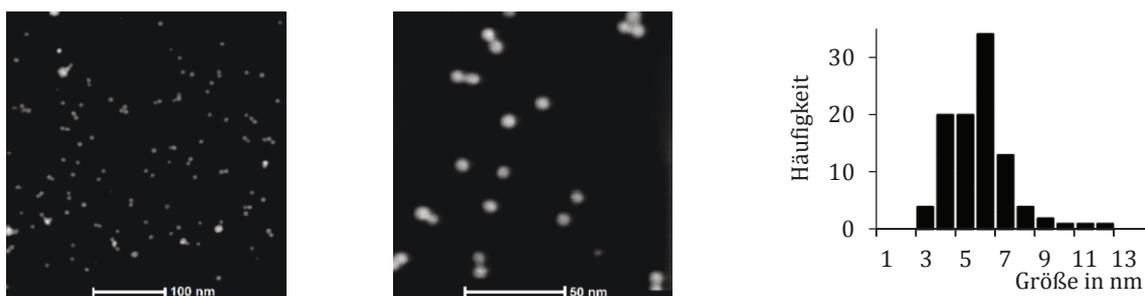


Abb. 4.10: STEM-Bilder der Nanopartikel **6a AuNP** mit zugehörigem Histogramm.

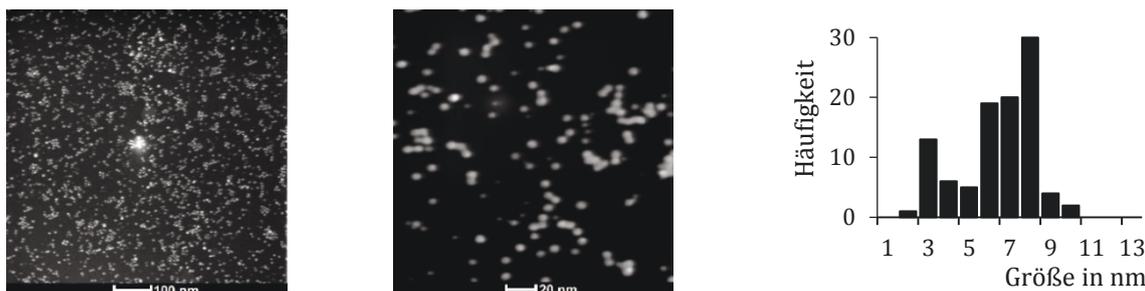


Abb. 4.11: STEM-Bilder der Nanopartikel **7a AuNP** mit zugehörigem Histogramm.

Die organische Phase wurde mehrfach mit Wasser gewaschen und NMR-spektroskopisch vermessen. Im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Partikel **6a AuNP** sind zwei scharfe Signale bei -111 ppm und bei -124 ppm zu beobachten. Aufgrund der chemischen Verschiebung von -115 ppm für das Imidazolidinium Salz **6H⁺** wurde zunächst angenommen, dass in der Suspension sowohl freie (-111 ppm) als auch koordinierte Liganden (-124 ppm) zu finden sind. Zur weiteren Untersuchung wurden die Nanopartikel abzentrifugiert und erneut ein $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Selbst nach 200 Impulsen waren keine Fluorsignale im Bodensatz erkennbar. Im Überstand traten weiterhin die Signale bei -111 ppm und -124 ppm auf (Abb. 4.12).

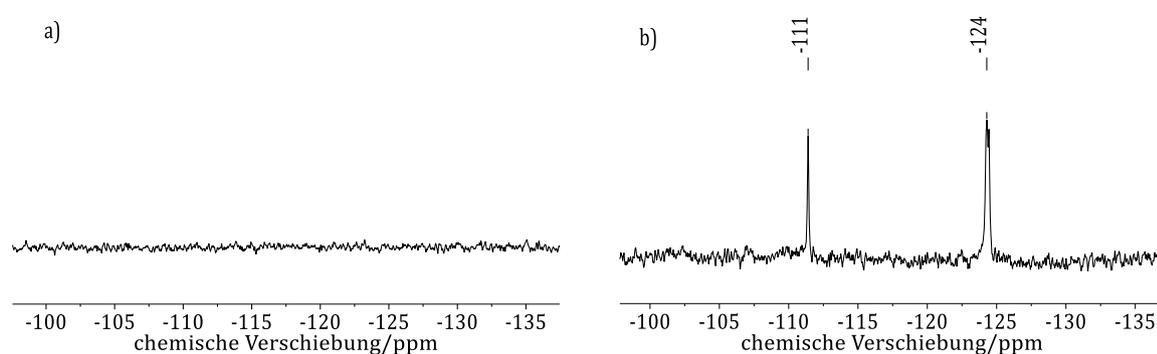


Abb. 4.12: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren vom a) Bodensatz bzw. Nanopartikel **6a AuNP** und b) dem Überstand.

Zur Klärung dieser Beobachtung wurde das Imidazolidinium Salz **6HCl** in Toluol gelöst und mit einer wässrigen Natriumborhydrid Lösung im Überschuss versetzt (Abb. 4.13). Nach Aufarbeitung wurde der erhaltene weiße Feststoff in CDCl_3 gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass es sich bei der Verbindung um das Imidazolidin **8** handelt.

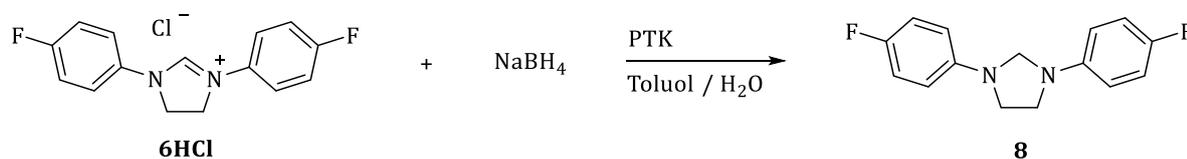


Abb. 4.13: Reduktion des Imidazolidinium-Kations **6HCl** zum Imidazolidin **8**.

Diese Vermutung wurde mit Hilfe eines DEPT-135-Spektrums bestätigt (Abb. 4.14). Das Singulett bei 66.9 ppm kann eindeutig dem Kohlenstoffatom der NCH_2N -Einheit zugeordnet werden. Im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein scharfes Signal bei -127 ppm zu beobachten. Somit ist das Singulett bei -124 ppm im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Nanopartikel **6a AuNP**, welches in Toluol aufgenommen wurde, dem Imidazolidin **8** zuzuordnen. Das Signal bei -111 ppm wird folglich vom Kation **6H⁺** erzeugt. Da bei der

Synthese der Nanopartikel Natrium-borhydrid im Überschuss eingesetzt wird, ist auch hier teilweise eine Reduktion des Salzes 6HAuCl_4 zum Imidazolidin **8** möglich. Auch die Umsetzung von 7HCl mit NaBH_4 führte zur Addition eines Hydrids an das potenzielle Carbenkohlenstoffatom.

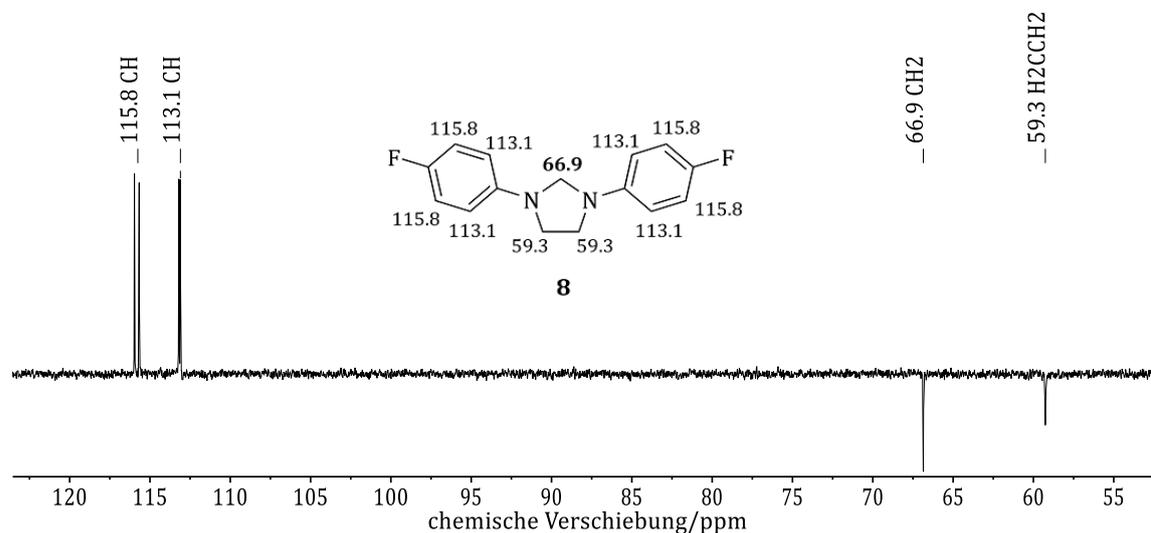


Abb. 4.14: DEPT-135-Spektrum von Verbindung **8**.

Da sowohl das $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 4.12) als auch das gemessene EDX Spektrum (Abb. 4.16) der Nanopartikel **6a AuNP** keine Signale für das Element Fluor aufweisen, stellt sich die Frage, was als Stabilisator der Partikel fungiert. Hierzu wurde Tetrachlorogoldsäure zusammen mit Tetra-*n*-octylammoniumbromid in Toluol gelöst und mit einer wässrigen Natriumborhydrid Lösung im Überschuss versetzt. Wie bereits in den Versuchen zuvor, verfärbte sich die organische Phase dunkelrot, was charakteristisch für Goldnanopartikeln ist. STEM-Aufnahmen dieser Probe belegten die Synthese von sphärischen Nanopartikel mit einem Durchmesser von 6(2) nm (Abb. 4.15). Die Anwesenheit der Imidazolium-Kationen hat keinen Einfluss auf die Bildung der Nanopartikel. Da die Partikelgröße und deren Dispersität sensibel auf Temperatur, Lösungsmittel und Tropfgeschwindigkeit des Reduktionsmittels reagieren, unterschieden sich die drei dargestellten Histogramme in Abb. 4.10, Abb. 4.11 und Abb. 4.15 geringfügig voneinander. In allen drei Versuchen ist der Phasentransferkatalysator in der Lage die Goldnanopartikel adäquat zu stabilisieren und diese vor Agglomeration zu schützen. Aus diesem Grund werden alle weiteren Versuche zur Stabilisierung von Nanopartikeln mit N-heterozyklischen Carbenen ohne den Zusatz von Tetra-*n*-octylammoniumbromid durchgeführt.

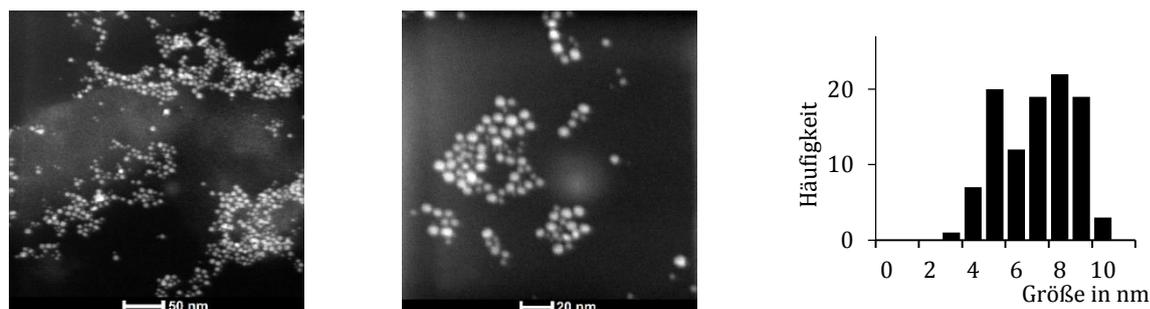


Abb. 4.15: STEM-Aufnahmen und Histogramm der TOAB-stabilisierten Nanopartikel.

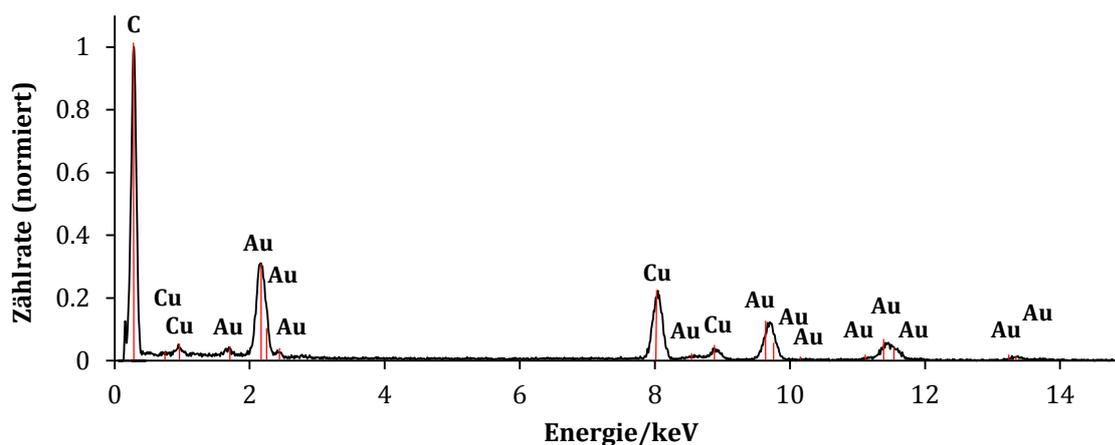


Abb. 4.16: EDX Spektrum der Nanopartikel **6a AuNP**.

4.1.3 Synthese der Goldnanopartikel nach *Vignolle und Tilley*

Wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben, gibt es noch weitere Methoden zur Herstellung von NHC-stabilisierten Goldnanopartikeln. Eine Methode beruht auf der Substitution von labil gebundenen Thioether-Derivaten gegen ein freies N-heterozyklisches Carben.⁸ Hierzu muss das NHC zumindest unter Schutzgas in Lösung stabil sein. Eine andere Syntheseroute geht von $[\text{Au}(\text{I})(\text{NHC})\text{X}]$ Komplexen aus, die mit Superhydrid (LiHBEt_3) oder Natriumborhydrid (NaBH_4) reduziert werden.⁹ Der Vorteil bei dieser Reaktion ist, dass das Carben nicht frei vorliegen muss. Deshalb wurden analog zur Methode von *Nolan et al.*⁴⁶ aus den Carbenvorläufern **6HCl** und **7HCl** die Komplexe **6AuCl** und **7AuCl** hergestellt (Abb. 4.17). Erstaunlicherweise wurden hier erst durch Reduktion mit LiHBEt_3 in der Mikrowelle sehr kleine Nanopartikel mit einem Durchmesser von 2.2(4) nm bzw. 2.9(7) nm erhalten (Abb. 4.18 und Abb. 4.19).

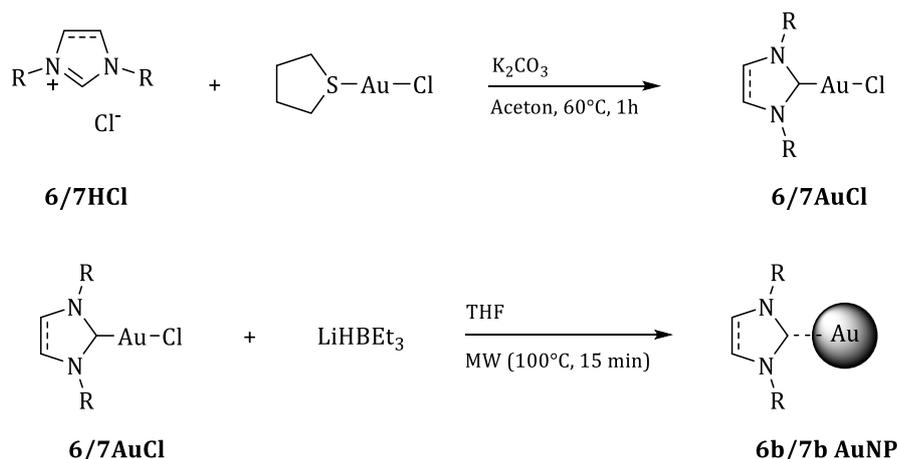


Abb. 4.17: Syntheseweg nach Nolan et al.⁴⁶ zu den linearen $[\text{AuCl}(\text{NHC})]$ Komplexen **6AuCl** bzw. **7AuCl** und deren anschließende Reduktion zu stabilen Goldnanopartikeln.

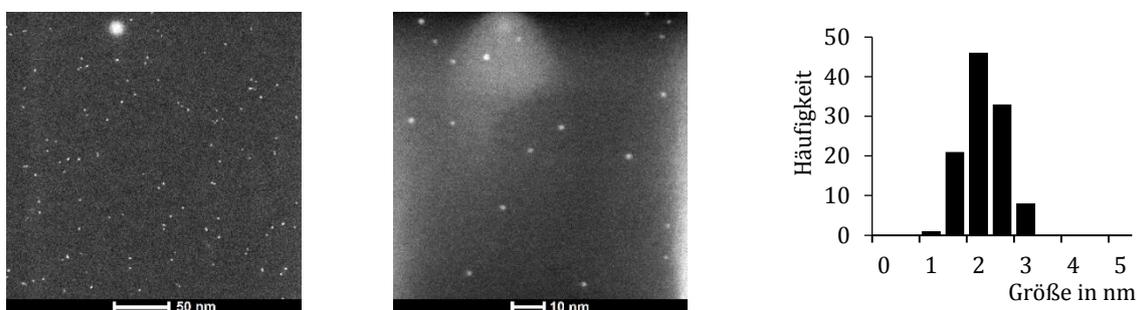


Abb. 4.18: STEM-Bilder der Goldnanopartikeln **6b AuNP** mit zugehörigem Histogramm.

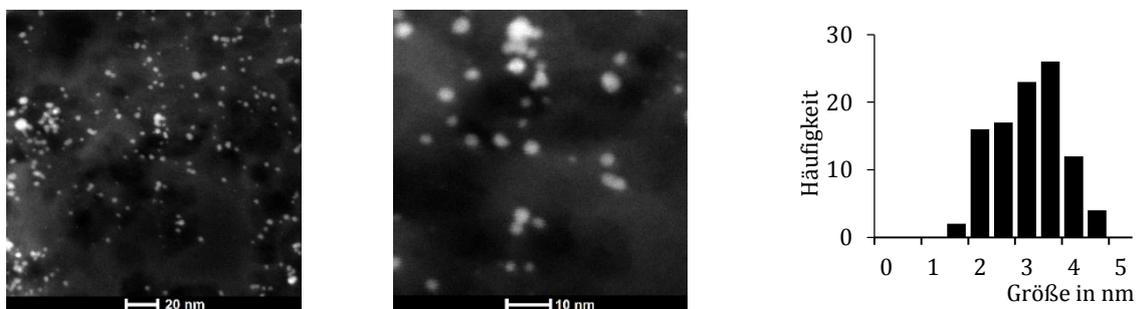


Abb. 4.19: STEM-Bilder der Goldnanopartikeln **7b AuNP** mit zugehörigem Histogramm.

Analog zum oben beschriebenen Experiment wurden die Nanopartikel **6b AuNP** unter inerten Bedingungen in absolutierten THF synthetisiert und zusammen mit dem freien Carben **7** für 48 h gerührt. Nachdem die Nanopartikel abzentrifugiert wurden, wurden der Bodensatz und der Überstand jeweils im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum untersucht. Da im Überstand kein Signal zu erkennen war ist davon auszugehen, dass der fluorhaltige Ligand **6** fest an die Nanopartikel bindet und nicht durch den Zusatz eines weiteren Carbens substituiert wird. Im Spektrum des Bodensatzes bzw. der Nanopartikel war wie zu erwarten ein Signal bei -116 ppm zu erkennen (Abb. 4.20).

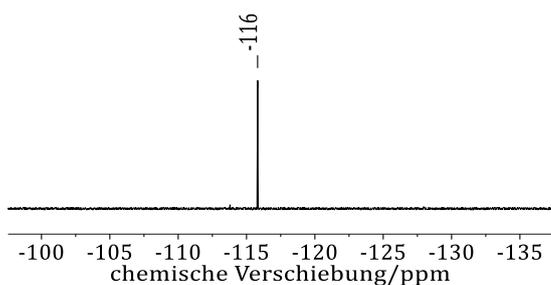


Abb. 4.20: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Bodensatzes.

Auch bei der Umsetzung der Nanopartikel **7b AuNP** mit dem Carben **6** war kein Austausch der NHC-Liganden zu beobachten. Näherer Untersuchungen der Nanopartikel **6b AuNP** im EDX gestalteten sich als recht schwierig. Da Fluor zu den leichten Elementen im Periodensystem gehört, werden die Signale teilweise von denen für Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff überlagert. Aus diesem Grund sollten schwefelhaltige N-heterozyklische Carben synthetisiert werden. Zudem ist die Bindungsenergie des $2p_{3/2}$ Orbitals der Schwefelatome, welche an eine Goldoberfläche chemisorbiert sind, bereits literaturbekannt.³⁶ Alle Experimente zu diesem Thema sind im nachfolgenden Kapitel beschrieben.

4.2 Wechselwirkung zwischen Goldnanopartikeln und modifizieren N-heterozyklischen Carbenen

Es ist seit langem bekannt, dass Gold eine hohe Affinität zu Schwefel besitzt. Dies ist mit dem *HSAB-Konzept*^{iv} nach *Ralph G. Pearson* zu erklären.⁴⁷ Basierend auf der Theorie von *Gilbert N. Lewis*, nachdem ein Elektronenpaarakzeptor eine Säure und ein Elektronenpaardonor eine Base ist,⁴⁸ teilte er die Ionen je nach ihrer Polarisierbarkeit in die Kategorien „hart“ und „weich“ ein. Reagiert eine weiche Säure mit einer weichen Base, so entstehen nach diesem Konzept besonders stabile Verbindungen. Analog gilt dies auch für harte Säuren und harte Basen. Da sowohl Gold als auch Schwefel leicht zu polarisieren sind zählen diese Elemente zu den weichen Säuren bzw. weichen Basen, was die zuvor beschriebene hohe Affinität zueinander erklärt. Neben der guten Detektierbarkeit des Elementes im EDX und XPS sollte die Einführung von schwefelhaltigen Seitenketten im NHC nach dem *HSAB-Konzept* eine zusätzliche Stabilisation der Goldnanopartikel mit sich bringen.

4.2.1 Synthese der verwendeten Carbenvorläufer

Der NHC Vorläufer **10H⁺** sollte über eine Zweistufenreaktion synthetisiert werden (Abb. 4.21). Jedoch traten hier verschiedene Nebenreaktionen auf. Zu einem bildete sich durch α -Eliminierungen von HCl das 1,3-Diallylimidazolium-Kation aus. Außerdem reagierte die Verbindung **9H⁺** weiter mit den Edukten zu polymeren Verbindungen. Die Zielverbindung **10H⁺** konnte weder durch Kugelrohdestillation noch durch Säulenchromatographie zufriedenstellend von den Nebenprodukten getrennt werden.

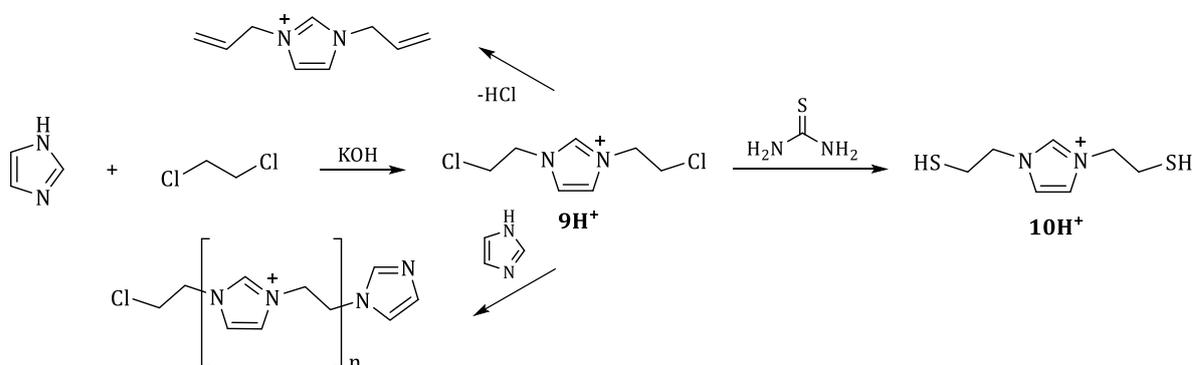


Abb. 4.21: Syntheseroute zum thiolhaltigen NHC Vorläufer **9H⁺**.

^{iv} HSAB steht für **H**ard and **S**oft **A**cids and **B**ases.

In Zusammenarbeit mit *Torsten Hölzel* wurden die schwefelhaltigen NHC Vorläufer **11HCl** und **12HCl** synthetisiert.^v Bei der Umsetzung von 1-Methylimidazol mit Bis(2-chlorethyl)sulfid in der Mikrowelle wurde das gewünschte Produkt **11HCl** als weißes Pulver elementaranalysenrein erhalten (Abb. 4.22). Auch die Verbindung **12HCl** wurde in guter Ausbeute durch die Reaktion von Imidazol mit zwei Äquivalenten 2-Chlorethyl-ethylsulfid als farbloses Öl gewonnen.

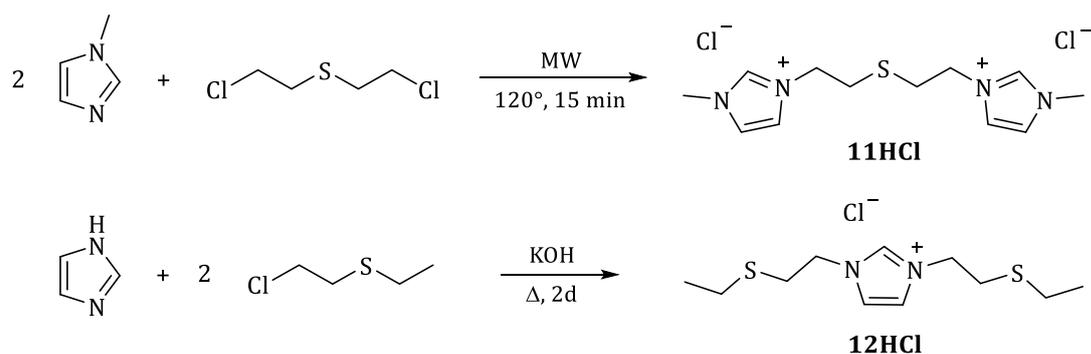


Abb. 4.22: Synthese des thioether-verbrückenden Biscarbenvorläufers **11HCl** und des Carbenvorläufers **12HCl**.

Analog zu der Methode von *Beer et al.*²⁷ (vgl. Kap.2.3) soll nach erfolgreichem Anionenaustausch mit Tetrachloroaurat durch den Zusatz von Natriumhydrid und Natriumborhydrid NHC-stabilisierte Goldnanopartikel synthetisiert werden. Um eine eventuell erhöhte Stabilität der Nanopartikel **11AuNP** und **12AuNP** aufgrund der Schwefelfunktionen zu belegen, wurden die Carbenvorläufer **13HBr** und **14HCl** nach Literaturvorschrift^{49,50} synthetisiert und im wässrigen Medium mit Tetrachloroaurat versetzt (Abb. 4.23).

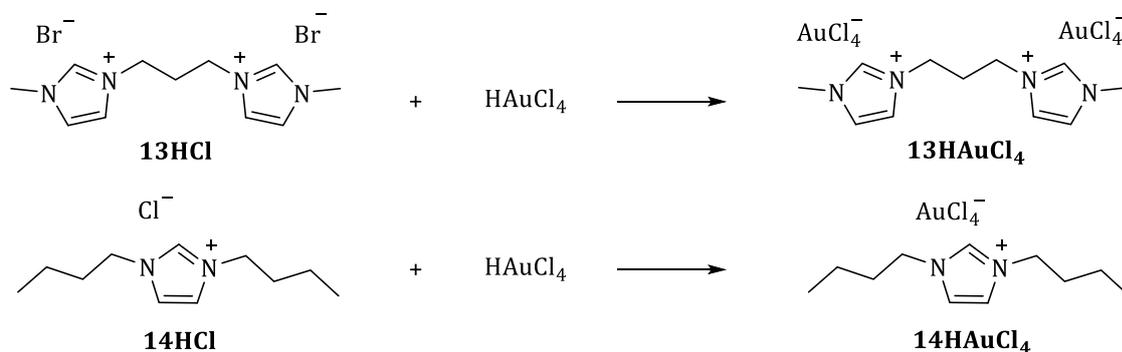


Abb. 4.23: Synthese des Biscarbenvorläufers **13HAuCl₄** und des Carbenvorläufers **14HAuCl₄**.

^v Die in Abb. 4.22 und Abb. 4.23 dargestellten Verbindungen wurden von *Thorsten Hölzel* im Rahmen seiner Bachelorarbeit synthetisiert und nach der Methode von *Beer et al.*²⁷ und nach der Methode von *Vignolle und Tilley*⁹ zu Goldnanopartikeln umgesetzt.

Im Gegensatz zu den andern drei Verbindungen weicht die Elementaranalyse des Salzes **13HAuCl₄** extrem von den berechneten Werten ab. Erst die Vermessung einer Einkristallstruktur dieser Verbindung zeigte, dass eines der beiden Tetrachloroaurat-Anionen (Au^{3+}) zu einem linearen Dichloroaurat-Anion (Au^+) reduziert wurde (Abb. 4.25). Dieses Phänomen wurde bereits in anderen Arbeitsgruppen beobachtet. Jedoch wurde hier keine schlüssige Erklärung gefunden. Es wurde lediglich vermutet, dass das verwendete Lösungsmittel DMF bzw. DMSO als Reduktionsmittel fungierte.⁵¹ Unter der Annahme, dass sich beim Anionenaustausch elementares Bromid gebildet hat, würde zum einen die intensiv dunkelbraune Färbung und zum anderen die Reduktion eines Tetrachloroaurat-Anions erklären. Anhand der Redoxpotentiale von 1.40 V für $\text{Au}^+/\text{Au}^{3+}$ und 1.07 V für Br^-/Br_2 ist diese Reaktion thermodynamisch begünstigt. Ein weiteres Indiz ist, dass so die Elementaranalyse mit den berechneten Werten übereinstimmt. Dennoch sind Gold(III)-Verbindungen mit Bromid durchaus bekannt. So sind die Verbindungen HAuBr_4 und AuBr_3 kommerziell erhältlich.^{vi}

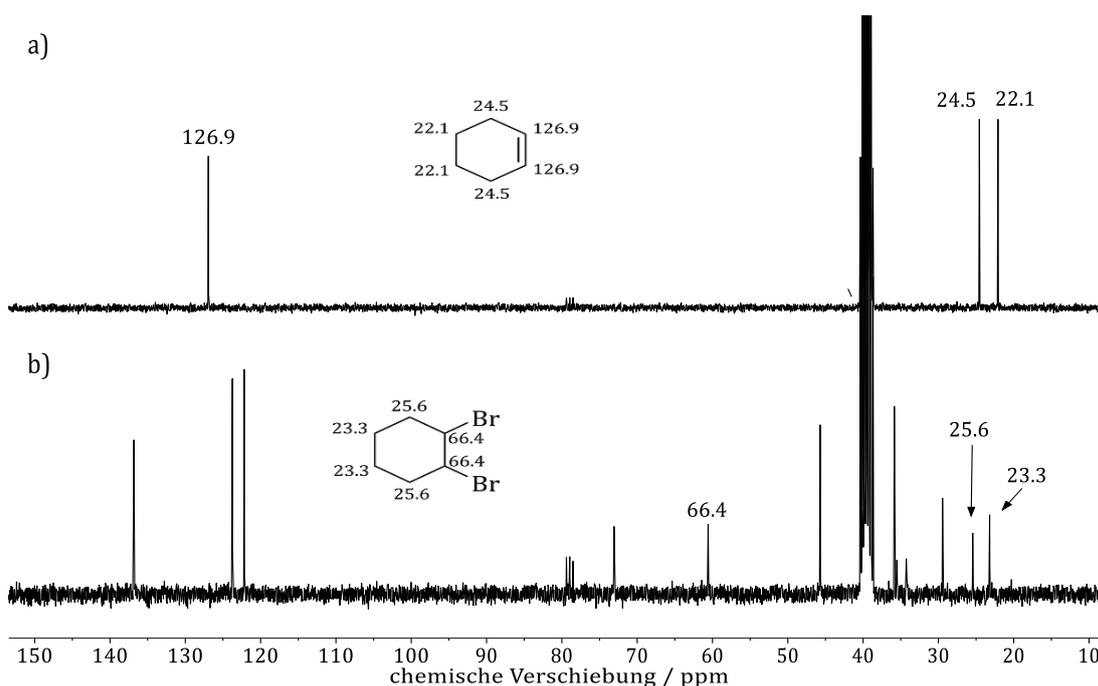


Abb. 4.24: ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von a) Cyclohexen in DMSO-d₆ und b) dem Carbonylvorläufer **13HAuCl₄** und Cyclohexen in DMSO-d₆. Die nicht beschrifteten Signale im Spektrum b) stammen vom 1,1'-Propylbis(3-methyl-imidazolium)-Dikation.

^{vi} $\text{HAuBr}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: Sigma Aldrich, CAS Nr.: 1184171-66-1, Artikelnr.: 442127-1G
 AuBr_3 : Sigma Aldrich, CAS Nr.: 10294-28-7, Artikelnr.: 398470-1G

Als Beweis für die Existenz von elementarem Brom wurde eine elektrophilen Addition mit Cyclohexen durchgeführt. In einem NMR Versuch wurde die Verbindung **13HAuCl₄** in DMSO-*d*₆ gelöst und mit Cyclohexen versetzt. Nach 30 min Reaktionszeit wurde ein ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum aufgenommen (Abb. 4.24). Im resultierenden Spektrum sind die Signale für die olefinischen Kohlenstoffatome nicht mehr zu beobachten. Stattdessen treten die charakteristische Signale für das 1,2-Dibromcyclohexan auf. Des Weiteren bestätigt auch das gemessene EI Massenspektrum die Bildung des Additionsproduktes.

Durch die Diffusion von *n*-Hexan in eine gesättigte Lösung von **13HAuCl₄** in Aceton wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Aufgrund dieser Lösungsmittelkombination konnte in der Kristallstruktur kein elementares Brom detektiert werden, weil es mit Aceton zu Bromaceton reagierte. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* (Nr. 60) mit vier Moleküleinheiten in der Elementarzelle. Alle Winkel und Bindungslängen in den Imidazoleinheiten stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit mit literaturbekannten Werten überein.⁵² Die Heterozyklen sind vollständig planar und die Propylbrücke liegt in der typischen Zick-Zack Konformation vor mit nahezu idealen Tetraederwinkeln (Abb. 4.25). Die vier Chloro-Liganden im [AuCl₄]⁻ Anion sind mit den Winkel von 90.69(9)° bzw. 89.31(9)° quadratisch planar um das Goldatom angeordnet, welches auf einem kristallographischen Inversionszentrum lokalisiert ist. Das Goldatom im linearen [AuCl₂]⁻ Anion und das C6 Atom der Propylbrücke befinden sich auf einer kristallographischen zweizähligen Schraubenachse.

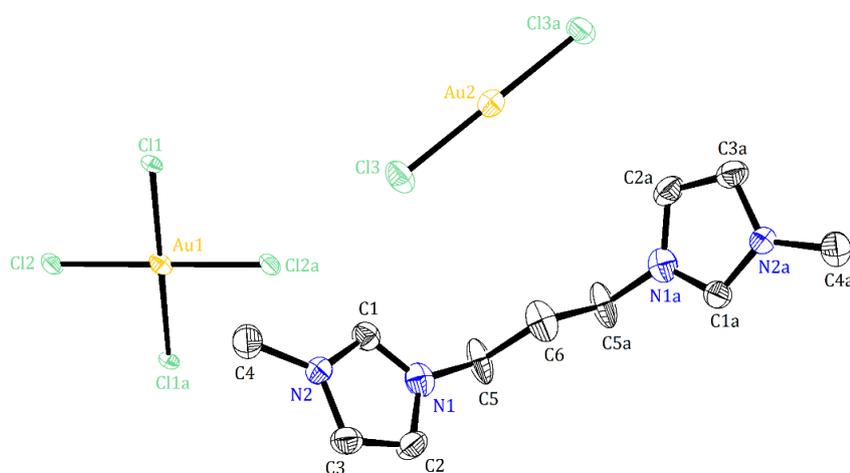


Abb. 4.25: Molekülstruktur der Verbindung **13HAuCl₄**. Die Wasserstoffatome wurden aufgrund der Übersicht entfernt. Die thermisch bedingten Ellipsoide sind mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit gezeigt

Die Abstände zwischen den aciden Protonen der Imidazolium-Kationen und den Chloratomen der Anionen liegen bei 263.29(3) pm bzw. 273.80(4) pm und sind somit kürzer als die Summe der van der Waals Radien von Wasserstoff und Chlor (110 pm + 175 pm = 285 pm).⁵³ Diese intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sind vermutlich auf die interionischen Coulomb-Kräfte zurückzuführen und scheinen die Anordnung der Kationen und Anionen im Kristall maßgeblich zu bestimmen (Abb. 4.26). An dieser Stelle sei vermerkt, dass die Wasserstoffpositionen nicht mit der Differenzelektronendichtekarte bestimmt worden sind, sondern mit dem Reitermodell verfeinert wurden. Allerdings sind die berechneten Positionen aufgrund der starren Anordnung der Imidazolium CH-Einheiten ein adäquates Modell.

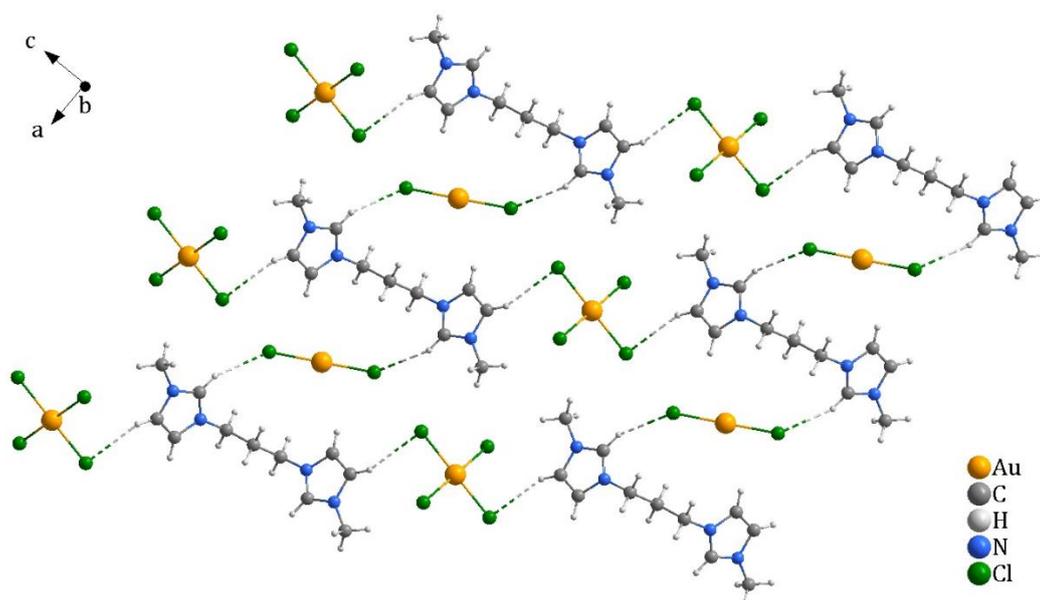


Abb. 4.26: Ausschnitt der Kristallstruktur der Verbindung **13AuCl₄**. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind mit gestrichelten Linien markiert.

4.2.2 Synthese der Goldnanopartikel nach Beer et al.

Zur Synthese von Goldnanopartikeln nach der Methode von Beer et al. werden die [NHC][AuCl₄] Salze in Toluol gelöst und der Carbovorläufer bei 273 K mit Natriumhydrid deprotoniert. Nach Zugabe einer wässrigen Natriumborhydrid Lösung bilden sich die Goldnanopartikel in der wässrigen Phase aus. Um die Partikel vom gebildeten Natriumchlorid zu trennen wurden diese mehrmals abzentrifugiert und mit Millipore Wasser gewaschen. In Abb. 4.27 ist exemplarisch die Reaktionsgleichung der Goldnanopartikel **11a AuNP** dargestellt. Die TEM-Bilder der Partikel **11a-14a AuNP** sind in Abb. 4.28 bis Abb. 4.31 aufgeführt.

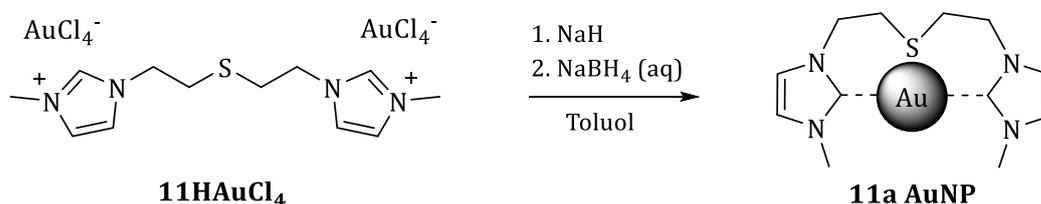


Abb. 4.27: Reaktionsgleichung zur Synthese der Nanopartikel **11a AuNP** nach der Methode von Beer et al.

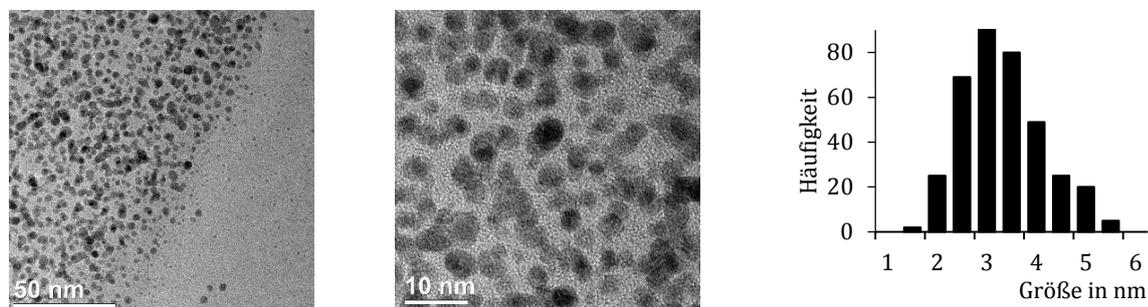


Abb. 4.28: TEM-Bilder der Goldnanopartikel **11a AuNP** mit zugehörigem Histogramm.

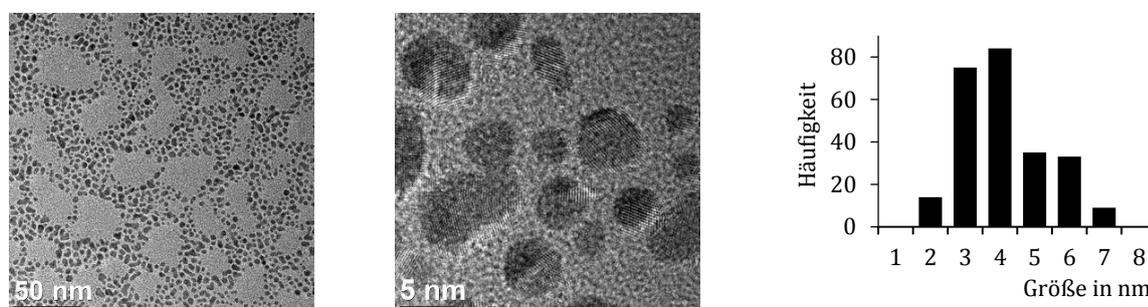


Abb. 4.29: TEM-Bilder der Goldnanopartikel **12a AuNP** mit zugehörigem Histogramm.

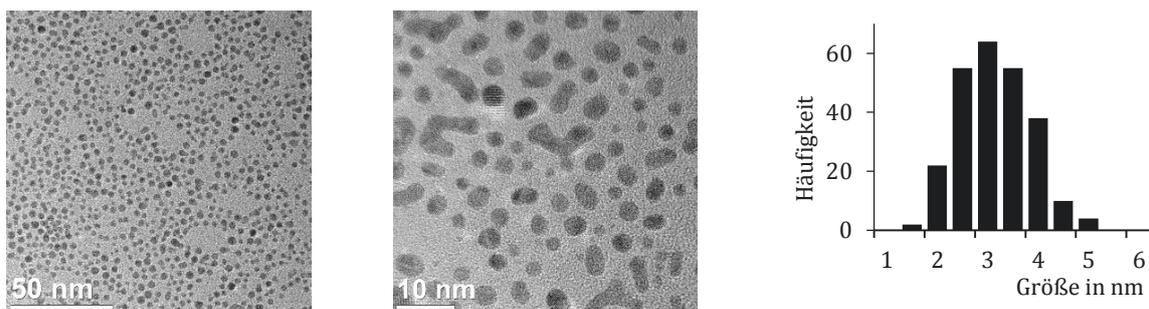


Abb. 4.30: TEM-Bilder der Goldnanopartikel **13a AuNP** mit zugehörigem Histogramm.

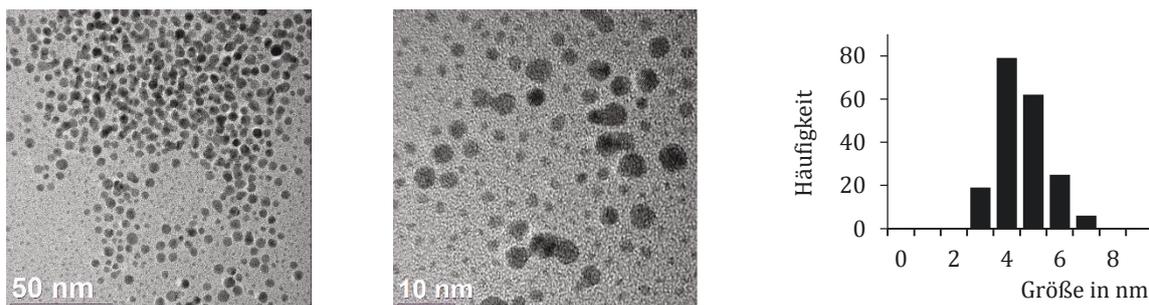


Abb. 4.31: TEM-Bilder der Goldnanopartikel **14a AuNP** mit zugehörigem Histogramm.

Die Auswertung der TEM-Bilder ergab in allen Fällen sphärische monodisperse Nanopartikel in der Größenordnung von 3 nm bis 4 nm (Tab. 4.1). In den hochauflösenden Aufnahmen sind die Interferenzmuster des Elektronenstrahls an den Netzebenen der Partikel deutlich zu erkennen. Dies lässt auf eine hohe Kristallinität der einzelnen Proben schließen, welche durch die aufgenommen Pulverdiffraktogramme bestätigt wurde. In allen vier Fällen sind die charakteristischen Reflexe bei 38.2° , 44.5° , 65.6° und 78.6° zu erkennen, welche von den (111), (200), (220), und (311) und Netzebenen des Goldkristalls mit kubisch flächenzentrierter Kugelpackung (fcc) erzeugt werden.^{vii} Alle Goldnanopartikel liegen phasenrein in der Raumgruppe Fm-3m (225) vor. Mit Hilfe der *Scherrer-Gleichung*³⁵ wurden die Partikelgrößen der einzelnen Proben bestimmt. Diese stimmen mit der Größenbestimmung anhand der TEM-Aufnahmen überein (Tab. 4.1). In Abb. 4.32 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm der Goldnanopartikel **12a AuNP** exemplarisch dargestellt.

^{vii} crystallography open database (COD ID: 1100138)

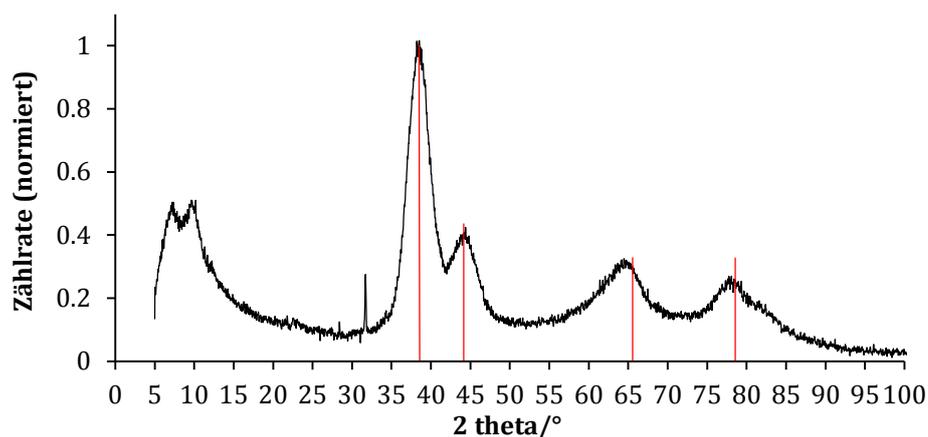


Abb. 4.32: Röntgenpulverdiffraktogramm der Goldnanopartikel **12a AuNP**, Referenz: crystallography open database (COD ID: 1100138).

Tab. 4.1: Vergleich der Größe der Nanopartikel **11a-14a AuNP** anhand von TEM-Aufnahmen und den gemessenen Pulverdiffraktogrammen.

Nanopartikel	TEM	XRD
11a AuNP	3.0(9) nm	3.0
12a AuNP	3.4(14) nm	3.5
13a AuNP	2.9(7) nm	3.0
14a AuNP	4.0(10) nm	4.0

In den EDX Spektren der Proben **11a AuNP** und **12a AuNP** ist das charakteristische Signal für die Schwefelatome bei 2.3 eV ($SK_{\alpha 1}$) zu beobachten (Abb. 4.33). Dieses überlagert sich leicht mit dem $AuM_{\alpha 1}$ Emissionssignal bei 2.1 eV. Neben den charakteristischen Signalen des Kupfergrids ($CuK_{\alpha 1}$: 8.0 eV, $CuK_{\beta 1}$: 8.9 eV) sind in allen Proben das Signal der Kohlenstoffbeschichtung bei 0.3 eV deutlich zu erkennen. Zudem tritt durch die Adsorption von Wasser bzw. Kohlenstoffdioxid in allen Messungen das Emissionssignal des Sauerstoffs bei 0.5 eV ($OK_{\alpha 1}$) auf.

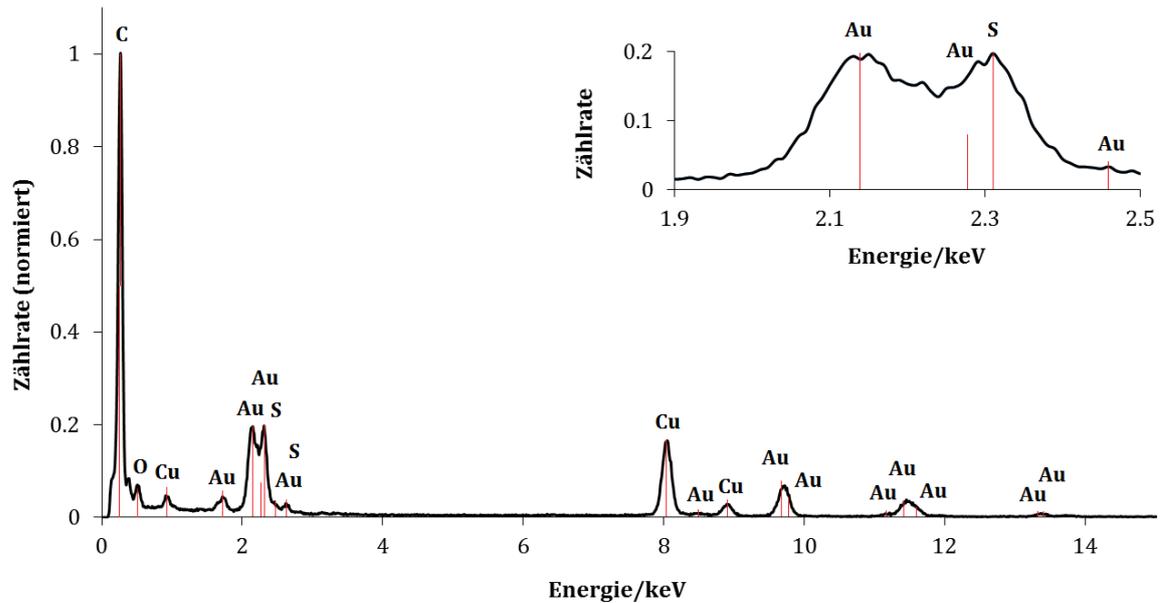


Abb. 4.33: EDX Spektrum der Nanopartikel **11a AuNP**.

Die Koordination der Schwefelatome an die Partikeloberfläche wurde mit Hilfe von aufgenommenen XPS Spektren bewiesen. In Abb. 4.34 ist das Übersichtsspektrum der Goldnanopartikel **12a AuNP** exemplarisch dargestellt. Im Spektrum sind deutlich die Signale für das Element Gold mit der Oxidationsstufe 0 zu beobachten. Die Bindungsenergie des $Au4f_{5/2}$ bzw. $Au4f_{7/2}$ Orbitals liegen bei den für Au(0) erwarteten Werten von 83 eV und 87 eV.⁵⁴ Die Bindungsenergie des $2p_{3/2}$ Orbitals des Schwefels liegt in den Proben der **11a AuNP** und **12a AuNP** Nanopartikel bei 162 eV, was charakteristisch für chemisorbierte Schwefelatome an eine Goldoberfläche ist (Abb. 4.35).^{54,55}

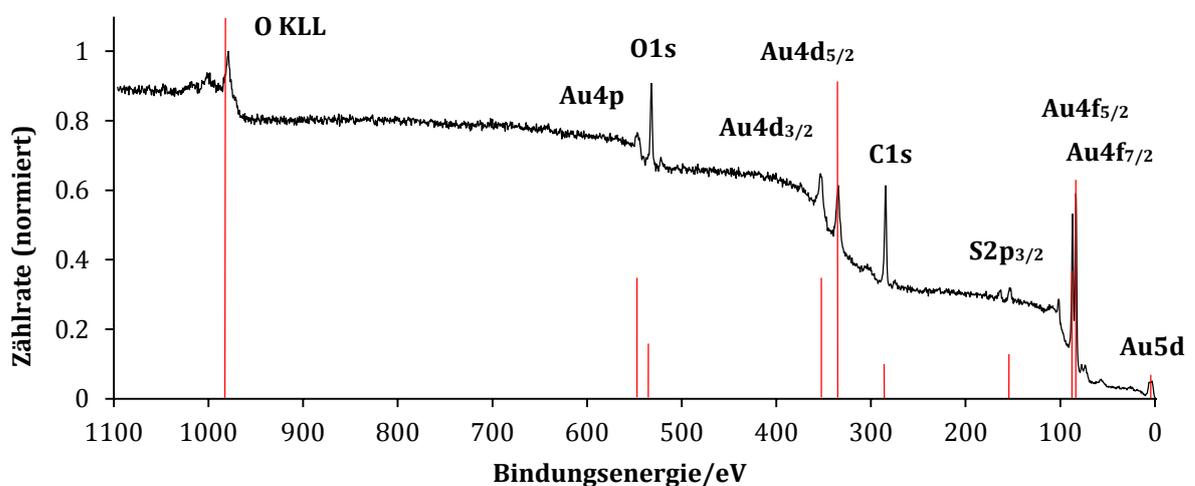


Abb. 4.34: Übersichtsspektrum der Nanopartikel **12a AuNP**

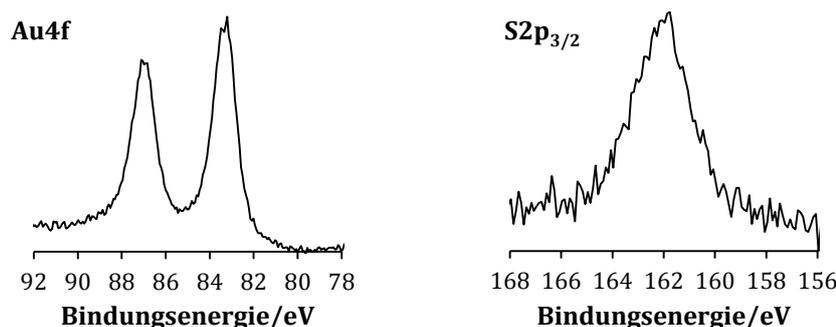


Abb. 4.35: Feinstrukturaufnahmen der Nanopartikel **12b AuNP** im Bereich der Orbitalbindungsenergie des Au4f Orbitals und des S2p Orbitals.

4.2.3 Synthese der Goldnanopartikel nach *Vignolle* und *Tilley*

Um Goldnanopartikel nach der Methode von *Vignolle* und *Tilley* zu synthetisieren, mussten zuerst die analogen Gold(I)-NHC Komplexe hergestellt werden. Nach der Umsetzung der NHC Vorläufer mit Silberoxid wurden die enthaltenden Silber(I)-NHC Komplexe auf Gold transmetalliert. Auf diese Weise wurden die in Abb. 4.36 dargestellten Komplexe in guter Ausbeute elementaranalysenrein erhalten. Das Massenspektrum der Verbindung **12AuCl** und **14AuCl** suggerierte, dass es sich hierbei um Biscarbenkomplexe der allgemeinen Formel $[\text{Au}(\text{NHC})_2]\text{Cl}$ handelt.

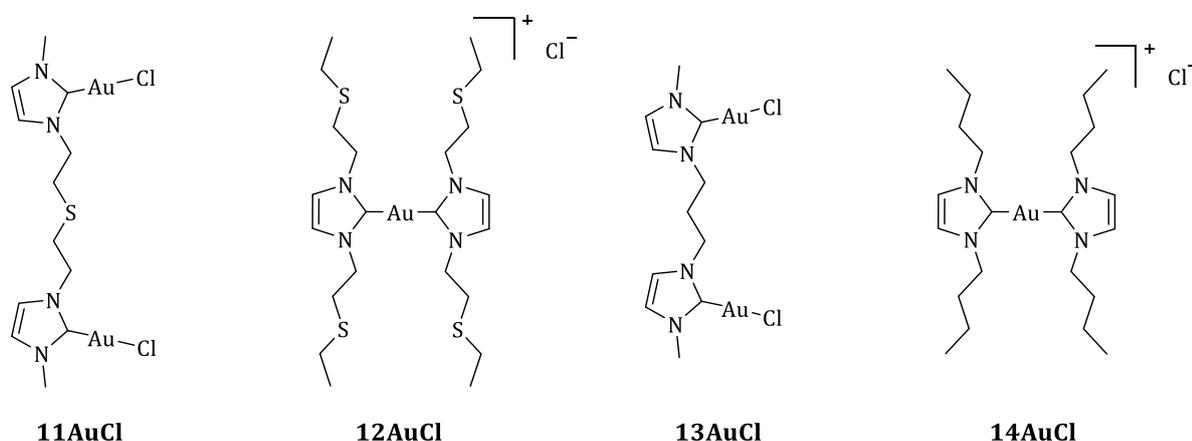


Abb. 4.36: Darstellung der verwendeten Gold(I)-NHC Komplexe.

Die Komplexe wurden anschließend in Toluol gelöst und mit einer wässrigen NaBH_4 -Lösung versetzt. Die Nanopartikel bildeten sich auch hier in der wässrigen Phase aus. Die Aufreinigung erfolgte analog zu der oben beschriebenen Methode nach *Beer et al.* Abb. 4.37 bis Abb. 4.40 zeigen die aufgenommenen TEM-Bilder.

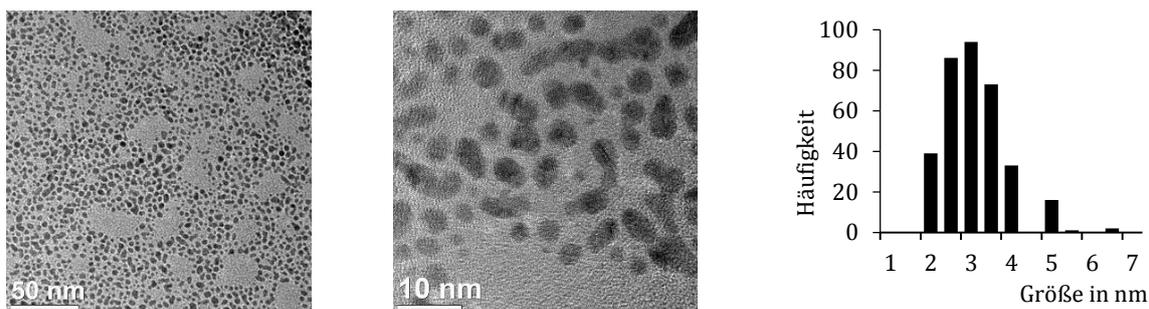


Abb. 4.37: TEM-Bilder der Goldnanopartikel **11b AuNP** mit zugehörigem Histogramm.

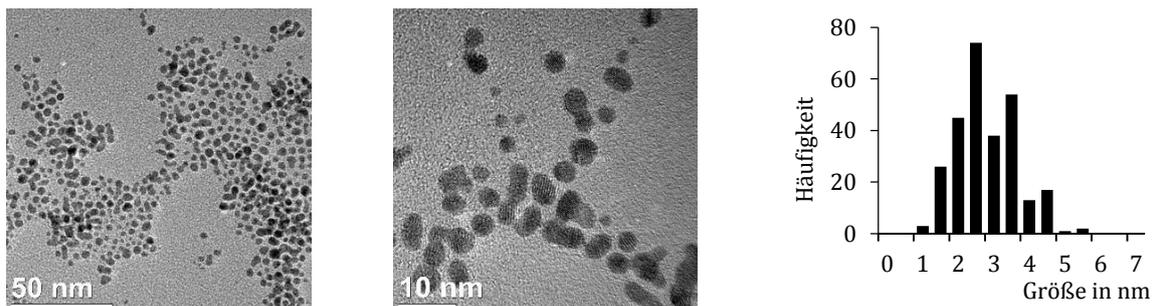


Abb. 4.38: TEM-Bilder der Goldnanopartikel **12b AuNP** mit zugehörigem Histogramm.

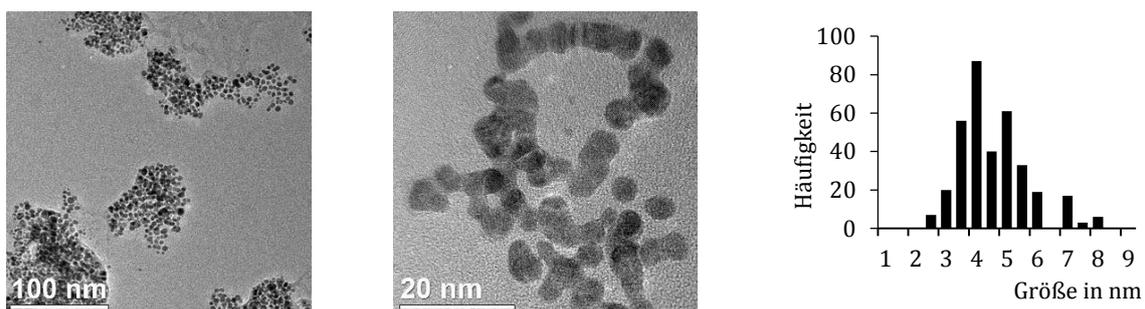


Abb. 4.39: TEM-Bilder der Goldnanopartikel **13b AuNP** mit zugehörigem Histogramm.

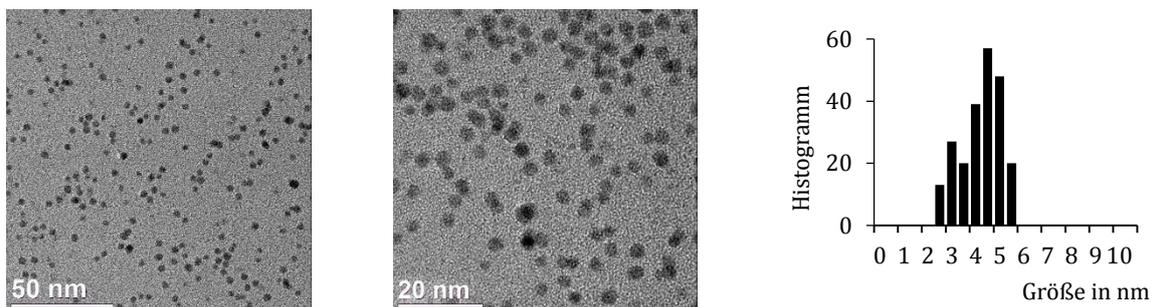


Abb. 4.40: TEM-Bilder der Goldnanopartikel **14b AuNP** mit zugehörigem Histogramm.

Analog zu der Methode von *Beer et al.* wurden auch hier sphärische Goldnanopartikel in der Größenordnung zwischen 2 nm bis 4 nm erhalten. Die einheitliche Kristallinität wurde anhand von Pulverdiffraktogrammen bestätigt und die Partikelgröße mit der *Scherrer-Gleichung*³⁵ bestimmt (Tab. 4.2). In den aufgenommenen EDX Spektren sind auch hier die Signale der Schwefelatome in den Proben **11b AuNP** und **12b AuNP** deutlich zu erkennen und die Koordination derer an die Goldoberfläche wurde auch hier über XPS Studien beobachtet.

Tab. 4.2: Vergleich der Größe der Nanopartikel **11b-14b AuNP** anhand von TEM-Aufnahmen und den gemessenen Pulverdiffraktogrammen.

Nanopartikel	TEM	XRD
11b AuNP	2.8(9) nm	3.0
12b AuNP	3.1(8) nm	3.0
13b AuNP	4.0(13) nm	4.0
14b AuNP	3.8(9) nm	4.0

Von den wässrigen Lösungen der Partikel **11b-14b AuNP** wurden UV-Vis Spektren aufgenommen (Abb. 4.41). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Intensität der transversalen Oberflächenplasmonresonanz abhängig von der Größe der jeweiligen Nanopartikel ist. Dies wurde bereits von *Link* und *El-Sayed* eingehend untersucht.⁵⁶ Erst ab einer Partikelgröße von ca. 4 nm geht die Absorptionsbande deutlich aus dem Spektrum hervor. Die Partikel **13b AuNP** und **14b AuNP** zeigen bei ~510 nm die für Gold charakteristische Plasmonresonanzbande. Bei den kleineren Partikeln ist an dieser Stelle lediglich eine Schulter zu erkennen.

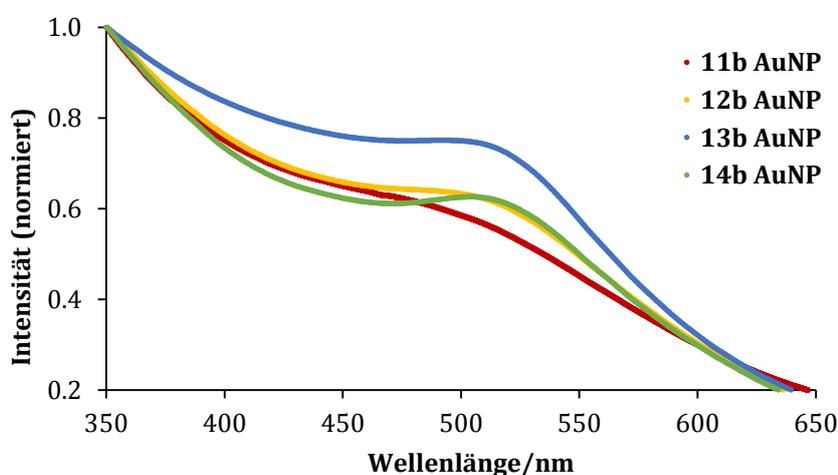


Abb. 4.41: Darstellung der UV-Vis Spektren der Nanopartikel **11b-14b AuNP** in wässriger Lösung.

4.2.4 Untersuchung der Stabilität der Goldnanopartikel

Um einen Eindruck von der Fähigkeit der synthetisierten N-heterozyklischen Carbene als stabilisierende Liganden für Goldnanopartikel zu erlangen, wurden die Partikellösungen unterschiedlichen Tests unterzogen. Zuerst wurden die Partikel im Vakuum getrocknet und anschließend in verschiedenen Solvenzien resuspendiert. Dabei zeigte sich, dass alle Partikel in polaren Lösungsmitteln, wie THF, Aceton, Methanol sowie Wasser löslich sind (Abb. 4.42). Die Lösungen zeigten die charakteristische rote Färbung der Goldnanopartikel, zudem war keine Agglomeration zu beobachten.

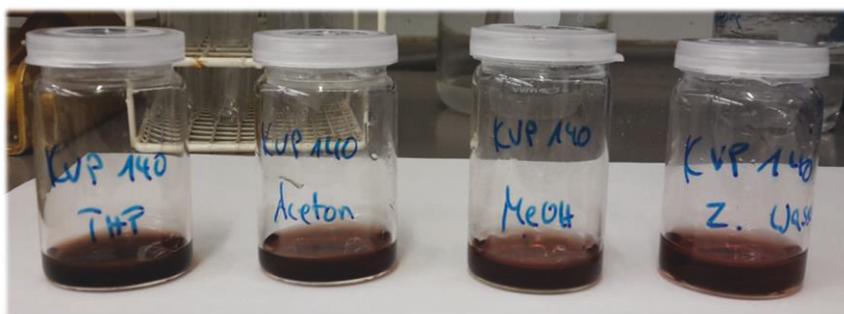


Abb. 4.42: Löslichkeitstest der Goldnanopartikel in verschiedenen polaren Solvenzien. Hier am Beispiel von **12b AuNP**.

Desweiteren wurden die Partikel **11b-14b AuNP** einerseits mehrmals in wässriger Lösung zum Sieden gebracht und andererseits mehrmals auf 0°C abgekühlt um anschließend wieder auf Raumtemperatur gebracht zu werden. Anhand der TEM-Bilder, die nach jeweils 5 Zyklen aufgenommen wurden, ist deutlich zu erkennen, dass der Temperaturunterschied keinen Einfluss auf die Partikelgröße besitzt (Abb. 4.43). Auch eine lange Lagerung als Feststoff sowie in Lösung führte nicht zur Agglomeration der Partikel (Abb. 4.44).

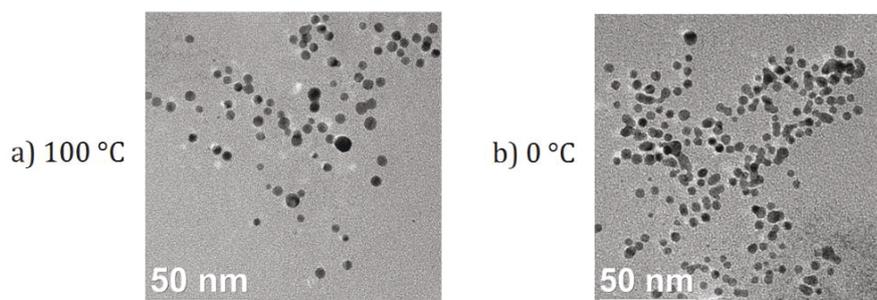


Abb. 4.43: TEM-Aufnahmen der Nanopartikel **13b AuNP** nach 5 Zyklen Raumtemperatur/100°C (links) und nach 5 Zyklen Raumtemperatur/0°C (rechts).

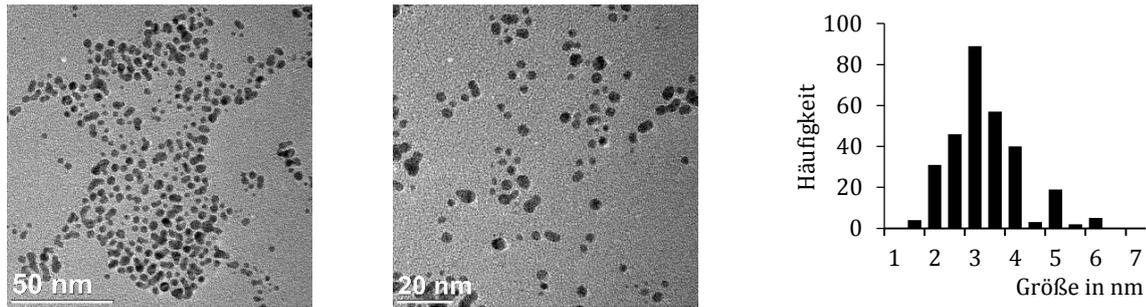


Abb. 4.44: TEM-Aufnahmen der Nanopartikel **11b AuNP** nach 3 Monaten Lagerung an der Luft.

Als letztes wurde die Stabilität der Goldnanopartikel bei unterschiedlichen pH-Werten getestet. Dabei war sehr schnell ersichtlich, dass die Nanopartikel **13b AuNP** und **14b AuNP** in saurer Lösung nicht stabil sind. Die Lösung färbte sich nach Zugabe von wenigen Tropfen einer 5molaren HCl Lösung spontan violett und ein schwarzer amorpher Feststoff fiel aus. TEM-Aufnahmen der violetten Lösung zeigen deutlich die starke Agglomeration der Partikel. Im basischen Milieu sind hingegen alle Partikel stabil. Hier blieben die Lösungen weiterhin rot gefärbt und die TEM-Aufnahmen zeigten ebenfalls keine Agglomeration der Partikel (Abb. 4.45). Erstaunlicherweise waren die Nanopartikel **11b AuNP** und **12b AuNP** im sauren Milieu stabil. Hier war auch nach 3 Tagen keine Verfärbung der charakteristischen roten Lösung zu beobachten. Abb. 4.46 zeigt die nanopartikulären Lösungen von **12b AuNP** und **14b AuNP** vor und nach der Zugabe der HCl Lösung. Es ist deutlich zu erkennen, dass die violette Färbung und damit die Agglomeration der Goldnanopartikel nur im Falle von **14b AuNP** zu beobachten ist.



Abb. 4.45: links: TEM-Aufnahmen der Nanopartikel **12b AuNP** im sauren Milieu. mitte: Färbung der Nanopartikellösung im sauren Milieu (violett) und im neutralen bzw. basischen Bereich (rot). rechts: TEM-Aufnahmen der Nanopartikel **12b AuNP** im basischen Milieu.



Abb. 4.46: Nanoparticuläre Lösungen von **14b AuNP** (KVP 142) und **12b AuNP** (KVP 152) vor der Zugabe der 5molaren HCl Lösung (links). Nanoparticuläre Lösungen von **14b AuNP** (KVP 142) und **12b AuNP** (KVP 152) nach der Zugabe der 5molaren HCl Lösung (rechts).

Eine Erklärung für die spontane Aggregation der Nanopartikel **13b AuNP** und **14b AuNP** im sauren Milieu ist die mögliche Portionierung des NHC-Liganden am Carbenkohlenstoffatom. Dabei würde wieder der Carbenvorläufer als Imidazoliumsalz entstehen, welcher nicht in der Lage ist, die Nanopartikel adäquat zu stabilisieren (Abb. 4.47). Aufgrund der Koordination der Schwefelatome an die Nanopartikeloberfläche sind die Carbene **11** und **12** als dreizählige Chelatliganden aufzufassen. Selbst durch eine Protonierung des Carbenkohlenstoffatoms wäre der NHC-Ligand immer noch an der Oberfläche chemisorbiert und eine Agglomerationsreaktion der Partikel wird somit unterbunden. Nach 5 Tagen fielen aber auch hier die Partikel als schwarzer amorpher Feststoff aus.

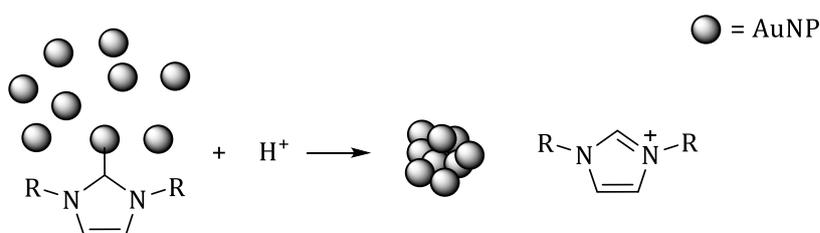


Abb. 4.47: Reaktion der NHC-stabilisierten Goldnanopartikel im sauren Milieu.

Zusammenfassend deuten alle beschriebenen Untersuchungen darauf hin, dass die hier verwendeten N-heterozyklischen Carbene gute Liganden sind, um die Nanopartikel über einen langen Zeitraum zu stabilisieren. Durch den Einbau von Thioethergruppen war eine deutlich gesteigerte Stabilität der Nanopartikel im sauren Milieu zu beobachten. Um die Bindungssituation weiterhin zu untersuchen, wurde ein ^{13}C -markiertes NHC synthetisiert, um die kovalente Carben-Metallbindung zur Stabilisierung der Nanopartikel im NMR nachzuweisen. Alle Versuche dazu sind im folgenden Kapitel enthalten.

4.3 N-heterozyklische Carbene an Rhodiumnanopartikeln

In diesem Kapitel werden die Versuche zur Synthese von NHC-stabilisierten Rhodiumnanopartikeln vorgestellt. Zur Untersuchung der Carben-Metallbindung an der Nanopartikeloberfläche wurde ein ^{13}C -markiertes NHC synthetisiert und die Partikel anschließend mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

4.3.1 ^{13}C NHC-stabilisierten Rhodiumnanopartikel

Analog zur Synthesevorschrift aus der Literatur⁵⁷ wurde zuerst der ^{13}C -markierte Carbenvorläufer $^{13}\text{C}14\text{HCl}$ mit Hilfe von isotopenmarkiertem Paraformaldehyd hergestellt (Abb. 4.48). Das Produkt wurde als ein hellgelbes Öl erhalten. Das aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum zeigt deutlich die Isotopenmarkierung des potenziellen Carbenkohlenstoffatoms (Abb. 4.49). Bei 8.63 ppm ist ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 220.9 Hz zu erkennen, was auf die $^1J_{\text{HC}}$ -Kopplung des $^{13}\text{C}2$ -Atoms mit dem aciden Proton zurückzuführen ist. Auch die Aufspaltung der Signale für die Protonen im Rückgrat und die stickstoffgebundenen $-\text{CH}_2-$ Gruppen zeigen eindeutig den erfolgreichen Einbau des isotopenmarkierten Kohlenstoffatoms in C2 Position. So spaltet das Signal der $-\text{NCH}_2-$ Gruppe in ein Dublett vom Triplet auf ($^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HC}} = 4.4 \text{ Hz}$), während die Rückgratprotonen ein Dublett vom Dublett ($^4J_{\text{HH}} = 1.6 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HC}} = 5.2 \text{ Hz}$) ausbilden.

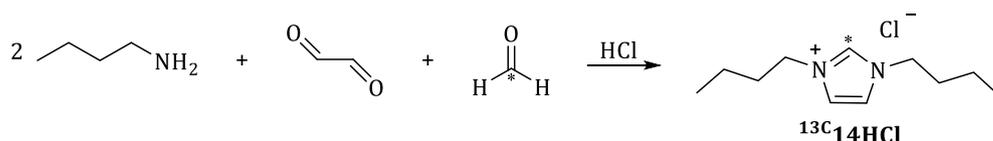


Abb. 4.48: Syntheseroute zum gewünschten Carbenvorläufer $^{13}\text{C}14\text{HCl}$.

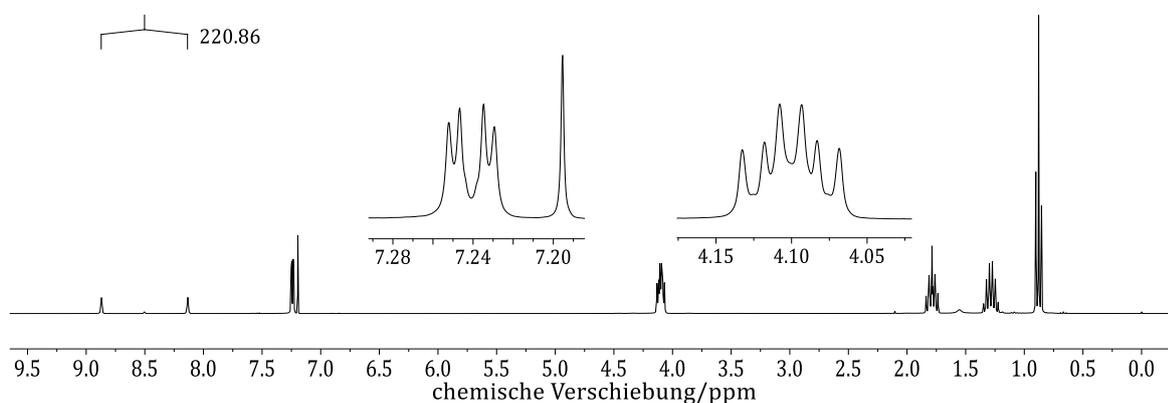


Abb. 4.49: ^1H -NMR-Spektrum des Carbenvorläufers $^{13}\text{C}14\text{HCl}$ in CDCl_3 .

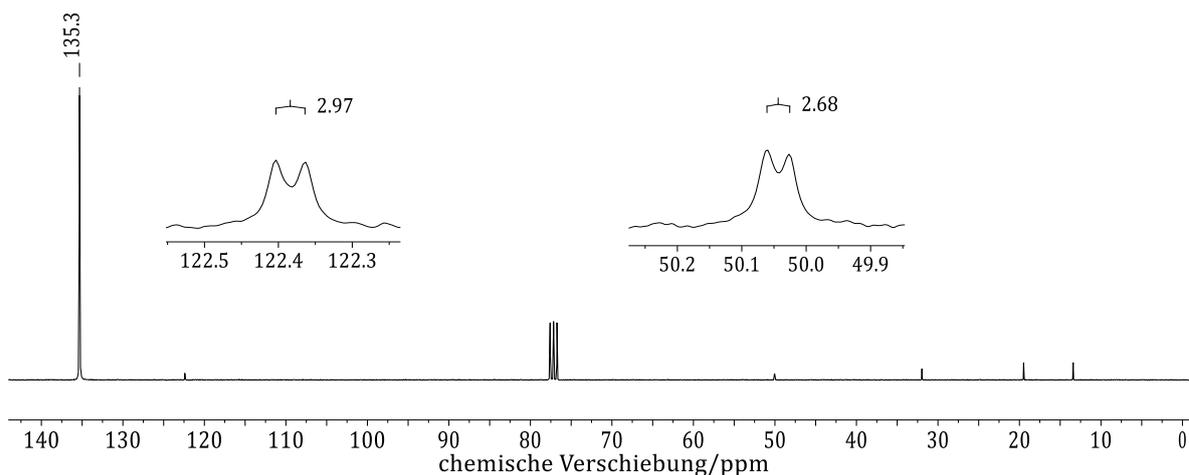


Abb. 4.50: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Carbenvorläufers $^{13}\text{C}\mathbf{14HCl}$ in CDCl_3 .

Auch im aufgenommenen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind für Rückgrat-atome und die $-\text{NCH}_2-$ Gruppe aufgrund der $^2J_{\text{CC}}$ -Kopplung mit dem potenziellen Carbenkohlenstoffatom jeweils ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 3 Hz zu erkennen (Abb. 4.50).

In Zusammenarbeit mit *Peter Brüggemann* wurde durch Umsetzung des Carbenvorläufers mit einer starken Base in Anwesenheit des Dimerkomplexes $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ der NHC-Komplex $[\text{RhCl}(\text{COD})^{13}\text{C}\mathbf{14}]$ synthetisiert. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist bei 181.6 ppm deutlich das Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{CRh}} = 51 \text{ Hz}$ für das Carbenkohlenstoffatom zu beobachten (Abb. 4.51).

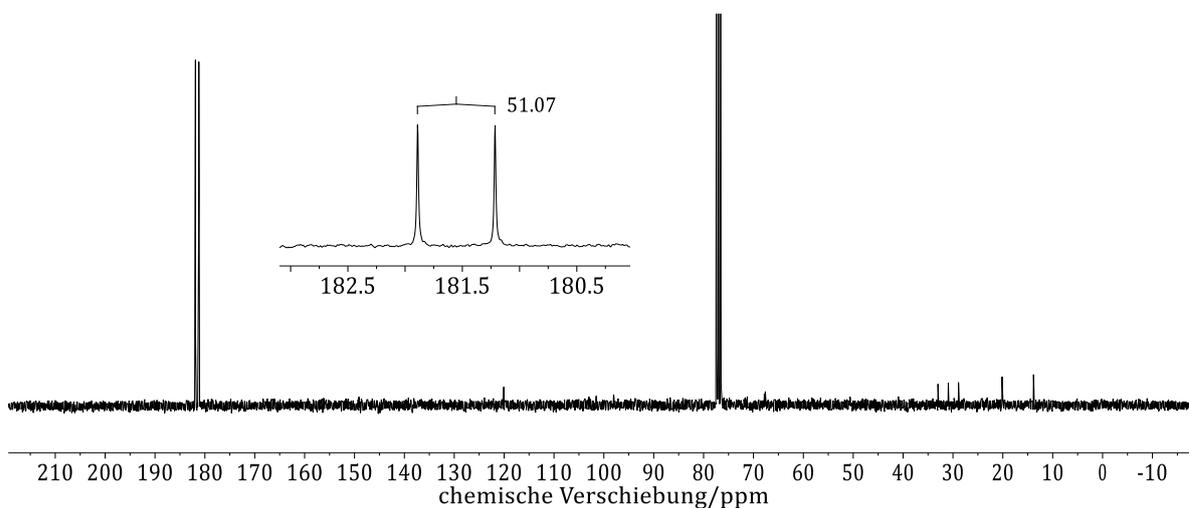


Abb. 4.51: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Komplexes $[\text{RhCl}(\text{COD})^{13}\text{C}\mathbf{14}]$ in CDCl_3 .

Sollte in den Nanopartikeln eine kovalente Carben-Metall Bindung existieren, so müsste im NMR-Spektrum der analogen Rhodiumnanopartikel ebenfalls ein Dublett bei vergleichbarer Resonanzlage zu beobachten sein. Hierfür wurde der Komplex in Toluol- d_8 gelöst und mit einer wässrigen Natriumborhydrid Lösung versetzt. Dabei verfärbte sich die organische Phase innerhalb von 30 min dunkelbraun. Die Nanopartikel wurden mittels TEM und EDX erfolgreich charakterisiert. In den TEM-Aufnahmen sind sehr kleine sphärische Partikel mit einem Durchmesser von 2.3(4) nm zu erkennen (Abb. 4.52).

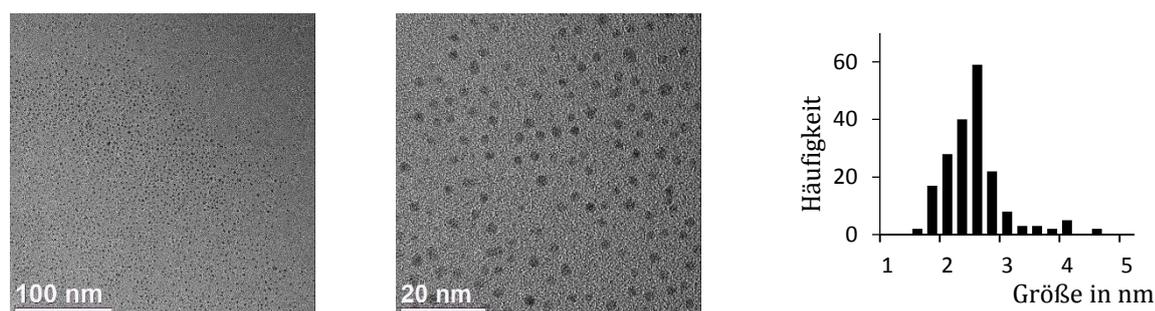


Abb. 4.52: TEM-Aufnahmen und Histogramm der Nanopartikel $^{13}\text{C}14$ RhNP.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein breites Signal bei 182.9 ppm für das Carbenkohlenstoffatom zu verzeichnen (Abb. 4.53). Trotz der Isotopenmarkierung ist die Intensität des Signals, im Vergleich zum Signal für das Carbenkohlenstoffatom des $[\text{RhCl}(\text{COD})^{13}\text{C}14]$ Komplexes, ungewöhnlich gering (Abb. 4.51). Untersuchungen von monomolekularen Schichten auf Metalloberflächen zeigten, dass die Signale der metallgebundenen Kerne im NMR-Spektrum eine geringe Intensität aufweisen und diese zudem stark verbreitert sind.⁴¹ In einigen Fällen sind diese gar nicht zu beobachten. Auch *Glorius* und *Ravoo* beschrieben in ihrer Veröffentlichung dieses Phänomen und sahen das Fehlen des Signals des Carbenkohlenstoffatoms als Beweis dafür, dass der NHC-Ligand an der Oberfläche der Palladiumnanopartikel bindet.¹⁰ Aufgrund der Signalverbreiterung, der geringen Intensität und der annähernd gleichen chemischen Verschiebung sowie der Aufspaltung zu einer Dublett mit gleicher Kopplungskonstante wie der Komplex $[\text{RhCl}(\text{COD})^{13}\text{C}14]$ belegt dieses NMR-Spektrum eindeutig, dass der NHC-Ligand mit dem Carbenkohlenstoffatom kovalent an die Nanopartikeloberfläche gebunden ist.

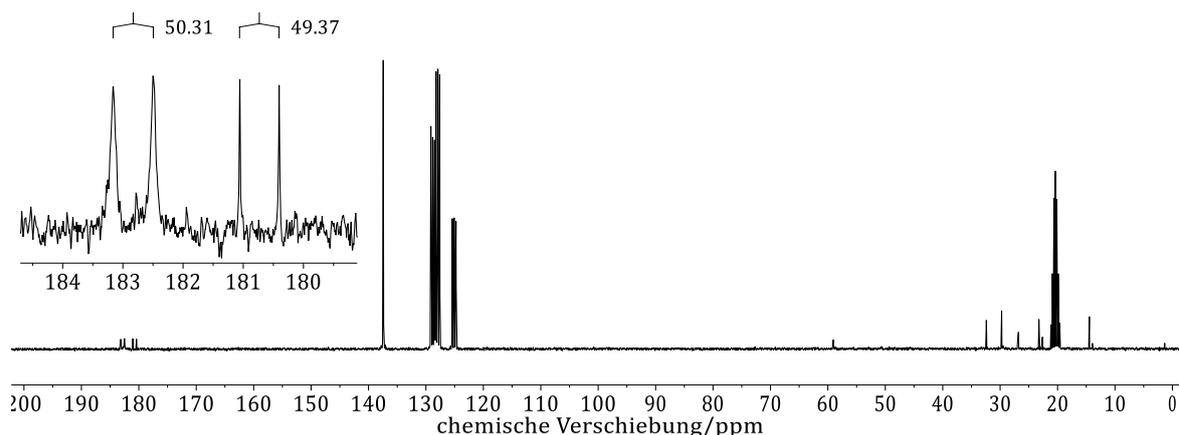


Abb. 4.53: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Nanopartikel $^{13}\text{C}14$ RhNP in Toluol- d_8 .

Bei 180.7 ppm ist ein scharfes Dublett mit einer Kopplungskonstante von ebenfalls 50 Hz zu erkennen. Obwohl Natriumborhydrid im 10fachen Überschuss eingesetzt wurde, deutet das NMR-Spektrum darauf hin, dass in der Lösung noch molekulare Rhodium-NHC Komplexe vorhanden sind. Dieser doppelte Signalsatz ist auch für die übrigen Signale des NHC-Liganden zu beobachten. Analog zu den Beobachtungen von *Richeter et al.*¹⁵ scheinen sich auch hier aus den Nanopartikeln wieder molekulare Komplexe zu bilden. Diese konnten aber im Laufe der Arbeit nicht isoliert werden.

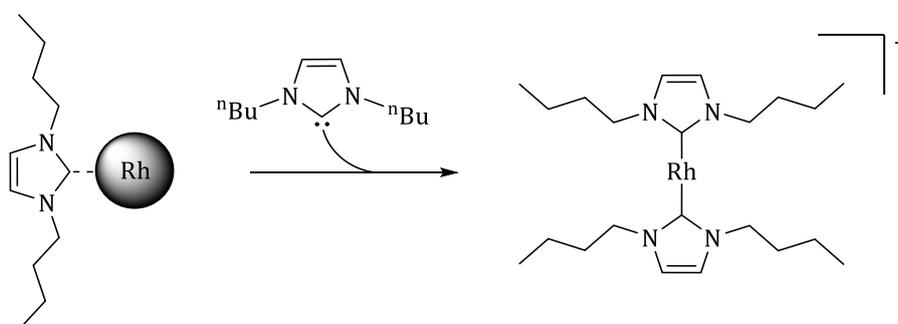


Abb. 4.54: Bildung eines molekularen Komplex aus den NHC-stabilisierten Nanopartikeln nach dem Modell von *Richeter et al.*¹⁵

4.3.2 Rhodiumnanopartikel mit Thioether-modifiziertem N-heterozyklischen Carben

Nachdem die Bindungssituation des Carbenkohlenstoffatoms an die Nanopartikeloberfläche im vorherigen Kapitel eingehend untersucht wurde, werden hier die Eigenschaften des schwefelhaltigen NHC-Liganden **12** im Bezug zur Stabilisierung von Rhodiumnanopartikeln betrachtet. Zunächst wurde der Komplex $[\text{RhCl}(\text{COD})\mathbf{12}]$ synthetisiert und dieser anschließend mit Natriumborhydrid zu den analogen Nanopartikeln umgesetzt.

Der in Abb. 4.55 dargestellte Komplex besitzt C_s -Symmetrie, somit lassen sich die zwei NHC-Seitenketten durch die Spiegelebene ineinander überführen. Die vier Protonen der jeweiligen $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ Brücke sind nicht isochron und erzeugen jeweils für sich ein Signal im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 4.56). Anhand der chemischen Verschiebung und der unterschiedlichen Kopplungskonstanten können die Signale den einzelnen Protonen zugeordnet werden. Der Wert der geminalen Kopplungskonstante ist abhängig vom s-Charakter des Hybridorbitals des Kohlenstoffatoms und liegt bei aliphatischen Verbindungen um die 12 Hz. Die vicinale Kopplung ist vom Diederwinkel abhängig (*Karplus-Beziehung*), demnach ist eine *trans* Kopplung (10-15 Hz) größer als eine *cis* Kopplung (2-5 Hz).⁵⁸

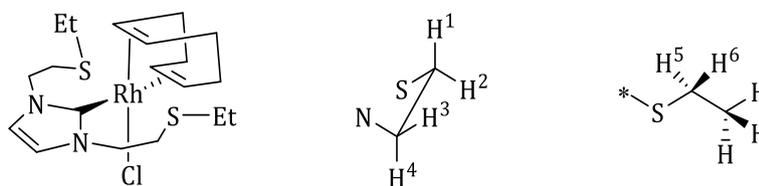


Abb. 4.55: Darstellung des oktaedrischen $[\text{RhCl}(\text{COD})\mathbf{12}]$ Komplexes (links), Ausschnitt der $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ -Brücke (mittig) und Ausschnitt der endständigen S-Ethyl Gruppe (rechts).

Aus Abb. 4.55 geht deutlich hervor, dass bei der dargestellten starren Anordnung der Seitenkette die Protonen H^1 und H^4 *trans* zueinander stehen. In deren Signalen sollte also die größere Kopplungskonstante für die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung zu finden sein. Die Signale bei 4.15 ppm und bei 2.06 ppm zeigen jeweils die erwartete Aufspaltung (ddd, $^2J_{\text{H}^1\text{H}^2} = 14.3$ Hz, $^3J_{\text{H}^1\text{H}^4} = 12.2$ Hz, $^3J_{\text{H}^1\text{H}^3} = 2.0$ Hz, H^1 und ddd, $^2J_{\text{H}^4\text{H}^3} = 14.3$ Hz, $^3J_{\text{H}^4\text{H}^1} = 12.2$ Hz, $^3J_{\text{H}^4\text{H}^2} = 2.0$ Hz, H^4). Aufgrund der höheren Elektronegativität des Stickstoffatoms im Vergleich zum Schwefelatom ist das Signal bei tieferem Feld dem H^4 Protonen zuzuschreiben. Für die Protonen H^3 und H^2 ergeben sich nur *cis* Kopplungen. Deren Signale sind jeweils bei 4.56 ppm und bei 3.37 ppm zu beobachten

($^2J_{\text{H}_2\text{H}_1} = 14.0 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H}_2\text{H}_3} = 3.0 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H}_2\text{H}_4} = 3.0 \text{ Hz}$). Die definierte Aufspaltung der Protonensignale für die $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ Brücke lässt sich durch eine starre Anordnung der Seitenkette erklären. Nach dem HSAB-Konzept sollten Rhodium und Schwefel eine hohe Affinität zueinander aufweisen, so dass zeitweise die Schwefelatome abwechselnd an das Zentralatom koordinieren. Vermutlich liegt ein „Dangling“ vor, bei dem der Koordinationswechsel relativ zur NMR-Zeitskala schnell erfolgt. Dadurch wären die zwei Seitenketten im Mittel wieder äquivalent. Aufgrund der freien Rotation der endständigen Methylgruppe sind diese Protonen alle chemisch und magnetisch äquivalent und erzeugen das Triplet bei 1.24 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$). Die Protonen der Methylengruppe sind nicht isochron und bilden jeweils bei 2.56 ppm und bei 2.44 ppm ein Dublett vom Quartett aus ($^2J_{\text{HH}} = 13.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 13.5 \text{ Hz}$).

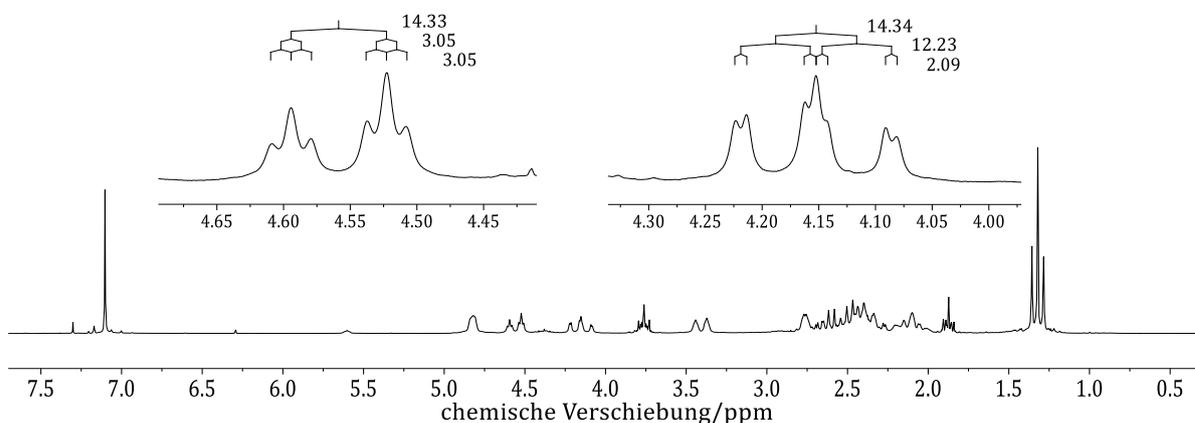


Abb. 4.56: ^1H -NMR-Spektrum des $[\text{RhCl}(\text{COD})_{12}]$ Komplexes in CDCl_3 .

Innerhalb kurzer Zeit fiel aus der NMR Lösung ein oranger kristalliner Feststoff aus, so dass es nicht möglich war ein adäquates $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu vermessen. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der Feststoff erneut in Actoniril- d_3 gelöst. Das ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Überstandenes zeigten nur die charakteristischen Signale für unkoordiniertes 1,5-Cyclooctadien. Zudem waren in den NMR-Spektren des Feststoffes die Signale für koordiniertes COD nicht mehr zu beobachten. Auch im Massenspektrum fehlte das Signal bei $m/z = 490$ für den $[\text{RhCl}(\text{COD})_{12}]$ Komplex. Hingegen war der Peak mit der Intensität von 100% bei $m/z = 382$ zu finden. Die Differenz von 108 entspricht genau dem Wert der molaren Masse von COD. Anhand dieser Beobachtungen ist davon auszugehen, dass der

ursprüngliche Komplex durch die Eliminierung des labil gebundenen COD-Liganden zum quadratisch planaren $[\text{RhCl}\mathbf{12}]$ Komplex reagiert (Abb. 4.57).

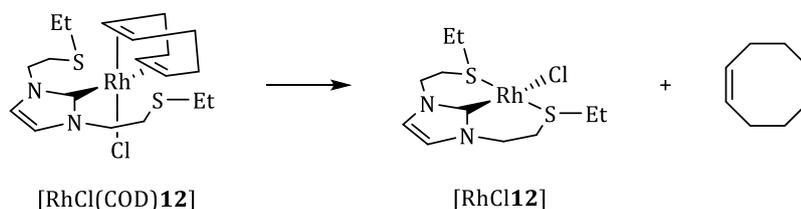


Abb. 4.57: Eliminierung von COD aus dem oktaedrischen Komplex.

Im Laufe der Arbeit war es jedoch nicht möglich diesen Komplex analysenrein zu isolieren. Es zeigte sich aber, dass der $[\text{RhCl}(\text{COD})\mathbf{12}]$ Komplex als Feststoff stabil ist, da NMR-spektroskopische Untersuchungen zu einem späteren Zeitpunkt die gleichen Ergebnisse lieferten. Ein vergleichbarer Komplex der Verbindung $[\text{RhCl}\mathbf{12}]$ ist mit Palladium als Zentralatom bereits literaturbekannt. Hier wurde die Koordination eines Schwefelatoms durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt.⁵⁹

Zeitweise wurde eine simultane Koordination beider Schwefelatome angenommen. Der vermutete oktaedrische Rhodiumkomplex mit 20 Valenzelektronen wäre jedoch instabil. Durch die Oxidation von Rhodium(I) zu Rhodium(III) würde wieder ein stabiler 18VE Komplex entstehen. Mit Hilfe von XPS Messungen wurde die Oxidationsstufe des Zentralatoms bestimmt (Abb. 4.58). In der Literatur sind die Bindungsenergien des $\text{Rh}3d_{5/2}$ Orbitals in Rhodium(I) und Rhodium(III) Komplexen bekannt (Abb. 4.59).⁵⁴ In diesem Fall wurde für dieses Orbital eine Bindungsenergie von 310 eV gemessen, was einem Rhodiumatom in der Oxidationsstufe +3 entspricht. Jedoch ist die Bindungsenergie der Elektronen nicht allein abhängig von der Oxidationsstufe des Metalls, sondern auch die Donor- und Akzeptoreigenschaften der koordinierten Liganden spielen eine entscheidende Rolle.⁵⁴ Im diesen Fall wurde die Lage des $\text{Rh}3d_{5/2}$ Signals mit der Bindungsenergie in $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ und $[\text{RhCl}_3(\text{PPh}_3)_3]$ Komplexen verglichen.

O KLL F KLL

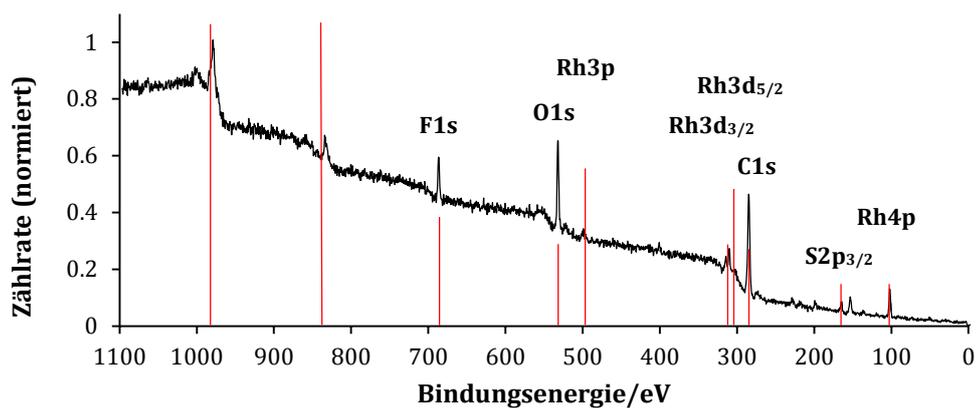


Abb. 4.58: Übersichtsspektrum der Verbindung $[\text{RhCl}(\text{COD})\mathbf{12}]$.

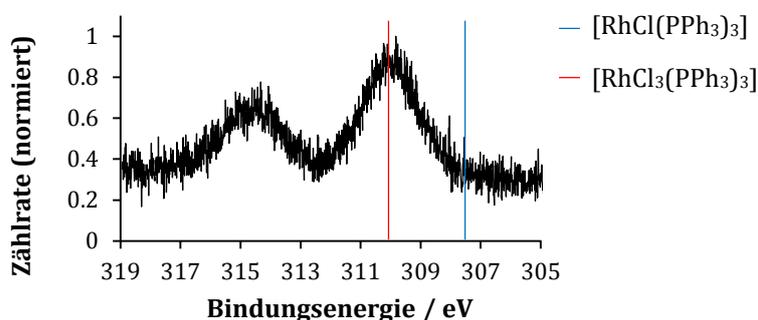


Abb. 4.59: Feinstrukturaufnahmen der Verbindung $[\text{RhCl}(\text{COD})\mathbf{12}]$ im Bereich der Orbitalbindungsenergie des $\text{Rh}3d_{5/2}$ Orbitals.

Um die koordinativen Eigenschaften des Carbens **12** weiterhin zu untersuchen, wurde der Carbenvorläufer **12HCl** mit dem Dimerkomplex $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ zum $[\text{IrCl}(\text{COD})\mathbf{12}]$ Komplex umgesetzt (Abb. 4.60). Im Gegensatz zum analogen Rhodiumkomplex ist dieser in Lösung über einen langen Zeitraum stabil, so dass die Messung eines $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums möglich war (Abb. 4.61). Aufgrund der C_s -Symmetrie des Komplexes sind im Spektrum 10 Signale bei erwarteter Resonanzlage zu erkennen.

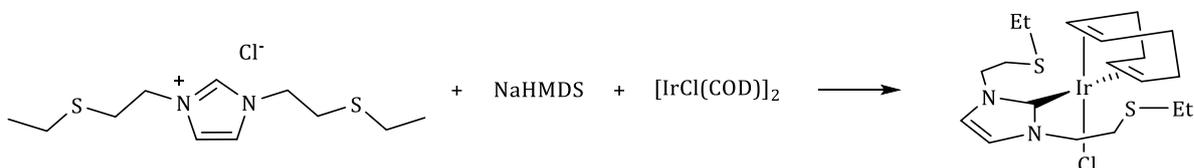


Abb. 4.60: Umsetzung des Carbenvorläufers **12HCl** mit dem Dimerkomplex $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$.

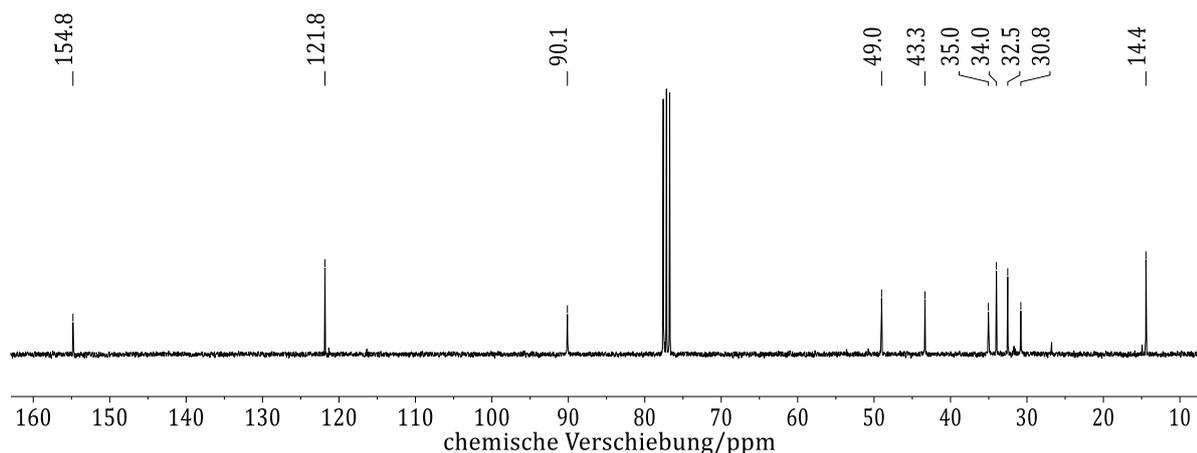


Abb. 4.61: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3 des $[\text{IrCl}(\text{COD})\mathbf{12}]$ Komplexes.

Um die hier aufgeführten Unstimmigkeiten eindeutig aufklären zu können, wäre die Vermessung einer Kristallstruktur wünschenswert gewesen. Im Laufe der Arbeit gelang es aber nicht für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten.

Dennoch wurde aus dem $[\text{RhCl}(\text{COD})\mathbf{12}]$ Komplex in einer Redoxreaktion mit Natriumborhydrid sehr kleine sphärische Nanopartikel mit einem Durchmesser von 3.1(7) nm synthetisiert (Abb. 4.62).

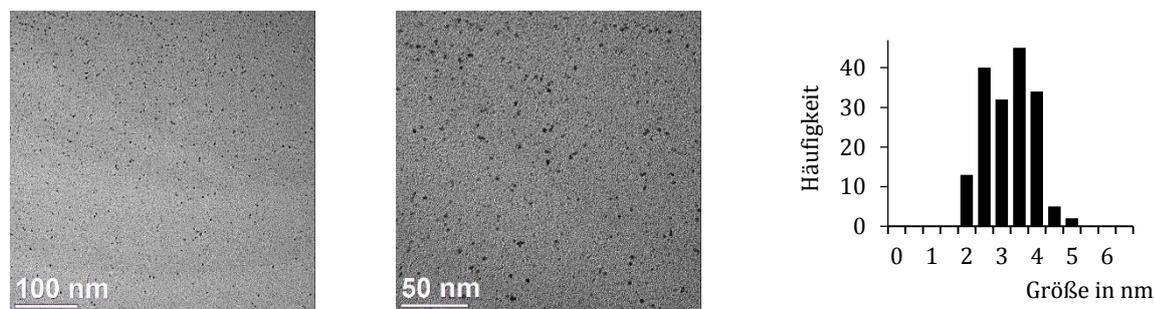


Abb. 4.62: TEM-Bilder der Nanopartikel $\mathbf{12RhNP}$ und zugehörigem Histogramm.

5 Zusammenfassung

Zu Beginn der Arbeit wurde untersucht, ob ein Austausch an der Nanopartikeloberfläche zwischen zwei konkurrierenden NHC-Liganden erfolgt. Dazu wurde ein fluorhaltiges NHC entwickelt, um dieses mittels $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie zuverlässig und schnell nachzuweisen. Bei der Synthese der Nanopartikel stellte sich heraus, dass der eingesetzte Phasentransferkatalysator (Tetraoctylammonium bromid, TOAB) allein in der Lage ist die Nanopartikel adäquat zu stabilisieren. Aus diesem Grund wurde auf den Zusatz von TOAB bei allen nachfolgenden Experimenten verzichtet. Bei der Umsetzung der Nanopartikel **6b AuNP** mit **7** als freies Carben war kein Austausch der NHC-Liganden zu beobachten.

Aufgrund der unzureichenden Detektierbarkeit von Fluor im EDX wurden die schwefelhaltigen NHC-Liganden **11** und **12** synthetisiert. Die Synthese der Nanopartikel aus den äquivalenten Gold(I)-NHC Komplexen war auch hier erfolgreich. Es bildeten sich in allen Fällen sehr kleine Partikel mit einem Durchmesser von 2 nm bis 4 nm aus. Eine Koordination der Schwefelatome an die Partikeloberfläche wurde mittels XPS bewiesen. Die Bindungsenergie des $\text{S}2\text{p}_{3/2}$ Orbitals betrug 162 eV, was charakteristisch für chemisorbierte Thiol-Gruppen auf einer Goldoberfläche ist.⁴¹ Mit Hilfe von TEM, EDX und PXRD wurden alle Nanopartikel erfolgreich charakterisiert.

Um eine mögliche erhöhte Stabilität der Goldnanopartikel aufgrund der eingebauten Schwefelatome zu beweisen, wurden ebenfalls Nanopartikel mit „normalen“ NHC-Liganden hergestellt. Bei den Untersuchungen zur Stabilität zeigte sich, dass alle verwendeten Liganden in der Lage sind die Partikel über einen langen Zeitraum sowohl in Lösung als auch als Feststoff zu stabilisieren. Alle Partikel sind in polaren Lösungsmitteln, wie THF, Aceton, Methanol sowie Wasser löslich und zeigen überall die charakteristisch rote Färbung. Diese wird hervorgerufen durch die Oberflächenplasmonresonanz, welche im UV-Vis Spektrum bei einer Wellenlänge von 510 nm beobachtet wurde. Auch bei extremen Temperaturschwankungen sind die Partikel ausreichend stabil. Experimente in Lösungen bei unterschiedlichen pH-Werten belegen, dass alle synthetisierten Partikel im alkalischen Milieu stabil sind. Im Gegensatz zu den

Goldnanopartikeln **11b AuNP** und **12b AuNP** agglomerieren die Partikel **13b AuNP** und **14b AuNP** im sauren Milieu aufgrund der Portionierung des Carbenkohlenstoffatoms. Bedingt durch die Koordination der Schwefelatome bleiben die Liganden **11** und **12** trotz Protonierung am Carben-C-Atom an der Partikeloberfläche gebunden.

Mit Hilfe des ^{13}C -markierten N-heterozyklischen Carbens $^{13}\text{C}\mathbf{14}$ wurde die Koordination des Carbenkohlenstoffatoms an die Nanopartikeloberfläche mittels NMR-Spektroskopie bewiesen. Durch die Reduktion des Komplexes $[\text{RhCl}(\text{COD})^{13}\text{C}\mathbf{14}]$ wurden monodisperse, sphärische Nanopartikel erzeugt. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Partikel war bei 182.9 ppm ein breites Dublett mit der charakteristischen $^1J_{\text{CRh}}$ -Kopplungskonstante von 50 Hz zu erkennen. Dies belegt eindeutig eine kovalente Bindung zwischen dem Carbenkohlenstoffatom und der Nanopartikeloberfläche. Analog zu den Beobachtungen von *Richeter et al.*¹⁵ zeigen sich auch hier im NMR-Spektrum sehr scharfe Signale, die für die Existenz einer molekularen Spezies sprechen.

Durch die Umsetzung des schwefelhaltigen NHC-Liganden **12** mit dem Dimerkomplex $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ wurde der $[\text{RhCl}(\text{COD})\mathbf{12}]$ Komplex synthetisiert. Die vier Protonen der $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ Brücke sind nicht isochron und erzeugen jeweils im ^1H -NMR-Spektrum ein Dublett vom Dublett vom Dublett. Vermutlich koordiniert zeitweise ein Schwefelatom abwechselnd an das Zentralatom. Der Koordinationswechsel ist aber relativ zur NMR-Zeitskala schnell, so dass die beiden Seitenketten im Mittel wieder äquivalent erscheinen. Anfangs wurde eine gleichzeitige Koordination der Schwefelatome angenommen. Für einen stabilen 18 VE Komplex müsste das Zentralatom in der Oxidationsstufe +3 vorliegen. XPS Studien suggerieren, dass es sich hierbei um Rhodium(III) handelt, jedoch wurde die gemessene Bindungsenergie von 310 eV mit den literaturbekannten Werten für $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ und $[\text{RhCl}_3(\text{PPh}_3)_3]$ Komplexen verglichen.⁵⁴ Die Bindungsenergie eines Elektrons ist aber nicht allein abhängig von der Oxidationsstufe des Metalls sondern auch von Donor- und Akzeptoreigenschaften der koordinierten Liganden. Nach kurzer Zeit in Lösung wurde der labil gebundene COD-Ligand eliminiert und es entstand der quadratisch planare Komplex $[\text{RhCl}\mathbf{12}]$, welcher jedoch nicht analysenrein erhalten wurde. Der korrespondierende Iridium Komplex zeigt dieses Verhalten nicht, hier bleibt der COD-Ligand auch in Lösung über mehrere Tage am Zentralatom gebunden. Dennoch wurde durch die Reduktion mit Natriumborhydrid aus dem $[\text{RhCl}(\text{COD})\mathbf{12}]$ Komplex sehr kleine, sphärische Nanopartikel erhalten.

Allgemein wurde durch geeignete Reaktionsbedingungen erfolgreich NHC-stabilisierte Nanopartikel synthetisiert. Durch die Reduktion eines geeigneten Präkursors bildeten sich stets sphärische und monodisperse Partikel aus. Diese unterschieden sich in Größe, Morphologie und Dispersität kaum von anderen literaturbekannten NHC-stabilisierten Nanopartikeln, welche unter ähnlichen Reaktionsbedingungen synthetisiert wurden.^{8-11,13,15,27,39}

6 Summary

At the beginning of the study, it was investigated whether an exchange on the nanoparticle surface between two competitive NHC-ligands occurs. Therefore, a fluorinecontaining NHC-ligand was developed to detect it reliably and quickly by $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spectroscopy. In the synthesis of the nanoparticles, it turned out that the used phase transfer catalyst (tetraoctylammonium bromide, TOAB) is capable to stabilize the nanoparticles adequately. For this reason, all subsequent experiments were carried out without the addition of TOAB. In the treatment of the nanoparticles **6b AuNP** with **7** as a free carbene no exchange of the NHC-ligands was observed.

Due to insufficient detectability of fluorine in EDX the sulfurous NHC-ligands **11** and **12** were synthesized. The synthesis of the nanoparticles from the equivalent gold(I)-NHC complexes was also successful. In all reactions, very small particles with a diameter of 2 nm to 4 nm were received. The coordination of the sulfur atoms to the gold surface was proved by XPS measurements. The binding energy of the $\text{S}2\text{p}_{3/2}$ orbital was observed at 162 eV, which is characteristic of chemisorbed thiol groups on a gold surface.⁴¹ All particles were fully characterized by TEM, EDX and PXRD.

To prove a possible increased stability of the gold nanoparticles due to the sulfur atoms, nanoparticles with usual NHC-ligands were also synthesized. Generally, all NHC-ligands are able to stabilize the particles over a longer period in solution and as solid. All particles are soluble in polar solvents such as THF, acetone, methanol and water. The characteristic red color is caused by the surface plasmon resonance and can be observed in the UV-Vis spectrum at a wavelength of 510 nm. Even under extreme temperature fluctuations, the particles are sufficiently stable. Experiments with different pH values show that all particles are stable in alkaline milieu. In contrast to the nanoparticles **11b AuNP** and **12b AuNP** the particles **13b AuNP** and **14b AuNP** agglomerate in acidic medium due to the protonation of the carbene carbon atom. Because of the coordination of the sulfur atoms the NHCs **11** and **12** were still attached to the particle surface.

The ^{13}C -labeled N-heterocyclic carbene $^{13}\text{C}\mathbf{14}$ was synthesized and the coordination of the carbene carbon atom to the nanoparticle surface was proven by NMR-spectroscopy. The reduction of the complex $[\text{RhCl}(\text{COD})^{13}\text{C}\mathbf{14}]$ led to monodisperse spherical nanoparticles. In the measured $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spectrum of the particle a very broad doublet with the characteristic $^1J_{\text{CRh}}$ coupling constant of 50 Hz at 182.9 ppm was

observed. This clearly demonstrated the covalent bonding between carbene and the nanoparticle surface. Similar to the observations of *Richeter et al.*¹⁵ in the NMR-spectrum sharp signals were also observed, that support the existence of a molecular species.

The reaction of the sulfurous NHC-ligand **12** with the dimer complex $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ led to the desired $[\text{RhCl}(\text{COD})\mathbf{12}]$ complex. The four protons of the $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ bridge are not isochronous and in the ^1H -NMR-spectrum each generate a doublet of doublet of doublet. Probably the sulfur atoms coordinated alternately to the central atom. This dangling is relatively for NMR time scale fast, so that the two side chains seemed to be equivalent. Initially a simultaneous coordination of the both sulfur atoms were adopted. For a stable 18 VE complex the central atom had to be the oxidation state +3. XPS studies suggest a rhodium(III) atom, but the measured binding energy of 310 eV was compared with the literature values for $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ and $[\text{RhCl}_3(\text{PPh}_3)_3]$ complexes. The binding energy of the electron is not only dependent on the oxidation state of the metal atom but also on the donor and acceptor properties of coordinated ligands. After a short time in solution the labile COD-ligand was eliminated and the square planar complex $[\text{RhCl}\mathbf{12}]$ was generated, which was not received in analytical grade. The corresponding iridium complex did not exhibit this behavior. Here the COD-ligand is still bonded to central atom in solution for several days. Nevertheless, after the reduction of the $[\text{RhCl}(\text{COD})\mathbf{12}]$ complex with sodium borohydride very small, spherical nanoparticles were received.

Generally, under suitable reaction conditions NHC-stabilized nanoparticles were successfully synthesized. By reduction of a suitable precursor always spherical and monodisperse particles were formed. The size, morphology and dispersity of the new nanoparticles were hardly any different than other NHC-stabilized nanoparticles known from the literature.^{8-11,13,15,27,39}

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Sofern nicht anders beschrieben, wurden alle folgenden Synthesen an der Luft durchgeführt. Alle Lösungsmittel, die unter inerten Bedingungen verwendet wurden, wurden nach Literaturvorschrift absolutiert und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt (Tetrahydrofuran und Diethylether über Natrium/Benzophenon, Dichlormethan über CaH_2 und *n*-Hexan und Methanol über Natrium). Aceton und Acetonitril wurden durch eine Lösungsmitteltrocknungsanlage der Firma Braun präpariert. Für die Synthese der Nanopartikel wurde ausschließlich Millipore Wasser aus einer *Synergy Reinstwasseranlage* der Firma *MerckMillipore* verwendet. Aluminiumoxid wurde für mindestens zwölf Stunden in einem Ofen bei 200 °C ausgeheizt und im Hochvakuum abgekühlt. Die Desaktivierung erfolgte anschließend mit 5 gew% destilliertem Wasser. Mikrowellen unterstützte Synthesen wurden in einer Mikrowelle der Firma *Cem Discover* durchgeführt.

7.2 Analytik

7.2.1 NMR-Spektroskopie

^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur auf einem *Avance 200*, einem *Avance III 300* oder einem *Avance III 600* der Firma *Bruker* aufgenommen. Die chemische Verschiebung wird in ppm angegeben und bezieht sich stets auf den nicht deuterierten Anteil im entsprechenden Lösungsmittel. Als Lösungsmittel dienen Deuteriochloroform CDCl_3 ($\delta_{\text{H}} = 7.26$ ppm), deuteriertes Aceton $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ($\delta_{\text{H}} = 2.05$ ppm), deuteriertes Toluol CD_5CD_3 ($\delta_{\text{H}} = 2.09$ ppm), deuteriertes Dichlormethan CD_2Cl_2 ($\delta_{\text{H}} = 5.32$ ppm) und deuteriertes Dimethylsulfoxid $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ($\delta_{\text{H}} = 2.50$ ppm). Alle Kopplungskonstanten sind in Hertz angegeben. Die Charakterisierung der Signale sind nach folgendem Muster aufgelistet: chemische Verschiebung (Multiplizität, Kopplungskonstante, Integral, Zuordnung).

7.2.2 Massenspektrometrie

Massenspektren wurden auf einem *Finnigan LCQ Deca Thermo Quest* (ESI), *Bruker Ultraflex TOF* (MALDI), *Thermo Finnigan Trace DSQ* (GC-MS) oder einem *UHR-QTOF maXis 4G Bruker Daltonics* (HRMS-ESI) Spektrometer aufgenommen.

7.2.3 Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden im Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf mittels Elementanalysator *vario MICRO cube* der Firma *Elementar* durchgeführt.

7.2.4 Röntgenstrukturanalyse

Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden sorgfältig unter einem Polarisationsmikroskop ausgewählt und auf einen Loop montiert. Mit Hilfe eines *Bruker APEX2 CCD* Diffraktometers mit einem Microfocus sealed tube als Strahlungsquelle ($\text{MoK}\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$) wurden diese anschließend vermessen. Zur Sammlung der Daten und zur Bestimmung der Parameter der Einheitszelle wurde das Programm *APEX2* verwendet. Die Datenreduktion erfolgte mit *SAINT*. Zur Absorptionskorrektur (multi-scan) und Strukturlösung (Direkte-Methode) wurden *SADABS* bzw. *SHELXS-2014* verwendet.⁶⁰ Weiter Details zu Messung sind in Tab. 8.1 bis Tab. 8.3 aufgelistet.

7.2.5 (Scanning)-Transmissionselektronenmikroskopie

Größe, Morphologie und Struktur der Nanopartikel wurden mittels TEM und STEM Bilder analysiert. Die Aufnahmen erfolgten an einem *TECNAI G²* der Firma *FEI* am Ernst-Ruska-Centrum für Elektronenmikroskopie und Elektronenspektroskopie im Forschungszentrum in Jülich mit einer Arbeitsspannung von 200 kV. Die statistische Auswertung der Partikeldurchmesser erfolgte durch Auszählung per Hand an mindestens 150 Partikeln. Zur Probenpräparation wurden die Nanopartikellösungen stark verdünnt und mit Hilfe einer Spritze auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfergrid gegeben. Das Grid wurde an der Luft getrocknet und anschließend tropfenweise mit *Millipore* Wasser gewaschen und über Nacht an der Luft getrocknet.

7.2.6 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die EDX Messungen erfolgten am selben Gerät wie die Aufnahme der TEM-Bilder mit einer Detektorspannung von 136 kV. Zur Bestätigung der Homogenität der Probe wurde jeweils an mindestens drei repräsentativen Stellen ein Spektrum aufgenommen.

7.2.7 Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Probenvorbereitung für die Röntgenpulverdiffraktometrie wurde die Nanopartikellösungen auf einen *low-background sampleholder* (Si(111)-Kristall) getropft und an der Luft getrocknet. Die Messung des Diffraktogramms erfolgte an einem *Bruker D2 Phaser* in 2-theta Winkeln mit einer $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) bei einer Beschleunigungsspannung von 35 kV. Die Partikelgröße wurde auf Basis der *Scherrer Gleichung*³⁵ ermittelt.

7.2.8 Photoelektronenspektroskopie

Alle XPS Messungen wurden am *ESCALAB Fisons/VG Scientific ESCALAB 200X XP*-Spektrometer im Arbeitskreis von Prof. Weinkauff mit einem Kammerdruck von $1.0 \cdot 10^{-9}$ mbar durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung der Röntgenanode betrug 12 kV bei einem Emissionsstrom von 20 mA. Die Al-K_{α} Strahlen traten in einem Winkel von 30° auf die Probe auf. Die Spektren wurden an einem Multichanneltron mit einer Passenergie von 10 eV bzw. 20 eV aufgezeichnet. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm *CASA-XPS*. Zur Probenpräparation wurden die nanopartikuläre Lösungen auf einen mit einem Kupferband beklebten Träger getropft und bei 60°C im Trockenschrank getrocknet. Diese Prozedur wurde solange wiederholt bis sich eine einheitliche und durchgängige Probenschicht auf dem Träger befand.

7.2.9 UV-Vis-Spektroskopie

Zur Aufnahme der UV-Vis Spektren wurde das Gerät *UV-2450* der Firma *Shimadzu* verwendet. Um alle Proben miteinander vergleichen zu können, wurden jeweils bei einer Wellenlänge von 350 nm bis 800 nm gemessen und die Spektren anschließend mit Hilfe von *Microsoft Excel* normiert.

7.3 Verwendete Chemikalien

Alle nachfolgenden Chemikalien wurden kommerziell bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet:

Bezeichnung	CAS Nr.	Firma	Reinheit
(2-Chlorethyl)(ethyl)sulfan (C ₄ H ₉ ClS)	693-07-2	Acros Organics	98 %
Ammoniumchlorid (NH ₄ Cl)	12125-02-9	Fluka Analytical	99 %
Glyoxal (C ₂ H ₂ O ₂)	107-22-2	Riedel-de Haën	40 % in H ₂ O
Imidazol (C ₃ H ₄ N ₂)	288-32-4	AppliChem Panreac	99 %
Lithiumtriethylborhydrid (LiBHEt ₃)	22560-16-3	Aldrich Chemistry	1M in THF
Methylimidazol (C ₄ H ₆ N ₂)	616-47-7	Alfa Aesar	99 %
Natrium bis(trimethylsilyl)amid (C ₆ H ₁₈ NNaSi ₂)	1070-89-9	Acros Organics	2M in THF
Natriumborhydrid (NaBH ₄)	16940-66-2	Sigma Aldrich	99 %
Natriumhydrid (NaH)	7646-69-7	Sigma Aldrich	60 % in Mineralöl
<i>n</i> -Butylamin (H ₂ NC ₄ H ₉)	109-73-9	Acros Organics	99 %
Paraformaldehyd- ¹³ C Polymer (¹³ CH ₂ O) _n		Sigma Aldrich	99 atom %
Silberoxid (Ag ₂ O)	20667-12-3	Alfa Aesar	99.99 %
Tetrachlorogoldsäure (HAuCl ₄ ·3H ₂ O)	16961-25-4	Sigma Aldrich	99.9 %
Tetra- <i>n</i> -octylammoniumbromid (N(C ₈ H ₁₇) ₄ Br)	14866-33-2	Sigma Aldrich	98 %
Triethyorthoformiat (HC(OEt) ₃)	122-51-0	Acros Organics	98 %

Alle nachfolgenden Chemikalien wurden nach bekannter Literaturvorschrift synthetisiert:

- a) N,N' -Bis(4-fluorophenyl)ethan-1,2-diimin⁴³
- b) 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium chlorid⁴⁴
- c) [Chloro(1,3-(2,6-Diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden)gold(I)]⁴⁶
- d) Bis(2-chlorethyl)-sulfid⁶¹
- e) N,N' -bis(ethyl-ethylsulfid)imidazoliumchlorid⁵⁹
- f) [Chloro-(N,N' -bis(ethyl-ethylsulfid)imidazol-2-yliden)silber(I)]⁵⁹
- g) 1,1'-Propyl-bis(3-methylimidazolium)bromid⁴⁹
- h) [Bromo-(1,1'-propyl-bis(3-methylimidazol-2-yliden))silber(I)]⁶²
- i) [Chloro-(1,1'-propyl-bis(3-methylimidazol-2-yliden))gold(I)]⁶²
- j) 1,3-Di-*n*-butylimidazolium chlorid⁶³
- k) [Chloro(1,3-di-*n*-butylimidazol-2-yliden)silber(I)]⁶³
- l) [Chloro(1,3-di-*n*-butylimidazol-2-yliden)gold(I)]⁶³
- m) [Chloro(tetrahydrothiophen)gold(I)]⁶⁴
- n) Bis[μ -chloro-(1,2:5,6-cyclooctadien))rhodium(I)]⁶⁵

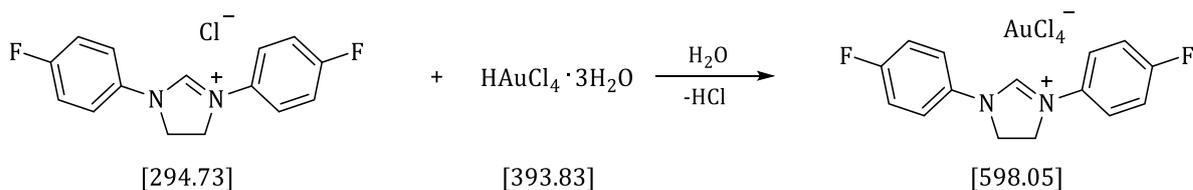
Die Verbindungen mit den Nummern **11**, **12** und **13** wurden bereits zum Teil in den Bachelorarbeiten von *Torsten Hölzel*⁶⁶ und *Peter Brüggemann*⁶⁷ synthetisiert. Da nicht alle Verbindungen elementaranalysenrein erhalten wurden, sind diese hier nochmal mit der optimierten Synthesevorschrift und ergänzender Analytik aufgeführt.

7.4 Synthese und spektroskopische Daten

7.4.1 Allgemeine Synthese der Goldnanopartikel

Methode a): Ein Äquivalent des gewünschten [NHC][AuCl₄] Salzes wird in 10 ml einer 1:1 Mischung aus Dichlormethan und Toluol vorgelegt und durch Zugabe von 1.5 ml Aceton gelöst. Nachdem die Lösung im Eisbad auf 0 °C abgekühlt ist, werden 3 eq NaH in Dichlormethan suspendiert und hinzugegeben. Nach einer Reaktionszeit von ca. 45 min wurde eine frische Lösung aus 12 eq NaBH₄ in 2.5 ml H₂O tropfenweise hinzugegeben. Dabei bildeten sich die Partikel in der wässrigen Phase aus. Das Reaktionsgemisch wird für 2-4 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird die wässrige Phase mehrfach mit Dichlormethan gewaschen. Um das gebildete NaCl abzutrennen wurden die Partikel abzentrifugiert (20.000 rpm, 30 min) und in H₂O resuspendiert. Diese Prozedur wurde solange durchgeführt, bis kein Silberchlorid bei der Zugabe von Silbernitrat in der überstehenden Waschlösung mehr ausfiel.

Methode b) Es wird 1 eq des gewünschten [AuCl(NHC)] Komplexes in 2 ml Toluol gelöst und mit einer wässrigen Lösung aus 5eq NaBH₄ in H₂O tropfenweise versetzt. Dabei bildeten sich die Partikel in der wässrigen Phase aus. Die Emulsion wird für 30-60 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird die wässrige Phase mehrfach mit Dichlormethan gewaschen. Um das gebildete NaCl abzutrennen wurden die Partikel abzentrifugiert (20.000 rpm, 30 min) und in H₂O resuspendiert. Diese Prozedur wurde solange durchgeführt, bis kein Silberchlorid bei der Zugabe von Silbernitrat in der überstehenden Waschlösung mehr ausfiel.

7.4.2.2 1,3-Bis(4-fluorophenyl)imidazolidinium-tetrachloroaurat (6HAuCl₄)

100 mg (0.34 mmol) der Verbindung **6HCl** werden in 10 ml dest. H₂O gelöst. 140 mg (0.36 mmol) Tetrachlorogoldsäure (HAuCl₄·3H₂O) werden ebenfalls in 10 ml dest. H₂O gelöst und langsam zur wässrigen Lösung des Carbenvorläufers getropft. Dabei fällt unmittelbar ein oranger Feststoff aus. Dieser wurde abfiltriert, dreimal mit 5 ml dest. H₂O gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 181 mg (0.30 mmol) oranges Pulver = 89 %

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ = 9.86 (s, 1H, CH), 7.80-7.76 (m, 4H, CH_{phenyl}), 7.41-7.35 (m, 4H, CH_{phenyl}), 4.93 ppm (s, 4H, CH₂).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ = 162.4 (d, ¹J_{CF} = 248 Hz, CF), 153.4 (s, C2), 133.5 (d, ⁴J_{CF} = 3 Hz, CN), 122.2 (d, ³J_{CF} = 9 Hz, CH), 117.6 (d, ²J_{CF} = 23 Hz, CH), 50.6 ppm (s, CH₂).

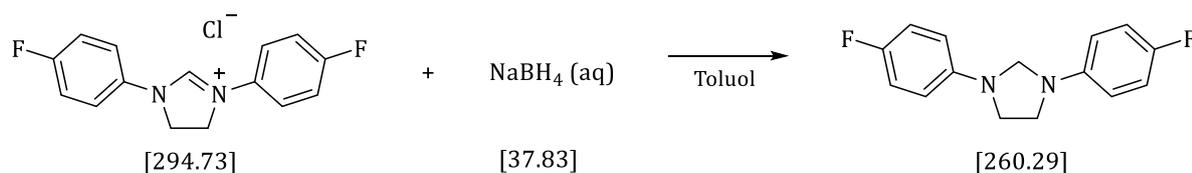
¹⁹F{¹H}-NMR (282 MHz, Aceton-*d*₆): δ = -62.35 ppm (s, 2F, F_{phenyl}).

MS (ESI[+]): m/z (%) = 259 (100, [M]⁺).

MS (ESI[-]): m/z (%) = 339 (100, [AuCl₄]⁻).

EA: (C₁₅H₁₃AuCl₄F₂N₂, 598.05): ber. C 30.13, H 2.19, N 4.68 %, gef. C 30.00, H 2.22, N 4.64 %.

7.4.2.3 1,3-Bis(4-fluorophenyl)imidazolidin (8)



30 mg (0.12 mmol) der Verbindung **6HCl** werden in 2 ml Toluol suspendiert und mit einer wässrigen Lösung aus 19 mg (0.51 mmol) Natriumborhydrid versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 2 h wird die wässrige Phase entfernt und die organische Phase dreimal mit jeweils 5 ml dest. H₂O gewaschen. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 15 mg (58 μ mol) weißes Pulver = 57 %

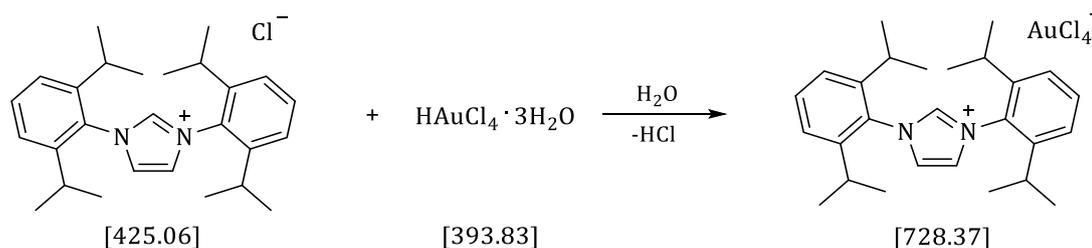
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.04-6.98 (m, 4H, CH_{phenyl}), 6.61-6.56 (m, 4H, CH_{phenyl}), 4.58 ppm (s, 2H, CH₂), 3.61 ppm (s, 4H, CH₂).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 156.14 (d, ¹J_{CF} = 236 Hz, CF), 143.2 (d, ⁴J_{CF} = 2 Hz, CN), 116.0 (d, ²J_{CF} = 22 Hz, CH), 113.3 (d, ³J_{CF} = 7 Hz, CH), 67.0 (s, CH₂), 47.3 ppm (s, CH₂).

¹⁹F{¹H}-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ = -127.35 ppm (s, 2F, F_{phenyl}).

MS (ESI[+]): m/z (%) = 260 (100, [M]⁺).

EA: (C₁₅H₁₄F₂N₂, 260.29): ber. C 69.22, H 5.42, N 10.76 %, gef. C 68.95, H 5.62, N 10.64 %.

7.4.2.4 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium tetrachloroaurat (7HAuCl₄)

400 mg (0.94 mmol) der Verbindung **7HCl** werden in 15ml dest. H₂O gelöst. 316 mg (0.80 mmol) Tetrachlorogoldsäure (HAuCl₄·3H₂O) werden ebenfalls in 5 ml dest. H₂O gelöst und langsam zur wässrigen Lösung des Carbovorläufers getropft. Dabei fällt unmittelbar ein gelber Feststoff aus. Dieser wurde abfiltriert, dreimal mit 20 ml dest. H₂O gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 550 mg (0.75 mmol) gelbes Pulver = 94 %

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ = 9.81 (t, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 1H, CH), 8.44 (d, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 2H, CH), 7.71 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, CH_{arom}), 7.56 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 4H, CH_{arom}), 2.60 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 4H, CH_{iPr}), 1.32 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H, CH₃), 1.26 ppm (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H, CH₃).

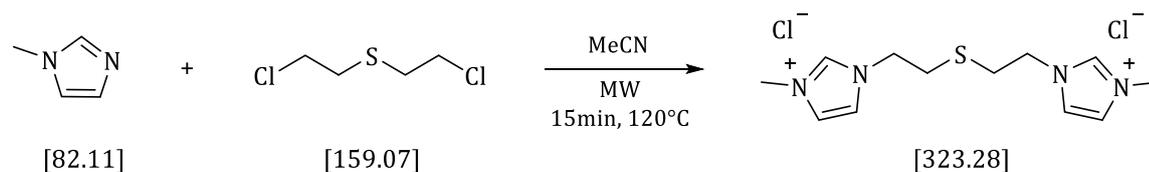
¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, Aceton-*d*₆): δ = 146.08 (s, C_{arom}), 139.43 (s, C₂), 133.05 (s, CN), 131.02 (s, CH_{arom}), 127.39 (s, CH), 125.64 (s, CH_{arom}), 29.84 (s, CH_{iPr}), 24.63 (s, CH₃), 23.81 (s, CH₃).

MS (ESI[+]): m/z (%) = 389 (100, [M]⁺).

MS (ESI[-]): m/z (%) = 339 (100, [AuCl₄]⁻).

EA: (C₂₇H₃₇AuCl₄N₂, 728.37): ber. C 44.52, H 5.12, N 3.85 %, gef. C 44.53, H 5.13, N 3.78 %.

7.4.2.5 1,1'-(Thiobis(ethyl))bis(3-methylimidazolium) dichlorid (11HCl)



0.97 ml (12.1 mmol) 1-Methylimidazol werden zusammen mit 0.38 ml (3.1 mmol) Bis-(2-chlorethyl)-sulfid in einem Mikrowellenröhrchen in 1 ml Acetonitril gelöst. Nach der Reaktion in der Mikrowelle für 15 min bei 120 °C ($p_{\text{max}} = 10$ bar, $P_{\text{max}} = 200$ W) bildet sich ein weißer Feststoff aus. Dieser wird anschließend dreimal mit jeweils 50 ml Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 920 mg (2.85 mmol) weißes Pulver = 94 %

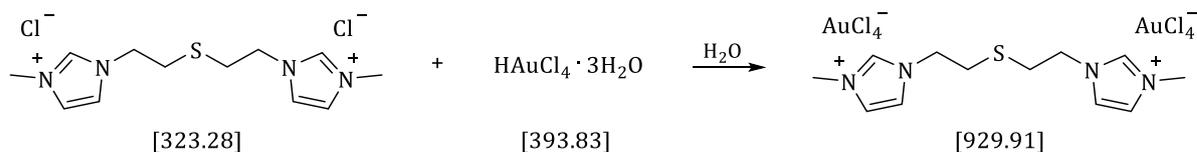
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 9.56$ (brs, 2H, CH), 7.97 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, CH) 7.75 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2H, CH), 4.48 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4H, N-CH₂), 3.88 (s, 6H, CH₃), 3.11 ppm (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4H, S-CH₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 137.1$ (s, C2), 123.4 (s, CH), 122.5 (s, CH), 47.7 (s, N-CH₂), 35.8 (s, N-CH₃), 30.0 ppm (s, S-CH₂).

MS (ESI[+]): m/z (%) = 126 (100, $[\text{M}]^{2+}$).

EA: ($\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{S}$, 323.58): ber. C 44.58, H 6.24, N 17.33, S 9.92 %, gef. C 43.97, H 6.33, N 16.82, S 9.36 %.

7.4.2.6 1,1'-(Thiobis(ethyl))bis(3-methylimidazolium) ditetrachloroaurat (11AuCl₄)



100 mg (0.31 mmol) der Verbindung **11HCl** werden in 3 ml dest. H₂O gelöst und tropfenweise mit einer wässrigen Lösung aus 243 mg (0.62 mmol) Tetrachlorogoldsäure (H[AuCl₄·3H₂O]) versetzt. Dabei fällt unmittelbar ein helloranger Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert und dreimal mit jeweils 10 ml dest. H₂O gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 286 mg (0.31 mmol) organes Pulver = quantitativ

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ = 9.15 (brs, 2H, CH), 7.84 (t, ³J_{HH} = 1.8 Hz, CH) 7.76 (t, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 2H, CH), 4.69 (t, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 4H, N-CH₂), 4.10 (s, 6H, CH₃), 3.29 ppm (t, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 4H, S-CH₂).

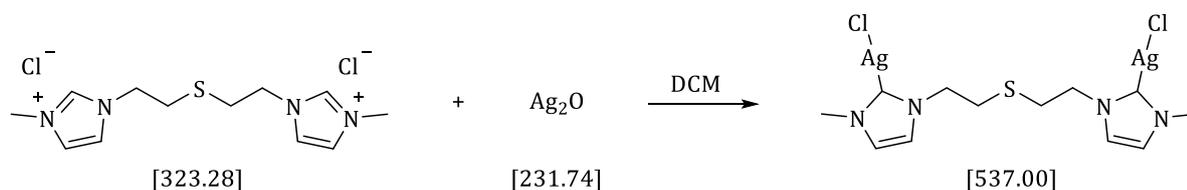
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ = 137.7 (s, C2), 124.9 (s, CH), 123.7 (s, CH), 49.7 (s, N-CH₂), 36.9 (s, N-CH₃), 32.0 ppm (s, S-CH₂).

MS (ESI[+]): m/z (%) = 126 (48, [M]²⁺).

MS (ESI[-]): m/z (%) = 339 (100, [AuCl₄]⁻).

EA: (C₁₂H₂₀Au₂Cl₈N₄S, 929.91): ber. C 15.50, H 2.17, N 6.03, S 3.45 %, gef. C 15.25, H 2.21, N 5.75, S 3.32 %.

7.4.2.7 μ_2 -(1,1'-(Thiobis(ethyl))bis(3-methylimidazol-2-yliden))-bis{chloro-silber(I)} (11AgCl)



300 mg (0.93 mmol) der Verbindung **11HCl** werden zusammen mit 430 mg (1.86 mmol) Silberoxid in 10 ml Dichlormethan unter inerten Bedingungen in der Dunkelheit für 24 h gerührt. Die schwarze Suspension wird anschließend über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.

Ausbeute: 215 mg (0.40 mmol) weißes Pulver = 43 %

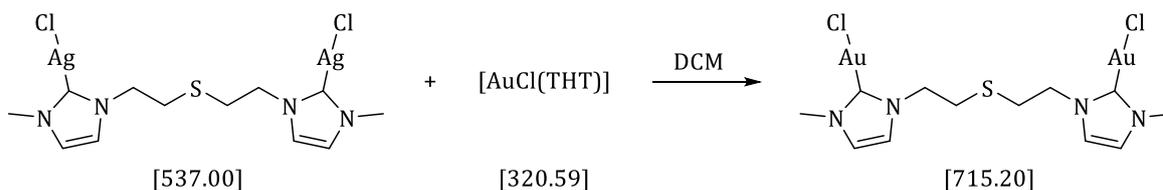
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.16 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2H, CH) 7.03 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2H, CH), 4.31 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4H, N- CH_2), 3.85 (s, 6H, CH_3), 2.93 ppm (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4H, S- CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CD_2Cl_2): δ = 181.1 (s, C2), 123.0 (s, CH), 122.1 (s, CH), 51.9 (s, N- CH_2), 39.5 (s, N- CH_3), 34.0 ppm (s, S- CH_2).

MS (MALDI-TOF): m/z (%) = 502 (9, $[\text{M-Cl}]^+$), 359 (81, $[\text{M-AgCl}]^+$), 327 (100, $[\text{M-AgCl,Cl}]^+$).

EA: ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{N}_4\text{S}$, 537.00): ber. C 26.84, H 3.38, N 10.43, S 5.97 %, gef. C 26.87, H 3.54, N 9.88, S 6.55 %.

7.4.2.8 μ_2 -(1,1'-(Thiobis(ethyl))bis(3-methylimidazol-2-yliden))-bis{chloro-gold(I)} (11AuCl)



75 mg (0.14 mmol) der Verbindung **11AgCl** werden zusammen mit 94 mg (0.30 mmol) [AuCl(THT)] in 10 ml Dichlormethan unter inerten Bedingungen in der Dunkelheit bei 40 °C für 24 h gerührt. Die violette Suspension wird anschließend über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.

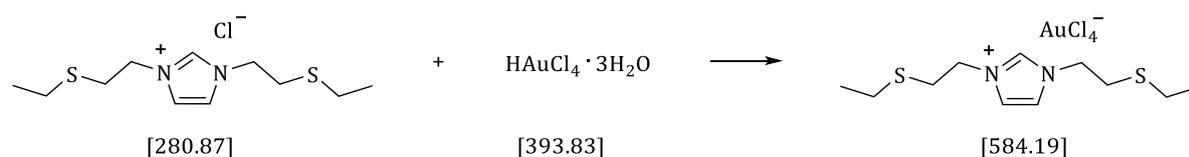
Ausbeute: 81 mg (0.11 mmol) weißes Pulver = 81 %

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): δ = 7.50 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2H, CH) 7.43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2H, CH), 4.31 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4H, N-CH₂), 3.75 (s, 6H, CH₃), 2.99 ppm (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4H, S-CH₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ = 168.9 (s, C2), 122.7 (s, CH), 121.5 (s, CH), 49.5 (s, N-CH₂), 37.7 (s, N-CH₃), 31.4 ppm (s, S-CH₂).

MS (MALDI-TOF): m/z (%) = 679 (100, [M-Cl]⁺).

EA: (C₁₂H₁₈Au₂Cl₂N₄S, 751.20): ber. C 20.15, H 2.54, N 7.83, S 4.48 %, gef. C 20.88, H 2.80, N 7.19, S 4.63 %.

7.4.2.9 *N,N'*-Di(ethyl-ethylsulfid)imidazolium tetrachloroaurat (**12AuCl₄**)

189 mg (0.67 mmol) der Verbindung **12HCl** werden in 10 ml Dichlormethan gelöst und unter heftigem Rühren mit einer wässrigen Lösung aus 514 mg (1.31 mmol) Tetrachlorogoldsäure (HAuCl₄·3H₂O) versetzt. Dabei setzt sich ein roter, öliges Rückstand ab. Die Lösungsmittel werden abdekantiert und der Rückstand in 3 ml Aceton aufgenommen und mit Diethylether gefällt.

Ausbeute: 289 mg (0.50 mmol) rotes Öl = 74 %

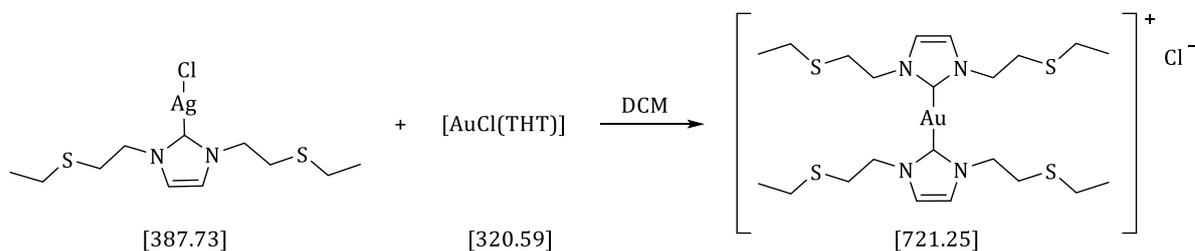
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 10.23 (s, 1H, CH), 7.45 (s, 2H, CH), 4.33 (t, 4H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, N-CH₂), 3.04 (t, 4H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, S-CH₂), 2.58 (q, 4H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, S-CH₂), 1.21 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃)

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 141.3 (s, CH), 122.2 (s, CH), 49.4 (s, N-CH₂), 32.5 (s, S-CH₂), 26.1 (s, S-CH₂), 14.70 (s, CH₃).

MS (ESI[+]): m/z (%) = 245 (100, [M]⁺).

MS (ESI[-]): m/z (%) = 339 (100, [AuCl₄]⁻).

7.4.2.10 Bis-(*N,N'*-di(ethyl-ethylsulfid)imidazol-2-yliden)gold(I)chlorid (**12AuCl**)



35 mg (64 μmol) der Verbindung **12AgCl** werden zusammen mit 24 mg (74 μmol) $[\text{AuCl}(\text{THT})]$ in 7 ml Dichlormethan unter inerten Bedingungen in der Dunkelheit bei 40 °C für 5 Tage gerührt. Die violette Suspension wird anschließend über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.

Ausbeute: 29 mg (61 μmol) farbloses Öl = 95 %

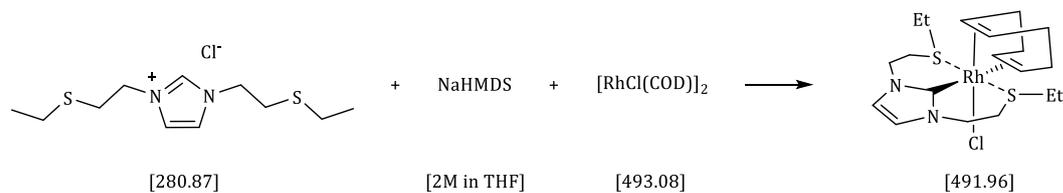
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.05 (s, 2H, CH), 4.27 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, N- CH_2), 2.93 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, S- CH_2), 2.48 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.4 Hz, S- CH_2), 1.18 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.4 Hz, CH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CD_2Cl_2): δ = 170.29 (s, C2), 121.17 (s, CH), 51.02 (s, N- CH_2), 32.53 (s, S- CH_2), 26.27 (s, S- CH_2), 14.73 (s, CH_3).

MS (MALDI-TOF): m/z (%) = 685 (100, $[\text{M}]^+$), 441 (25, $[\text{M}-\mathbf{12}]^+$)

HR-MS (ESI[+], Acetonitril): m/z = 685.1795 (ber. 685.8171 für $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{AuN}_4\text{S}_4$), 441.0732 (ber. 441.3918 für $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{AuN}_2\text{S}_2$).

7.4.2.11 Chloro- η^4 -(cycloocta-1,5-dien)-(N,N'-di(ethyl-ethylsulfid)imidazol-2-yliden)rhodium(I) ([RhCl(COD)12])



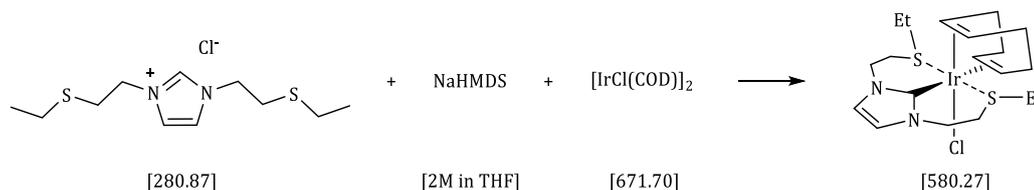
148 mg (0.53 mmol) des Carbenvorläufers **12HCl** werden zusammen mit 148 mg (0.30 mmol) Di- μ_2 -chloro-bis{ η^2, η^2 -(cycloocta-1,5-dien)rhodium(I)} unter inerten Bedingungen in 20 ml absolutiertem THF suspendiert und auf -80°C gekühlt. Anschließend werden über ein Septum 0.3 ml (0.60 mmol) Natrium bis(trimethylsilyl)amid (2M in THF) hinzugegeben und das Kältebad wird nach 20 min entfernt. Nach einer Reaktionszeit von 12 h wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt. Das Produkt wird mit THF eluiert.

Ausbeute: 52 mg (0.11 mmol) = 20 %

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 7.06 (s, 2H, CH), 4.82-4.75 (m, 2H, CH_{COD}), 4.52 (ddd, $^2J_{\text{HH}}$ = 14.3 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 3.0 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 3.0 Hz, 2H, NCH_2), 4.11 (ddd, $^2J_{\text{HH}}$ = 14.3 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 12.2 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.1 Hz, 2H, CH_2), 3.37 (ddd, $^2J_{\text{HH}}$ = 14.1 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 3.0 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.1 Hz, 2H,), 2.76 – 2.68 (m, 2H, CH_{COD}), 2.56 (dq, $^2J_{\text{HH}}$ = 13.5 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 13.5 Hz, 4H, S- CH_2), 2.44 (dq, $^2J_{\text{HH}}$ = 13.5 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 13.5 Hz, 4H, S- CH_2), 2.41 – 2.26 (m, 4H, CH_2, COD), 2.20 – 1.99 (m, 4H, CH_2, COD), 2.06 (ddd, $^2J_{\text{HH}}$ = 14.3 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 12.2 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.1 Hz, 2H, CH_2), 1.28 ppm (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 6H, CH_3).

MS (MALDI-TOF): m/z (%) = 491 (3, $[\text{M}]^+$), 455 (32, $[\text{M}-\text{Cl}]^+$), 382 (15, $[\text{M}-\text{COD}]^+$), 347 (100, $[\text{M}-\text{COD}-\text{Cl}]^+$)

7.4.2.12 Chloro- η^4 -(cycloocta-1,5-dien)-(N,N'-di(ethyl-ethylsulfid)imidazol-2-yliden)iridium(I)



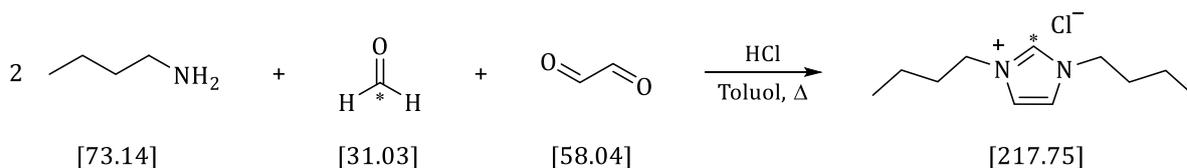
141 mg (0.50 mmol) des Carbenvorläufers **12HCl** werden zusammen mit 200 mg (0.30 mmol) Di- μ_2 -chloro-bis{ η^2, η^2 -(cycloocta-1,5-dien)iridium(I)} unter inerten Bedingungen in 20 ml absolutiertem THF suspendiert und auf -80°C gekühlt. Anschließend werden über ein Septum 0.3 ml (0.60 mmol) Natrium bis(trimethylsilyl)amid (2M in THF) hinzugegeben und das Kältebad wird nach 20 min entfernt. Nach einer Reaktionszeit von 12 h wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt. Das Produkt wird mit THF eluiert.

Ausbeute: 71 mg (0.12 mmol) = 23 %

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 7.08 (s, 2H, CH), 4.54 – 4.46 (m, 2H, CH_{COD}), 4.46 (ddd, $^2J_{\text{HH}} = 14.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2H, N- CH_2), 3.97 (ddd, $^2J_{\text{HH}} = 14.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 12.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2H, CH_2), 3.28 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 14.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2H, CH_2), 2.63 (dq, $^2J_{\text{HH}} = 13.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 13.5$ Hz, 4H, S- CH_2), 2.43-2.31 (m, 4H, CH_2, COD), 2.29 (ddd, $^2J_{\text{HH}} = 14.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2H, CH_2), 2.09-1.97 (m, 4H CH_2, COD), 1.34 ppm (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 6H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 154.8 (s, C2), 121.8 (s, CH), 90.1 (s, CH_{COD}), 49.0 (s, N CH_2), 43.3 (s, CH_{COD}), 35.0 (s, CH_2, COD), 34.0 (s, CH_2), 32.5 (s, CH_2), 30.8 (s, CH_2, COD), 14.4 ppm (s, CH_3).

MS (MALDI-TOF): m/z (%) = 545.1 (100, $[\text{M}-\text{Cl}]^+$), 435.2 (12, $[\text{M}-\text{COD}-\text{Cl}]^+$).

7.4.2.14 $^{13}\text{C},N,N'$ -Di-*n*-butylimidazolium chlorid ($^{13}\text{C}14\text{HCl}$)

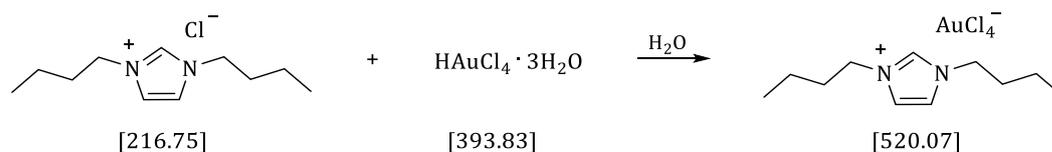
250 mg (8.06 mmol) ^{13}C Paraformaldehyd werden in 50 ml Toluol suspendiert und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. 1.6 ml (16.11 mmol) *n*-Butylamin und 2.4 ml einer 5molaren HCl Lösung werden tropfenweise zur kalten Suspension hinzugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit 0.92 ml (8.06 mmol) einer 40 %igen wässrigen Glyoxallösung versetzt und das Eisbad entfernt. Nach 24 h wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 5 ml Aceton aufgenommen und mit 50 ml Diethylether gefällt. Das Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.71 g (7.90 mmol) hellbraunes Öl = 79 %

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 8.50 (d, $^1J_{\text{HC}} = 220.8$ Hz, 1H, ^{13}CH), 7.25 (dd, $^3J_{\text{HC}} = 5.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2H, CH), 4.09 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{HC}} = 4.4$ Hz, 4H, NCH_2), 1.79 (tt, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 4H, CH_2), 1.27 (tq, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 4H, CH_2), 0.88 ppm (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 6H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 135.3 (s, CH), 122.4 (d, $^2J_{\text{CC}} = 3$ Hz, CH), 50.1 (d, $^2J_{\text{CC}} = 3$ Hz, NCH_2), 32.0 (s, CH_2), 19.5 (s, CH_2), 13.4 (s, CH_3).

MS (ESI[+]): $m/z = 182$ (100, $[\text{M}]^+$)

7.4.2.15 *N,N'*-Di-*n*-butylimidazolium tetrachloroaurat (**14**H_{AuCl₄)}

100 mg (0.46 mmol) der Verbindung **14HCl** werden in 5 ml dest. H₂O gelöst und mit einer wässrigen Lösung aus 200 mg (0.51 mmol) Tetrachlorogoldsäure (H[AuCl₄·3H₂O]) tropfenweise versetzt. Dabei fällt unmittelbar ein öliger Rückstand aus. Die wässrige Phase wird abdekantiert und das Öl im Ultraschallbad dreimal mit jeweils 10 ml dest. H₂O gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 227 mg (0.44 mmol) hellorganes Öl = 95 %

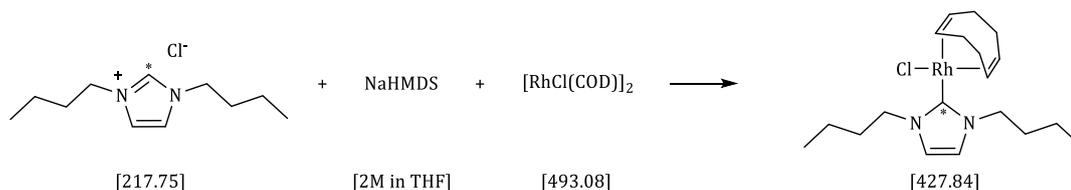
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.84 (s, 1H, CH), 7.41 (d, ³J_{HH} = 1.5 Hz, 2H, HC-CH), 4.25 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 4H, N-CH₂), 1.91 (tt, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 4H, CH₂), 1.40 (tq, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 4H, CH₂), 0.97 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 6H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 134.9 (s, C2), 122.8 (s, CH), 50.5 (s, N-CH₂), 32.1 (s, CH₂), 19.7 (s, CH₂), 13.6 (s, CH₃).

MS(ESI[-]): m/z = 339 [AuCl₄]⁻.

HR-MS (ESI[+], Aceton): m/z = 181.1702 (ber. 181.3012 für C₁₁H₂₁N₂).

7.4.2.16 Chloro- η^4 -(cycloocta-1,5-dien)-(N,N'-di-n-butylimidazol-2-yliden)rhodium(I) ([RhCl(COD)14])



200 mg (0.92 mmol) des Carbenvorläufers ¹³C**14HCl** werden zusammen mit 248 mg (0.50 mmol) Di- μ_2 -chloro-bis{ η^2, η^2 -(cycloocta-1,5-dien)rhodium(I)} unter inerten Bedingungen in 20 ml absolutiertem THF suspendiert und auf -80 °C gekühlt. Anschließend werden über ein Septum 0.6 ml (1.20 mmol) Natrium bis(trimethylsilyl)amid (2M in THF) hinzugegeben und das Kältebad wird nach 30 min entfernt. Nach einer Reaktionszeit von 24 h wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt. Das Produkt wird mit Dichlormethan eluiert.

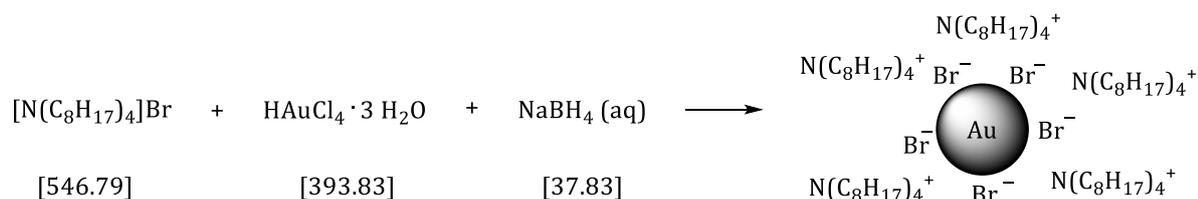
Ausbeute: 260 mg (0.61 mmol) gelbes Pulver = 66 %

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 6.83 (d, ³J_{HC} = 2.8 Hz, 2H, CH), 5.01 (brs, 2H, CH_{COD}), 4.50 (td, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ³J_{HC} = 4.4 Hz, 4H, NCH₂), 3.29 (brs, 2H, CH_{COD}), 2.42-2.37 (m, 4H, CH_{2,COD}), 2.00-1.91 (m, 4H, CH_{2,COD}), 1.84 (tt, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 4H, CH₂), 1.49 (tq, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 4H, CH₂), 1.04 ppm (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 6H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 181.7 (d, ¹J_{CRh} = 51 Hz, ¹³CRh), 120.2 (s, CH), 98.2 (d, ¹J_{CRh} = 5 Hz, CH_{COD}), 67.9 (d, ¹J_{CRh} = 15 Hz, CH_{COD}), 33.1 (d, ²J_{CC} = 3 Hz, NCH₂), 33.1 (s, CH₂), 29.1 (s, CH_{2,COD}), 20.3 (s, CH₂), 14.0 (s, CH₃).

7.4.3 Synthese der Goldnanopartikel

7.4.3.1 Tetraoctylammoniumbromid (TOAB)

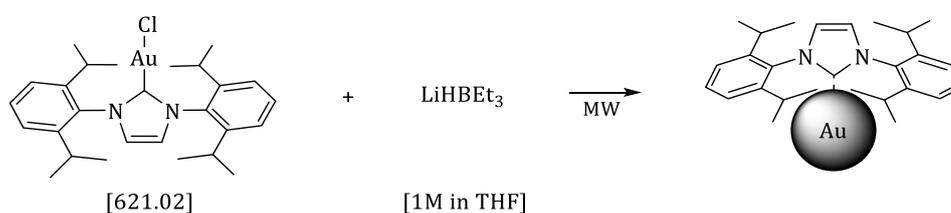


25 mg (46 μ mol) Tetraoctylammoniumbromid werden zusammen mit 4.5 mg (11 μ mol) Tetrachlorogoldsäure in 10 ml Toluol gelöst und mit 5 ml einer wässrigen Lösung aus 16 mg (165 μ mol) Natriumborhydrid versetzt. Die organische Phase färbt sich unmittelbar tiefrot. Die wässrige Phase wird entfernt und die organische Phase dreimal mit jeweils 5 ml Wasser gewaschen.

TEM: 6.4(16) nm, 103 ausgewerteten Partikeln. Aufnahmen zeigen sphärische und homogen verteilte Nanopartikel.

7.4.3.3 Chloro-(1,3-Bis(2,5-Diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden)gold(I)

(7b AuNP)



32 mg (52 μmol) der Verbindung **7AuCl** werden unter inerten Bedingungen in einem Mikrowellenröhrchen in THF (trocken) gelöst und mit 110 μl (110 μmol) einer 1molaren LiHBET₃ Lösung in THF versetzt. Die Reaktion findet in der Mikrowelle bei 100 °C statt ($p_{\text{max}} = 5$ bar, $P_{\text{max}} = 200$ W). Zur Aufreinigung werden die gebildeten Nanopartikel abzentrifugiert (20.000 rpm, 30 min) und mehrfach mit Wasser gewaschen.

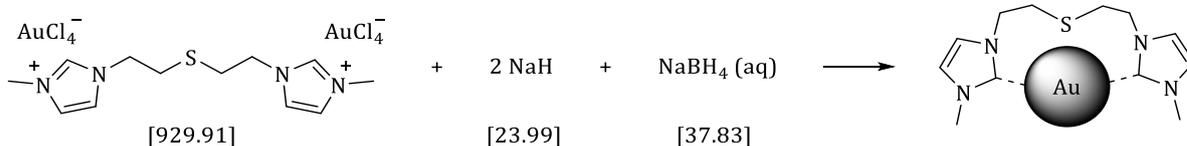
TEM: 2.9(7) nm, 100 ausgewerteten Partikeln. Aufnahmen zeigen sphärische und homogen verteilte Nanopartikel.

EDX: 0.3 (CK $_{\alpha 1}$), 0.5 (OK $_{\alpha 1}$), 1.7 (AuM $_{\zeta 1}$), 2.1 (AuM $_{\alpha 1}$), 2.2 (AuM $_{\beta}$), 2.4 (AuM $_{\gamma 1}$), 8.0 (CuK $_{\alpha 1}$), 8.9 (CuK $_{\beta 1}$), 9.7 (AuL $_{\alpha 1}$), 11.4 (AuL $_{\beta 1}$), 11.6 (AuL $_{\beta 2}$), 13.4 (AuL $_{\gamma 1}$), 13.7 eV (AuL $_{\gamma 2}$).

PXRD: 2 Theta/[°] = Die Reflexe bei 38.3 (111) und 44.5 (200) sind aufgrund der sehr kleinen Nanopartikel so breit, dass sie zusammenfallen und einen breiten Reflex bilden. Die Reflexe bei 65.6 (220) und 78.6 (311) heben sich kaum aus dem Untergrundrauschen hervor.

7.4.4 Synthese der Goldnanopartikel nach der Methode von *Beer et al.*

7.4.4.1 1,1'-(Thiobis(ethyl))bis(3-methylimidazolium) bis-tetrachloroaurat (11a AuNP)



Einwaage:	11HAuCl₄	15 mg (16 μmol)	1eq
	NaH	1.2 mg (50 μmol)	3eq
	NaBH ₄	7.3 mg (193 μmol)	12eq

Die Nanopartikel wurden mittels **Methode a)** synthetisiert und aufgearbeitet.

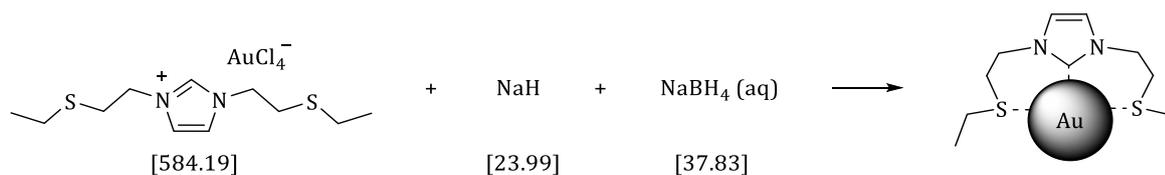
TEM: 3.0(9) nm, 369 ausgewerteten Partikeln. Aufnahmen zeigen sphärische und homogen verteilte Nanopartikel.

EDX: 0.3 (CK_{α1}), 0.5 (OK_{α1}), 1.7 (AuM_{γ1}), 2.1 (AuM_{α1}), 2.2 (AuM_β), 2.3 (SK_{α1}), 2.4 (AuM_{γ1}), 8.0 (CuK_{α1}), 8.9 (CuK_{β1}), 9.7 (AuL_{α1}), 11.4 (AuL_{β1}), 11.6 (AuL_{β2}), 13.4 (AuL_{γ1}), 13.7 eV (AuL_{γ2}).

PXRD: 2 Theta/[°] = 38.3 (111), 44.5 (200), 65.6 (220), 78.6 (311), 3.0 nm Partikeldurchmesser, berechnet aus PXRD-Daten mit der Scherrer Gleichung (4) am (111) Reflex. Die Probe liegt phasenrein in der kubisch flächenzentrierten Raumgruppe Fm-3m (225) vor.

XPS: 83 (Au4f_{7/2}), 87 (Au4f_{5/2}), 162 (S2p_{3/2}), 285 (C1s), 335 (Au4d_{5/2}), 353 (Au4d_{3/2}), 532 (O1s), 546 (Au4p_{3/2}), 979 eV (O KLL)

7.4.4.2 *N,N'*-Di(ethyl-ethylsulfid)imidazolium tetrachloroaurat (12a AuNP)



Einwaage:	12HAuCl₄	10 mg (17 μmol)	1eq
	NaH	1.2 mg (50 μmol)	3eq
	NaBH ₄	7.8 mg (205 μmol)	12eq

Die Nanopartikel wurden mittels **Methode a)** synthetisiert und aufgearbeitet.

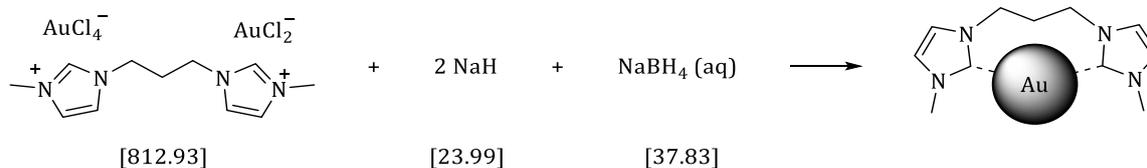
TEM: 3.4(14) nm, 530 ausgewerteten Partikeln. Aufnahmen zeigen sphärische und homogen verteilte Nanopartikel.

EDX: 0.3 (CK_{α1}), 0.5 (OK_{α1}), 1.7 (AuM_{γ1}), 2.1 (AuM_{α1}), 2.2 (AuM_β), 2.3 (SK_{α1}), 2.4 (AuM_{γ1}), 8.0 (CuK_{α1}), 8.9 (CuK_{β1}), 9.7 (AuL_{α1}), 11.4 (AuL_{β1}), 11.6 (AuL_{β2}), 13.4 (AuL_{γ1}), 13.7 eV (AuL_{γ2}).

PXRD: 2 Theta/[°] = 38.3 (111), 44.5 (200), 65.6 (220), 78.6 (311), 3.5 nm Partikeldurchmesser, berechnet aus PXRD-Daten mit der Scherrer Gleichung (4) am (111) Reflex. Die Probe liegt phasenrein in der kubisch flächenzentrierten Raumgruppe Fm-3m (225) vor.

XPS: 83 (Au4f_{7/2}), 87 (Au4f_{5/2}), 162 (S2p_{3/2}), 285 (C1s), 335 (Au4d_{5/2}), 353 (Au4d_{3/2}), 532 (O1s), 546 (Au4p_{3/2}), 979 eV (O KLL)

7.4.4.3 1,1'-Propyl-di(3-methylimidazolium) dichloroaurat tetrachloroaurat (13a AuNP)



Einwaage:	13HAuCl₄	15 mg (17 μmol)	1eq
	NaH	1.3 mg (51 μmol)	3eq
	NaBH ₄	7.7 mg (204 μmol)	12eq

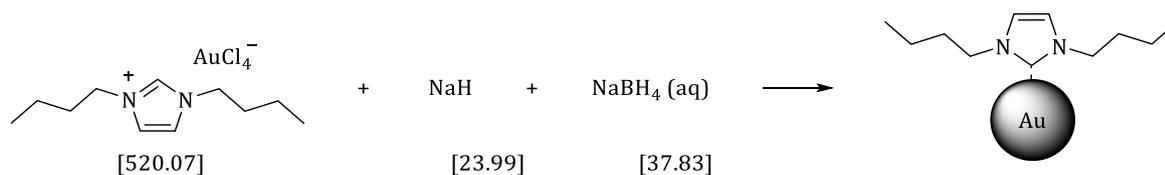
Die Nanopartikel wurden mittels **Methode a)** synthetisiert und aufgearbeitet.

TEM: 2.9(7) nm, 250 ausgewerteten Partikeln. Aufnahmen zeigen sphärische und homogen verteilte Nanopartikel.

EDX: 0.3 (CK_{α1}), 0.5 (OK_{α1}), 1.7 (AuM_{γ1}), 2.1 (AuM_{α1}), 2.2 (AuM_β), 2.4 (AuM_{γ1}), 8.0 (CuK_{α1}), 8.9 (CuK_{β1}), 9.7 (AuL_{α1}), 11.4 (AuL_{β1}), 11.6 (AuL_{β2}), 13.4 (AuL_{γ1}), 13.7 eV (AuL_{γ2}).

PXRD: 2 Theta/[°] = 38.3 (111), 44.5 (200), 65.6 (220), 78.6 (311), 3.0 nm Partikeldurchmesser, berechnet aus PXRD-Daten mit der Scherrer Gleichung (4) am (111) Reflex. Die Probe liegt phasenrein in der kubisch flächenzentrierten Raumgruppe Fm-3m (225) vor.

7.4.4.4 *N,N'*-Di-*n*-butylimidazolium tetrachloroaurat (14a AuNP)



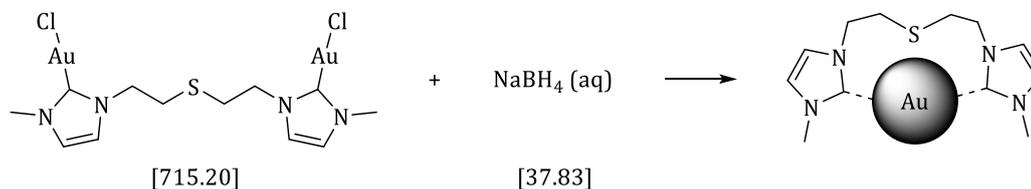
Einwaage:	14HAuCl₄	17 mg (32 μmol)	1eq
	NaH	2.4 mg (100 μmol)	3eq
	NaBH ₄	14.7 mg (390 μmol)	12eq

Die Nanopartikel wurden mittels **Methode a)** synthetisiert und aufgearbeitet.

TEM: 4.0(10) nm, 191 ausgewerteten Partikeln. Aufnahmen zeigen sphärische und homogen verteilte Nanopartikel.

EDX: 0.3 (CK_{α1}), 0.5 (OK_{α1}), 1.7 (AuM_{γ1}), 2.1 (AuM_{α1}), 2.2 (AuM_β), 2.4 (AuM_{γ1}), 8.0 (CuK_{α1}), 8.9 (CuK_{β1}), 9.7 (AuL_{α1}), 11.4 (AuL_{β1}), 11.6 (AuL_{β2}), 13.4 (AuL_{γ1}), 13.7 eV (AuL_{γ2}).

PXRD: 2 Theta/[°] = 38.3 (111), 44.5 (200), 65.6 (220), 78.6 (311), 82.5 (222), 4.0 nm Partikeldurchmesser, berechnet aus PXRD-Daten mit der Scherrer Gleichung (4) am (111) Reflex. Die Probe liegt phasenrein in der kubisch flächenzentrierten Raumgruppe Fm-3m (225) vor.

7.4.5 Synthese der Goldnanopartikel nach der Methode von *Vignolle und Tilley*7.4.5.1 μ_2 -(1,1'-(Thiobis(ethyl))bis(3-methylimidazol-2-yliden))-bis{chloro-gold(I)} (11b AuNP)

Einwaage:	11AuCl	10 mg (14 μmol)	1eq
	NaBH ₄	2.6 mg (69 μmol)	5eq

Die Nanopartikel wurden mittels **Methode b)** synthetisiert und aufgearbeitet.

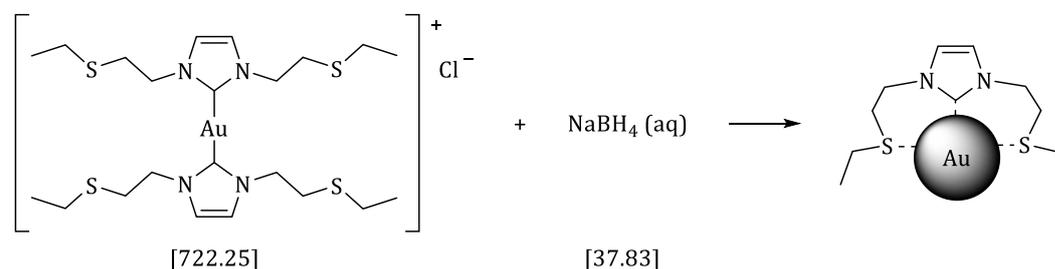
TEM: 2.8(9) nm, 344 ausgewerteten Partikeln. Aufnahmen zeigen sphärische und homogen verteilte Nanopartikel.

EDX: 0.3 (CK _{α 1}), 0.5 (OK _{α 1}), 1.7 (AuM _{ζ 1}), 2.1 (AuM _{α 1}), 2.2 (AuM _{β}), 2.3 (SK _{α 1}), 2.4 (AuM _{γ 1}), 8.0 (CuK _{α 1}), 8.9 (CuK _{β 1}), 9.7 (AuL _{α 1}), 11.4 (AuL _{β 1}), 11.6 (AuL _{β 2}), 13.4 (AuL _{γ 1}), 13.7 eV (AuL _{γ 2}).

PXRD: 2 Theta/[°] = 38.3 (111), 44.5 (200), 65.6 (220), 78.6 (311), 3.0 nm Partikeldurchmesser, berechnet aus PXRD-Daten mit der Scherrer Gleichung (4) am (111) Reflex. Die Probe liegt phasenrein in der kubisch flächenzentrierten Raumgruppe Fm-3m (225) vor.

XPS: 83 (Au4f_{7/2}), 87 (Au4f_{5/2}), 162 (S2p_{3/2}), 285 (C1s), 335 (Au4d_{5/2}), 353 (Au4d_{3/2}), 532 (O1s), 546 (Au4p_{3/2}), 979 eV (O KLL)

**7.4.5.2 Bis-(*N,N'*-di(ethyl-ethylsulfid)imidazol-2-yliden)-gold(I)-chlorid
(12b AuNP)**



Einwaage:	12AuCl	10 mg (14 μmol)	1eq
	NaBH ₄	3.9 mg (103 μmol)	13eq

Die Nanopartikel wurden mittels **Methode b)** synthetisiert und aufgearbeitet.

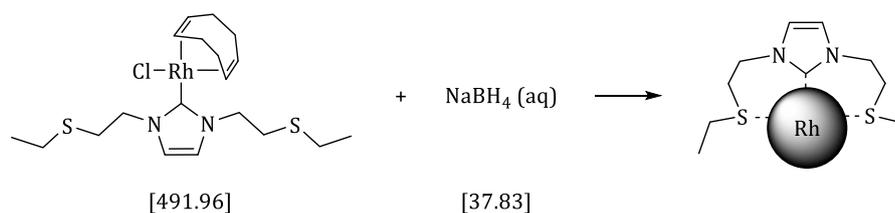
TEM: 3.1(8) nm, 273 ausgewerteten Partikeln. Aufnahmen zeigen sphärische und homogen verteilte Nanopartikel.

EDX: 0.3 (CK_{α1}), 0.5 (OK_{α1}), 1.7 (AuM_{γ1}), 2.1 (AuM_{α1}), 2.2 (AuM_β), 2.3 (SK_{α1}), 2.4 (AuM_{γ1}), 8.0 (CuK_{α1}), 8.9 (CuK_{β1}), 9.7 (AuL_{α1}), 11.4 (AuL_{β1}), 11.6 (AuL_{β2}), 13.4 (AuL_{γ1}), 13.7 eV (AuL_{γ2}).

PXRD: 2 Theta/[°] = 38.3 (111), 44.5 (200), 65.6 (220), 78.6 (311), 3.0 nm Partikeldurchmesser, berechnet aus PXRD-Daten mit der Scherrer Gleichung (4) am (111) Reflex. Die Probe liegt phasenrein in der kubisch flächenzentrierten Raumgruppe Fm-3m (225) vor.

XPS: 83 (Au4f_{7/2}), 87 (Au4f_{5/2}), 162 (S2p_{3/2}), 285 (C1s), 335 (Au4d_{5/2}), 353 (Au4d_{3/2}), 532 (O1s), 546 (Au4p_{3/2}), 979 eV (O KLL)

7.4.5.3 Chloro- η^4 -(cycloocta-1,5-dien)-(N,N'-di(ethyl-ethylsulfid)imidazol-2-yliden)rhodium(I)



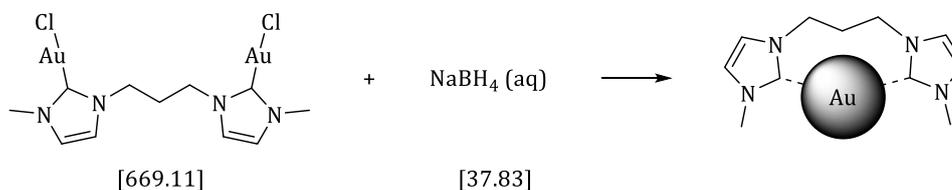
15 mg (30 μmol) des Komplexes [RhCl(COD)12] werden in Toluol gelöst und mit einer wässrigen Lösung aus 15 mg (396 μmol) Natriumborhydrid versetzt. Die Nanopartikel bilden sich in der organischen Phase aus, welche dreimal mit jeweils 10 ml Wasser gewaschen wird.

TEM: 3.1(7) nm, 166 ausgewerteten Partikeln. Aufnahmen zeigen sphärische und homogen verteilte Nanopartikel.

EDX: 0.3 (CK $_{\alpha 1}$), 0.5 (OK $_{\alpha 1}$), 2.3 (SK $_{\alpha 1}$), 2.69 (RhL $_{\alpha 1}$), 2.81 (RhL $_{\beta 1}$), 8.0 (CuK $_{\alpha 1}$), 8.9 (CuK $_{\beta 1}$), 20.2 eV (RhK $_{\alpha 1}$).

PXRD: 2 Theta/[$^{\circ}$] = 39.8 (111), 46.3 (200), 68.4 (220), 3.0 nm Partikeldurchmesser, berechnet aus PXRD-Daten mit der Scherrer Gleichung (4) am (200) Reflex. Die Probe liegt phasenrein in der kubisch flächenzentrierten Raumgruppe Fm-3m (225) vor.

**7.4.5.4 μ_2 -(1,1'-Propyl-di(3-methylimidazol-2-yliden))-bis{chloro-gold(I)}
(13b AuNP)**



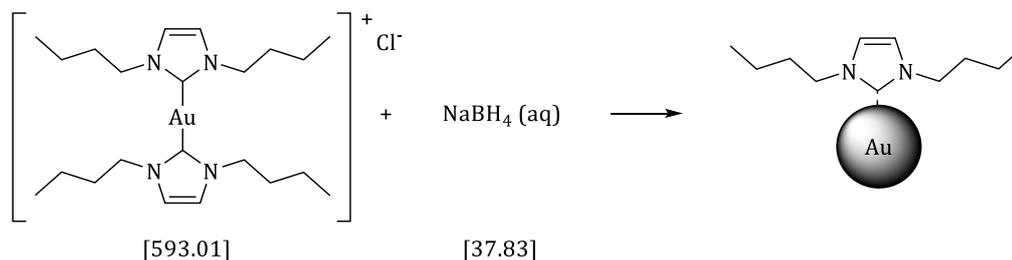
Einwaage:	13AuCl	10 mg (15 μ mol)	1eq
	NaBH ₄	2.8 mg (74 μ mol)	5eq

Die Nanopartikel wurden mittels **Methode b)** synthetisiert und aufgearbeitet.

TEM: 4.0(13) nm, 349 ausgewerteten Partikeln. Aufnahmen zeigen sphärische und homogen verteilte Nanopartikel.

EDX: 0.3 (CK $_{\alpha 1}$), 0.5 (OK $_{\alpha 1}$), 1.7 (AuM $_{\zeta 1}$), 2.1 (AuM $_{\alpha 1}$), 2.2 (AuM $_{\beta}$), 2.4 (AuM $_{\gamma 1}$), 8.0 (CuK $_{\alpha 1}$), 8.9 (CuK $_{\beta 1}$), 9.7 (AuL $_{\alpha 1}$), 11.4 (AuL $_{\beta 1}$), 11.6 (AuL $_{\beta 2}$), 13.4 (AuL $_{\gamma 1}$), 13.7 eV (AuL $_{\gamma 2}$).

PXRD: 2 Theta/[$^{\circ}$] = 38.3 (111), 44.5 (200), 65.6 (220), 78.6 (311), 82.5 (222), 4.0 nm Partikeldurchmesser, berechnet aus PXRD-Daten mit der Scherrer Gleichung (4) am (111) Reflex. Die Probe liegt phasenrein in der kubisch flächenzentrierten Raumgruppe Fm-3m (225) vor.

7.4.5.5 Chloro-(*N,N'*-Di-*n*-butylimidazol-2-yliden)gold(I) (14b AuNP)

Einwaage:	14AuCl	18 mg (31 μmol)	1eq
	NaBH ₄	9.4 mg (250 μmol)	8eq

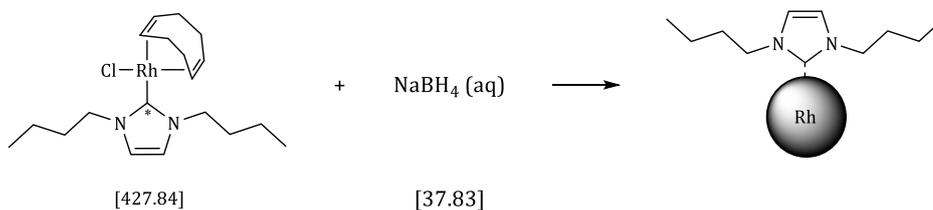
Die Nanopartikel wurden mittels **Methode b)** synthetisiert und aufgearbeitet.

TEM: 3.8(9) nm, 244 ausgewerteten Partikeln. Aufnahmen zeigen sphärische und homogen verteilte Nanopartikel.

EDX: 0.3 (CK_{α1}), 0.5 (OK_{α1}), 1.7 (AuM_{γ1}), 2.1 (AuM_{α1}), 2.2 (AuM_β), 2.4 (AuM_{γ1}), 8.0 (CuK_{α1}), 8.9 (CuK_{β1}), 9.7 (AuL_{α1}), 11.4 (AuL_{β1}), 11.6 (AuL_{β2}), 13.4 (AuL_{γ1}), 13.7 eV (AuL_{γ2}).

PXRD: 2 Theta/[°] = 38.3 (111), 44.5 (200), 65.6 (220), 78.6 (311), 82.5 (222), 4.0 nm Partikeldurchmesser, berechnet aus PXRD-Daten mit der Scherrer Gleichung (4) am (111) Reflex. Die Probe liegt phasenrein in der kubisch flächenzentrierten Raumgruppe Fm-3m (225) vor.

7.4.5.6 Chloro- η^4 -(cycloocta-1,5-dien)-(N,N'-di-n-butylimidazol-2-yliden)rhodium(I) (14b RhNP)



10 mg (23 μmol) des Komplexes $[\text{RhCl}(\text{COD})^{13}\text{C}\mathbf{14}]$ werden in 5 ml Toluol gelöst und mit 10 ml einer wässrigen Lösung aus 12 mg (317 μmol) Natriumborhydrid versetzt. Die organische Phase verfärbte sich dunkelbraun, was auf die Synthese der Nanopartikel schließen lässt. Die organische Phase wurde dreimal mit jeweils 10 ml Wasser gewaschen.

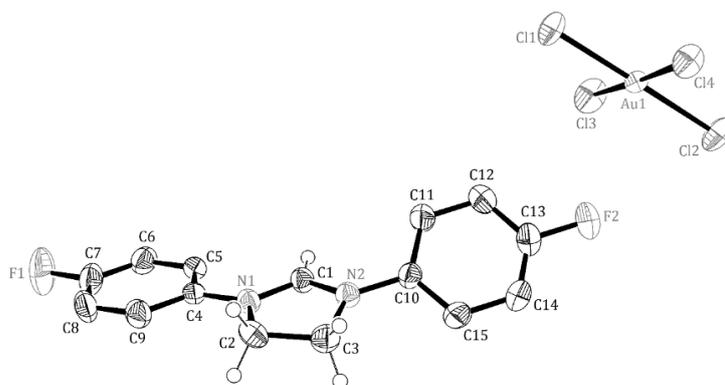
TEM: 2.3(4) nm, 185 ausgewerteten Partikeln. Aufnahmen zeigen sphärische und homogen verteilte Nanopartikel.

EDX: 0.3 ($\text{CK}_{\alpha 1}$), 0.5 ($\text{OK}_{\alpha 1}$), 2.3 ($\text{SK}_{\alpha 1}$), 2.69 ($\text{RhL}_{\alpha 1}$), 2.81 ($\text{RhL}_{\beta 1}$), 8.0 ($\text{CuK}_{\alpha 1}$), 8.9 ($\text{CuK}_{\beta 1}$), 20.2 eV ($\text{RhK}_{\alpha 1}$).

PXRD: 2 Theta/ $[\text{°}]$ = Der Reflexe bei 38.8 (111) ist aufgrund der sehr kleinen Nanopartikel sehr breit. Die Reflexe bei 46.3 (200) und 68.4 (311) heben sich kaum aus dem Untergrundrauschen hervor.

8 Kristallstrukturdaten

8.1 Molekülstruktur des 1,3-Bis(4-fluorophenyl)imidazolidinium-tetrachloroaurats

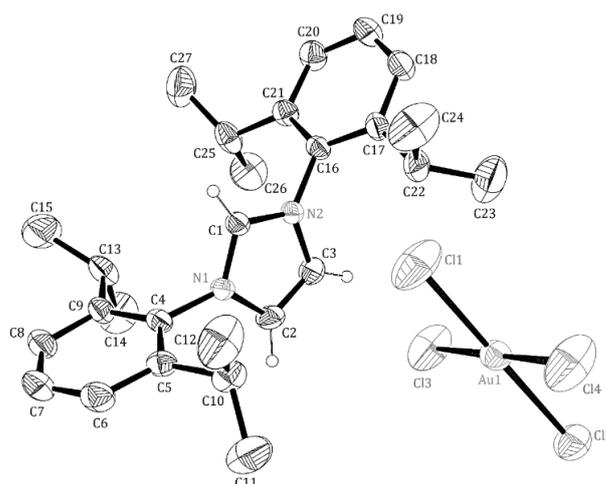


Tab. 8.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von Verbindung 6HAuCl_4 .

Verbindung	6HAuCl_4
CCDC Ref.-Code	
Summenformel	$\text{C}_{15} \text{H}_{13} \text{Au} \text{Cl}_4 \text{F}_2 \text{N}_2$
Molare Masse (g/mol)	598.04
Temperatur (K)	296(2)
Wellenlänge (Å)	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$ (no. 14)
Zelldimensionen (Å)	$a = 7.4059(4)$ $b = 16.3335(9)$ $c = 15.3343(8)$
Winkel	$\beta = 95.4280(10)$
Volumen (Å ³)	1846.59(17)
Z	4
F (000)	1128.0
Dichte (berechnet, g/cm ³)	2.151
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	8.564
Kristalldimensionen (mm ³)	0.12 x 0.10 x 0.04
$\Theta_{\min} - \Theta_{\max}$	2.669 – 24.994
Indexgrenzen (hkl)	$-8 \leq h \leq 8$ $-19 \leq k \leq 18$ $-18 \leq l \leq 18$
gemessene Reflexe	10341

unabhängige Reflexe	3111
	[R _{int} = 0.0341]
Vollständigkeit zu $\theta = 24.99^\circ$	96 %
beobachtete Reflexe [I > 2 σ (I)]	2978
Reflexe / Restraints / Parameter	3111 / 0 / 217
Goof	1.252
endgültige R Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0341
	wR2 = 0.1094
R Werte (alle Daten)	R1 = 0.0305
	wR2 = 0.0910
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$ (e \AA^{-3})	1.496 und -3.472

8.2 Molekülstruktur des 1,3-Bis(2,5-diisopropylphenyl)-imidazolium-tetrachloroaurats

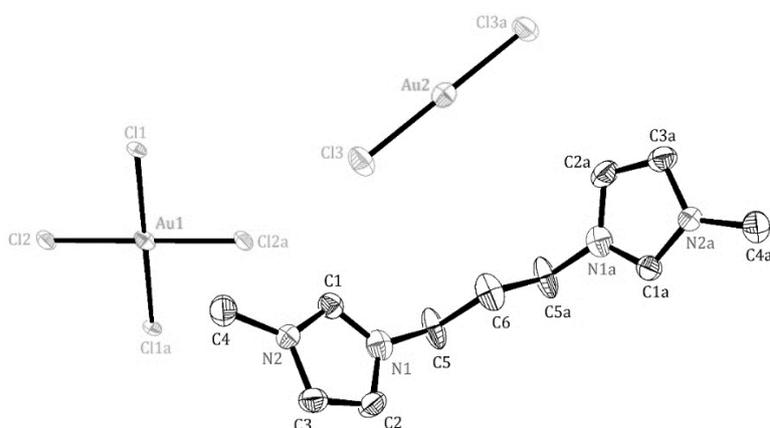


Tab. 8.2: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von Verbindung 7HAuCl₄.

Verbindung	7HAuCl ₄
CCDC Ref.-Code	
Summenformel	C ₂₇ H ₃₇ Au Cl ₄ N ₂
Molare Masse (g/mol)	728.35
Temperatur (K)	296(2)
Wellenlänge (Å)	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /m (no. 11)
Zelldimensionen (Å)	a = 9.839(2)
	b = 17.285(3)
	c = 17.756(4)
Winkel	β = 90.598(14)

Volumen (\AA^3)	3019.6(11)
Z	4
F (000)	1440
Dichte (berechnet, g/cm^3)	1.602
Absorptionkoeffizient (mm^{-1})	5.244
Kristalldimensionen (mm^3)	0.15 x 0.11 x 0.09
$\Theta_{\min} - \Theta_{\max}$	1.147 - 31.716
Indexgrenzen (hkl)	-14 \leq h \leq 11 -25 \leq k \leq 22 -26 \leq l \leq 23
gemessene Reflexe	21978
unabhängige Reflexe	9384
	[Rint = 0.0434]
Vollständigkeit zu $\Theta = 31.72^\circ$	89 %
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5696
Reflexe / Restraints / Parameter	9384 / 0 / 333
GooF	0.986
endgültige R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0865 wR2 = 0.1713
R Werte (alle Daten)	R1 = 0.0434 wR2 = 0.1319
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	2.883 und -1.618

8.3 Molekülstruktur der Verbindung 13HAuCl_4



Tab. 8.3: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von Verbindung **13HAuCl₄**.

Verbindung	13HAuCl₄
CCDC Ref.-Code	
Summenformel	C ₁₁ H ₁₈ Au ₂ Cl ₆ N ₄
Molare Masse (g/mol)	812.93
Temperatur (K)	243(2)
Wellenlänge (Å)	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbcn (no. 60)
Zelldimensionen (Å)	a = 9.0461(13) b = 8.1108(11) c = 29.190(4)
Volumen (Å ³)	2141.7(5)
Z	4
F (000)	1488.0
Dichte (berechnet, g/cm ³)	2.521
Absorptionkoeffizient (mm ⁻¹)	14.434
Kristalldimensionen (mm ³)	0.08 x 0.07 x 0.06
Θ _{min} – Θ _{max}	2.649 – 24.997
Indexgrenzen (hkl)	-10 ≤ h ≤ 10 -9 ≤ k ≤ 9 -34 ≤ l ≤ 34
gemessene Reflexe	30511
unabhängige Reflexe	1888
	[R _{int} = 0.0549]
Vollständigkeit zu Θ = 31.72°	100 %
beobachtete Reflexe [I>2sigma(I)]	1618
Reflexe / Restraints / Parameter	1888 / 0 / 108
GooF	1.039
endgültige R Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0609 wR2 = 0.1804
R Werte (alle Daten)	R1 = 0.0549 wR2 = 0.1717
Δρ _{max} / Δρ _{min} (eÅ ⁻³)	2.522 und -5.125

9 Literaturverzeichnis

- [1] R. P. Feynman, *Engineering and Science* **1960**, *23*, 22–36.
- [2] E. Drexler, "Metamodern. The Trajectory of Technology", zu finden unter <http://metamodern.com/2009/12/29/theres-plenty-of-room-at-the-bottom%E2%80%9D-feynman-1959/>.
- [3] S. Hong, J. Zhu, C. A. Mirkin, *Science* **1999**, *286*, 523–525.
- [4] G. Lack, *Kultur und Technik* **2000**, *1*, 1–8.
- [5] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55–75.
- [6] C. Vollmer, C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2039–2057.
- [7] a) C. Pan, K. Pelzer, K. Philippot, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecante, M.-J. Casanove, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7584; b) J. D. Aiken, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8803; c) D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8062.
- [8] E. C. Hurst, K. Wilson, Fairlamb, Ian J. S., V. Chechik, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1837–1840.
- [9] J. Vignolle, T. D. Tilley, *Chem. Commun.* **2009**, 7230–7232.
- [10] C. Richter, K. Schaepe, F. Glorius, B. J. Ravoo, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3204–3207.
- [11] X. Ling, N. Schaeffer, S. Roland, M.-P. Pileni, *Langmuir* **2013**, *29*, 12647–12656.
- [12] a) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166–3216; b) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094–7107.
- [13] C. M. Crudden, J. H. Horton, I. I. Ebralidze, O. V. Zenkina, A. B. McLean, B. Drevniok, Z. She, H.-B. Kraatz, N. J. Mosey, T. Seki et al., *Nature chemistry* **2014**, *6*, 409–414.
- [14] L. S. Ott, M. L. Cline, M. Deetlefs, K. R. Seddon, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5758–5759.
- [15] M. Rodríguez-Castillo, D. Laurencin, F. Tielens, van der Lee, Arie, S. Clément, Y. Guari, S. Richeter, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 5978–5982.
- [16] J. Hennon, M. Westeren, *Was ist ein „Nanomaterial“? Europäische Kommission legt erstmals gemeinsame Definition vor*, Brüssel, **2011**.
- [17] British Museum, zu finden unter: http://www.britishmuseum.org/explore/highlights/highlight_objects/pe_mla/t/the_lycurgus_cup.aspx.
- [18] R. H. Brill, *Proc 7th Internat. Cong. Glass, Bruxelles, Selection B, Paper 223* **1965**, *1*.
- [19] D. J. Braber, I. C. Freestone, *Archaeometry* **1990**, *32*, 33–45.

- [20] E. Ruska, M. Knoll, *Z. Tech. Physik* **1931**, 12, 389–400.
- [21] a) G. Binnig, H. Rohrer, CH643397 (A5), **1979**; b) G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Physical Review Letters* **1983**, 50, 120–123; c) G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Physical Review Letters* **1982**, 49, 57–61; d) G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **1982**, 40, 178–180.
- [22] H. Goesmann, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 1402–1437.
- [23] a) Rao, C. N. R., A. Müller, A. K. Cheetham, *The chemistry of nanomaterials. Synthesis, properties and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; b) E. Riedel, R. Alsfasser, C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne anorganische Chemie*, 3. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [24] C. Louis, O. Pluchery, *Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology*, 1. Aufl., Imperial College Press, London, **2012**.
- [25] C. Raab, M. Simkó, U. Fiedeler, M. Nentwich, A. Gzásó, *Nanotrust dossiers* **2008**, 6, 1–4.
- [26] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801–802.
- [27] C. J. Serpell, J. Cookson, A. L. Thompson, C. M. Brown, P. D. Beer, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 1385–1393.
- [28] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4847–4854.
- [29] L. Reimer, *Transmission electron microscopy. Physics of image formation and microanalysis*, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, New York, **1989**.
- [30] S. L. Flegler, J. W. Heckman, K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie. Grundlagen, Methoden, Anwendungen*, Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg, **1995**.
- [31] W. Glaser, *Grundlagen der Elektronenoptik*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1952**.
- [32] "Quantenobjekt Elektron. Transmissions-Elektronen-Mikroskop", zu finden unter <http://www.leifiphysik.de/themenbereiche/quantenobjekt-elektron/ausblick>.
- [33] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1913**, 88, 428–438.
- [34] a) R. Allmann, *Röntgenpulverdiffraktometrie. Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung*, 2. Aufl., Springer, Berlin, **2003**; b) ICSD, zu finden unter http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd_web.html.
- [35] P. Scherrer, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* **1918**, 2, 98–100.

- [36] Y. Lu, W. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3594–3623.
- [37] a) S. Hufner, *Photoelectron spectroscopy. Principles and applications*, 3. Aufl., Springer, Berlin, New York, **2003**; b) J. M. Walls, *Methods of surface analysis*, Cambridge University Press, Cambridge, **1989**.
- [38] Verwey, E. J. W, Overbeek, J. Th. G, *Theory of the stability of lyophobic colloids*, 2. Aufl., Dover Publications, Mineola, N.Y., **1999**.
- [39] P. Lara, O. Rivada-Wheleaghan, S. Conejero, R. Poteau, K. Philippot, B. Chaudret, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12286–12290.
- [40] H. S. Schrekker, M. A. Gelesky, M. P. Stracke, Schrekker, Clarissa M L, G. Machado, S. R. Teixeira, J. C. Rubim, J. Dupont, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *316*, 189–195.
- [41] a) A. Dorris, S. Rucareanu, L. Reven, C. J. Barrett, R. B. Lennox, *Langmuir* **2008**, *24*, 2532–2538; b) P. Fiurasek, L. Reven, *Langmuir* **2007**, *23*, 2857–2866; c) J. D. Scholten, G. Ebeling, J. Dupont, *Dalton Trans.* **2007**, 5546–5548.
- [42] X. Xu, S. H. Kim, X. Zhang, A. K. Das, H. Hirao, S. H. Hong, *Organometallics* **2013**, *32*, 164–171.
- [43] Harding, D. A. J., E. G. Hope, K. Singh, G. A. Solan, *Polyhedron* **2012**, *33*, 360–366.
- [44] L. Hintermann, *Beilstein journal of organic chemistry* **2007**, *3*, No. 22.
- [45] Arduengo III, Anthony J., R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523–14534.
- [46] A. Collado, A. Gómez-Suárez, A. R. Martin, Slawin, Alexandra M Z, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5541–5543.
- [47] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [48] W. B. Jensen, *The Lewis acid-base concepts. An overview*, Wiley, New York, **1980**.
- [49] K. B. Avery, W. G. Devine, C. M. Kormos, N. E. Leadbeater, *Tetrahedron Letters* **2009**, *50*, 2851–2853.
- [50] S. S. Palimkar, S. A. Siddiqui, T. Daniel, R. J. Lahoti, K. V. Srinivasan, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9371–9378.
- [51] a) C. J. Serpell, J. Cookson, A. L. Thompson, P. D. Beer, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 494–500; b) M. A. Hossain, D. R. Powell, K. Bowman-James, *Acta Cryst.* **2003**, *E59*, m57.
- [52] a) A. Babai, A.-V. Mudring, *Acta Cryst.* **2005**, *E61*, o1534; b) A. Babai, A.-V. Mudring, *Anorg. allg. Chem.* **2008**, *634*, 938–940; c) A. Getsis, A.-V. Mudring, *Cryst. Res. Technol.* **2008**, *43*, 1187–1196; d) V. Langer, K. Huml, G. Reck, *Acta Cryst.* **1982**, *B38*, 298–300.
- [53] R. S. Rowland, R. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7384–7391.

- [54] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy. A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*, Physical Electronics, Eden Prairie, Minn., **1995**.
- [55] Y. W. Yang, L. J. Fan, *Langmuir* **2002**, *18*, 1157–1164.
- [56] S. Link, M. A. El-Sayed, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *54*, 331–366.
- [57] J. Zimmermann, B. Ondruschka, A. Stark, *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*, 1102–1109.
- [58] M. Hesse, H. Meier, B. Zehh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2002**.
- [59] C. Fliedel, A. Sabbatini, P. Braunstein, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8820–8828.
- [60] a) APEX2. *Data Collection Program for the CCD Area-Detector System*, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, Wisconsin, USA, **1997-2006**; b) SAINT. *Data Reduction and Frame Integration Program for the CCD Area-Detector System*, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, Wisconsin, USA, **1997-2006**; c) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122; d) G. M. Sheldrick, *SADABS*, Universität Göttingen, Göttingen, **1996**; e) G. M. Sheldrick, *SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1997**.
- [61] R. Wu, S. N. Ludwig, J. G. Schmidt, R. F. Williams, L. A. Silks, *J. Label Compd. Radiopharm* **2012**, *55*, 211–222.
- [62] J. Gil-Rubio, V. Cámara, D. Bautista, J. Vicente, *Organometallics* **2012**, *31*, 5414–5426.
- [63] M. V. Baker, P. J. Barnard, S. J. Berners-Price, S. K. Brayshaw, J. L. Hickey, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5625–5635.
- [64] R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, D. A. Briggs, H. H. Murray, J. P. Fackler, *Inorg. Synth.* **2007**, *26*, 85–91.
- [65] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Ferdinand Enke, Stuttgart, **1981**.
- [66] T. Hölzel, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine Universität, Düsseldorf, **2014**.
- [67] P. Brueggemann, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine Universität, Düsseldorf, **2015**. (18. 10. 2011)

10 Eidesstattliche Erklärung

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

Kathrin Verlinden

Düsseldorf, den 13.10.2015

(Unterschrift)