

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-Saure-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 $[Dppmd^2]$: Methanid- und Methandiid-Komplexe .	24
3.1.2 Carbenoide, multimetallische Komplexe mit $[Dppmd^2]$	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 $[\text{NiCpDppmd}]$ (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: $[({}^t\text{Bu}_2\text{Al})\text{Dppmd}]$	33
3.5	Bis(pentafluorophenyl)aluminiumhalogenide	35
3.5.1	Synthese von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{AlCl}]_2$	35
3.5.2	Synthese von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{AlBr}]_2$	36
3.5.3	Charakterisierung in Lösung	36
3.5.4	Struktur im Festkörper	37
3.6	$[\{(C_6F_5)_2Al\}\text{Dppmd}]_2$	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	$\{(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Al}\}\text{Dppmd}\}_{\text{r}}$	43
3.6.4.2	$[({}^t\text{Bu}_2\text{Al})\text{Dppmd}]_{\text{r}}$	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 $[\text{Me}_3\text{SiC(PMes*)}_2\text{C}]^-$	47
4.1.2	Das Diphosphaallylanion $[\text{Mes*PCHPMes*}]^-$	48
4.1.2.1	Synthese	48
4.1.2.2	Metallkomplexe von $[\text{Mes*PCHPMes*}]^-$	49
4.1.3	Deprotonierung von $[\text{Mes*PCHP(M)Mes*}]$ und Koordination	49
4.1.4	$[\text{R}_2\text{Al}]^+$ als formales $[\text{M}]^+$ -Strukturelement	50
4.2	$[({}^t\text{Bu}_2\text{Al})\text{PCHPMes*}_2]$	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 $[({}^t\text{Bu}_2\text{Al})\text{PCHPMes*}_2]$ (6)	57
4.3.1	Deprotonierung und $\kappa^1\text{C}$ -Koordination	57
4.3.2	Reaktion mit Wasserstoff (H_2)	57
4.4	$[(\text{Ph}_2\text{Al})\text{PCHPMes*}_2]$	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	$\{(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Al}\}\text{PCHPMes}_2^*$	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 $(\text{R}_2\text{Al})\text{PCHPMes}_2^*$	65
4.7	$\text{Me}_3\text{SiPCHPMes}_2^*$	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 $({}^4\text{Bu}_2\text{Al})\text{PCHPMes}_2^*$ (6)	78
5.2.2	Versuchte H_2 -Spaltung durch $(\text{Ph}_2\text{Al})\text{PCHPMes}_2^*$ (7)	80
5.2.3	H_2 -Spaltung durch $\{(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Al}\}\text{PCHPMes}_2^*$ (8)	81
5.2.4	Zusammenfassung	83
5.3	$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{AlH}]_n$	84
5.3.1	Synthese	84
5.3.2	Wasserstoffspaltung mit $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{AlH}]_n$ und ${}^4\text{Bu}_3\text{P}$	85
5.3.3	Katalytische Hydrierung mit $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{AlH}]_n$	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	$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{AlH}]_n$	87
5.4.2	Aluminiumhydride $\{(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{AlH}\}_n\text{H}^-$	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: $[(\text{PR}_2)]^+$	93
6.1.3	Kombination aus CAAC und PPh ₂	95
6.2	Koordination eines CAACs an [Ph ₂ P] ⁺ : [CAAC(PPh ₂)] X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{BF}_4^-$)	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 ₂ AuCl)]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) [*]]	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 ₂ AuCl)] [*]	113
6.5.1	Syntheseversuche	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 ₅ F ₄ N)]	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 $[CAAC(C_5F_4N)]^+$	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 $[CAAC(C_5F_4N)]^\bullet$	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 $[CAAC(C_5F_4N)]^-$	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 [(^t Bu ₂ Al)PCHPMes*] (6)	165
9.5.6 [(Ph ₂ Al)PCHPMes*] (7)	166
9.5.7 [{(C ₆ F ₅) ₂ Al}PCHPMes*] (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