

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Carbenchemie . . . . .	2
1.1.1	Allgemeines . . . . .	2
1.1.2	Fischer-Carben-Metallkomplexe . . . . .	3
1.1.3	Wanzlick-Öfele-Carbene . . . . .	4
1.1.4	Schrock-Carbene . . . . .	5
1.1.5	Acyclische, stabile Carbene . . . . .	6
1.1.6	N- und P-Heterocyclische Carbene . . . . .	8
1.1.7	$\pi$ -Elektrophile Carbene . . . . .	9
1.1.8	Carbenhaltige Radikalverbindungen . . . . .	11
1.1.9	Bimetallische Carbenkomplexe . . . . .	13
1.2	Frustrierte Lewis-Säure-Base-Paare . . . . .	15
1.2.1	Diwasserstoffspaltung mit schweren Alkinhomologen . . . . .	15
1.2.2	Wasserstoffspaltung mit frustrierten Lewis-Säure-Base-Paaren . . . . .	16
1.2.3	Katalytische Hydrierung von ungesättigten C-C-Bindungen . . . . .	17
2	Zielsetzung und Motivation	19
2.1	Mono- und bimetallische Komplexe . . . . .	20
2.2	Neutrale Carben-haltige Radikalverbindungen . . . . .	21
3	Erstes Kapitel der Diskussion	23
3.1	Einführung . . . . .	23
3.1.1	Dppmd und [Dppmd <sup>2</sup> ]: Methanid- und Methandiid-Komplexe . . . . .	24
3.1.2	Carbenoide, multimetallische Komplexe mit [Dppmd <sup>2</sup> ] . . . . .	25
3.2	Der Nickelkomplex [NiCpDppmd] . . . . .	26
3.2.1	Synthese . . . . .	26
3.2.2	Charakterisierung in Lösung . . . . .	26
3.2.3	Struktur im Festkörper . . . . .	28
3.2.4	DFT-Rechnungen . . . . .	29
3.2.5	Zusammenfassung . . . . .	30

3.3	Reaktivitätsstudien an [NiCpDppmd] ( <b>1</b> ) . . . . .	30
3.3.1	Deprotonierung . . . . .	30
3.3.2	Deprotonierung und Iodierung . . . . .	30
3.3.3	Trimethylsilylierung . . . . .	31
3.3.4	Zusammenfassung . . . . .	32
3.4	Aluminiumphosphanide . . . . .	33
3.4.1	Bachelorarbeit von Fabian Hundemer: [( <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> Al)Dppmd] . . . . .	33
3.5	Bis(pentafluorophenyl)aluminiumhalogenide . . . . .	35
3.5.1	Synthese von [(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl] <sub>2</sub> . . . . .	35
3.5.2	Synthese von [(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlBr] <sub>2</sub> . . . . .	36
3.5.3	Charakterisierung in Lösung . . . . .	36
3.5.4	Struktur im Festkörper . . . . .	37
3.6	[(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Al]Dppmd] <sub>2</sub> . . . . .	39
3.6.1	Synthese . . . . .	39
3.6.2	Charakterisierung in Lösung . . . . .	39
3.6.3	Struktur im Festkörper . . . . .	40
3.6.4	DFT-Rechnungen . . . . .	43
3.6.4.1	[(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Al]Dppmd] <sub>x</sub> . . . . .	43
3.6.4.2	[( <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> Al)Dppmd] <sub>x</sub> . . . . .	44
3.6.5	Zusammenfassung . . . . .	45
3.7	Zusammenfassung . . . . .	46
4	Zweites Kapitel der Diskussion . . . . .	47
4.1	Einführung . . . . .	47
4.1.1	Das Carbanion [Me <sub>3</sub> SiC(PMes*) <sub>2</sub> C] <sup>-</sup> . . . . .	47
4.1.2	Das Diphosphaallylanion [Mes*PCHPMes*] <sup>-</sup> . . . . .	48
4.1.2.1	Synthese . . . . .	48
4.1.2.2	Metallkomplexe von [Mes*PCHPMes*] <sup>-</sup> . . . . .	49
4.1.3	Deprotonierung von [Mes*PCHP(M)Mes*] und Koordination . . . . .	49
4.1.4	[R <sub>2</sub> Al] <sup>+</sup> als formales [M] <sup>+</sup> -Strukturelement . . . . .	50
4.2	[( <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> Al)PCHPMes*] <sub>2</sub> . . . . .	53
4.2.1	Synthese . . . . .	53
4.2.2	Charakterisierung in Lösung . . . . .	53
4.2.3	Struktur im Festkörper . . . . .	54
4.2.4	Zusammenfassung . . . . .	56
4.3	Reaktivitätsstudien an [( <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> Al)PCHPMes*] <sub>2</sub> ( <b>6</b> ) . . . . .	57
4.3.1	Deprotonierung und κ <sup>1</sup> C-Koordination . . . . .	57
4.3.2	Reaktion mit Wasserstoff (H <sub>2</sub> ) . . . . .	57
4.4	[(Ph <sub>2</sub> Al)PCHPMes*] <sub>2</sub> . . . . .	58
4.4.1	Synthese . . . . .	58

4.4.2	Charakterisierung in Lösung . . . . .	58
4.4.3	Struktur im Festkörper . . . . .	59
4.4.4	Zusammenfassung . . . . .	60
4.5	$[(C_6F_5)_2Al]PCHPMes_2^*$ . . . . .	61
4.5.1	Synthese . . . . .	61
4.5.2	Charakterisierung in Lösung . . . . .	61
4.5.3	Struktur im Festkörper . . . . .	62
4.5.4	Reaktion mit Wasserstoff ( $H_2$ ) . . . . .	63
4.5.5	Zusammenfassung . . . . .	64
4.6	DFT-Rechnungen an $[(R_2Al)PCHPMes_2^*]$ . . . . .	65
4.7	$Me_3SiPCHPMes_2^*$ . . . . .	68
4.7.1	Synthese . . . . .	68
4.7.2	Charakterisierung in Lösung . . . . .	69
4.7.3	Struktur im Festkörper . . . . .	69
4.7.4	DFT-Rechnungen . . . . .	70
4.7.5	Reaktivitätsstudien . . . . .	72
4.7.6	Zusammenfassung . . . . .	72
4.8	Zusammenfassung . . . . .	73
5	Drittes Kapitel der Diskussion . . . . .	75
5.1	Einführung . . . . .	75
5.1.1	Aluminium-basierte FLP-Chemie . . . . .	76
5.2	$H_2$ -Spaltung durch <b>6</b> und <b>8</b> . . . . .	78
5.2.1	$H_2$ -Spaltung durch $[(^tBu_2Al)PCHPMes_2^*]$ ( <b>6</b> ) . . . . .	78
5.2.2	Versuchte $H_2$ -Spaltung durch $[(Ph_2Al)PCHPMes_2^*]$ ( <b>7</b> ) . . . . .	80
5.2.3	$H_2$ -Spaltung durch $[(C_6F_5)_2Al]PCHPMes_2^*$ ( <b>8</b> ) . . . . .	81
5.2.4	Zusammenfassung . . . . .	83
5.3	$[(C_6F_5)_2AlH]_n$ . . . . .	84
5.3.1	Synthese . . . . .	84
5.3.2	Wasserstoffspaltung mit $[(C_6F_5)_2AlH]_n$ und $^tBu_3P$ . . . . .	85
5.3.3	Katalytische Hydrierung mit $[(C_6F_5)_2AlH]_n$ . . . . .	86
5.3.3.1	Benzol . . . . .	86
5.3.3.2	Weitere Aromaten . . . . .	86
5.3.4	Zusammenfassung . . . . .	86
5.4	DFT-Rechnungen . . . . .	87
5.4.1	$[(C_6F_5)_2AlH]_n$ . . . . .	87
5.4.2	Aluminiumhydride $[(C_6F_5)_2AlH]_nH^-$ . . . . .	87
5.5	Lewis-Acidität der Aluminiumverbindungen . . . . .	89
5.5.1	Methode nach Gutmann und Becket . . . . .	89
5.5.2	Anwendung . . . . .	89

5.6	Zusammenfassung	90
6	Viertes Kapitel der Diskussion	91
6.1	Einführung	91
6.1.1	Paramagnetische Carben-substituierte Phosphorverbindungen	92
6.1.2	Carben-Phosphenium-Kationen: $[(PR_2)]^+$	93
6.1.3	Kombination aus CAAC und $PPh_2$	95
6.2	Koordination eines CAACs an $[Ph_2P]^+$ : $[CAAC(PPh_2)]X$ ( $X = Cl, BF_4$ )	96
6.2.1	Synthese	96
6.2.2	Charakterisierung in Lösung	97
6.2.3	Struktur im Festkörper	98
6.2.4	Elektrochemische Untersuchungen	99
6.2.5	DFT-Rechnungen	100
6.2.6	Zusammenfassung	101
6.3	Koordinationschemie: $[CAAC(PPh_2AuCl)]BF_4$	102
6.3.1	Synthese	102
6.3.2	Charakterisierung in Lösung	103
6.3.3	Struktur im Festkörper	103
6.3.4	Elektrochemische Untersuchungen	104
6.3.5	DFT-Rechnungen	105
6.3.6	Zusammenfassung	106
6.4	Reduktion zur Radikalverbindung $[CAAC(PPh_2)]^\bullet$	107
6.4.1	Synthese	107
6.4.2	Struktur im Festkörper	107
6.4.3	EPR-Spektroskopie	109
6.4.4	DFT-Rechnungen	111
6.4.5	Zusammenfassung	112
6.5	Versuche der Reduktion zum Radikal: $[CAAC(PPh_2AuCl)]^\bullet$	113
6.5.1	Syntheserversuche	113
6.5.2	DFT-Rechnungen zu <b>[13]</b> <sup>•</sup>	114
6.5.3	Zusammenfassung	115
6.6	Zusammenfassung des Kapitels	115
7	Fünftes Kapitel der Diskussion	117
7.1	Einführung	117
7.1.1	Pentafluoropyridin-substituierte Carbene	118
7.1.2	Koordinationschemie von Pentafluoropyridin: $\kappa^1N$ -Komplexe	119
7.1.3	Pentafluoropyridin: Nomenklatur und $^{19}F$ -NMR-Spektroskopie	120
7.2	C–F-Bindungsspaltung: $[CAAC(F)(C_5F_4N)]$	121
7.2.1	Synthese	121

7.2.2	Charakterisierung in Lösung . . . . .	121
7.2.3	Struktur im Festkörper . . . . .	122
7.2.4	Massenspektrometrische Untersuchung . . . . .	124
7.2.5	Elektrochemische Untersuchungen . . . . .	124
7.2.6	DFT-Rechnungen . . . . .	128
7.2.7	Zusammenfassung . . . . .	129
7.3	Das Kation $[\text{CAAC}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})]^+$ . . . . .	130
7.3.1	Synthese . . . . .	130
7.3.2	Charakterisierung in Lösung . . . . .	130
7.3.3	Struktur im Festkörper . . . . .	131
7.3.4	Elektrochemische Untersuchungen . . . . .	133
7.3.5	DFT-Rechnungen . . . . .	133
7.3.6	Reaktivitätsstudie . . . . .	134
7.3.7	Zusammenfassung . . . . .	135
7.4	Die Radikalverbindung $[\text{CAAC}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})]^\bullet$ . . . . .	136
7.4.1	Synthese . . . . .	136
7.4.2	Struktur im Festkörper . . . . .	136
7.4.3	Elektrochemische Untersuchungen . . . . .	137
7.4.4	EPR-Spektroskopie . . . . .	138
7.4.5	DFT-Rechnungen . . . . .	139
7.4.6	Reaktivitätsstudien . . . . .	141
7.4.6.1	Rückreaktion zum Radikal . . . . .	141
7.4.6.2	Koordinationschemie . . . . .	141
7.4.6.3	Reduktion zum Anion $[\text{CAAC}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})]^-$ . . . . .	141
7.4.7	Zusammenfassung . . . . .	143
7.5	Zusammenfassung des Kapitels . . . . .	144
8	Zusammenfassung . . . . .	145
8.1	Metallacyclen - Zusammenfassung . . . . .	146
8.2	Wasserstoffspaltung - Zusammenfassung . . . . .	148
8.3	Radikalverbindungen - Zusammenfassung . . . . .	149
8.3.1	Phosphan-substituierte Carbene . . . . .	149
8.3.2	Pyridin-substituierte Carbene . . . . .	150
9	Experimenteller Teil . . . . .	151
9.1	Arbeitstechnik . . . . .	151
9.2	Reagenzien und Lösungsmittel . . . . .	151
9.3	Analytische und spektroskopische Methoden . . . . .	152
9.4	Synthese der Ausgangsverbindungen . . . . .	155

9.5	Dargestellte Verbindungen	162
9.5.1	[NiCpDppmd] ( <b>1</b> )	162
9.5.2	Bis(pentafluorophenyl)aluminiumchlorid [(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl] <sub>2</sub> ( <b>3</b> )	163
9.5.3	Bis(pentafluorophenyl)aluminiumbromid [(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlBr] <sub>2</sub> ( <b>4</b> )	163
9.5.4	[(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Al]Dppmd] <sub>2</sub> ( <b>5</b> )	164
9.5.5	[( <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> Al)PCHPMes*] <sub>2</sub> ( <b>6</b> )	165
9.5.6	[(Ph <sub>2</sub> Al)PCHPMes*] <sub>2</sub> ( <b>7</b> )	166
9.5.7	[(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Al]PCHPMes*] <sub>2</sub> ( <b>8</b> )	167
9.5.8	[(Me <sub>3</sub> Si)Mes*PCHPMes*] <sub>2</sub> ( <b>9</b> )	168
9.5.9	[CAAC(PPh <sub>2</sub> )]Cl ( <b>[11]Cl</b> )	169
9.5.10	[CAAC(PPh <sub>2</sub> )]BF <sub>4</sub> ( <b>[11]BF<sub>4</sub></b> )	170
9.5.11	[CAAC(PPh <sub>2</sub> AuCl)]BF <sub>4</sub> ( <b>[13]BF<sub>4</sub></b> )	171
9.5.12	[CAAC(PPh <sub>2</sub> )] <sup>•</sup> ( <b>[12]<sup>•</sup></b> )	172
9.5.13	[CAAC(F)(C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N)] ( <b>14</b> )	173
9.5.14	[CAAC(C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N)]OTf ( <b>[16]OTf</b> )	174
9.5.15	[CAAC(C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N)]Cl ( <b>[16]Cl</b> )	175
9.5.16	[CAAC(C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N)] <sup>•</sup> ( <b>[15]<sup>•</sup></b> )	176
10	Kristalldaten	177
11	Anhang	195
11.1	Ni({Dppmd <sup>2</sup> }SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>2</b> )	196
11.2	[(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl] <sub>2</sub> ( <b>3</b> )	196
11.3	[Mn(CO) <sub>4</sub> (Mes*PCHPMes*)] ( <b>17</b> )	197
11.4	[PdCl <sub>2</sub> (Ph <sub>2</sub> PCH=CH-CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> )] ( <b>18</b> )	197
12	Abkürzungsverzeichnis	199
13	Lebenslauf	201
	Publikationsliste	205
	Danksagungen	207
	Literaturverzeichnis	211