

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	π -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 $[\text{Dppmd}^2]$: Methanid- und Methandiid-Komplexe	24
3.1.2	Carbenoide, multimetallische Komplexe mit $[\text{Dppmd}^2]$	25
3.2	Der Nickelkomplex $[\text{NiCpDppmd}]$	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] (1)	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: [(^t Bu ₂ Al)Dppmd]	33
3.5	Bis(pentafluorophenyl)aluminiumhalogenide	35
3.5.1	Synthese von [(C ₆ F ₅) ₂ AlCl] ₂	35
3.5.2	Synthese von [(C ₆ F ₅) ₂ AlBr] ₂	36
3.5.3	Charakterisierung in Lösung	36
3.5.4	Struktur im Festkörper	37
3.6	[{(C ₆ F ₅) ₂ Al}Dppmd] ₂	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 ₆ F ₅) ₂ Al}Dppmd] ₂	43
3.6.4.2	[(^t Bu ₂ Al)Dppmd] ₂	44
3.6.5	Zusammenfassung	45
3.7	Zusammenfassung	46
4	Zweites Kapitel der Diskussion	47
4.1	Einführung	47
4.1.1	Das Carbenanion [Me ₃ SiC(PMes*) ₂ C] [−]	47
4.1.2	Das Diphosphaallylanion [Mes*PCHPMes*] [−]	48
4.1.2.1	Synthese	48
4.1.2.2	Metallkomplexe von [Mes*PCHPMes*] [−]	49
4.1.3	Deprotonierung von [Mes*PCHP(M)Mes*] und Koordination	49
4.1.4	[R ₂ Al] ⁺ als formales [M] ⁺ -Strukturelement	50
4.2	[(^t Bu ₂ Al)PCHPMes*] ₂	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 [(^t Bu ₂ Al)PCHPMes*] ₂ (6)	57
4.3.1	Deprotonierung und κ ¹ C-Koordination	57
4.3.2	Reaktion mit Wasserstoff (H ₂)	57
4.4	[(Ph ₂ Al)PCHPMes*] ₂	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 6 und 8	78
5.2.1	H_2 -Spaltung durch $[(^tBu_2Al)PCHPMes_2^*]$ (6)	78
5.2.2	Versuchte H_2 -Spaltung durch $[(Ph_2Al)PCHPMes_2^*]$ (7)	80
5.2.3	H_2 -Spaltung durch $[(C_6F_5)_2Al]PCHPMes_2^*$ (8)	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 [13] [•]	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: κ^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] (1)	162
9.5.2	Bis(pentafluorophenyl)aluminiumchlorid [(C ₆ F ₅) ₂ AlCl] ₂ (3)	163
9.5.3	Bis(pentafluorophenyl)aluminiumbromid [(C ₆ F ₅) ₂ AlBr] ₂ (4)	163
9.5.4	[{(C ₆ F ₅) ₂ Al}Dppmd] ₂ (5)	164
9.5.5	[('Bu ₂ Al)PCHPMes*] ₂ (6)	165
9.5.6	[(Ph ₂ Al)PCHPMes*] ₂ (7)	166
9.5.7	[{(C ₆ F ₅) ₂ Al}PCHPMes*] ₂ (8)	167
9.5.8	[(Me ₃ Si)Mes*PCHPMes*] (9)	168
9.5.9	[CAAC(PPh ₂)Cl] ([11]Cl)	169
9.5.10	[CAAC(PPh ₂)]BF ₄ ([11]BF ₄)	170
9.5.11	[CAAC(PPh ₂ AuCl)]BF ₄ ([13]BF ₄)	171
9.5.12	[CAAC(PPh ₂)]* ([12]*)	172
9.5.13	[CAAC(F)(C ₅ F ₄ N)] (14)	173
9.5.14	[CAAC(C ₅ F ₄ N)]OTf ([16]OTf)	174
9.5.15	[CAAC(C ₅ F ₄ N)]Cl ([16]Cl)	175
9.5.16	[CAAC(C ₅ F ₄ N)]* ([15]*)	176
10	Kristalldaten	177
11	Anhang	195
11.1	Ni({Dppmd ² }SiMe ₃) ₂ (2)	196
11.2	[(C ₆ F ₅) ₂ AlCl] ₂ (3)	196
11.3	[Mn(CO) ₄ (Mes*PCHPMes*)] (17)	197
11.4	[PdCl ₂ (Ph ₂ PCH=CH-CH ₂ PPh ₂)] (18)	197
12	Abkürzungsverzeichnis	199
13	Lebenslauf	201
	Publikationsliste	205
	Danksagungen	207
	Literaturverzeichnis	211