

*Synthese und Charakterisierung
neuer NHC-stabilisierter Nickelkomplexe
für die Gasphasenabscheidung*



Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen
Doktorgrades der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Johannes H. J. Berthel
aus Rott am Inn

Würzburg, 2017

*Synthese und Charakterisierung
neuer NHC-stabilisierter Nickelkomplexe
für die Gasphasenabscheidung*



Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen
Doktorgrades der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Johannes H. J. Berthel

aus Rott am Inn

Würzburg, 2017

Eingereicht am:

an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg.

1. Gutachter: Prof. Dr. Udo Radius
2. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig
der Dissertation.

1. Prüfer: Prof. Dr. Udo Radius
2. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
3. Prüfer:
des öffentlichen Promotionskolloquiums.

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Mai 2012 bis Dezember 2016 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Prof. Dr. Udo Radius durchgeführt.

„Weiter, immer weiter!“
(Oliver Kahn)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) - ein Überblick	1
1.2	Die Atomlagenabscheidung (ALD)	4
2	Aufgabenstellung.....	8
3	Diskussion der Ergebnisse.....	9
3.1	Synthese N-Heterozyklischer Carbene	9
3.2	NHC-stabilisierte Nickelcarbonylkomplexe.....	16
3.2.1	Synthese und Charakterisierung NHC-stabilerter Nickelcarbonylkomplexe.....	16
3.2.2	Sterische und elektronische Parameter N-Heterozyklischer Carbene	26
3.2.3	[Ni ₃ (ⁱ Pr ₂ Im) ₃ (μ ² -CO) ₃ (μ ³ -CO)] - ein ungewöhnlicher Nickel–Carbonylcluster.....	40
3.3	NHC-stabilisierte Nickel(II)-halogenide: Wertvolle Startmaterialien in die Nickel(0)- und Nickel(II)-Chemie	65
3.3.1	Synthese und Charakterisierung NHC-stabilerter Nickel(II)-halogenide	65
3.3.2	Reduktion NHC-stabilerter Nickel(II)-halogenide in Gegenwart von π-Akzeptoren: Synthese und Charakterisierung von Nickelolefin- und Nickelalkincomplexen	72
3.3.3	Alkylierung NHC-stabilerter Nickel(II)-halogenide: Synthese und Charakterisierung von Nickelalkyl- und -cyanidokomplexen.....	79
3.4	NHC-stabilisierte Allylkomplexe des Nickels: Einführung eines elektronisch flexiblen Liganden.....	93
3.4.1	Übergangsmetallkomplexe mit Allylliganden	93
3.4.2	Bindungsvermögen des Allylliganden.....	99
3.4.3	NMR-Spektroskopie an NHC-stabilisierten Allylkomplexen des Nickels	100
3.4.4	NHC-stabilisierte Allyl-Nickel(II)-halogenide	107

3.4.5	NHC-stabilisierte Allyl-Nickel(II)-alkylkomplexe	131
3.5	Aminocarben-stabilisierte Nickelkomplexe: eine Alternative zu NHC-stabilisierten Nickelkomplexen	145
3.5.1	Synthese von Aminocarbenen	147
3.5.2	Umsetzungen der Aminocarbene mit [NiBr ₂ (DME)]	150
3.5.3	Umsetzungen der Aminocarbene mit Ni ⁰ -Präkursoren.....	157
3.6	Untersuchungen zum thermischen Verhalten NHC-stabilsierter Nickelkomplexe.....	160
3.6.1	Thermische Eigenschaften NHC-stabilsierter Nickelcarbonylkomplexe	162
3.6.2	Thermische Eigenschaften NHC-stabilsierter Nickelolefin- und Nickelalkin- komplexe	170
3.6.3	Thermische Eigenschaften NHC-stabilsierter Nickelalkylkomplexe	175
3.6.4	Thermische Eigenschaften NHC-stabilsierter Nickelallylkomplexe	178
3.6.5	Vergleich der thermischen Eigenschaften NHC-stabilsierter Nickelkomplexe	182
4	Experimentalteil	184
4.1	Allgemeine Anmerkungen	184
4.2	Darstellung N-Heterozyklischer Carbene	189
4.3	Darstellung von Aminocarbenen	205
4.4	Darstellung literaturbekannter Ausgangsverbindungen des Nickels.....	209
4.5	Darstellung von NHC-stabilisierten Nickelcarbonylkomplexen	210
4.6	Darstellung von NHC-stabilisierten Nickelhalogenidkomplexen	218
4.7	Darstellung von NHC-stabilisierten Nickelolefin- und Nickelalkin- komplexen	222
4.8	Darstellung von NHC-stabilisierten Nickelalkylkomplexen.....	229
4.9	Darstellung von NHC-stabilisierten Nickelallylkomplexen.....	235
4.10	Darstellung von NHC-stabilisierten, alkylierten Nickelallylkomplexen	244
4.11	Darstellung von Aminocarben-stabilisierten Nickelkomplexen	252
5	Kristallographischer Teil.....	257

Inhaltsverzeichnis

5.1	Allgemeine Bemerkungen	257
5.2	Einkristallstrukturanalysen	257
5.3	Kristallographische Daten.....	259
6	Informationen zu den quantenmechanischen Berechnungen	281
6.1	Allgemeine Anmerkungen	281
6.2	Tabellarische Übersicht berechneter Energien zu Kapitel 3.2.2	282
6.3	Tabellarische Übersicht der ν_{CO} -Schwingungsfrequenzen zu Kapitel 3.2.2 ..	285
7	Zusammenfassung.....	288
8	Summary	295
9	Anhang	302
9.1	Abkürzungsverzeichnis.....	302
9.2	Liste nummerierter Verbindungen	306
9.3	Liste weiterer DTA/TG-Graphen	307
10	Literaturverzeichnis	314
11	Publikationen.....	324
12	Danksagung	326
13	Eidesstattliche Erklärung	329

1 Einleitung

1.1 Die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) - ein Überblick

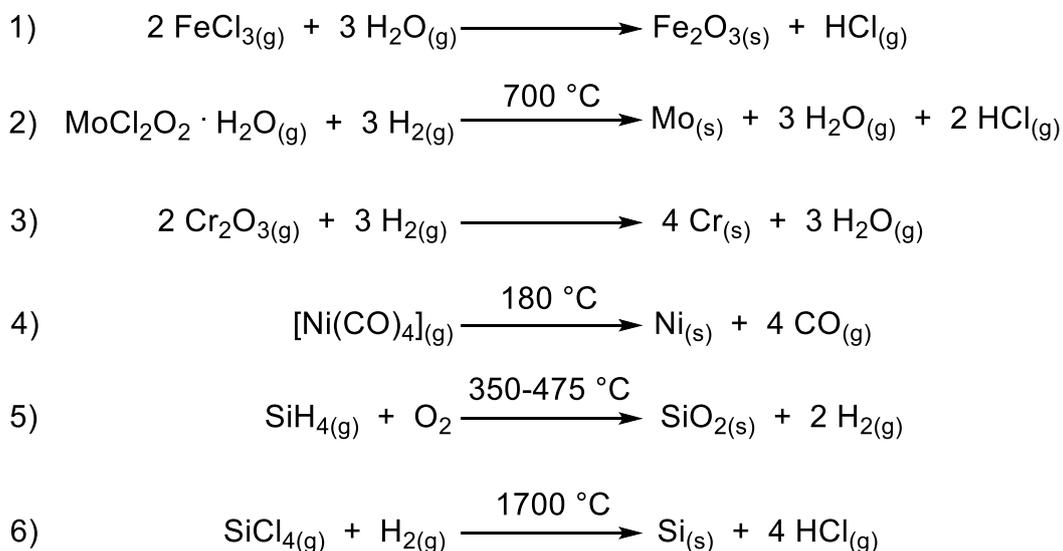
Zur Abscheidung metallischer Schichten aus der Gasphase haben sich zwei Techniken etabliert: die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD, „physical vapor deposition“) und die chemische Gasphasenabscheidung (CVD, „chemical vapor deposition“). Im Fall der PVD-Technik wird das Ausgangsmaterial zunächst durch physikalische Verfahren wie Sputtern (Kathodenzerstäubung), thermische Bedampfungsverfahren (Aufdampfen) oder Ionenplattieren in die Gasphase überführt. Nachdem das gasförmige Material zum Substrat transportiert wurde, kommt es dort zur Schichtbildung beispielsweise mittels Kondensation oder Adsorption.^[1]

Geprägt wurde der Begriff der chemischen Gasphasenabscheidung bzw. „chemical vapor deposition“ 1960 von Blocher, um Abscheidungsverfahren, welche durch chemische Reaktionen stattfinden, von denen der physikalischen Gasphasenabscheidung (z. B. Bedampfung oder reaktive Kathodenzerstäubung) begrifflich abzutrennen.^[2,3]

Die chemische Gasphasenabscheidung beschreibt im einfachsten Sinne eine Technologie zur Abscheidung von dünnen, festen Filmen auf einer Oberfläche, ausgehend von chemischen Vorläuferverbindungen. Dabei finden chemische Reaktionen und/oder Zersetzungsprozesse auf oder in der Nähe der zu beschichtenden, durch Licht, Hitze oder Plasma aktivierten Oberfläche statt.^[4-7] Das Metall, welches die Schicht ausbildet oder als Pulver abgeschieden wird, ist dabei Teil einer leichtflüchtigen chemischen Verbindung, weshalb sich oftmals Metallcarbide, -nitride, -oxide oder -boride abscheiden, die unter Umständen nachbehandelt werden.^[1]

Der Begriff CVD umfasst verschiedene Abscheidungstechniken, wie etwa metallorganische CVD (MOCVD), Plasma-verstärkte CVD (PECVD, plasma-enhanced CVD), photo-initiierte CVD und Atomlagenabscheidung (ALD). Letztere stellt dabei eine Spezialform der CVD-Technik dar, bei der durch alternierende, selbst-limitierende Reaktionen auf der Oberfläche qualitativ hochwertige, dünne Filme erzeugt werden können (vgl. Kapitel 1.2).^[6]

Die erste Gasphasenabscheidung kann auf das Jahr 1852 zurückdatiert werden, als Bunsen von der Abscheidung festen Eisenoxids aus heißen, vulkanischen HCl-enthaltenden Gasen berichtete.^[8] Die zugrunde liegende Reaktion ist die Umsetzung von gasförmigem Eisen(III)-chlorid mit Wasserdampf zu Eisen(III)-oxid und Salzsäure (Schema 1.1 Gl. 1). 1855 wird von Wöhler die Bildung eines Metallspiegels aus elementarem Wolfram ausgehend von WCl_6 und Wasserstoff als Trägergas auf einer Glasoberfläche beobachtet.^[9] Im Jahr 1897 wird dieses Verfahren von de Lodyguine in der Lampenfabrikation zur Abscheidung von Wolfram, Molybdän und Chrom auf Kohlenstofffasern patentiert, wodurch CVD-Verfahren Einzug in die industrielle Anwendung finden (Schema 1.1 Gl. 2 und Gl. 3).^[5,10,11] Einen der bekanntesten CVD-Prozesse stellt das 1890 von Mond, Langer und Quincke entwickelte Mond-Verfahren zur Aufreinigung von Nickel dar.^[12] Hierbei wird aus Nickelerz mit Kohlenmonoxid $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ gewonnen, aus welchem wiederum elementares Nickel abgeschieden werden kann (Schema 1.1 Gl. 4).^[12-15] In diesem Zusammenhang ist auch das 1924 publizierte van-Arkel-de-Boer-Verfahren zu nennen, welches unter anderem zur Aufreinigung der Metalle Titan, Molybdän oder auch Wolfram durch Abscheidung aus der Gasphase geeignet ist.^[5,16]



Schema 1.1 Beispiele verschiedener Reaktionsmechanismen für CVD-Prozesse. Hydrolytische und oxidative Abscheidung von Metalloxiden (1, 5), sowie thermolytische Abscheidung elementarer Metalle (2 bis 4, 6).

Den größten Einfluss auf die Entwicklung der CVD-Technologie stellt ohne Zweifel der seit Mitte der 1970er Jahre rasante, vor allem industrielle Fortschritt auf dem Gebiet der Mikroelektronik dar.^[5] Der erste Bericht zur CVD-Abscheidung von Silizium datiert aus

dem Jahr 1909,^[17] als Pring mittels Wasserstoff SiCl_4 zu Silizium reduzierte (Schema 1.1 Gl. 6). Der großtechnische Einsatz von dünnen Siliziumfilmen begann mit Ende des zweiten Weltkrieges, als in der Elektroindustrie erstmals durch CVD-Prozesse Silizium-basierte Photozellen^[18] und Gleichrichter^[19] hergestellt werden konnten.^[6]

Heutzutage zählt die CVD-Technik zu den unverzichtbaren Werkzeugen auf dem Gebiet der Mikroelektronik und hat beispielsweise die Maschinenwerkzeugindustrie mit Beschichtungen aus TiC ,^[20,21] TiN ^[22] oder Al_2O_3 ^[23] revolutioniert.^[24] Dies gründet mitunter auf der Tatsache, dass heutzutage die Schichtdicke, die chemische Zusammensetzung und die Dotierung solcher dünnen, hochreinen Filme präzise kontrolliert werden kann.^[25]

In Abb. 1.1 ist eine vereinfachte, schematische Darstellung eines CVD-Apparates abgebildet. Der Präkursor, hier AB_2 , muss zunächst in die Gasphase gebracht werden, was beispielsweise durch Anlegen eines Vakuums oder Erhitzen erreicht werden kann. Das so erhaltene Gas AX_2 wird in die Reaktorkammer geleitet, wo es auf der, in diesem Fall, durch Heizen aktivierten Substratoberfläche oder in deren Nähe zur Reaktion (z. B. Hydrolyse, Oxidation, thermische Zersetzung) und Abscheidung des Metalls **A** kommt. Die entstandenen Gase X_2 werden aus der Reaktorkammer geleitet. In Abhängigkeit der Zeit kann so durch einen konstanten Durchfluss des reaktiven Gases AX_2 die Schichtdicke des Films präzise kontrolliert werden.^[5]

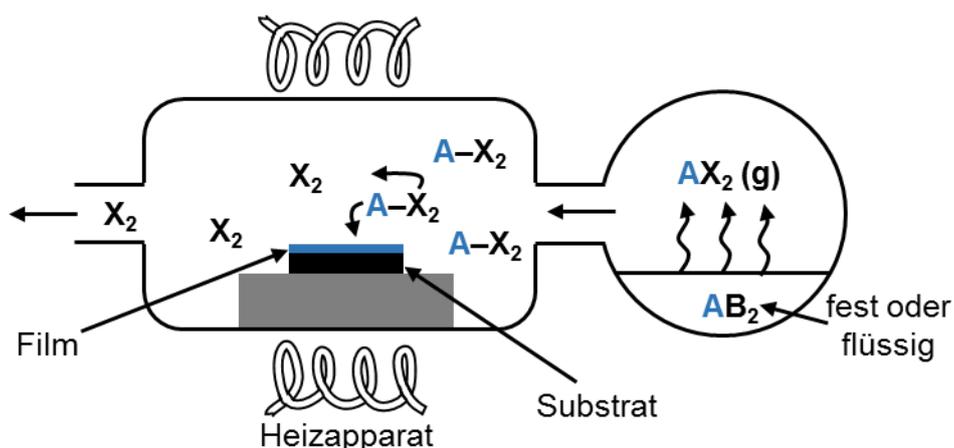


Abb. 1.1 Schematischer, vereinfachter Aufbau eines Apparates zur CVD-Beschichtung.^[5]

Letzteres stellt allerdings auch einen der größten Nachteile der CVD-Technologie dar. Zwar kann durch einen konstanten, gleichbleibenden Durchfluss des reaktiven Gases

die kontinuierliche Abscheidung und Beschichtung der Oberfläche gewährleistet werden, nicht aber die gleichmäßige Verteilung des Metalls **A** auf dieser. So kommt es bei immer kleineren, komplexeren dreidimensionalen Oberflächen zur bevorzugten Abscheidung an den höher gelegenen Ecken und Kanten der Oberfläche (Abb. 1.2). Hier bietet die ALD-Technologie Abhilfe, die im folgenden Kapitel 1.2 verdeutlicht wird.^[26,27]

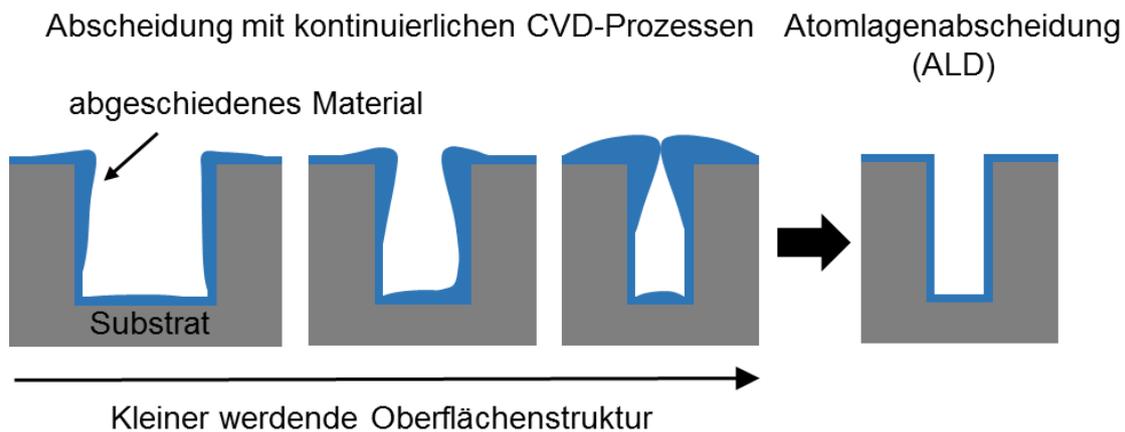


Abb. 1.2 Schematische Darstellung der Problematik bei CVD-Prozessen. Je feiner die dreidimensionale Oberflächenstruktur, umso schwieriger ist eine gleichmäßige Abscheidung eines dünnen Films (links). Die Lösung des Problems bietet die Atomlagenabscheidung (ALD, rechts).

1.2 Die Atomlagenabscheidung (ALD)

Die Atomlagenabscheidung (ALD, „atomic layer deposition“) ist eine Spezialform der CVD-Technik. Dabei werden dünne, einheitliche Filme durch alternierende, selbst-limitierende Oberflächenreaktionen abgeschieden, deren Dicke (bis in den Bereich weniger Nanometer) und Zusammensetzung auf atomarer Ebene gesteuert werden kann.^[25,28,29]

Erstmalig erwähnt wurde die Atomlagenabscheidung Mitte der 1970er Jahre von der Arbeitsgruppe um Suntola, unter dem Namen Atomlagenepitaxie (ALE, „atomic layer epitaxy“).^[30-32] Sie entwickelten die ALD-Technik, um Dünnschichtelektrolumineszenz-Displays herstellen zu können, eine Anwendung, die die großflächige Aufbringung hochwertiger dielektrischer und lumineszenter Schichten erfordert.^[33,34] Für die industrielle Produktion solcher Displays findet die ALD-Technik auch heute noch

Anwendung. In den Fokus der Silizium-basierten Mikroelektronik rückte die ALD-Technik Mitte der 1990er Jahre, da die Anforderung an immer komplexere Oberflächenstrukturen für schrumpfende Geräteapplikationen in Schaltkreisen zunahm, wofür die damals etablierten Abscheidetechniken (PVD, CVD) nicht mehr geeignet waren.^[28]

Die prinzipiellen Unterschiede zwischen der CVD-Methode und der daraus abgeleiteten ALD-Technik sind in Tabelle 1.1 zusammengefasst. Die wohl wichtigsten Unterschiede zur CVD-Technik, stellen das zyklische Schichtwachstum, die selbst-limitierenden Oberflächenreaktionen der Atomlagenabscheidung bzw. daraus resultierend die niedrige Abscheidungsrate von lediglich einer Atomlage pro Reaktionszyklus dar.

Tabelle 1.1 Prinzipielle Unterschiede zwischen der ALD- und CVD-Methode.^[26]

	ALD	CVD
Abscheidemethode	Schicht für Schicht; keine Kontrolle der Präkursorzugabe nötig	Kontinuierlich; Präkursorzugabe muss exakt kontrolliert werden
Reaktivität Präkursoren	Präkursoren reagieren nacheinander auf dem Substrat	Präkursoren reagieren gleichzeitig auf oder in der Nähe des Substrats
	Keine Zersetzungsreaktionen	Zersetzungsreaktionen möglich
Reaktionspartner	Ja	Optional; auch nur ein Präkursor möglich
Wachstumsrate	Niedrige Abscheidungs- raten (bis zu wenigen nm/min)	Hohe Abscheidungsrate (bis zu $\mu\text{m}/\text{min}$)
Kontrolle der Schichtdicke	Durch Anzahl der Zyklen	Prozesskontrolliert (Wachstumsrate \cdot Zeit)
Filmeigenschaften	Größtenteils einheitlich	Lücken, Spannungen möglich

Das Schichtwachstum mittels ALD erfolgt durch Wiederholung von vier Teilschritten (Abb. 1.3). Als erstes wird der gasförmige Präkursor A in den Reaktor eingebracht, wodurch dieser eine sich selbstbegrenzende Reaktion mit der Substratoberfläche eingeht (Schritt 1). Anschließend wird der Reaktor durch einen Inertgasstrom oder Anlegen eines Vakuums gereinigt, um vor Einbringen des zweiten Präkursors B

überschüssigen Präkursor A und entstandene Nebenprodukte zu entfernen (Schritt 2). Mit Einleiten des zweiten gasförmigen Präkursors B und dessen Reaktion mit der Oberfläche entsteht der eigentliche Beschichtungsfilm (Schritt 3). Alternativ kann die aus Schritt 1 erhaltene Oberfläche auch für die erneute Reaktion mit Präkursor A thermisch aktiviert werden. Abschließend erfolgt ein erneuter Spül- oder Evakuierungsschritt des Reaktors (Schritt 4) und der Reaktionszyklus kann von vorne beginnen.^[29,35] In Abb. 1.3 ist eine allgemeine schematische Darstellung eines solchen ALD-Reaktionszyklus gezeigt.

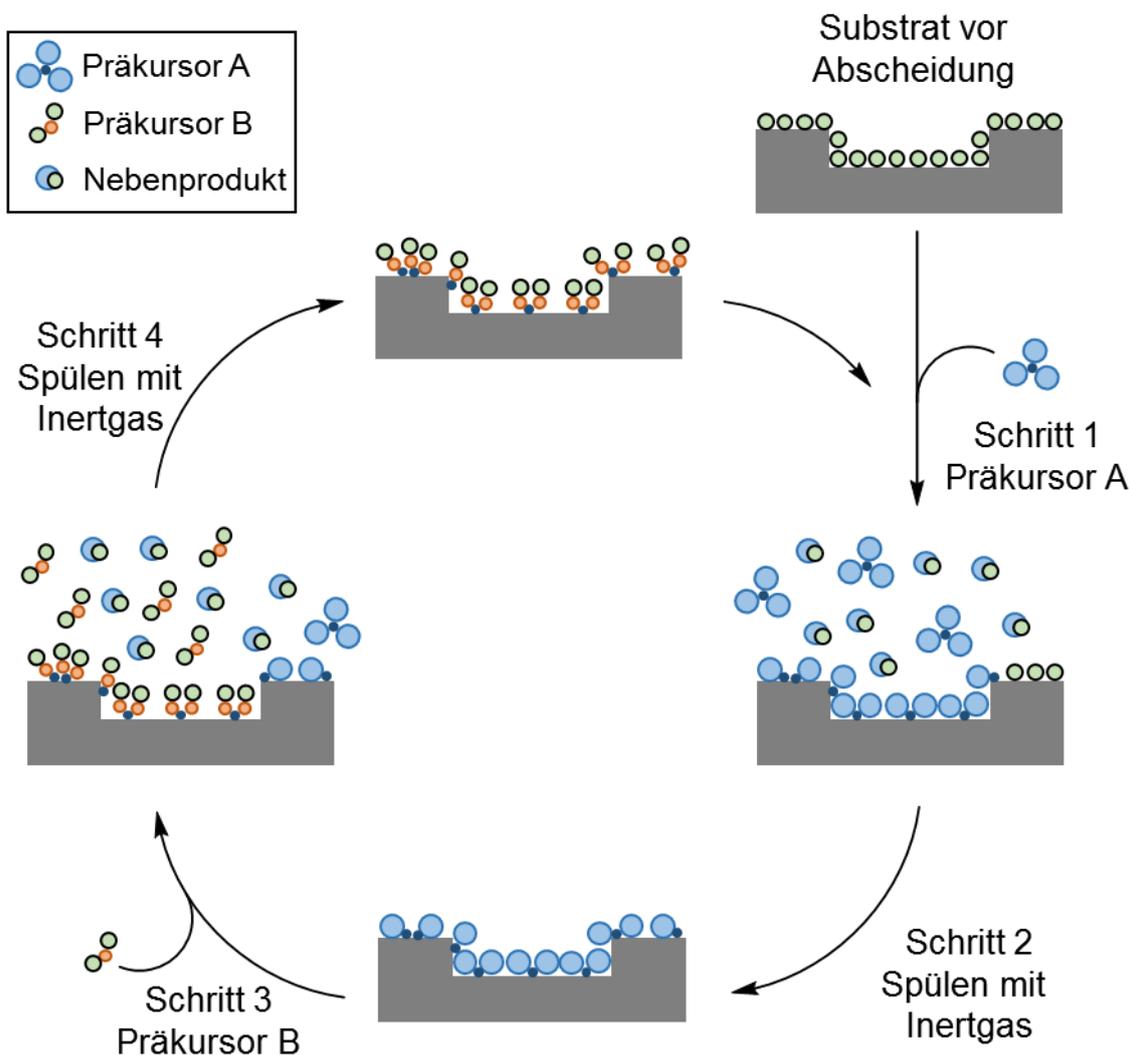


Abb. 1.3 Schematische Darstellung eines ALD-Reaktionszyklus.

Die etablierten Präkursoren zur Abscheidung anorganischer Metallschichten umfassen Metallhalogenide, -alkoxide, - β -diketonate, -alkyle, -cyclopentadienyle, -alkylamide und amidinate.^[36] In Abb. 1.4 sind beispielhaft einige Nickelpräkursoren abgebildet, die in der

aktuellen Forschung für die Abscheidung elementarer Nickelschichten eingesetzt werden. Dabei entstehen zunächst oftmals Carbide, Oxide oder Nitride, die durch Wasserstoff- oder Aminradikale reduziert werden können.

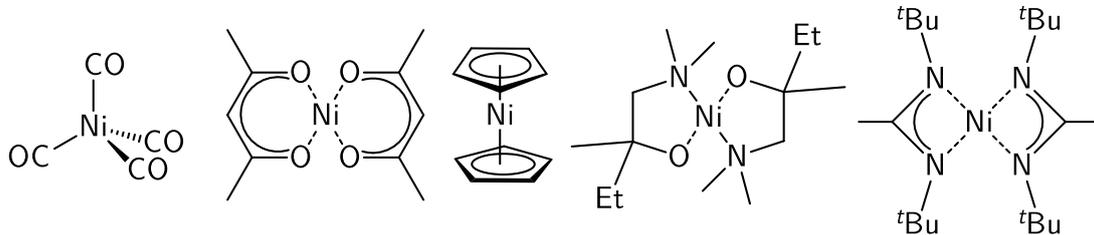


Abb. 1.4 Auszug der aktuell eingesetzten nickelbasierten Präkursoren zur CVD und ALD: Nickelcarbonyle, Nickel- β -diketonate, Nickelcyclopentadienyle, Nickelaminoalkoxide und Nickelamidinate.^[36]

Die Probleme bei Verwendung der gängigen Nickelpräkursoren in der ALD-Technik sind deren patentrechtlicher Schutz und deren geringe Bereitschaft zur Abscheidung dünner Schichten auf atomarer Ebene. Größtenteils finden CVD- und nicht die gewünschten ALD-Prozesse statt. Daraus wird ersichtlich, dass die Entwicklung neuer Nickelkomplexe für den Einsatz in der ALD-Technik noch immer von großem Interesse aktueller Forschung, beispielsweise in der industriellen Mikroelektronik, ist.^[36]

2 Aufgabenstellung

In der industriellen Mikroelektronik werden zur Verbesserung der Leitfähigkeit von Transistoren Übergangsmetalle auf die darin verbauten Siliziumoberflächen abgeschieden, um Silizide mit Halbleitereigenschaften zu generieren.^[36,37] Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese NHC-stabilsierter Nickelkomplexe, die für CVD- oder ALD-Prozesse geeignet sind.

Vorarbeiten aus der eigenen Gruppe haben gezeigt, dass der dinukleare NHC-stabilisierte Komplex $[\{Ni(Pr_2Im)_2\}_2(COD)]$ zur Si-H-Bindungsaktivierung von Phenylsilanen (Ph_nSiH_{4-n} mit $n = 1-3$) befähigt ist.^[38,39] Überträgt man diese Umsetzung auf den ALD-Zyklus (vgl. Kapitel 1.2, Abb. 1.3), so könnten NHC-stabilisierte Nickelkomplexe in Si-H-Einheiten auf der Siliziumoberfläche insertieren und so das Metall auf der zu beschichtenden Siliziumwaferoberfläche fixiert werden.

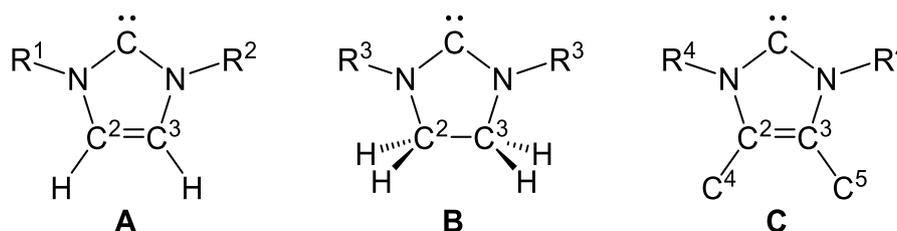
Mit diesem Hintergrundwissen sollten NHC-stabilisierte Nickelkomplexe verschiedener Substanzklassen synthetisiert werden, die durch Carbonyle, Olefine, Alkine bzw. Allyl- und Alkylgruppen stabilisiert werden. Dabei galt es, möglichst leichte Ligandengruppen in den Komplexen einzusetzen, wenn möglich abgesättigt mit Wasserstoff-, Methyl oder Ethylresten, um so Komplexe mit niedrigen Molmassen und damit einhergehend leicht sublimierbare Verbindungen zu erhalten.

Die resultierenden Komplexe sollten bezüglich ihrer thermischen Eigenschaften untersucht werden, um Informationen über die jeweiligen Schmelz-, Sublimations-, und Zersetzungstemperaturen zu erhalten. Aus diesen Informationen sollte die Applikationsfähigkeit des jeweiligen Komplexes für den Einsatz in CVD- und ALD-Prozessen abgeschätzt werden.

3 Diskussion der Ergebnisse

3.1 Synthese *N*-Heterozyklischer Carbene

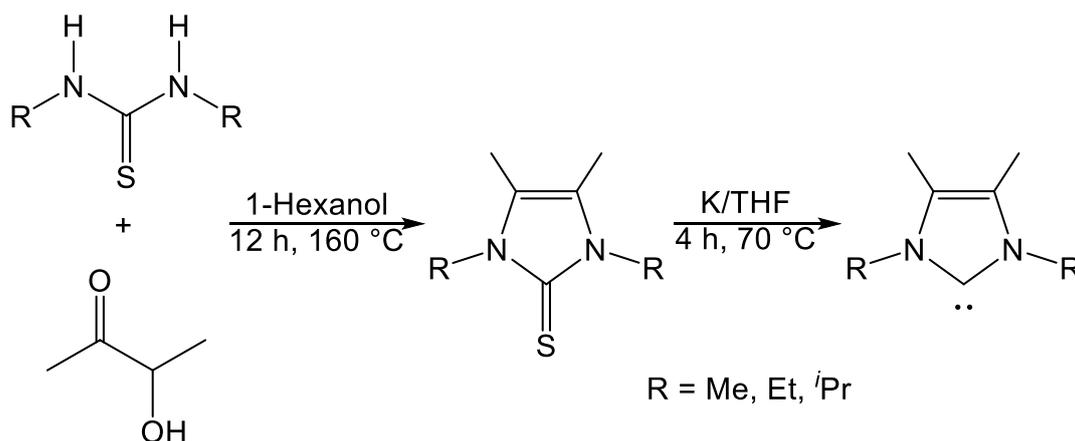
Die Synthese *N*-Heterozyklischer Carbene (NHC) des Typs R_2Im bzw. R_2SI_m mit unterschiedlichem sterischen Anspruch der Reste *R*, ist in der eigenen Gruppe etabliert und bildet eine Grundlage der aktuellen Forschung des Arbeitskreises (Abb. 3.1 **A** bzw. **B**).^[39-58] Da bislang im Arbeitskreis NHCs eingesetzt worden sind, die an den Kohlenstoffatomen C^2 und C^3 (Rückgrat des NHCs) mit Wasserstoffatomen substituiert sind, galt es zunächst, die Bandbreite an NHCs auf solche mit Methylsubstituenten im Rückgrat zu erweitern (R_2Im^{Me} mit $R = Me, ^iPr, ^nPr$; Abb. 3.1 **C**). Hierfür sollten Synthesen entwickelt werden, die a) in guten Ausbeuten erfolgen und b) in großen Maßstäben durchgeführt werden können.



- A** $R^1 = R^2 = Me, Et, ^iPr, ^nPr, ^tBu, Dipp, Mes, Cy$
 $R^1 = Me, R^2 = ^iPr, ^tBu$
B $R^3 = Dipp, Mes, Cy$
C $R^4 = Me, ^iPr, ^nPr$

Abb. 3.1 Allgemeines Schaubild der in der eigenen Gruppe gängigen NHCs (**A**, **B**) und die in dieser Arbeit zusätzlich hergestellten NHCs (**C**).

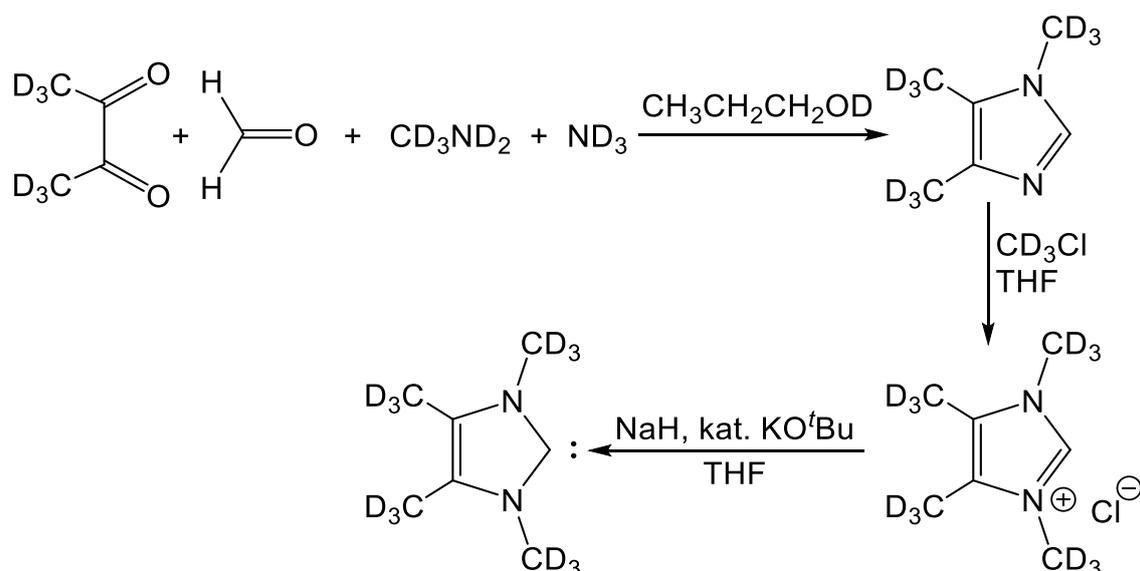
Die aktuell gebräuchliche Synthesevorschrift für NHCs vom Typ R_2Im^{Me} stellt die von Kuhn und Kratz im Jahr 1993 veröffentlichte Route dar (Schema 3.1).^[59] In einer Kondensationsreaktion wird aus günstig erwerbbaaren Edukten, Thioharnstoffderivaten und 3-Hydroxy-2-butanon, das entsprechende Tetraalkylimidazol-2-thion gewonnen. Durch dessen Reduktion mit Kalium erhält man das NHC R_2Im^{Me} .



Schema 3.1 Synthese von R_2Im^{Me} (R = Me, Et, ⁱPr) nach Kuhn und Kratz.^[59]

Die Reaktionsführung gelingt sehr gut in dem in der Publikation angegebenen Maßstab (5 mmol Thion mit 0.5 g Kalium), allerdings hat diese Syntheseroute einige unattraktive Nachteile. Zum einen verläuft der erste Schritt, die Kondensationsreaktion, mit unterschiedlichem Erfolg und liefert keine verlässlich hohen Ausbeuten. Außerdem wird für den zweiten Schritt, die Reduktion des Thions, flüssiges Kalium in großen Mengen benötigt. Um beispielsweise 20 g des NHCs Me_2Im^{Me} zu erhalten, muss die entsprechende Menge des Thions mit gut 16 g Kalium umgesetzt werden. Wird der Reaktionsansatz weiter stark vergrößert - die gewünschte Ausbeute sollte bei etwa 100 g liegen - muss also mit großen Mengen an flüssigem Kalium gearbeitet werden. Daneben steigt die Reaktionsdauer von vier Stunden auf mehrere Tage und die Ausbeute reduziert sich bis auf wenige Prozent (<10%). Aus diesen Gründen wurde eine alternative Syntheseroute notwendig.

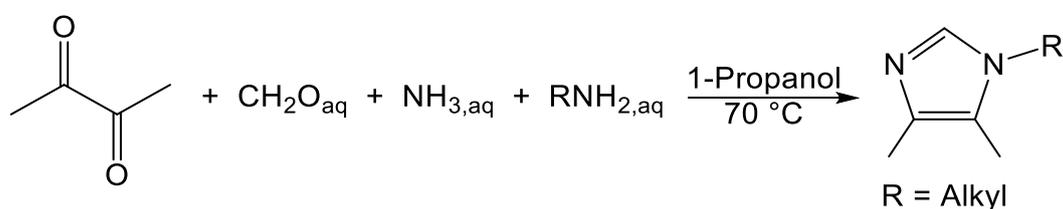
Arduengo und dessen Arbeitsgruppe gelang es Anfang der 90er Jahre erstmals stabile NHCs zu isolieren, sowohl mit bzw. ohne Methylsubstituenten im Rückgrat.^[60-63] Sie konnten unter anderem in kleinem Maßstab das NHC d₁₂-1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden durch die Umsetzung von 1,4,5-trialkylierten Imidazolen mit Alkylhalogeniden und anschließender Deprotonierung der resultierenden Imidazoliumsalze erhalten (Schema 3.2).



Schema 3.2 Syntheseroute zur Darstellung von d_{12} -1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden nach Arduengo *et al.*^[63]

Aufbauend auf diese Vorschrift wurde im Rahmen dieser Arbeit die Synthese der NHCs $\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$, $i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ und $n\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ im 20 g- bis 100 g-Maßstab entwickelt.

Das Imidazol 1,4,5-Trimethylimidazol kann anhand einer Patentvorschrift von Graf und Hupfer aus dem Jahr 1981 dargestellt werden.^[64] Benötigt wird dazu Diacetyl und jeweils in wässriger, verdünnter Form Formaldehyd, Methylamin sowie Ammoniak (Schema 3.3). Dabei werden zwei Lösungen angesetzt (Diacetyl mit Formaldehyd, Methylamin mit Ammoniak), die simultan innerhalb von 30 Minuten in 70 °C heißes 1-Propanol getropft werden, um so eine sofortige Reaktion zu gewährleisten. Außerdem wird Ammoniak in starkem Überschuss eingesetzt, da sich dieser bei Temperaturen über 30 °C verflüchtigt.



Schema 3.3 Allgemeine Synthese von im Rückgrat methylierten Imidazolen nach Graf und Hupfer.^[64]

Auf diesem Wege konnten durch Variation des eingesetzten Amins neben 1,4,5-Trimethylimidazol (60 g) auch größere Mengen an 1-*iso*-Propyl-4,5-dimethylimidazol (75 g) und 1-*n*-Propyl-4,5-dimethylimidazol (92 g) erhalten werden (Abb. 3.2).

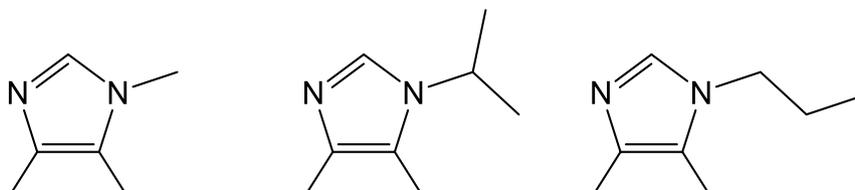


Abb. 3.2 Im Rahmen dieser Arbeit dargestellte Imidazole 1,4,5-Trimethylimidazol, 1-*iso*-propyl-4,5-dimethylimidazol und 1-*n*-propyl-4,5-dimethylimidazol.

Abb. 3.3 zeigt beispielhaft das ^1H -NMR-Spektrum von 1,4,5-Trimethylimidazol in C_6D_6 . Die beiden Methylgruppen des Rückgrats sind als Singulettts bei 1.59 ppm und 2.28 ppm zu beobachten, die Methylgruppe am Stickstoffatom bei 2.43 ppm (Singulett). Die Resonanz des einzelnen Protons am Imidazolring tritt bei 6.99 ppm ebenfalls als Singulett auf, was gut mit den Literaturwerten übereinstimmt.^[59] Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum werden sechs Resonanzen detektiert; jeweils zwei für die Methylgruppen (7.9 ppm und 13.3 ppm) und die quartären Kohlenstoffatome des Rückgrats (121.8 ppm und 134.3 ppm), sowie jeweils ein Signal für die Methylgruppe am Stickstoffatom (30.2 ppm) und das einfach protonierte Kohlenstoffatom des Heterozyklus (135.4 ppm).

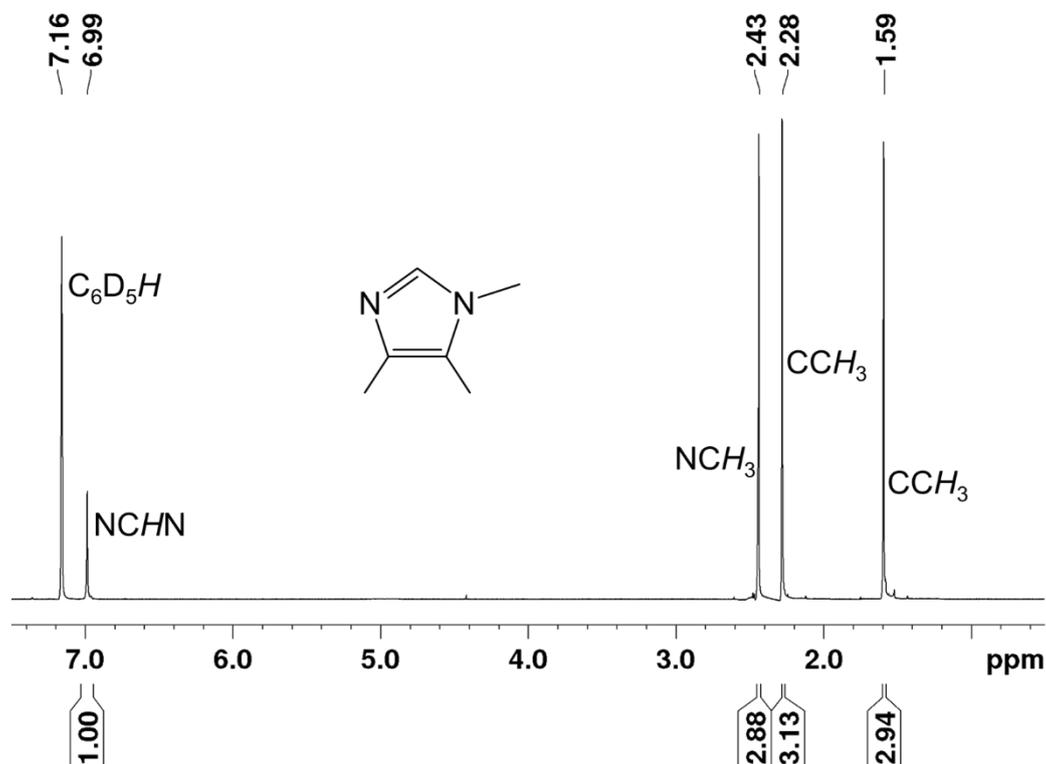


Abb. 3.3 Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von 1,4,5-Trimethylimidazol in C_6D_6 .

Für die beiden Imidazole 1-*iso*-Propyl-4,5-dimethylimidazol und 1-*n*-Propyl-4,5-dimethylimidazol liegen die Resonanzen in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in den typischen Bereichen.

Den nächsten Schritt auf dem Weg zu den angestrebten *N*-Heterozyklischen Carbenen stellt die Alkylierung der Imidazole zu den 1,3,4,5-Tetraalkylimidazoliumsalzen ($R_2Im^{Me}\cdot HX$) dar. Arduengo *et al.* verwendeten hierfür gasförmiges Deuterio-Chlormethan CD_3Cl zur Synthese von d_{12} -1,3,4,5-Tetramethylimidazoliumchlorid (Schema 3.2).^[63] Einfacher zu handhaben sind die bei Raumtemperatur flüssigen Alkylierungsmittel Methyljodid, 2-Iodpropan und 1-Brompropan. Diese werden zu einer Lösung des jeweiligen 1,4,5-Trialkylimidazols in Toluol gegeben, wodurch farblose, leicht isolierbare Feststoffe erhalten werden (Ausbeute 64% bis 90%). Einzig für die *n*-propylsubstituierte Spezies musste zusätzlich eine Fällungsreaktion mit Ammoniumhexafluorophosphat, NH_4PF_6 , durchgeführt werden. Eventuell vorhandene Verunreinigungen, auch aus der Vorstufe, können mit wenig Aceton herausgewaschen werden.

Die 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren von $Me_2Im^{Me}\cdot HI$, $iPr_2Im^{Me}\cdot HI$ und $nPr_2Im^{Me}\cdot HPF_6$ weisen alle Resonanzen in den für Imidazoliumsalze typischen Bereichen auf. Beispielhaft wird das 1H -NMR-Spektrum von $nPr_2Im^{Me}\cdot HPF_6$ diskutiert (Abb. 3.4).

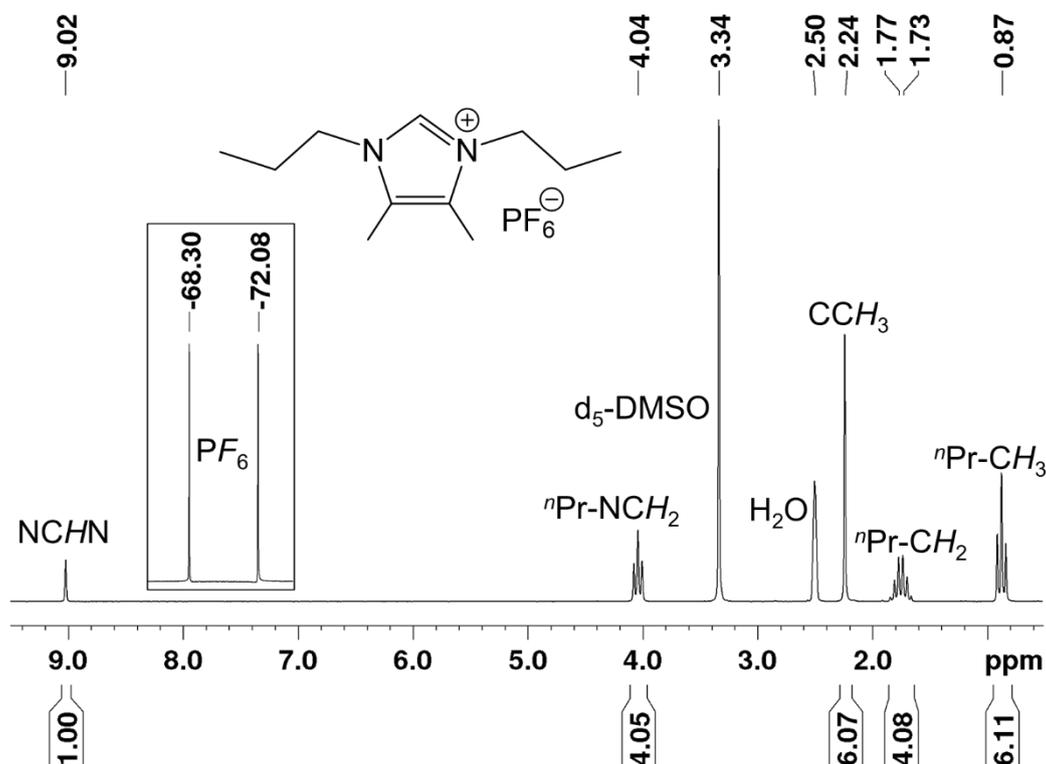
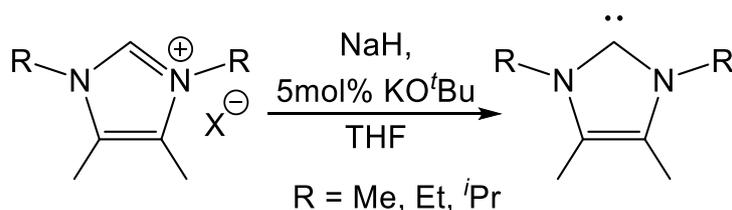


Abb. 3.4 Ausschnitt aus dem 1H - und $^{19}F\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (Kasten) von 1,3-Di-*n*-propyl-4,5-dimethylimidazolium-Hexafluorophosphat in d_6 -DMSO.

Die Signale liegen im Vergleich zum entsprechenden Imidazol größtenteils zu tieferem Feld hin verschoben vor. Die Methylgruppen des Rückgrats werden bei 2.24 ppm (Singulett), die *n*-Propylsubstituenten bei 0.87 ppm (Triplett), 1.75 ppm (Triplett von Quartetts) und 4.04 ppm (Triplett), sowie das Proton des Imidazolringes bei 9.02 ppm (Singulett) detektiert. Das Signal des PF₆-Gegenions zeigt sich im ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum als Dublett bei -70.2 ppm und im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum als Septett bei -144.2 ppm jeweils mit einer Kopplungskonstanten von ¹J_{FP} bzw. ¹J_{PF} = 711 Hz.

Zur Freisetzung der NHCs aus den Imidazoliumsalzen diente die Deprotonierung in Gegenwart der Hydridbase NaH unter Verwendung katalytischer Mengen Kalium-*tert*-butanolat als Phasentransferkatalysator in THF (Schema 3.4). Nach destillativem Entfernen des Lösemittels und Sublimation des verbleibenden Rückstandes bei Temperaturen von 100 °C bis 160 °C in ein mit Flüssigstickstoff gekühltes Schlenkrohr, konnten die NHCs Me₂Im^{Me}, ⁱPr₂Im^{Me} und ⁿPr₂Im^{Me} in guten bis sehr guten Ausbeuten von 72% bis 96% als farblose Feststoffe erhalten werden.



Schema 3.4 Allgemeiner Syntheseweg zur Gewinnung im Rückgrat methylierter NHCs.

Die Resonanzen in den ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren der erhaltenen *N*-Heterozyklischen Carbene liegen alle in den zu erwartenden Bereichen und werden am Beispiel von ⁱPr₂Im^{Me} kurz aufgeführt. Im ¹H-NMR-Spektrum von ⁱPr₂Im^{Me} treten die Methylprotonen der ⁱPr-Einheit bei 1.51 ppm in Resonanz und deren Methinprotonen bei 3.95 ppm. Die Methylprotonen im Rückgrat werden bei 1.73 ppm detektiert.

Das Signal des Carbenkohlenstoffatoms wird im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum bei 207.6 ppm beobachtet, was dem hierfür typischen Bereich entspricht.^[59] In diesem Bereich liegen auch die Carbenkohlenstoffatome der NHCs Me₂Im^{Me} (213.4 ppm) und ⁿPr₂Im^{Me} (212.6 ppm).

Durch Variation der eingesetzten Alkylgruppen bei der Darstellung von Imidazoliumsalzen aus den Imidazolen, konnten auch gemischt substituierte NHCs mit methyliertem

Rückgrat erhalten werden (Abb. 3.5). So gelang die erfolgreiche Synthese der Imidazoliumsalze $\text{EtMelm}^{\text{Me}}\cdot\text{HI}$, ${}^i\text{PrMelm}^{\text{Me}}\cdot\text{HI}$ und $\text{Et}^t\text{PrIm}^{\text{Me}}\cdot\text{HBr}$ bzw. die der entsprechenden freien *N*-Heterozyklischen Carbene $\text{EtMelm}^{\text{Me}}$, ${}^i\text{PrMelm}^{\text{Me}}$ und $\text{Et}^t\text{PrIm}^{\text{Me}}$ durch Umsetzung mit Natriumhydrid und katalytischen Mengen Kalium-*tert*-butanolat. Nach erfolgter Aufarbeitung und Isolierung analog zu den NHCs $\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$, ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ und ${}^n\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ werden die NHCs $\text{EtMelm}^{\text{Me}}$, ${}^i\text{PrMelm}^{\text{Me}}$ und $\text{Et}^t\text{PrIm}^{\text{Me}}$ als farblose Feststoffe erhalten. In den NMR-Spektren liegen die Resonanzen der jeweiligen Imidazoliumsalze bzw. dieser NHCs in den typischen Verschiebungsbereichen (vgl. Kapitel 4.2).

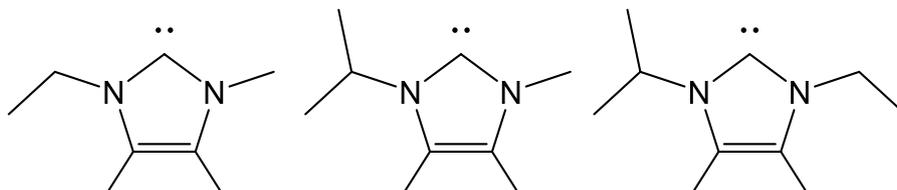


Abb. 3.5 Die im Zuge dieser Arbeit dargestellten *N*-Heterozyklischen Carbene $\text{EtMelm}^{\text{Me}}$, ${}^i\text{PrMelm}^{\text{Me}}$ und $\text{Et}^t\text{PrIm}^{\text{Me}}$.

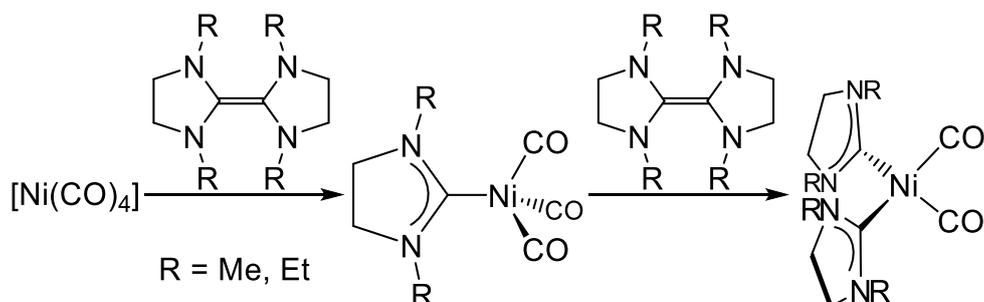
Auf der Basis der Syntheseroute von Arduengo *et al.*^[63] ist es also gelungen die im Rückgrat methylysubstituierten NHCs $\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$, ${}^n\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ und ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ herzustellen. Die einzelnen Syntheseschritte wurden optimiert und auf größere Maßstäbe übertragen, sodass Ausbeuten der freien *N*-Heterozyklischen Carbene von bis zu 100 g erzielt werden konnten. Zudem konnten erstmals die unsymmetrischen NHCs $\text{EtMelm}^{\text{Me}}$, ${}^i\text{PrMelm}^{\text{Me}}$ und $\text{Et}^t\text{PrIm}^{\text{Me}}$ isoliert und vollständig charakterisiert werden. Die dargestellten NHCs wurden im Folgenden zur Synthese neuartiger Nickelkomplexe verwendet (vgl. Kapitel 3.2 bis 3.4).

3.2 NHC-stabilisierte Nickelcarbonylkomplexe

3.2.1 Synthese und Charakterisierung NHC-stabilsierter Nickelcarbonylkomplexe

Einen der wichtigsten Carbonylkomplexe stellt $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ dar, eine leichtflüchtige Verbindung,^[65,66] aus der elementares Nickel durch Zersetzung des Komplexes als amorpher, dünner Film in CVD-Prozessen abgeschieden werden kann (vgl. Kapitel 1.1).^[13] Im Mond-Verfahren wird das dabei freiwerdende Kohlenmonoxid mit nickelhaltigem Rohmaterial bei 80 °C umgesetzt, wodurch $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ zurückgewonnen wird. Durch diesen Transportprozess kann Nickel in einer Reinheit von 99.99% erhalten werden.^[15] Im Folgenden wird die Synthese und Charakterisierung verschiedener NHC-stabilsierter Nickelcarbonylkomplexe vorgestellt, deren thermische Eigenschaften bezüglich ihrer CVD- bzw. ALD-Applikationsfähigkeit in Kapitel 3.6.1 vorgestellt werden.

Seit den 1970er Jahren ist bereits eine große Bandbreite an NHC-stabilisierten Nickelcarbonylkomplexen unterschiedlicher Struktur motive bekannt. Lappert konnte unter anderem ausgehend von den von Wanzlick entdeckten dimeren NHCs^[67,68] mit $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ Verbindungen des Typs $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_3]$ und $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{CO})_2]$ erhalten (Schema 3.5).^[69]

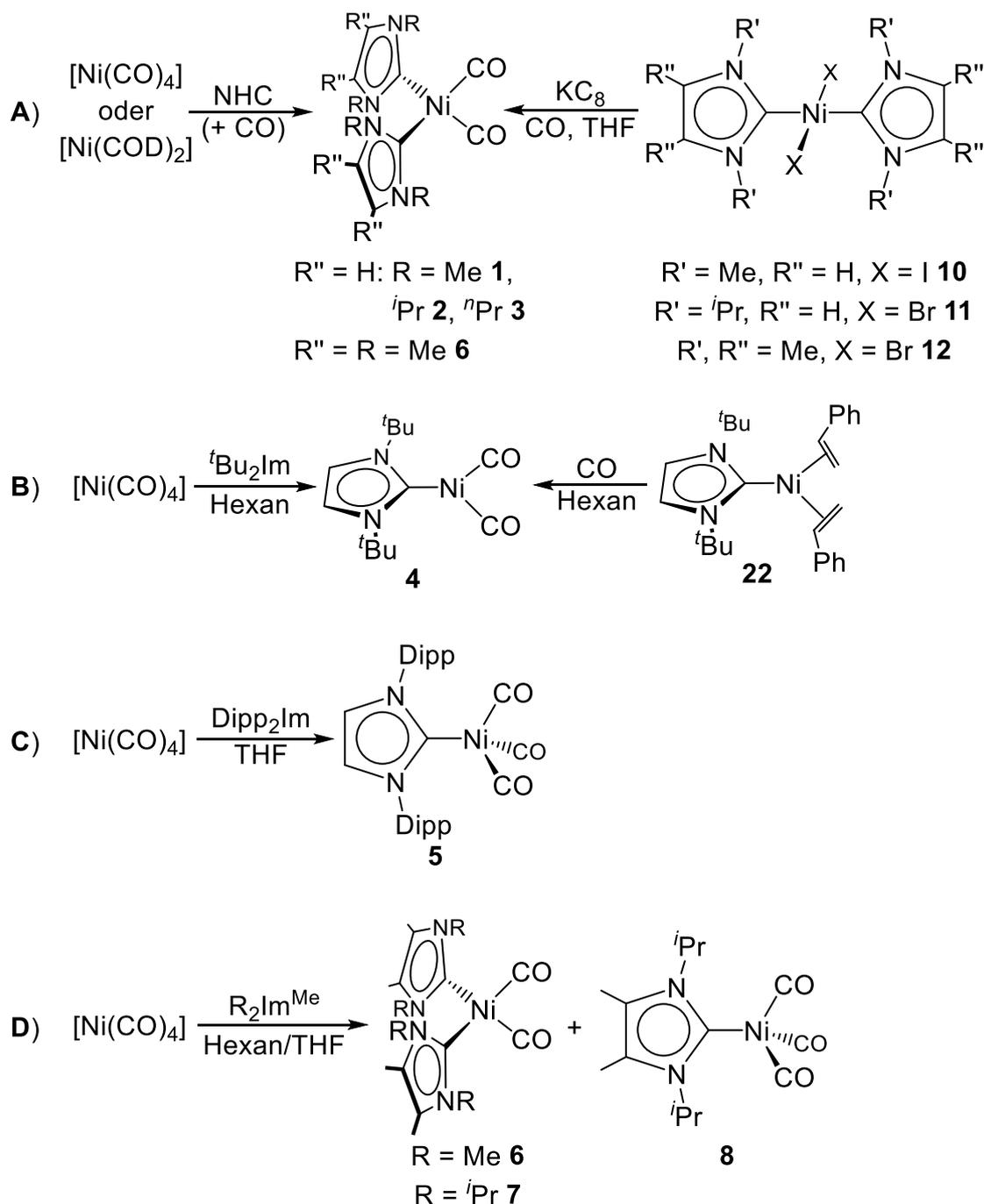


Schema 3.5 Synthese von $[\text{Ni}(\text{R}_2\text{SIm})(\text{CO})_3]$ und $[\text{Ni}(\text{R}_2\text{SIm})_2(\text{CO})_2]$ nach Lappert (R = Me, Et).^[69]

Im Zuge der Entwicklung stabiler, freier NHCs Anfang der 90er Jahre^[61] wurden weitere Nickelcarbonylkomplexe mit NHCs als Liganden zugänglich.^[40,41,70-75] Neben den bekannten Struktur motiven von Lappert gelang dabei der Arbeitsgruppe um Nolan der Zugang zu drei- oder vierfachkoordinierten Komplexen des Typs $[\text{Ni}(\text{R}_2\text{Im})(\text{CO})_2]$ (R = Ad, ^tBu) und $[\text{Ni}(\text{R}_2\text{Im})(\text{CO})_3]$ (R = Mes, Dipp, Cy) mit sterisch anspruchsvollen Resten am NHC.^[72] Zwei Jahre später konnten sie zudem zeigen, dass es bei dem Komplex $[\text{Ni}(\text{^tBu}_2\text{Im})(\text{CO})_2]$ **4** in Gegenwart von 3,3,3-Trifluorpropen zum Austausch eines

Carbonylliganden zu $[\text{Ni}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{Im})(\text{CO})(\text{Olefin})]$ und mit Allylhalogeniden zur oxidativen Addition unter Abspaltung beider Carbonylliganden zu Verbindungen des Typs $[\text{Ni}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{Im})(\text{allyl})(\text{X})]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) kommt (vgl. Kapitel 3.4.1).^[73] 2008 präsentierten Nolan *et al.* weitere Austauschreaktionen des NHC-Liganden an $[\text{Ni}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{Im})(\text{CO})_2]$.^[75] Wird diese Verbindung mit den NHCs Mes_2Im oder Cy_2Im versetzt, werden Komplexe des Typs $[\text{Ni}(\text{R}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ ($\text{R} = \text{Mes}, \text{Cy}$) erhalten, was zeigt, dass für diese beiden NHCs sowohl der Bis- als auch der Mono-NHC-Carbonylkomplex zugänglich ist. Zudem gelang Schaub im Zuge seiner Dissertation 2006 ausgehend von den Komplexen $[\{\text{Ni}(\text{R}_2\text{Im})_2\}_2(\text{COD})]$ ($\text{R}_2 = \text{}^n\text{Pr}, \text{}^i\text{Pr}, \text{Me}^i\text{Pr}$; $\text{COD} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) bzw. $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_3]$ unter Kohlenmonoxidatmosphäre die Synthese von Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{CO})_2]$.^[40,41,76]

Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich, Nickelcarbonylkomplexe mit NHC-Liganden auf drei verschiedene Routen zu erhalten (Schema 3.6). Zum einen über die literaturbekannte Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ mit dem entsprechenden NHC (Schema 3.6 **A** bis **D**). Dabei wurden die Komplexe $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **1**, $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **2** und $[\text{Ni}(\text{}^n\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **3** erstmals ausgehend von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ synthetisiert (**A**), für $[\text{Ni}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{Im})(\text{CO})_2]$ **4** (Schema 3.6 **B**) und $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{CO})_3]$ **5** (Schema 3.6 **C**) ist dieser Syntheseweg bereits bekannt.^[72,77] Daneben gelang die erstmalige Synthese der Nickelcarbonylkomplexe $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CO})_2]$ **6**, $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CO})_2]$ **7** und $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_3]$ **8** durch Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ mit den NHCs $\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ und $\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ in entsprechender Stöchiometrie. Die Komplexe **1** bis **7** werden durch Fällung in Hexan in Ausbeuten von 25% (**1**) bis zu 96% (**4**) erhalten. Aus der Hexanmutterlauge von **7** konnte zudem durch Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Verbindung $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_3]$ **8** kristallisiert werden.



Schema 3.6 Gewählte Syntheserouten zur Darstellung von NHC-stabilisierten Nickelcarbonylkomplexen.

Für die Darstellung der Komplexe $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **1**, $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **2**, $[\text{Ni}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{Im})(\text{CO})_2]$ **4** und $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CO})_2]$ **6** konnten außerdem alternative, neue Syntheserouten gefunden werden. So ist es möglich die Komplexe $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **1**, $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **2** und $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CO})_2]$ **6** durch metallische Reduktion der Ni(II)-halogenide *trans*- $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\text{I})_2]$ **10**, *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})_2]$ **11** bzw. *trans*- $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{Br})_2]$ **12** in Gegenwart von Kohlenmonoxid zu synthetisieren (Schema 3.6 A; Synthese von **10**, **11** und **12** vgl. Kapitel 3.3.1). Man erhält nach Filtration und

anschließender Fällung in Hexan die gewünschten Produkte **1**, **2** und **6** in guten Ausbeuten. Die Verbindung $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **1** konnte zudem über eine Eintopfsynthese ausgehend von $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ und dem NHC Me_2Im in Anlehnung an die zwei-stufige Syntheseroute (Schema 3.6 **A**) gewonnen werden.^[41] Der zunächst entstehende Komplex $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_3]$ wurde dabei nicht isoliert, sondern durch Anlegen einer CO-Atmosphäre direkt zu **1** umgesetzt. Die Isolierung erfolgt wiederum durch Fällung des Komplexes aus Hexan. Dabei konnte die Gesamtausbeute von 41%^[41] auf 53% gesteigert werden.

Die Synthese des Komplexes $[\text{Ni}(\text{tBu}_2\text{Im})(\text{CO})_2]$ **4** wiederum lässt sich auch ausgehend von $\text{Ni}(\text{tBu}_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{CCHPh})_2$ ^[78] **22** (vgl. Kapitel 3.3.2) anstelle von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ durchführen (Schema 3.6 **B**). Durch Versetzen einer Hexanlösung von **22** mit Kohlenmonoxid kann die in Hexan unlösliche Verbindung **4** durch Filtration in Ausbeuten von 30% als roter Feststoff isoliert werden.

Die erhaltenen Elementaranalysen, IR- und NMR-Spektren (^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR) der bekannten Verbindungen stimmen sehr gut mit den theoretischen Werten bzw. den Literaturdaten überein.^[40,41,70,72,73] Auch die Elementaranalysen der Verbindungen **6**, **7** und **8** bestätigen die jeweilige Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{CO})_2]$ bzw. $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_3]$. In Tabelle 3.1 sind die CO-Streckschwingungen der IR-Spektren, die Resonanzen der Carben- und Carbonylkohlenstoffatome im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, sowie die jeweilige Farbe und Ausbeute der Komplexe $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **1**, $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **2**, $[\text{Ni}(\text{nPr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **3**, $[\text{Ni}(\text{tBu}_2\text{Im})(\text{CO})_2]$ **4**, $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{CO})_3]$ **5**, $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CO})_2]$ **6**, $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CO})_2]$ **7** und $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_3]$ **8** aufgeführt.

Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 3.1 Resonanzen der Carben- und Carbonylkohlenstoffatome im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, Werte der CO-Streckschwingungen im IR-Spektrum sowie Farbe und Ausbeute der Komplexe **1** bis **8**.

	$\delta_{\text{Carben}}/\delta_{\text{CO}}$ [ppm]	$\nu_{\text{CO}}^{\text{a}}$ [cm $^{-1}$]	Farbe	Ausbeute ^b [%]
[Ni(Me ₂ Im) ₂ (CO) ₂] 1	200.2/205.6	1852, 1936; (1873, 1947)	Gelb	38/53 ^d /66 ^e
[Ni(ⁱ Pr ₂ Im) ₂ (CO) ₂] 2	197.5/205.1	1847, 1924; (1863, 1941)	Gelb	25/85 ^f
[Ni(ⁿ Pr ₂ Im) ₂ (CO) ₂] 3	199.0/205.4	1853, 1933; (1864, 1943)	Gelb	70
[Ni(^t Bu ₂ Im)(CO) ₂] 4	189.4/197.8	1897, 1997; (1912, 2001)	Rot	70/30 ^g
[Ni(Dipp ₂ Im)(CO) ₃] 5	197.3/197.9	1954, 2045; (1961, 1972, 2050)	Farblos	74
[Ni(Me ₂ Im ^{Me}) ₂ (CO) ₂] 6	197.7/206.0	1853, 1937; (1862, 1959)	Gelb	55/90 ^h
[Ni(ⁱ Pr ₂ Im ^{Me}) ₂ (CO) ₂] 7	198.8/204.7	1854, 1932; (1858, 1957)	Gelb	57
[Ni(ⁱ Pr ₂ Im ^{Me})(CO) ₃] 8	187.7/198.9	1934, 1966, 2040 ^c ; (1950, 1975, 2046)	Orangerot	57

a) Sofern nicht anders vermerkt, aufgenommen als Feststoff bzw. in CH₂Cl₂ (Werte in Klammern); b) Sofern nicht anders vermerkt, wurden die Komplexe aus [Ni(CO)₄] synthetisiert; c) Aufgenommen unter Schutzgasatmosphäre; d) Edukt: [Ni(COD)₂]; e) Edukt: **10**; f) Edukt: **11**; g) Edukt: **22**; h) Edukt: **12**.

Exemplarisch werden die NMR-Spektren von [Ni(ⁱPr₂Im^{Me})₂(CO)₂] **7** diskutiert. Im Protonenspektrum wird für die Methylprotonen der *iso*-Propyleinheit ein Dublett bei 1.20 ppm und für die zugehörigen Methinprotonen ein Septett bei 6.06 ppm mit einer Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz detektiert. Die Methylprotonen des Rückgrats finden sich bei 1.82 ppm (Abb. 3.6).

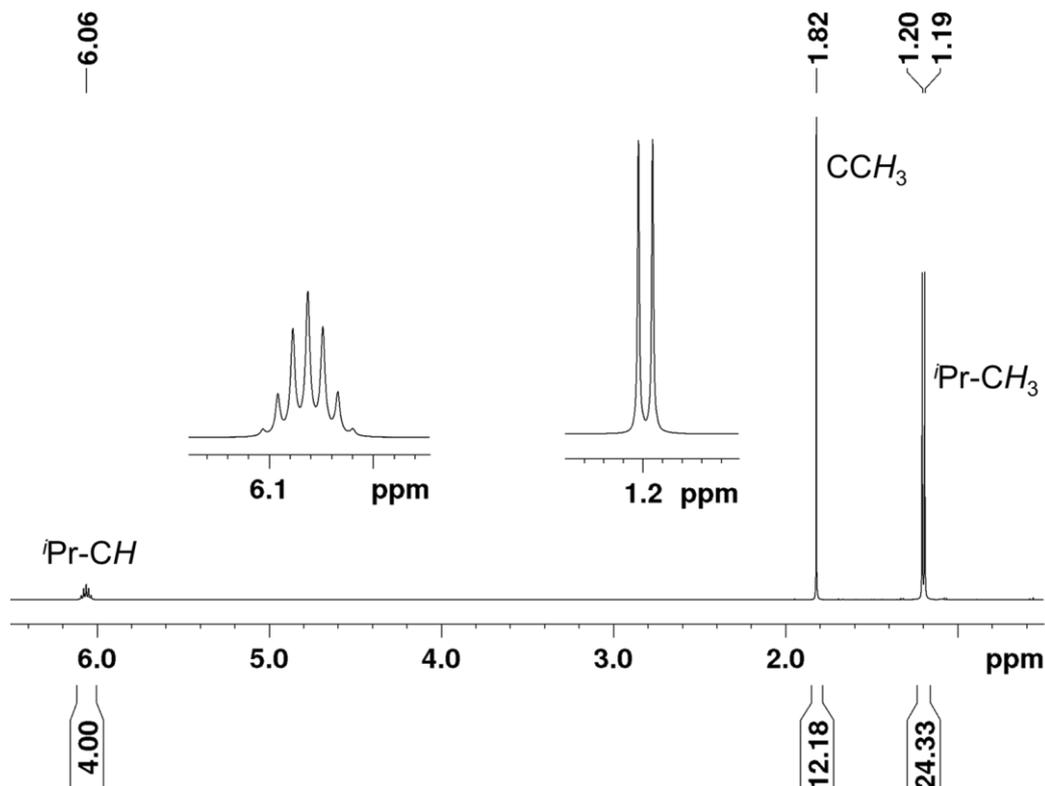


Abb. 3.6 ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CO})_2]$ **7** in C_6D_6 .

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CO})_2]$ **7** können die Resonanzen der *iso*-Propyleinheit bei 21.5 ppm (Methylkohlenstoffatome) und 52.7 ppm (Methinkohlenstoffatome) beobachtet werden, die des NHC-Rückgrats bei 10.5 ppm (Methylkohlenstoffatome) und 124.1 ppm (quartäre Kohlenstoffatome). Das Carbenkohlenstoffatom tritt bei 198.8 ppm in Resonanz, die Kohlenstoffatome der Carbonylgruppen bei 204.7 ppm (Abb. 3.7).

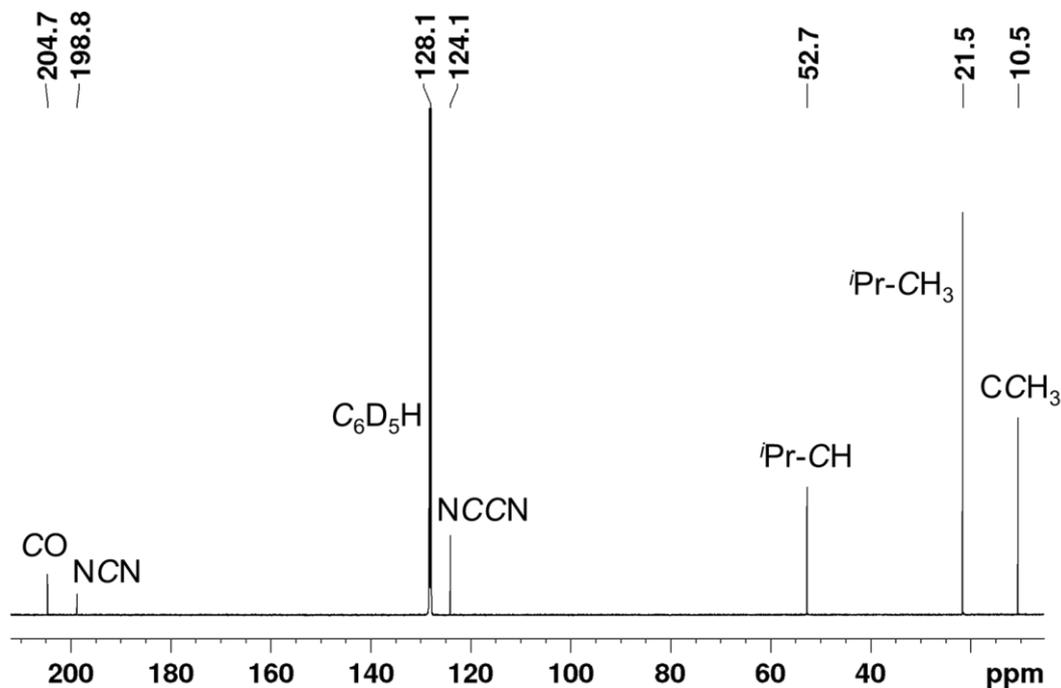


Abb. 3.7 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CO})_2]$ **7** in C_6D_6 .

In Tabelle 3.1 sind die Resonanzen der Carben- und Carbonylkohlenstoffatome im Zuge dieser Arbeit synthetisierter, NHC-stabilsierter Nickelcarbonylkomplexe aufgelistet. Auffällig ist, dass die Carbenkohlenstoffatome der Komplexe $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{CO})_2]$ alle im Bereich von 197.5 ppm bis 200.2 ppm liegen, genau wie bei $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{CO})_3]$ **5**. Das Carbenkohlenstoffatom von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_3]$ **8** liegt mit 187.7 ppm dagegen etwa 10 ppm ins Hochfeld verschoben vor, im Bereich der Komplexe $[\text{Ni}(\text{tBu}_2\text{Im})(\text{CO})_2]$ **4** (189.4 ppm) oder auch $[\text{Ni}(\text{Ad}_2\text{Im})(\text{CO})_2]$ (188.1 ppm).^[72] Die Resonanzen der Kohlenstoffatome der Carbonylliganden liegen für die Mono-NHC-Komplexe alle im Bereich von 197.8 ppm bis 198.9 ppm, die der Bis-NHC-Komplexe finden sich dagegen ins Tieffeld verschoben bei etwa 205 ppm.

Daneben sind in Tabelle 3.1 die jeweiligen CO-Streckschwingungen aus den IR-Spektren der entsprechenden Komplexe aufgeführt. Vermessen wurden diese sowohl als Feststoff auf einer ATR-Einheit, als auch gelöst in CH_2Cl_2 (Werte in Klammern). Hierbei kann man gut erkennen, dass die erhaltenen Werte der Messungen in Lösung tendenziell zu höheren Wellenzahlen verschoben sind als die der Feststoffanalysen. Im Fall von $[\text{Ni}(\text{tBu}_2\text{Im})(\text{CO})_2]$ **4** werden beispielsweise im Festkörper die CO-Streckschwingungen bei 1897 cm^{-1} und 1997 cm^{-1} beobachtet, gelöst in Dichlormethan liegen diese jedoch bei 1912 cm^{-1} und 2001 cm^{-1} und in Hexan sogar bei 1929 cm^{-1} und 2010 cm^{-1} .^[72] Gleiches gilt auch für die Komplexe des Typs $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_3]$ und

[Ni(NHC)₂(CO)₂]. Beispielsweise werden für den Komplex [Ni(*i*Pr₂Im^{Me})(CO)₃] **8** auf der ATR-Einheit drei Signale der CO-Streckschwingungen bei 1934 cm⁻¹, 1966 cm⁻¹ sowie 2040 cm⁻¹ detektiert, vermessen als Dichlormethanolösung liegen die Signale bei 1950 cm⁻¹, 1975 cm⁻¹ und 2046 cm⁻¹. Im Falle der Bis-NHC-Komplexe werden jeweils zwei Signale beobachtet, wobei die Verbindung [Ni(*i*Pr₂Im)₂(CO)₂] **2** mit 1847 cm⁻¹ bzw. 1924 cm⁻¹ im Festkörper sowie 1863 cm⁻¹ bzw. 1941 cm⁻¹ in Lösung die niedrigsten CO-Valenzschwingungsfrequenzen für Komplexe der Zusammensetzung [Ni(NHC)₂(CO)₂] besitzt (Tabelle 3.1).^[40,41]

Von den Komplexen [Ni(Me₂Im^{Me})₂(CO)₂] **6**, [Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(CO)₂] **7** und [Ni(*i*Pr₂Im^{Me})(CO)₃] **8** konnten bei Raumtemperatur Einkristalle aus gesättigten THF- oder Benzollösungen gewonnen werden, die röntgenographisch analysiert wurden. Im Fall von **8** wurden die Einkristalle aus der Mutterlauge des Reaktionsansatzes untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen sind in Abb. 3.8 (**6**) und Abb. 3.9 (**7**, **8**) gezeigt.

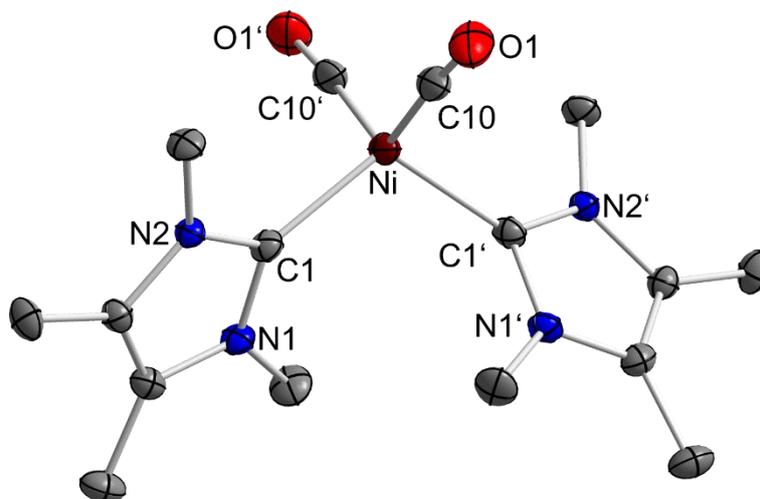


Abb. 3.8 Molekülstruktur von [Ni(Me₂Im^{Me})₂(CO)₂] **6** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni–C1 1.9912(17), Ni–C10 1.7731(19), C10–O1 1.1552(24), C1–Ni–C10 110.520(72), C1–Ni–C10' 102.474(73), C1–Ni–C1' 109.656(63), C10–Ni–C10' 121.088(82), Ni–C10–O1 175.910(164), Ebene(N1–C1–N2)–Ebene(C10–Ni–C10') 77.893(111).

Verbindung **6** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*c* mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Nickelatom ist verzerrt tetraedrisch von zwei NHC- sowie zwei Carbonylliganden umgeben und liegt auf einer C₂-Drehachse der Raumgruppe. Der Winkel zwischen den Carbenkohlenstoffatomen C1–Ni–C1' (109.656(63) °) liegt sehr nahe am idealen Tetraederwinkel, wohingegen der Winkel

C10–Ni–C10' der Carbonylkohlenstoffatome mit $121.088(82)^\circ$ im Vergleich dazu stark aufgeweitet ist. Die Bindungslängen liegen im Bereich literaturbekannter Nickelcarbonylkomplexe wie $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ (Ni–C_{Carben} 1.971(4) Å und 1.982(4) Å, Ni–CO 1.757(5) Å und 1.758(5) Å)^[70] oder $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ (Ni–C_{Carben} 2.002(2) Å, Ni–CO 1.758(2) Å)^[40,41] und bestätigen die in der Literatur diskutierten Bindungsverhältnisse. So ist auch hier die Ni–C10-Bindung zum Carbonylkohlenstoffatom etwa 0.20 Å länger als die Ni–C1-Bindung zum Carbenkohlenstoffatom, was für die wesentlich stärkere Rückbindung des Carbonylliganden ans Nickelatom spricht.

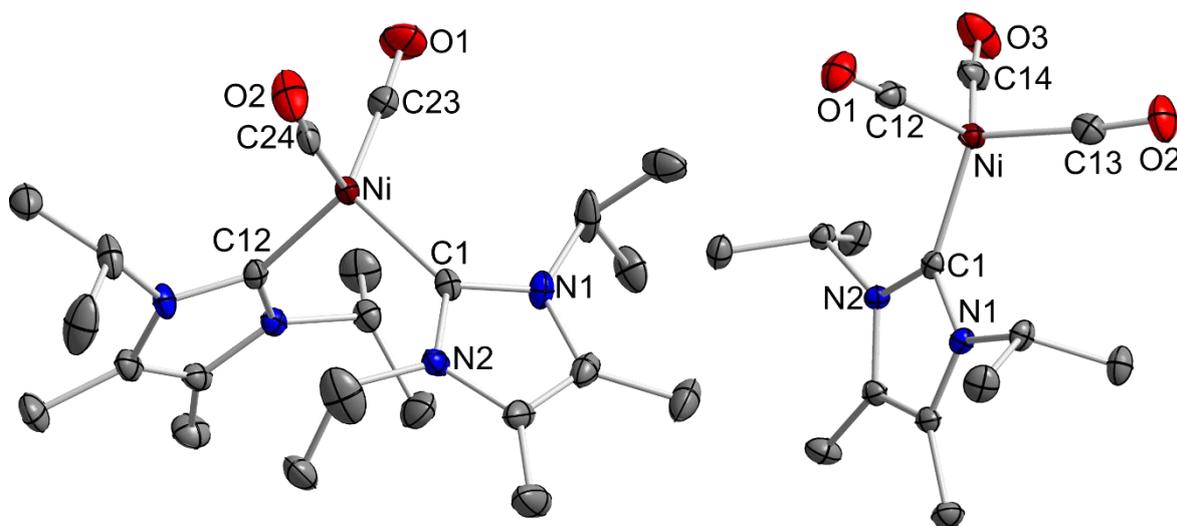


Abb. 3.9 Molekülstruktur von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CO})_2]$ **7** (links) und $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_3]$ **8** (rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $[\circ]$ von **7**: Ni–C1 2.0079(17), Ni–C12 2.0100(17), Ni–C23 1.7643(19), Ni–C24 1.7610(18), C23–O1 1.1530(24), C24–O2 1.1550(23), C1–Ni–C12 100.167(65), C1–Ni–C23 114.881(72), C1–Ni–C24 107.827(75), C23–Ni–C24 109.196(80), Ni–C23–O1 176.626(163), Ni–C24–O2 173.015(161), Ebene(N1–C1–N2)–Ebene(C23–Ni–C24) 59.536(102). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $[\circ]$ von **8**: Ni–C1 1.9991(19), Ni–C12 1.8024(16), Ni–C13 1.7959(20), Ni–C14 1.7938(15), C12–O1 1.1390(19), C13–O2 1.1371(18), C14–O3 1.1428(25), C1–Ni–C12 103.426(70), C1–Ni–C13 112.291(73), C1–Ni–C14 109.526(71), Ni–C12–O1 177.609(145), Ni–C13–O2 175.453(148), Ni–C14–O3 176.100(157).

Die Komplexe **7** bzw. **8** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ bzw. in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, jeweils mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. In beiden Verbindungen ist das zentrale Nickelatom verzerrt tetraedrisch von zwei NHC- und zwei Carbonylliganden (**7**) bzw. einem NHC- und drei Carbonylliganden (**8**) koordiniert. Bei Verbindung **7** liegt der Winkel zwischen den Carbenkohlenstoffatomen C1–Ni–C12 mit $100.167(65)^\circ$ gestaucht vor, dafür entspricht der Winkel, den die beiden Carbonylkohlenstoffatome mit dem Nickelatom eingehen, nahezu dem idealen Tetraederwinkel (C23–Ni–C24 $109.196(80)^\circ$). Sowohl die Winkel als auch die

Bindungslängen stimmen mit der Komplexverbindung $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **2** sehr gut überein.^[40] Im Fall von **8** liegen die Bindungslängen vom Nickelatom zu den Carbonylliganden (Ni–CO circa 1.80 Å) bzw. dem Carbenkohlenstoffatom (Ni–C1 1.9991(19) Å) ebenfalls im erwarteten Bereich.^[40,41,70,73] Die Bindungswinkel des NHC-Liganden von **8** mit den Carbonylkohlenstoffatomen von 103 ° bis 112 ° sind ähnlich zu den Winkeln literaturbekannter Komplexe wie $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{CO})_3]$ oder $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})(\text{CO})_3]$.^[73]

Ausgehend von verschiedenen Präkursoren konnten alternative Syntheserouten für die Gewinnung verschiedener Nickelcarbonylkomplexe gefunden werden. So wurden durch metallische Reduktion der Ni(II)-Komplexe *trans*- $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\text{I})_2]$ **10**, *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})_2]$ **11** und *trans*- $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{Br})_2]$ **12**, durch Substitution der Carbonylliganden von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ mit den NHCs Me_2Im , ${}^n\text{Pr}_2\text{Im}$, ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$, ${}^t\text{Bu}_2\text{Im}$ und Dipp_2Im und durch Anlegen einer Kohlenmonoxidatmosphäre an die Nickelkomplexe $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_3]$ und $[\text{Ni}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{C=CPh})_2]$ **22** die Verbindungen $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **1**, $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **2**, $[\text{Ni}(\text{}^n\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **3**, $[\text{Ni}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{Im})(\text{CO})_2]$ **4** und $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{CO})_3]$ **5** erhalten. Des Weiteren wurden ausgehend vom Ni⁰-Präkursor $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ die neuartigen Carbonylkomplexe $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CO})_2]$ **6**, $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CO})_2]$ **7** und $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_3]$ **8** synthetisiert und vollständig charakterisiert.

3.2.2 Sterische und elektronische Parameter *N*-Heterozyklischer Carbene

Die bahnbrechenden Arbeiten von Arduengo *et al.* mit der erstmaligen Synthese und Isolierung freier NHCs Anfang der 90er Jahre^[61] führten zu deren weitverbreitetem Einsatz in der Übergangsmetallchemie.^[79-85] Dies gründet sowohl auf der sterischen Flexibilität, den starken σ -Donor- bzw. schwachen π -Akzeptoreigenschaften und nicht zuletzt der einfachen Synthese strukturell vielseitiger NHCs.^[74,86-90] Zur Quantifizierung des Beitrags *N*-Heterozyklischer Carbene zur Komplexstruktur in Übergangsmetallkomplexen werden einerseits der sterische Anspruch und andererseits die elektronischen Eigenschaften der NHCs herangezogen.

Der sterische Anspruch der *N*-Heterozyklischen Carbene wird zumeist über die Analyse des sogenannten prozentualen verdeckten Volumens („percent buried volume“, $\%V_{bur}$) bestimmt.^[91] Diese Messgröße eignet sich für *N*-Heterozyklische Carbene wesentlich besser als Tolmans Kegelwinkel θ , welcher den sterischen Anspruch tertiärer Phosphane abhängig von deren Substituenten angibt (Abb. 3.10).^[92-99] $\%V_{bur}$ ist definiert als das vom Liganden verdeckte Kugelvolumen, wobei die Kugel einen festgelegten Radius r besitzt und das Metallzentrum in der Kugelmittle sitzt.^[91,100-103] Für NHCs hat sich ein Radius von $r = 3.5 \text{ \AA}$ und ein Bindungsabstand von $d = 2.0 \text{ \AA}$ als sinnvoll erwiesen.^[104] Die $\%V_{bur}$ -Werte können durch Einspeisung beispielsweise der aus Einkristallstrukturanalysen erhaltenen Daten in die von Cavallo *et al.* entwickelte und über das Internet frei zugängliche Software SambVca („*Salerno molecular buried volume calculation*“) erhalten werden.^[91,101,105]

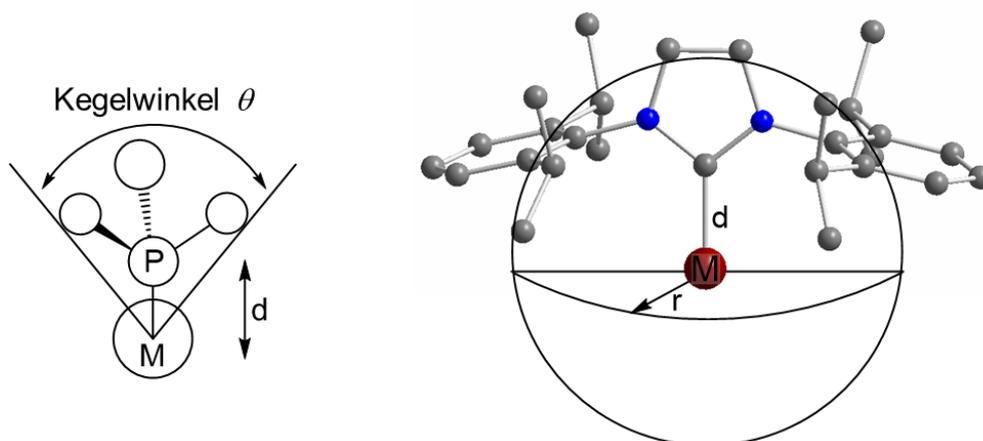


Abb. 3.10 Schematische Darstellung des Kegelwinkels θ nach Tolman (links)^[93,94] und das Konzept des prozentualen verdeckten Volumens ($\%V_{bur}$) nach Cavallo und Nolan (rechts).^[100,101]

Zur Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von NHCs gibt es verschiedene Ansätze. Die wohl geläufigste Methode ist die Untersuchung des elektronischen Tolman Parameters („*Tolman electronic parameter*“, TEP).^[99,106,107] Dieser ist der aus der Infrarotspektroskopie von Komplexen des Typs $[\text{Ni}(\text{L})(\text{CO})_3]$ (L = Phosphan oder Carben) erhaltene Wert der Wellenzahl der CO-A₁-Streckschwingung. Aufgrund der hohen Toxizität dieser Nickelkomplexe bzw. deren Edukt $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, untersuchten die Arbeitsgruppen um Crabtree, Nolan oder auch Plenio die CO-A₁-Streckschwingungen von *cis*- $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{L})(\text{CO})_2]$ oder *cis*- $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{L})(\text{CO})_2]$.^[108-111] Dabei konnten sie gute Korrelationswerte der gemittelten Werte der CO-Streckschwingungen zu den aus $[\text{Ni}(\text{L})(\text{CO})_3]$ erhaltenen Ergebnissen beobachten, wodurch die Datenbank bekannter TEP-Werte um eine große Bandbreite *N*-Heterozyklischer Carbene erweitert werden konnte.^[111]

Bei dieser Methode kommt der Effekt zum Tragen, dass Elektronendichte vom Liganden L auf das Metallatom und von diesem auch in das π^* -Orbital des Carbonylliganden übertragen werden kann (Abb. 3.11). Dadurch wird die C–O-Bindung geschwächt, wodurch CO-Schwingungen bei niedrigeren Wellenzahlen resultieren. TEP-Werte ermöglichen demnach Rückschlüsse auf die elektronische Situation des Metallzentrums in Abhängigkeit von den koordinierten Liganden L.^[111,112]

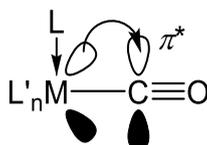


Abb. 3.11 Schematische Darstellung der durch die elektronischen Eigenschaften eines Liganden L bedingte Rückbindung des Metalls M in das antibindende Orbital π^* eines CO-Liganden.^[111]

Eine der größten Schwächen der TEP-Methode ist, dass sie nur die Gesamtelektronendichte am Metallatom wiedergibt, aber keine Aussagen über die relative Gewichtung der σ -Donor- bzw. π -Akzeptoreigenschaften von L erlaubt.^[112]

Die Arbeitsgruppen um Bertrand^[113] und Hudnall^[114] untersuchten zu diesem Zweck die Verschiebungen der ³¹P-NMR-Signale von Carben-Phosphiniden-Addukten, wohingegen Ganter *et al.*^[115,116] und Nolan *et al.*^[117-119] die Verschiebungen der ⁷⁷Se-NMR-Signale von NHC-Selen-Addukten analysierten. Dabei machten sie sich die hohe Sensitivität chemischer NMR-Verschiebungen bezüglich der exakten Polarität der

E–C_{Carben}-Bindung (E = PPh oder Se) solcher Addukte zunutze, wodurch Rückschlüsse auf den Beitrag der π -Rückbindung in Metall–NHC-Bindungen ermöglicht werden, wie etwa in den beiden Resonanzstrukturen **A** und **B** in Abb. 3.12 gezeigt.

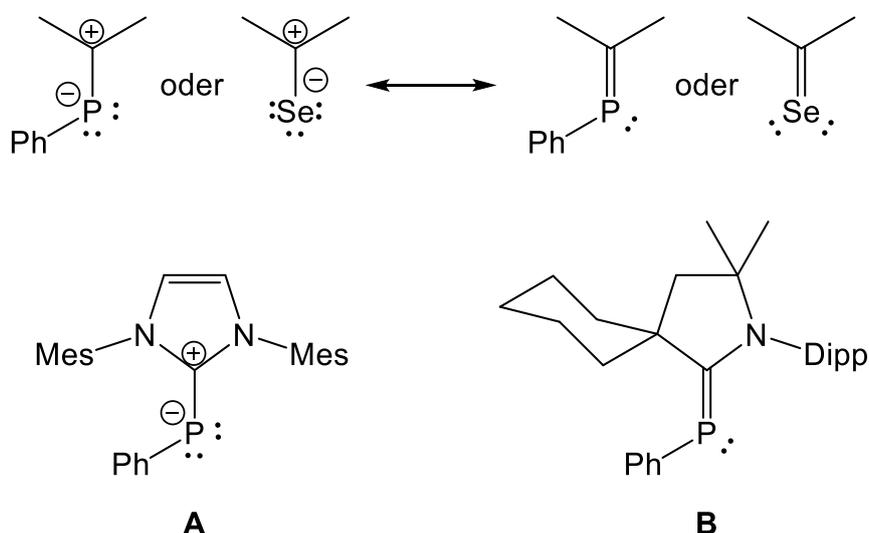


Abb. 3.12 Resonanzstrukturen von Carben–PPh- und Carben–Se-Addukten (oben) und zwei exemplarische Abbildungen von Phosphiniden-Addukten **A** und **B** (unten).^[112,114]

In Kapitel 3.2.1 wurden neuartige aber auch literaturbekannte NHC-stabilisierte Carbonylkomplexe des Typs $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{CO})_2]$, $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_2]$ und $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_3]$ vorgestellt, deren sterische und elektronische Eigenschaften im Folgenden diskutiert werden. Unterstützend wurden neben den experimentellen Untersuchungen DFT-Rechnungen angefertigt, um auch synthetisch unzugängliche Verbindungen in die Diskussion einbeziehen zu können. Für die DFT-Rechnungen wurden, soweit vorhanden, Daten aus Einkristallstrukturen verwendet, welche mit dem Programmpaket Turbomole 7.01^[120-123] optimiert und deren Energien berechnet wurden. Hierzu wurde das Funktional BP86^[124,125] in Kombination mit den Basissätzen SV(P), TZVP sowie TZVPP und der RI-J-Näherung verwendet.^[126-134] Mit dem implementierten Programm Aoforce und der RI-J-Näherung konnten anschließend die Schwingungsfrequenzen der optimierten Strukturen erhalten werden. Zudem wurde so überprüft, ob die Strukturen ein Energieminimum auf der Hyperfläche darstellen.

In Tabelle 3.2 sind Werte der C_{Carben}–PPh ³¹P-NMR- bzw. C_{Carben}–Se ⁷⁷Se-NMR-Verschiebungen sowie die TEP-Werte von verschiedenen NHCs und deren Nickelcarbonylverbindungen gezeigt. Mit aufgenommen sind neben eigenen Untersuchungen, welche experimentell und mittels DFT-Rechnungen ermittelte TEP-

Werte enthalten, auch vergleichende Daten aus der Literatur. Zur Veranschaulichung sind die TEP-Werte aus Tabelle 3.2 in Abb. 3.13 graphisch aufgearbeitet.

Tabelle 3.2 Elektronische Parameter: Werte der $C_{\text{Carben}}\text{-PPh } ^{31}\text{P-NMR-}$ bzw. $C_{\text{Carben}}\text{-Se } ^{77}\text{Se-NMR-}$ Verschiebungen sowie experimentelle und theoretisch bestimmte TEP-Werte verschiedener Nickelcarbonylverbindungen.

	$C_{\text{Carben}}\text{-PPh}$ $\delta^{31}\text{P}$ [ppm] ^a	$C_{\text{Carben}}\text{-Se}$ $\delta^{77}\text{Se}$ [ppm] ^b	TEP [cm^{-1}] ^c		
			Experimentell ^d	Theorie	
				Literatur	SV(P)/TZVP ^e
Me ₂ Im	/	/	2055.9 ^g , ^[70] , 2051.2 ^h , ^[111] , 2054.8 ⁱ , ^[111]	2054.1 ^[135] , 2054 ^[136]	2068/2035
ⁱ Pr ₂ Im	-61.2	-3	2050.3 ^h , ^[111] , 2048.9 ⁱ , ^[111]	2051.5 ^[135]	2065/2032
^t Bu ₂ Im	/	197, 183 ^[119]	2048.9 ^h , ^[111]	2050.6 ^[135] , 2047 ^[136]	2061/2030
Dipp ₂ Im	-18.9	87, 90 ^[119]	2050, 2051.5, ^[73] 2055.1 ^g , ^[73]	2050.5 ^[135]	2061/2030
Me ₂ Im ^{Me}	-53.5 ^f	3	/	2051.7 ^[135]	2066/2032
ⁱ Pr ₂ Im ^{Me}	/	-18 ^[119]	2046, 2047.8 ⁱ , ^[111]	2049.6 ^[135]	2062/2029

a) Sofern nicht anders vermerkt, wurden die $^{31}\text{P-NMR-Spektren}$ in C_6D_6 aufgenommen;^[113]
 b) sofern nicht anders vermerkt, wurden die $^{77}\text{Se-NMR-Spektren}$ in $d_6\text{-Aceton}$ aufgenommen;^[115,116] c) sofern nicht anders vermerkt, wurden die TEP-Werte aus $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_3]$ bestimmt; d) sofern nicht anders vermerkt, wurden die IR-Spektren in CH_2Cl_2 aufgenommen; e) sofern nicht anders vermerkt, wurden die TEP-Werte aus DFT-berechneten Strukturen von $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_3]$ durch Multiplikation mit den entsprechenden Skalierungsfaktoren (SV(P): 0.9914, TZVP: 1.012) erhalten; BP86/SV(P) in schwarz, BP86/TZVP in blau; f) aufgenommen in $d_8\text{-THF}$; g) aufgenommen in Hexan; h) durch lineare Regression berechneter Wert der experimentell bestimmten ν_{avCO} -Werte des Komplexes $[\text{Ir}(\text{NHC})(\text{CO})_2(\text{Cl})]$; i) durch lineare Regression berechneter Wert der experimentell bestimmten ν_{avCO} -Werte des Komplexes $[\text{Rh}(\text{NHC})(\text{CO})_2(\text{Cl})]$;

Aus Abb. 3.13 geht hervor, dass die mittels DFT-Rechnungen erhaltenen TEP-Werte gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Tendenziell liegen die Frequenzen aus der Kombination BP86/def2-SV(P) (SV(P)-Werte) circa 20 cm^{-1} höher als die experimentellen Daten, die Werte aus BP86/def2-TZVP (TZVP-Werte) liegen dagegen etwa 15 cm^{-1} bis 20 cm^{-1} tiefer. Dies entspricht einer Abweichung von den Literaturwerten um circa 10%. In der Literatur finden sich für solche Fälle Skalierungsfaktoren für Frequenzen mit denen die berechneten Werte multipliziert

werden, wodurch mit den experimentell bestimmten Daten übereinstimmende Werte erhalten werden können. Für die Kombination BP86/def2-SV(P) eignet sich der von Radom *et al.* bestimmte Faktor von 0.9914 (Gaussian 92, Funktional: BP86, Basissatz: 6-31G(d)) verwendet werden,^[137] für die TZVP-Werte wird der von der Arbeitsgruppe Duncan erhaltene Skalierungsfaktor von 1.012 (Gaussian 09, Funktional: BP86, Basissatz: def2-TZVP) verwendet,^[138] sodass die zu hoch angesiedelten SV(P)-Werte zu niedrigeren bzw. die TZVP-Werte zu größeren Wellenzahlen verschoben werden. In Tabelle 3.3 sind die berechneten, mittels der entsprechenden Skalierungsfaktoren korrigierten TEP-Werte (kor.) den unkorrigierten (unkor.) gegenübergestellt.

Tabelle 3.3 Korrigierte und unkorrigierte TEP-Werte (aus DFT-Rechnungen) von Komplexen der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_3]$.

TEP [cm^{-1}]	BP86/ def2-SV(P)		BP86/ def2-TZVP	
	kor.	unkor.	kor.	unkor.
Me_2Im	2068	2050	2035	2060
$^i\text{Pr}_2\text{Im}$	2065	2047	2032	2056
$^t\text{Bu}_2\text{Im}$	2061	2043	2030	2054
Dipp_2Im	2061	2043	2030	2055
$\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$	2066	2048	2032	2057
$^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$	2062	2045	2029	2054

Skalierungsfaktoren: BP86/def2-SV(P) 0.9914,^[137] BP86/def2-TZVP 1.012.^[138]

Die generelle Tendenz sowohl der korrigierten als auch der unkorrigierten TEP-Werte wird sehr gut wiedergegeben. So entsprechen die niedrigeren Frequenzen den asymmetrischen CO-Streckschwingungen (vgl. Kapitel 6.3), die höher liegenden geben die symmetrische A_1 -Streckschwingung und damit die TEP-Werte wieder. Dabei nehmen die SV(P)-Werte in der Reihe $\text{Me}_2\text{Im} > \text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}} > ^i\text{Pr}_2\text{Im} > ^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}} > ^t\text{Bu}_2\text{Im}$ kontinuierlich um etwa 2 cm^{-1} ab. Im Falle der TZVP-Werte liegen dagegen die Frequenzen der NHCs $\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ und $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ (unkor. jeweils 2032 cm^{-1} ; kor.: 2057 cm^{-1} und 2056 cm^{-1}) sowie der NHCs $^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ und $^t\text{Bu}_2\text{Im}$ (unkor. 2029 cm^{-1} und 2030 cm^{-1} ; kor. 2054 cm^{-1}) jeweils nahezu auf gleicher Höhe. Die generelle Abnahme der TEP-Werte von Me_2Im zu $^t\text{Bu}_2\text{Im}$ bzw. $^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ wird aber auch hier deutlich. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von Gusev, der 76 NHCs bezüglich ihrer sterischen und elektronischen Parameter anhand von DFT-Rechnungen (Gaussian 03, Funktional:

mPW1PW91, Basissätze: 6-311+G(2d) (Ni) bzw. 6-311+G(d,p)) untersucht hat, darunter auch die Nickelkomplexe $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_3]$ der in dieser Arbeit analysierten *N*-Heterozyklischen Carbene (Abb. 3.13, grau hinterlegt).^[135] Die von Gusev hierfür berechneten TEP-Werte liegen im Bereich von etwa 2050 cm^{-1} bis 2055 cm^{-1} und damit zwischen den unkorrigierten SV(P)- und TZVP-Werten mit einer Differenz von etwa 10 cm^{-1} bis 14 cm^{-1} (SV(P)) bzw. 19 cm^{-1} bis 21 cm^{-1} (TZVP). Die mittels der Skalierungsfaktoren korrigierten SV(P)-Werte liegen in einem Bereich von 2043 cm^{-1} bis 2050 cm^{-1} , die korrigierten TZVP-Werte bei höheren Wellenzahlen von 2054 cm^{-1} bis 2060 cm^{-1} . Eine exakte Übereinstimmung der berechneten TEP-Werte mit den von Gusev ermittelten wird durch die Berücksichtigung der Skalierungsfaktoren jedoch nicht erreicht.

Gusevs Daten weisen eine sehr gute Korrelation mit den experimentell erhaltenen Werten auf. Für den Komplex $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_3]$ **8** konnte er den TEP-Wert zu 2049.6 cm^{-1} bestimmen, aus der linearen Regression von $[\text{Rh}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_2(\text{Cl})]$ ist zudem ein Wert von 2048.9 cm^{-1} bekannt.^[111] In eigenen Arbeiten konnte der Komplex **8** erstmals synthetisiert und unter anderem mittels IR-Spektroskopie analysiert werden. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden neben Messungen des Feststoffes auch IR-Spektren des in Dichlormethan gelösten Komplexes aufgenommen. Der daraus erhaltene TEP-Wert liegt mit 2046 cm^{-1} leicht unterhalb der literaturbekannten Frequenzen. Dies kann möglicherweise auf Lösemittelleffekte zurückgeführt werden oder resultiert aus der Verwendung eines anderen FT-IR-Spektrometers. Um Letzteres zu verifizieren, wurde auch die literaturbekannte Verbindung $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{CO})_3]$ **5** untersucht, wofür ein TEP-Wert von 2050 cm^{-1} erhalten wurde. Nolan bestimmte diesen Wert zu 2051.5 cm^{-1} . Die literaturbekannte und selbst bestimmte Frequenz differieren also um lediglich 1.5 cm^{-1} , weswegen von einer guten Übereinstimmung gesprochen werden kann.

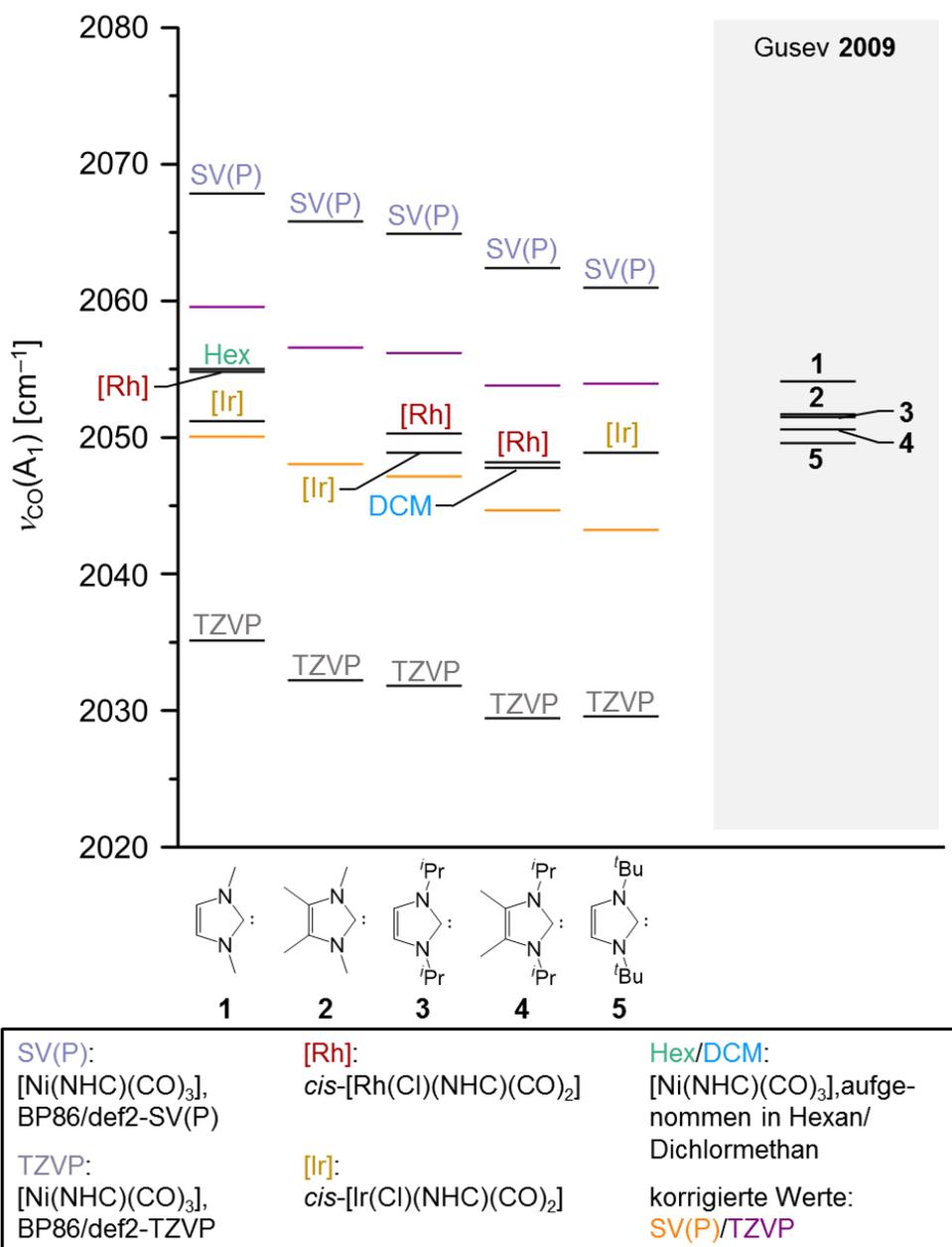


Abb. 3.13 Graphische Auftragung berechneter (unkorrigiert: SV(P), TZVP; korrigiert: SV(P), TZVP) und experimentell erhaltener TEP-Werte (DCM) des Komplextyps [Ni(NHC)(CO)₃] (NHC = Me₂Im, Me₂Im^{Me}, ⁱPr₂Im, ⁱPr₂Im^{Me}, ^tBu₂Im). Aufgetragen sind auch Vergleichswerte der Literatur ([Rh], [Ir], Hex).^[111] Grau hinterlegt sind theoretisch berechnete Vergleichswerte von [Ni(NHC)(CO)₃] verschiedener NHCs nach Gusev (Gaussian 03, Funktional: mPW1PW91, Basissätze: 6-311+G(2d) (Ni) bzw. 6-311+G(d,p)).^[135]

Das NHC ⁱPr₂Im^{Me} kann somit sehr gut in die Reihe bekannter TEP-Werte eingeordnet werden. Von den in Tabelle 3.2 aufgeführten NHCs weist es mit 2046 cm⁻¹ die niedrigste Wellenzahl der CO-A₁-Schwingungen auf und stellt damit den stärksten Donor der untersuchten Reihe dar. Dies wird durch die theoretischen Berechnungen gestützt, wobei hier für das NHC ^tBu₂Im fast identische Werte erhalten wurden.

Zieht man noch die Daten von Bertrand^[113], Hudnall^[114], Ganter oder auch Nolan^[117-119] zu Rate, welche die ⁷⁷Se bzw. ³¹P-NMR-Verschiebungen von entsprechenden NHC-Addukten untersuchten, so wird darin das NHC ⁱPr₂Im^{Me} als das mit den besten π -Akzeptoreigenschaften aufgeführt ($\delta^{77}\text{Se} = -18$ ppm). ^tBu₂Im weist dagegen den höchsten elektrophilen Charakter der hier aufgeführten NHCs auf, was aus der starken Tieffeldverschiebung der ⁷⁷Se-Resonanz hervorgeht (183 ppm).

In Tabelle 3.4 ist das prozentuale verdeckte Volumen ($\%V_{\text{bur}}$) der an den Nickelcarbonylkomplexen beteiligten NHCs aufgeführt, was in Abb. 3.15 graphisch aufgearbeitet wurde. Dabei sind in der oberen Reihe der Grafik die $\%V_{\text{bur}}$ -Werte aus DFT-Berechnungen (BP86 mit def2-SV(P) oder def2-TZVP) der Komplextypen [Ni(NHC)(CO)₂], [Ni(NHC)(CO)₃] und [Ni(NHC)₂(CO)₂] gezeigt, in der unteren Reihe sind Vergleichsdaten aus Kristallstrukturen von Nickelkomplexen dieser Arbeit und der Literatur,^[40,70,72] sowie vergleichend Literaturwerte des Komplextyps [Au(NHC)(Cl)]^[91] abgebildet. Im Falle der Komplexe [Ni(NHC)₂(CO)₂] wurde der Mittelwert beider NHCs gebildet.

Tabelle 3.4 Sterische Parameter: Experimentell und theoretisch bestimmte $\%V_{\text{bur}}$ -Werte verschiedener NHC-stabilsierter Nickelcarbonylverbindungen.

$\%V_{\text{bur}}^{\text{a}}$	Experimentell ^b	Theorie ^c		
		[Ni(NHC)(CO) ₂]	[Ni(NHC)(CO) ₃]	[Ni(NHC) ₂ (CO) ₂] ^d
Me ₂ Im	25.8 ^{d,[70]}	26.1/26.0	25.9/25.8	25.8/25.8
ⁱ Pr ₂ Im	27.0 ^{d,[40]}	27.3/27.1	26.7/26.5	27.0/26.7
^t Bu ₂ Im	39.2 ^{e,[72]}	39.4/39.1	36.6/36.5	36.1/35.9
Dipp ₂ Im	38.0 ^[73,91]	/	34.3/34.2	/
Me ₂ Im ^{Me}	25.7 ^d	26.1/26.2	25.9/25.8	25.7/25.8
ⁱ Pr ₂ Im ^{Me}	27.6, 27.5 ^d	28.6/28.3	27.8/27.6	27.7/27.7

a) M–C_{Carben} 2.0 Å, Kugelradius 3.5 Å; b) sofern nicht anders vermerkt, wurden die Werte aus Kristalldaten von [Ni(NHC)(CO)₃] erhalten; c) sofern nicht anders vermerkt, wurden die $\%V_{\text{bur}}$ -Werte aus DFT-berechneten Strukturen von [Ni(NHC)(CO)₂], [Ni(NHC)(CO)₃] und [Ni(NHC)₂(CO)₂] erhalten; BP86/SV(P) in schwarz, BP86/TZVP in blau; d) Durchschnittswert aus beiden NHCs von [Ni(NHC)₂(CO)₂]; e) Wert des NHCs aus [Ni(NHC)(CO)₂].

In allen Fällen nimmt $\%V_{\text{bur}}$ in der Reihe ^tBu₂Im >> ⁱPr₂Im^{Me} > ⁱPr₂Im > Me₂Im^{Me} > Me₂Im ab, wobei der Unterschied von ^tBu₂Im zu ⁱPr₂Im^{Me} jeweils am größten ist (z. B. [Ni(NHC)(CO)₂] (SV(P)): ^tBu₂Im: 39.4; ⁱPr₂Im^{Me}: 28.6). Im Fall der Goldkomplexe weisen

diese beiden annähernd identische $\%V_{\text{bur}}$ -Werte auf (${}^t\text{Bu}_2\text{Im}$: 39.2; ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$: 38.4), was allerdings auf die räumliche Ausrichtung der *iso*-Propyleinheiten von ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ im Goldkomplex zurückzuführen ist (Abb. 3.14).^[91] Prinzipiell sollte man zwar von einer freien Rotation der *iso*-Propyleinheiten ausgehen, diese scheint jedoch im Fall von $[\text{Au}({}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})\text{Cl}]$ im Festkörper nicht vorzuliegen. Dreht man die betreffenden *iso*-Propyleinheiten entlang der N–C_{Methin}-Achse um 180°, so ergibt sich für das NHC ein $\%V_{\text{bur}}$ -Wert von 26.8, wesentlich niedriger als für $[\text{Ni}({}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_3]$ **8** beobachtet (experimentell: 27.6; berechnet: 27.8 SV(P), 27.6 TZVP).

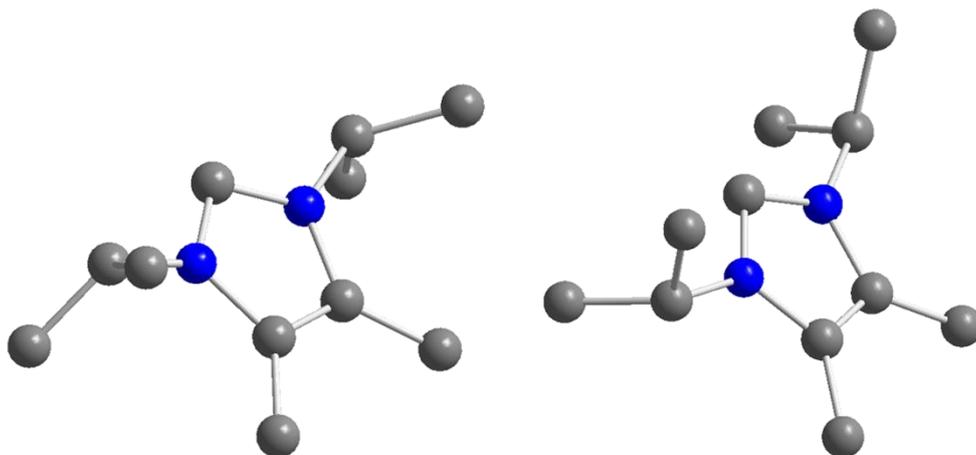


Abb. 3.14 „Ball-and-Stick“-Modell des NHCs ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ aus den Komplexen $[\text{Ni}({}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_3]$ **8** (links) und $[\text{Au}({}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})\text{Cl}]$ (rechts).^[91]

Im Allgemeinen wurde eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten Werte mit den experimentellen Daten gefunden. Tendenziell konnten für den Komplextyp $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_2]$ die größten Volumina erhalten werden. So werden für den ${}^t\text{Bu}_2\text{Im}$ -substituierten Komplex $[\text{Ni}({}^t\text{Bu}_2\text{Im})(\text{CO})_2]$ **4** $\%V_{\text{bur}}$ -Werte von 39.2 (aus Kristalldaten) und 39.4 (DFT) ermittelt. Die mittels DFT-Rechnungen resultierenden $\%V_{\text{bur}}$ -Werte der Komplexe $[\text{Ni}({}^t\text{Bu}_2\text{Im})(\text{CO})_3]$ und $[\text{Ni}({}^t\text{Bu}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ besitzen Volumina von 36.6 und 36.1 (SV(P)) bzw. 36.5 und 35.9 (TZVP).

Für ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ -substituierte Komplexe werden dagegen wesentlich kleinere $\%V_{\text{bur}}$ -Werte erhalten. So resultiert aus den Daten der Kristallstruktur von $[\text{Ni}({}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_3]$ **8** ein $\%V_{\text{bur}}$ -Wert von 27.6, was gut mit den berechneten Werten übereinstimmt (SV(P): 27.8; TZVP: 27.6). Dies gilt auch für den Komplex $[\text{Ni}({}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CO})_2]$ **7**, für den in Theorie $\%V_{\text{bur}}$ -Werte von 27.7 (SV(P)/TZVP) und aus den Kristalldaten ein Wert von 27.5 bestimmt werden konnte.

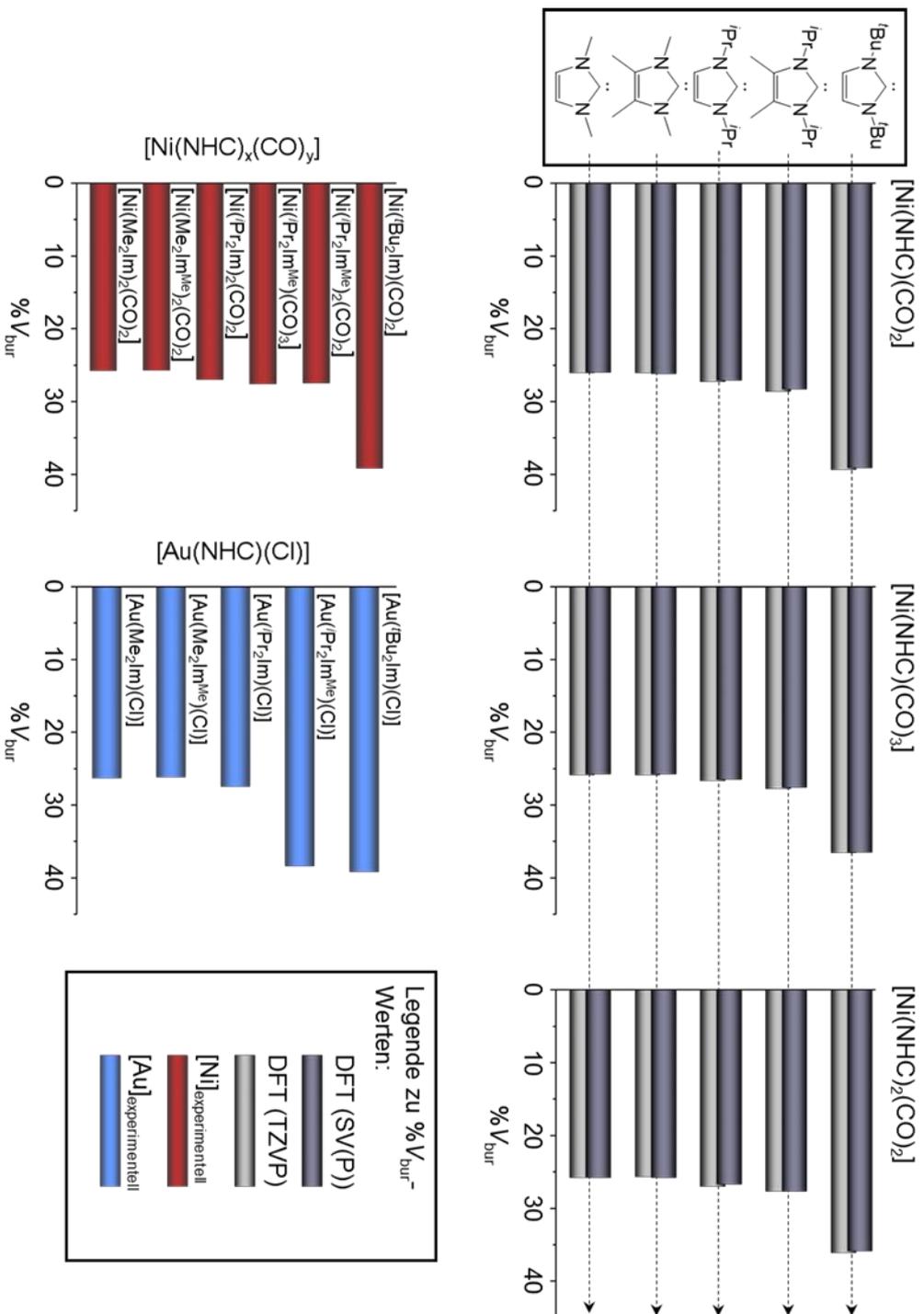
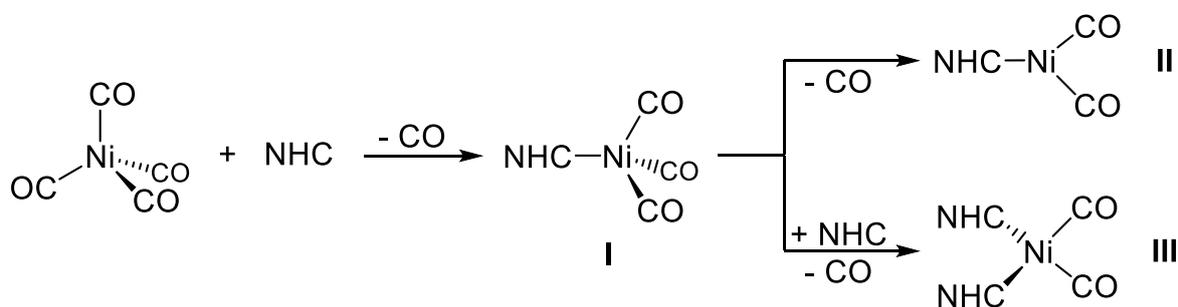


Abb. 3.15 Graphische Darstellung der berechneten und experimentell erhaltenen %V_{bur}-Werte. Obere Zeile: Daten aus DFT-Rechnungen der Komplexen [Ni(NHC)(CO)₂], [Ni(NHC)(CO)₃] und [Ni(NHC)₂(CO)₂] für die NHCs Me₂Im, Me₂Im^{Me}, ⁱPr₂Im, ⁱPr₂Im^{Me} und ^tBu₂Im; unten links: Werte aus Kristalldaten von Nickelkomplexen dieser Arbeit und der Literatur;^[40,70,72] unten rechts: vergleichende Werte aus Kristalldaten des Komplexes [Au(NHC)(Cl)].^[91]

Die elektronischen und sterischen Parameter TEP und % V_{bur} geben somit erste Anhaltspunkte über die Eigenschaften der NHCs in den untersuchten Nickelkomplexen. Dabei können sie aber nicht erklären, weshalb beispielsweise im Falle des NHCs $^iPr_2Im^{Me}$ sowohl der Mono-NHC-Komplex $[Ni(^iPr_2Im^{Me})(CO)_3]$ **8** als auch der Bis-NHC-Komplex $[Ni(^iPr_2Im^{Me})_2(CO)_2]$ **8** isoliert werden konnten, was für die anderen untersuchten NHCs nicht möglich war.

Zu diesem Zweck wurden freie Bindungsdissoziationsenergien sowie freie Bildungsenthalpien aus den DFT-Rechnungen ermittelt. Diskutiert werden hier die erhaltenen Daten aus dem Funktional BP86 mit dem Basissatz def2-SV(P), da mit dem Basissatz def2-TZVP für die Komplexe $[Ni(Me_2Im)_2(CO)_2]$, $[Ni(^iPr_2Im)(CO)_3]$, $[Ni(^iPr_2Im)_2(CO)_2]$ und $[Ni(Me_2Im^{Me})(CO)_3]$ nicht alle imaginären Frequenzen beseitigt werden konnten. Die Tendenzen der Ergebnisse aus den Berechnungen mit den jeweiligen Basissätzen sind jedoch identisch (vgl. Kapitel 6.2, Tabelle 6.4 und Tabelle 6.5). In Tabelle 3.5 sind die freien Enthalpien ΔG für die Bildung der Komplexe $[Ni(NHC)(CO)_2]$, $[Ni(NHC)(CO)_3]$ und $[Ni(NHC)_2(CO)_2]$ aus den Edukten $[Ni(CO)_4]$ und NHC aufgeführt. Diese thermodynamischen Abschätzungen wurden mit dem Modul freeh des Programmpakets Turbomole durchgeführt. Tabelle 3.6 zeigt die freien Enthalpien ΔG für die Bildung der Komplexe $[Ni(NHC)(CO)_2]$ und $[Ni(NHC)_2(CO)_2]$ ausgehend von $[Ni(NHC)(CO)_3]$ (Schema 3.7, I \rightarrow II bzw. I \rightarrow III). Der erste Fall (I \rightarrow II) entspricht der Bindungsdissoziationsenergie (BDE) von CO in $[Ni(NHC)(CO)_3]$, im zweiten Fall (I \rightarrow III) muss zusätzlich die aufzuwendende Energie für die Ausbildung einer Bindung zu einem zweiten NHC berücksichtigt werden.



Schema 3.7 Allgemeines Schaubild zur Veranschaulichung der Bestimmung der freien Bindungsdissoziationsenergie bzw. freien Bildungsenthalpie der Komplexe $[Ni(NHC)(CO)_3]$ I, $[Ni(NHC)(CO)_2]$ II und $[Ni(NHC)_2(CO)_2]$ III.

Aus Tabelle 3.5 geht hervor, dass die Bildung des Komplextyps $[Ni(NHC)(CO)_2]$ II durchweg endergonisch ist. Auch für das NHC tBu_2Im wird hier ein Wert der freien

Enthalpie von 64.9 kJ/mol erhalten, weswegen die erfolgreiche Synthese dieses Komplexes zum einen auf die Freisetzung von Kohlenmonoxid als Triebkraft der Reaktion zurückzuführen ist. Außerdem müssen die zuvor angesprochenen elektronischen und sterischen Parameter berücksichtigt werden, aus denen für ^tBu₂Im das größte prozentuale verdeckte Volumen (%V_{bur} = 39.2) und der elektrophilste Charakter ($\delta^{77}\text{Se} = 183$ ppm) der hier verwendeten NHCs hervorgeht (Tabelle 3.2). Daneben kann man in Tabelle 3.6 sehr gut erkennen, dass die Bindungsdissoziationsenergie von CO aus [Ni(^tBu₂Im)(CO)₃] mit $\Delta G = 19.6$ kJ/mol leicht endergonisch ist, in der Reihe der NHCs ist dieser Wert aber mit Abstand der energetisch niedrigste. Dies steht im Einklang mit Ergebnissen von Nolan *et al.*, die 2007 unter anderem die Bindungsdissoziationsenergie von CO in Komplexen des Typs [Ni(L)(CO)₃] (L = NHC, PR₃) untersuchten.^[103] Wie auch in der vorliegenden Arbeit fanden sie für die NHCs ^tBu₂Im und Ad₂Im, in ihrem Fall im Vergleich zu den arylsubstituierten NHCs Mes₂Im (BDE = 118.4 kJ/mol, %V_{bur} = 26) oder auch Dipp₂Im (BDE = 111.7 kJ/mol, %V_{bur} = 29), die niedrigsten BDE-Werte (^tBu₂Im: 55.6 kJ/mol, Ad₂Im: 31.8 kJ/mol) verknüpft mit dem größten sterischen Anspruch %V_{bur} des NHCs (^tBu₂Im: 37, Ad₂Im: 37). Dies gibt eine mögliche Erklärung auf die Frage, warum die beiden Komplexe [Ni(^tBu₂Im)(CO)₂] und [Ni(Ad₂Im)(CO)₂] synthetisch zugänglich sind, nicht aber die entsprechenden Vertreter der NHCs Me₂Im, Me₂Im^{Me}, ⁱPr₂Im, ⁱPr₂Im^{Me} oder auch Mes₂Im und Dipp₂Im.

Tabelle 3.5 Berechnete freie Bildungsenthalpien ΔG für die Komplexe [Ni(NHC)(CO)₃] I, [Ni(NHC)(CO)₂] II und [Ni(NHC)₂(CO)₂] III (NHC = Me₂Im, Me₂Im^{Me}, ⁱPr₂Im, ⁱPr₂Im^{Me}, ^tBu₂Im).

BP86/ def2-SV(P)	[Ni(NHC)(CO) ₃] I	[Ni(NHC)(CO) ₂] II	[Ni(NHC) ₂ (CO) ₂] III
	ΔG [kJ/mol]	ΔG [kJ/mol]	ΔG [kJ/mol]
Me ₂ Im	-28.2	57.5	-15.1 (1)
Me ₂ Im ^{Me}	-31.1	54.3	-16.0 (6)
ⁱ Pr ₂ Im	-27.5	50.7	-2.3 (2)
ⁱ Pr ₂ Im ^{Me}	-23.8 (8)	47.0	-2.9 (7)
^t Bu ₂ Im	45.3	64.9 (4)	161.2

Tabelle 3.6 Freie Enthalpiewerte ΔG für die Bildung der Komplexe $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_2]$ II und $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{CO})_2]$ III aus $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_3]$ I.

BP86/ def2-SV(P)	$[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_3]$ I \rightarrow $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_2]$ II	$[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_3]$ I \rightarrow $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{CO})_2]$ III
	ΔG [kJ/mol]	ΔG [kJ/mol]
Me ₂ Im	85.8	13.1 (1)
ⁱ Pr ₂ Im	78.2	25.2 (2)
Me ₂ Im ^{Me}	85.4	15.2 (6)
ⁱ Pr ₂ Im ^{Me}	70.8	20.9 (7)
^t Bu ₂ Im	19.6 (4)	115.9

Des Weiteren wird aus Tabelle 3.5 ersichtlich, dass die Bildung der beiden Komplexe $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_3]$ und $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{CO})_2]$ aus den Edukten für die NHCs Me₂Im, Me₂Im^{Me}, ⁱPr₂Im und ⁱPr₂Im^{Me} exergonisch verläuft, für ^tBu₂Im werden jedoch endergonische Werte der freien Enthalpie ΔG erhalten. Beispielsweise wird im Fall des Bis-NHC-Komplexes $[\text{Ni}(\text{^tBu}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ ein stark endergonischer Wert von 161.2 kJ/mol errechnet. Dies wird durch die Bildungsenthalpie von $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{CO})_2]$ ausgehend von $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_3]$ bestätigt, welche für ^tBu₂Im mit 115.9 kJ/mol wieder um bis zu 100 kJ/mol höher liegt als die Werte der vier anderen NHCs (13.1 kJ/mol bis 25.2 kJ/mol).

Betrachtet man abschließend den Fall des NHCs ⁱPr₂Im^{Me}, von dem sowohl der Mono-NHC-Komplex $[\text{Ni}(\text{ⁱPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_3]$ **8** als auch der Bis-NHC-Komplex $[\text{Ni}(\text{ⁱPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CO})_2]$ **7** isoliert werden konnte, so stellt man fest, dass die Bildung von **8** aus den Edukten exergonisch ($\Delta G = -23.8$ kJ/mol) verläuft, wobei nur unwesentlich weniger Energie frei wird als bei den NHCs Me₂Im ($\Delta G = -28.2$ kJ/mol), Me₂Im^{Me} ($\Delta G = -31.1$ kJ/mol) oder auch ⁱPr₂Im ($\Delta G = -27.5$ kJ/mol). Auch für die Bildung des Bis-NHC-Komplexes **7** wird ein schwach exergonischer Wert von $\Delta G = -2.9$ kJ/mol erhalten. Dementsprechend ist sowohl die Bildung des Mono- (**8**) als auch des Bis-NHC-Komplexes (**7**) energetisch begünstigt. Die mit dem Basissatz def2-TZVP erhaltenen freien Enthalpiewerte ergeben eine endergonische Bildung des Bis-NHC-Komplexes **7** sowohl aus den Edukten, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ und NHC ($\Delta G = 19.5$ kJ/mol), als auch aus dem Tricarbonylkomplex $[\text{Ni}(\text{ⁱPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_3]$ **8** ($\Delta G = 37.2$ kJ/mol; vgl. Kapitel 6.2, Tabelle 6.5). Aus diesen Werten kann eine mögliche Erklärung für das Vorliegen beider Komplexe abgeleitet werden, da

die Bildung von **8** aus den Edukten energetisch im Bereich der anderen NHCs liegt ($\Delta G = -17.7$ kJ/mol; $i\text{Pr}_2\text{Im}$: $\Delta G = -9.7$ kJ/mol, Me_2Im : $\Delta G = -24.4$ kJ/mol), ausgenommen im Fall des NHCs $t\text{Bu}_2\text{Im}$ ($\Delta G = 53.4$ kJ/mol). Die Weiterreaktion zu **7** verläuft im Fall der Kombination BP86/def2-TZVP allerdings um etwa 10 kJ/mol (Me_2Im) bis 20 kJ/mol ($\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$) ungünstiger, sodass hier die erfolgreiche Synthese hauptsächlich durch die Triebkraft des freiwerdenden Kohlenmonoxids begünstigt wird. Werden dem Reaktionsgemisch also nicht mindestens zwei Äquivalente NHC $i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ zugegeben, ist die Reaktion beim 18-Valenzelktronenkomplex $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_3]$ **8** beendet, was auch durch experimentelle Befunde belegt werden konnte (vgl. Kapitel 3.2.1).

3.2.3 $[\text{Ni}_3(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3(\mu^3\text{-CO})]$ - ein ungewöhnlicher Nickel–Carbonyl-cluster

Der Begriff Cluster wurde von F. A. Cotton Anfang der 60er Jahre als eine Gruppe verbundener Metallatome definiert, welche mittels Metall–Metall-Bindungen ein Molekül bilden.^[139-141] Dabei können auch verbrückende und terminale Nichtmetallatome im Molekül vorliegen. Die Definition gründet unter anderem auf seine bei der Analyse der Kristallstruktur von CsReCl_4 1963 gemachten Beobachtungen, welches nicht mononuklear, sondern als Re_3 -Cluster $\text{Cs}_3[\text{Re}_3(\text{Cl})_9(\mu^2\text{-Cl})_3]$ vorliegt.^[142]

Prinzipiell können Clusterverbindungen in Hauptgruppen(metall)-Cluster, wie etwa die Zintl-Anionen Sn_9^{4-} , Pb_9^{4-} , As_7^{3-} oder Bi_5^{3-} oder auch Fullerene (z. B. C_{60}), und Nebengruppenmetall-Cluster eingeteilt werden. Letztere bilden einerseits mit Halogeniden, Oxiden oder auch Sulfiden die sogenannten „anorganischen Cluster“ aus. Zumeist erhält man diese bei frühen Übergangsmetallen in niedrigen bis mittleren Oxidationsstufen. Andererseits bilden Liganden wie Carbonyle, Nitrosyle, Alkyldene oder Cyclopentadienyle mit späten Übergangsmetallen, oft in der Oxidationsstufe 0, die „Organometallcluster“. Des Weiteren sind sogenannte „nackte Cluster“ bekannt, wie etwa Ag_6 ,^[143] die beispielsweise bei tiefen Temperaturen in inerten Matrizen zugänglich sind.^[140,141,144-146]

Im Labor sind Carbonylcluster in einer Größe von drei bis 145 Metallzentren strukturell charakterisiert, wie beispielsweise der von Dahl *et al.* beschriebene Palladiumcluster $[\text{Pd}_{145}(\text{PEt}_3)_{30}(\text{CO})_{60}]$.^[147] So lassen sich Übergangsmetall-Carbonylcluster in einen Bereich zwischen mononuklearen Komplexen und Kolloiden einordnen.^[144] Viele solcher polynuklearen Carbonylcluster der Übergangsmetalle besitzen außergewöhnliche Leitfähigkeitseigenschaften, weswegen sie als durchstimmbare Leitermaterialien auf molekularen Oberflächen eingesetzt werden.^[148,149] Demzufolge genießen Untersuchungen an solchen Clustern ein bis heute fortbestehendes Interesse, vor allem bezüglich ihrer elektronischen Struktur und ihren Reaktivitätseigenschaften.^[150]

Carbonylcluster des Nickels, Chini-Cluster

Am Element Nickel sind keine mehrkernigen, homoleptischen Carbonyle der Oxidationsstufe 0 bekannt. Diese tragen in der Regel weitere stabilisierende Liganden, wie etwa

im Fall des von Fischer und Palm synthetisierten Ni₃-Clusters [Ni₃Cp₃(μ³-CO)₂],^[151] dessen Zusammensetzung 1962 mittels Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden konnte.^[152] Binäre Nickel–Carbonylverbindungen sind dagegen zumeist in Form von anionischen Nickelcarbonylaten zugänglich. 1960 berichteten die Gruppen um Hieber^[153] und Sternberg^[154] erstmals von den anionischen Nickelcarbonylclustern [Ni₃(CO)₈]²⁻ und [Ni₄(CO)₉]²⁻ (Abb. 3.16 oben links und Mitte). Die Synthese des trinuklearen Clusters konnte in späteren Arbeiten jedoch nicht reproduziert werden.^[155] Stattdessen wurden stets Cluster der Zusammensetzung [Ni₆(CO)₁₂]²⁻ erhalten. In den folgenden Dekaden wurde eine Vielzahl solcher Nickelcarbonylate zugänglich,^[156-164] von denen einige Beispiele in Abb. 3.16 dargestellt sind.

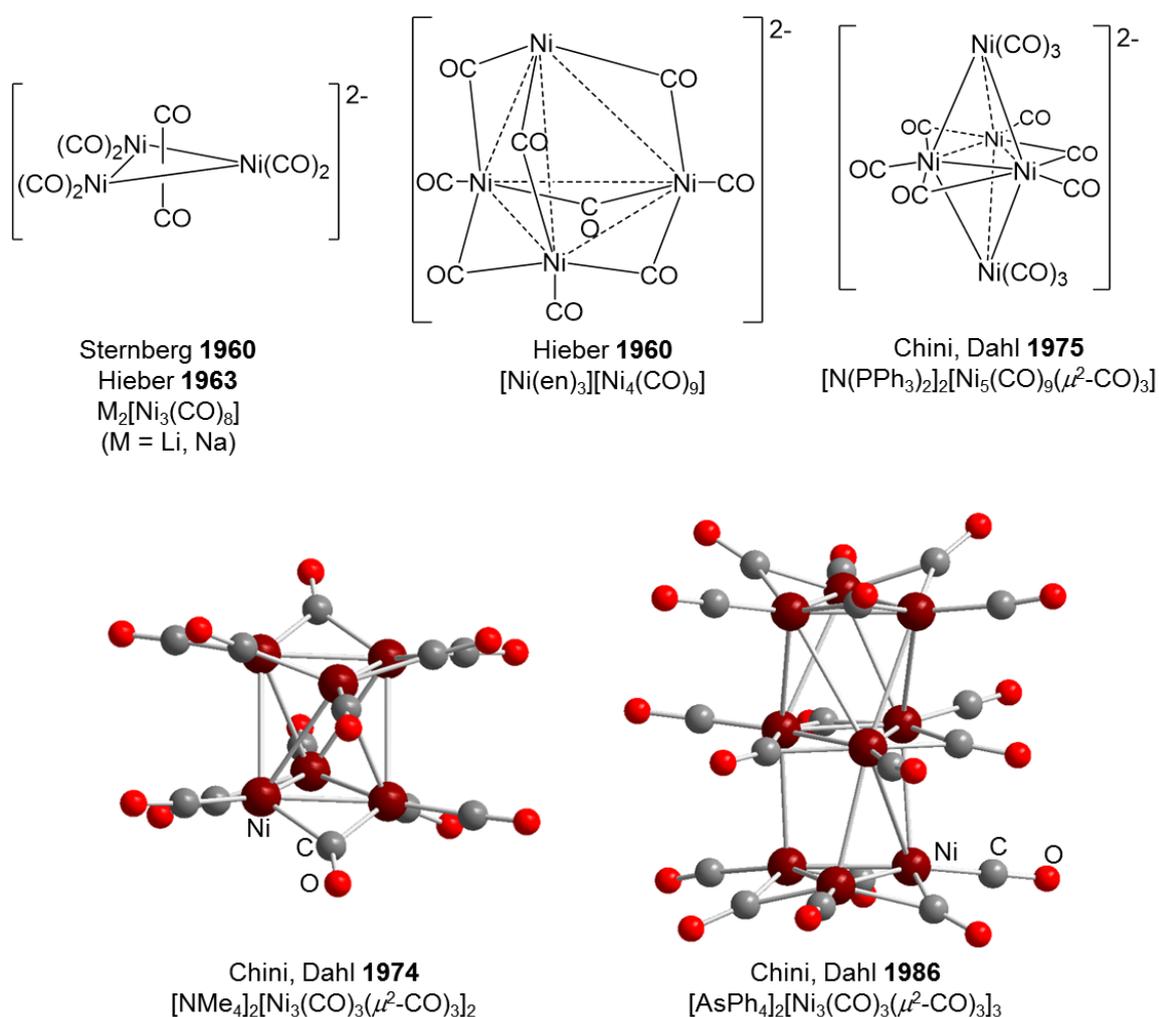


Abb. 3.16 Ausgewählte Beispiele anionischer Nickelcarbonylate, darunter auch die sogenannten Chini-Cluster (unten) bestehend aus dreieckigen Clusterfragmenten des Typs [Ni₃(CO)₃(μ²-CO)₃]²⁻ (n ≥ 1).^[154,157,159,160,165]

Zu den Nickelcarbonylaten gehört auch die Gruppe der sogenannten Chini-Cluster (Abb. 3.16 unten), die aus triangulären (dreieckigen), homoleptischen Clusterfragmenten der

Form $[M_3(CO)_3(\mu^2-CO)_3]_n^{2-}$ (M = Ni, Pt; $n \geq 1$) bestehen. Diese sind entlang einer C_3 -Achse ekliptisch (Pt) bzw. gestaffelt (Ni) gestapelt angeordnet.^[159,161,162,165-171] Auch bei größeren Clustern ($n \geq 4$) mit bis zu 40 Nickel- oder Platinatomen bleibt das Motiv der gestapelten dreieckigen Baueinheiten erhalten, wobei die resultierenden Cluster, vor allem im Fall des Nickels, nur noch wenig regulär aufgebaut sind.^[172-176] Dabei ist die Wechselwirkung zwischen den einzelnen $[M_3(CO)_3(\mu^2-CO)_3]$ -Baueinheiten relativ schwach ausgeprägt. Die Ni–Ni-Atomabstände der in Abb. 3.16 dargestellten Chini-Cluster des Nickels liegen innerhalb eines solchen triangulären Clusterfragments im Bereich von Ni–Ni-Doppelbindungen (2.36 Å bis 2.38 Å). Zwischen zwei Ebenen betragen die Ni–Ni-Atomabstände jedoch circa 2.77 Å, was mehr als dem doppelten Atomradius von Nickel bzw. mehr als einer Ni–Ni-Einfachbindung entspricht (2.50 Å).^[159]

Die trianguläre Baueinheit $[M_3(CO)_3(\mu^2-CO)_3]^{n-}$

Betrachtet man eine solche einzelne, dianionische Baueinheit der Form $[M_3(CO)_3(\mu^2-CO)_3]^{2-}$ (M = Ni, Pt, Pd), so besitzt diese 44 Valenzelektronen. Demnach weist sie 10 Valenzelektronen zu wenig auf, um der klassischen 18-Valenzelektronenregel zu folgen (pro Metallatom 18 Valenzelektronen = 54 Valenzelektronen). In derartigen Fällen greift das Konzept der „magischen Zahlen“, die entsprechend der 18-Valenzelektronenregel für die benötigte Gesamtzahl an Valenzelektronen für trianguläre M_3 -Cluster, unter Berücksichtigung der Metall–Metall-Bindungssituation, stehen.^[177] Diese berechnen sich nach:

$$\text{Magische Zahl} = 18 \cdot 3 - 2 \cdot k$$

Wobei k für die Anzahl der Metall–Metall-Bindungen steht. Daraus ergeben sich „magische Zahlen“ von 48 bis 42 Valenzelektronen, je nachdem wie viele Metall–Metall-Doppel- bzw. Einfachbindungen im M_3 -Cluster vorliegen (Abb. 3.17).

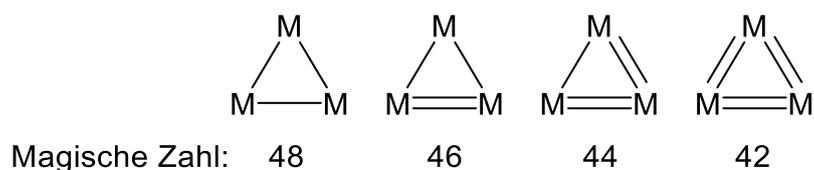


Abb. 3.17 Valenzelektronenzahl („Magische Zahl“) von dreieckigen M_3 -Clustern in Abhängigkeit der Metall–Metall-Bindungsordnung.^[177]

Dementsprechend können für das 44 Valenzelektronen besitzende Clusterfragment $[\text{Ni}_3(\text{CO})_3(\mu^2\text{-CO})_3]^{2-}$ zwei delokalisierte Doppelbindungen innerhalb des triangulären Nickelrings angenommen werden.^[160,178,179]

Die Bindungssituation der triangulären Clusterbausteine $[\text{M}_3(\text{CO})_3(\mu^2\text{-CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$) wurde auch durch theoretische Berechnungen beginnend in den 70er Jahren eingehend untersucht.^[155,164,175,180-191] Imhof und Venanzi diskutierten beispielsweise für Chini-Cluster der Form $[\text{M}_6(\text{CO})_6(\mu^2\text{-CO})_6]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$) eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen einem neutralen Lewis-Säure-Fragment des Typs $[\text{M}_3(\text{CO})_3(\mu^2\text{-CO})_3]$ und einer dianionischen Lewis-Base der Form $[\text{M}_3(\text{CO})_3(\mu^2\text{-CO})_3]^{2-}$.^[164,175] Das HOMO dieser Lewis-Base ist laut Hoffmann *et al.* p-Orbital dominiert und kann als Interaktion der π^* -Orbitale der $\mu^2\text{-CO}$ -Liganden mit den p_z -Orbitalen der Metallatome verstanden werden (Abb. 3.18).^[181,189,192] Dieses dient als Elektronendonator für Akzeptoreinheiten wie etwa der neutralen Lewis-Säure $[\text{M}_3(\text{CO})_3(\mu^2\text{-CO})_3]$, deren LUMO dem HOMO von $[\text{M}_3(\text{CO})_3(\mu^2\text{-CO})_3]^{2-}$ entspricht.^[192] Dadurch können theoretisch beliebig viele $[\text{M}_3(\text{CO})_3(\mu^2\text{-CO})_3]^{n-}$ -Fragmente ($n = 0, 2$) aneinander gereiht werden.

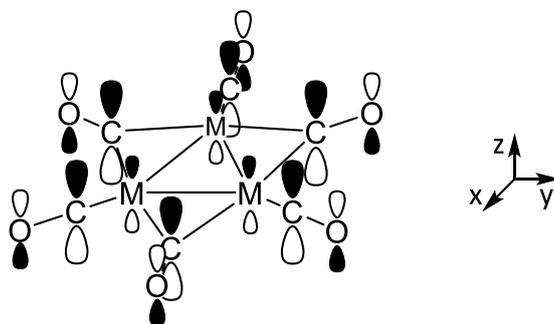


Abb. 3.18 Darstellung des von Hoffmann *et al.* berechneten HOMOs von $[\text{M}_3(\text{CO})_3(\mu^2\text{-CO})_3]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$). Dieses entspricht dem LUMO des Neutralfragments $[\text{M}_3(\text{CO})_3(\mu^2\text{-CO})_3]$.^[181,189,192]

Dieses Donor-Akzeptor-Verhalten lässt sich auch auf andere Cluster, wie etwa $[\text{Au}_6\text{Ni}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$,^[193,194] $[\text{M}_2\text{Ni}_3(\text{CO})_{16}]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)^[158] und $[\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}]^{2-}$ übertragen.^[160] Im ersten Fall wird ein Au^{6+} -Oktaeder durch vier $[\text{Ni}_3(\text{CO})_3(\mu^2\text{-CO})_3]^{2-}$ -Donoreinheiten stabilisiert, die alternierend vier der acht Oktaederflächen überkappen (Abb. 3.19 links). Im Falle von $[\text{M}_2\text{Ni}_3(\text{CO})_{16}]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) und $[\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}]^{2-}$ liegt die Vermutung nahe, dass das $[\text{Ni}_3(\text{CO})_3(\mu^2\text{-CO})_3]^{2-}$ -Fragment als Donor für zwei gegenüberliegende Paare von $\text{M}(\text{CO})_5$ -Akzeptoreinheiten ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; Abb. 3.19 rechts) bzw. $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Akzeptoreinheiten fungiert.

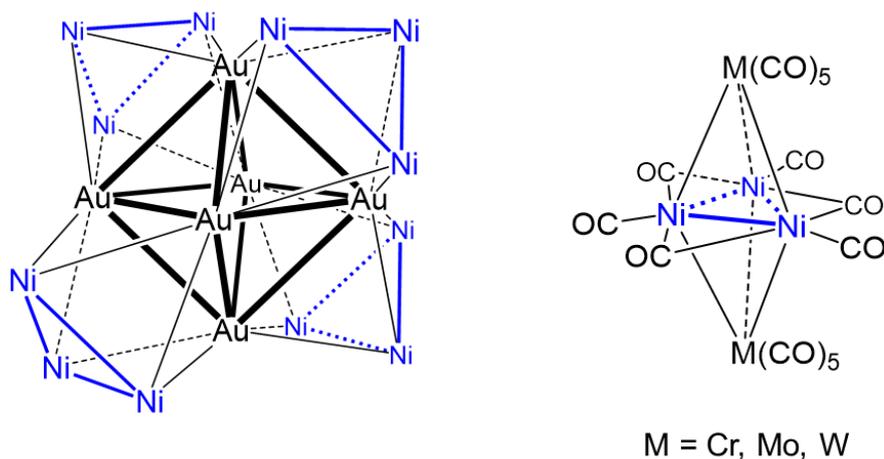
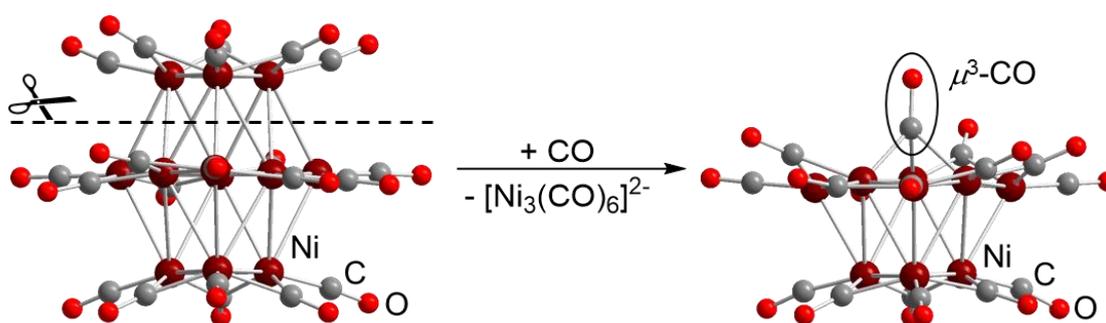


Abb. 3.19 Links: Ausschnitt aus $[\text{Au}_6\text{Ni}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$,^[193,194] wobei die Carbonylliganden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet wurden; Rechts: Ausschnitt aus $[\text{M}_2\text{Ni}_3(\text{CO})_{16}]^{2-}$ (M = Cr, Mo, W).^[158]

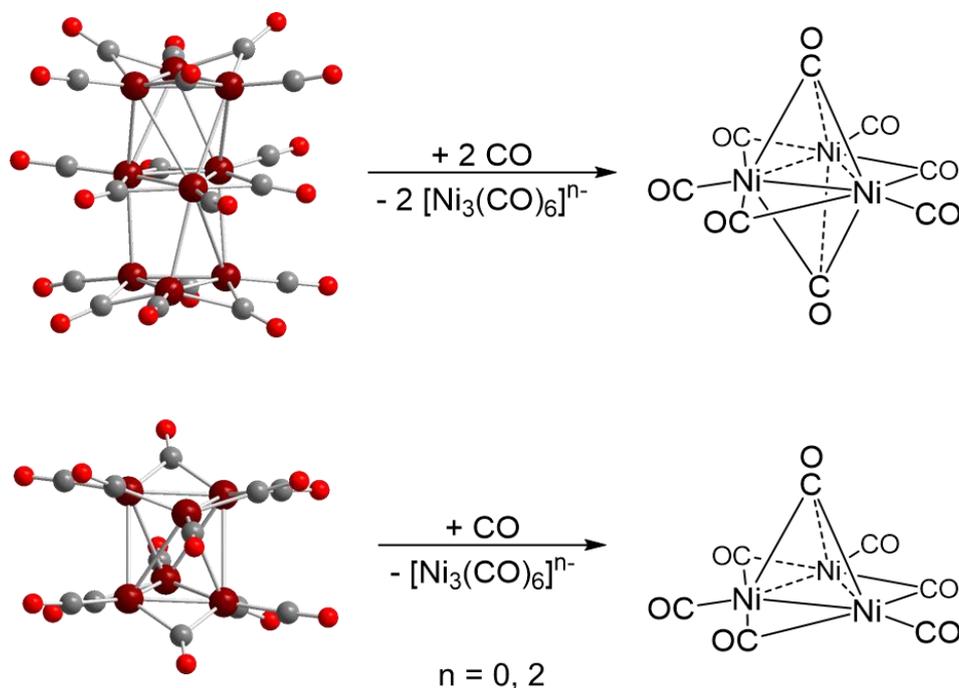
Longoni *et al.* beschrieben 2002 die Synthese für den Nonanickelcluster $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Ni}_9(\text{CO})_6(\mu^2\text{-CO})_9(\mu^3\text{-CO})]^{164]}$ und stellten fest, dass die anionische, trianguläre Baueinheit $[\text{Ni}_3(\text{CO})_3(\mu^2\text{-CO})_3]^{2-}$ formale Ähnlichkeit zu einem Carbonylliganden besitzt. Ihre Beobachtung war, dass das Anion $[\text{Ni}_9(\text{CO})_6(\mu^2\text{-CO})_9(\mu^3\text{-CO})]^{2-}$ des Nonanickelclusters durch formale Substitution einer $[\text{Ni}_3(\text{CO})_3(\mu^2\text{-CO})_3]^{2-}$ -Einheit mit einem μ^3 -verbrückenden CO-Liganden aus dem Anion des Dodekanickelclusters $[\text{Ni}_{12}(\text{CO})_{12}(\mu^2\text{-CO})_9]^{4-}$ hervorgeht (Schema 3.8).^[195] Dieser Vergleich spricht somit ebenfalls dafür, dass die anionische Baueinheit $[\text{Ni}_3(\text{CO})_3(\mu^2\text{-CO})_3]^{2-}$, wie auch CO, einen Zweielektronendonator darstellt.



Schema 3.8 Formale Substitution einer $[\text{Ni}_3(\text{CO})_3(\mu^2\text{-CO})_3]^{2-}$ -Einheit des Anions $[\text{Ni}_{12}(\text{CO})_{12}(\mu^2\text{-CO})_9]^{4-}$ durch einen μ^3 -verbrückenden Carbonylliganden zu $[\text{Ni}_9(\text{CO})_6(\mu^2\text{-CO})_9(\mu^3\text{-CO})]^{2-}$.

Die Arbeitsgruppen um Bengtsson-Kloo und Longoni untersuchten bereits 1998 unter anderem, ob sich die trinukleare Baueinheit $[\text{Ni}_3(\text{CO})_3(\mu^2\text{-CO})_3]^{2-}$ durch CO-Liganden ersetzen und gleichzeitig stabilisieren lässt (Schema 3.9).^[155] Sie fanden jedoch weder

einen theoretischen noch einen experimentellen Beweis dafür, dass die Einführung apikaler Carbonylliganden stabilisierend auf diese Baueinheit wirkt, was die Isolierung monotriangulärer Ni₃-Cluster ermöglichen würde.



Schema 3.9 Formale Substitution von $[\text{Ni}_3(\text{CO})_3(\mu^2\text{-CO})_3]^{n-}$ -Einheiten ($n = 0, 2$) an Chini-Clustern durch μ^3 -verbrückende Carbonylliganden zu monotriangulären Clustern.

Synthese von monotriangulären Chini-Clustern

Die Synthese einer solchen neutralen, homoleptischen M₃-Baueinheit der Form $[\text{M}_3(\text{CO})_3(\mu^2\text{-CO})_3]$ (M = Ni, Pt, Pd) ist nicht bekannt,^[164] lediglich die entsprechende dianionische Verbindung des Platins $\text{K}_2[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]$ konnte mittels LXS („Liquid X-ray Scattering“, Röntgenstreuung an Flüssigkeiten) und ¹³C-NMR-Spektroskopie von Bengtsson-Kloo und Longoni nachgewiesen und charakterisiert werden.^[155,167]

Heteroleptische, monotrianguläre Chini-Cluster, die neben CO-Liganden auch andere Substituenten tragen, sind dagegen seit 1958 bekannt. Fischer und Palm ist es, wie bereits erwähnt, gelungen, den neutralen Nickelcarbonylcluster $[\text{Ni}_3\text{Cp}_3(\mu^3\text{-CO})_2]$ zu synthetisieren, der durch Cyclopentadienylliganden stabilisiert wird (Abb. 3.20 links).^[151] Aber auch Phosphane oder Isonitrile können die M₃-Einheit (M = Ni, Pt) stabilisieren, wie etwa im Fall des von Osborn *et al.* vorgestellten Nickelclusters $[\text{Ni}_3(\text{CO})_3(\mu^2\text{-CO})_3(\text{HC}(\text{PPh}_2)_3)]$ ^[196] oder der Platincluster von Green *et al.* $[\text{Pt}_3(\text{CN}^t\text{Bu})_6]$ ^[197] sowie

Figueroa *et al.* $[\text{Pt}_3(\mu^2\text{-CO})_3(\text{CNAr})_3]^{n-}$ ($n = 0, 1, 2$; Ar = 1,6-Bis-(1,6-di-*iso*-propylphenyl)-phenyl; Abb. 3.20 Mitte und rechts).^[198]

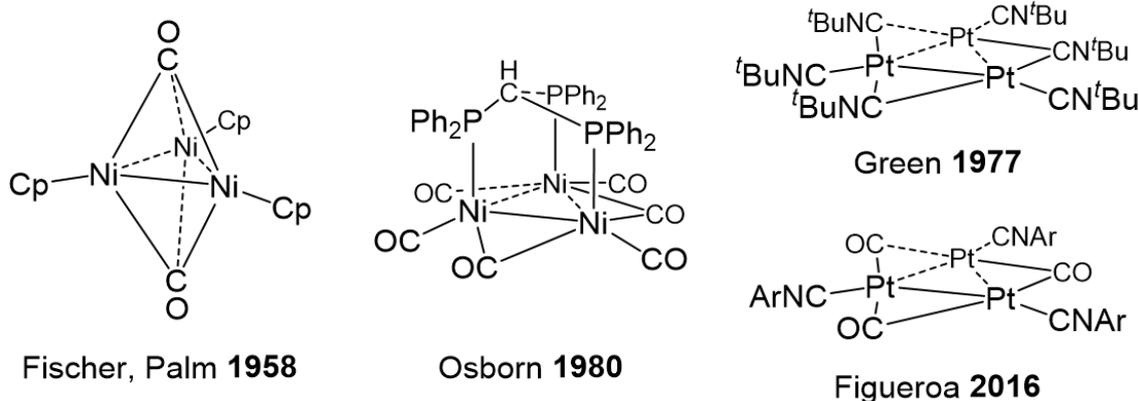


Abb. 3.20 Beispiele heteroleptischer, monotriangulärer Chini-Cluster mit stabilisierenden Liganden wie Cp (Cyclopentadienyl), tripod ($\text{HC}(\text{PPh}_2)_3$) und CN^tBu bzw. CNAr (Ar = 2,6-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-phenyl).^[151,152,196-198]

Etwas exotischere Vertreter stellen die Nickelcluster von Stone *et al.* und Agapie *et al.* dar, die durch koordinierte Olefine wie 1,2-Bistrifluormethylethen, Cyclooctatetraen oder auch Benzolderivate zusätzliche Stabilisierung erfahren (Abb. 3.21).

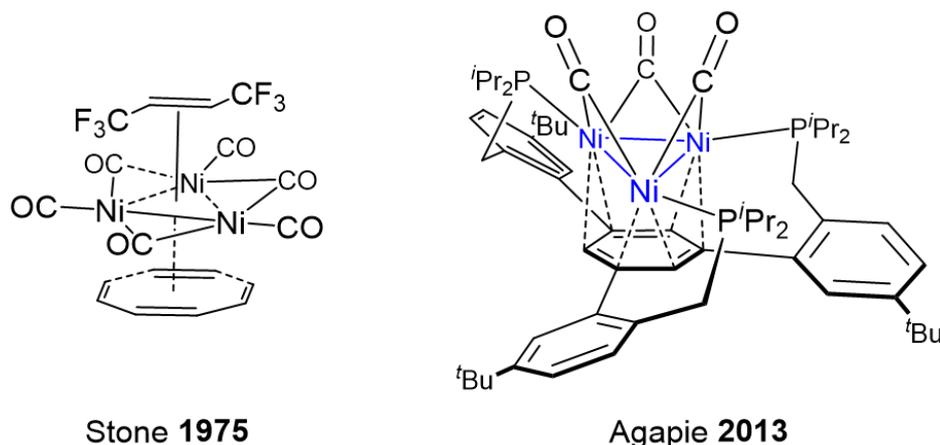
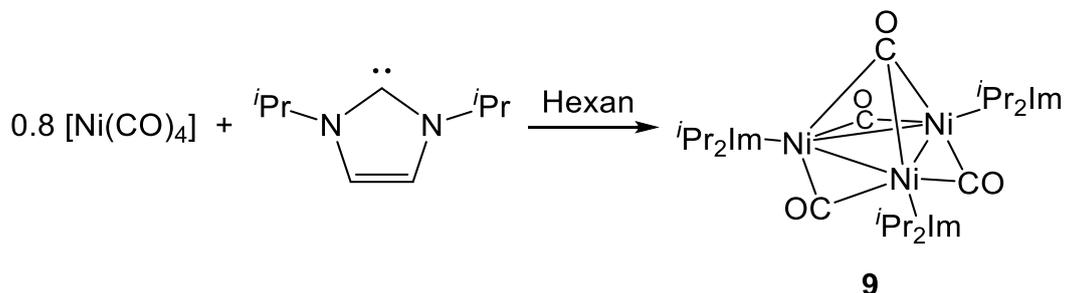


Abb. 3.21 Beispiele olefinstabilisierter, heteroleptischer, monotriangulärer Nickelcluster.

Synthese eines NHC-stabilisierten, monotriangulären Nickelcarbonylclusters

In eigenen Untersuchungen wurde bei der Synthese von $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **2** aus den Edukten $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ und $\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im}$ stets ein Farbverlauf des Reaktionsgemischs von farblos über rot zu gelb beobachtet. Mit dem Ziel diese rote Zwischenstufe zu isolieren und genauer zu untersuchen, wurde die Umsetzung im Verhältnis $[\text{Ni}(\text{CO})_4]:\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im}$ von $<1:1$ wiederholt, wodurch der heteroleptische Nickelcluster $[\text{Ni}_3(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3(\mu^3\text{-CO})]$ **9**

isoliert werden konnte (Schema 3.10). Dieser wurde mittels NMR-, IR- und UV/Vis-Spektroskopie, sowie Elementar- und Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.



Schema 3.10 Darstellung von $[\text{Ni}_3(\text{iPr}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3(\mu^3\text{-CO})]$ **9**.

Wie auch bei der Synthese von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **2**, wird bei der Synthese von **9** der Farbverlauf von farblos über rot hin zu gelb beobachtet, wobei sich beim Entfernen des Lösungsmittels die tiefrote Farbe zurückbildet. Der resultierende rote Feststoff wird in Diethylether gelöst, über Celite filtriert und anschließend aus wenig Hexan gefällt. Dadurch wird in 35%iger Ausbeute ein rot-violetter Feststoff isoliert, der im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einen Signalsatz für das Carben iPr_2Im zeigt: ein Dublett der Methylprotonen der *iso*-Propyleinheit bei 1.28 ppm und deren Methinprotonen bei 5.44 ppm (Septett; Abb. 3.22 Mitte). Die Rückgratprotonen werden bei 6.56 ppm detektiert. Die Verschiebungen der Signale stimmen weder mit denen des freien NHCs iPr_2Im noch mit denen der Verbindung $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **2** überein (Abb. 3.22). Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden die Resonanzen in nahezu identischen Verschiebungsbereichen zu $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **2** detektiert: 23.4 ppm (Methylkohlenstoffatome der *iso*-Propyleinheit, **2**: 23.0 ppm), 51.8 ppm (Methinkohlenstoffatome, **2**: 51.0 ppm) und 116.2 ppm (Rückgratkohlenstoffatome, **2**: 115.5 ppm). Die Resonanz des Carbenkohlenstoffatoms findet sich bei 194.6 ppm (**2**: 197.5 ppm) und die Resonanzen bei 241.9 ppm und 252.5 ppm lassen sich μ^2 - bzw. μ^3 -verbrückenden Carbonylkohlenstoffatomen zuordnen (**2** CO: 205.1 ppm).

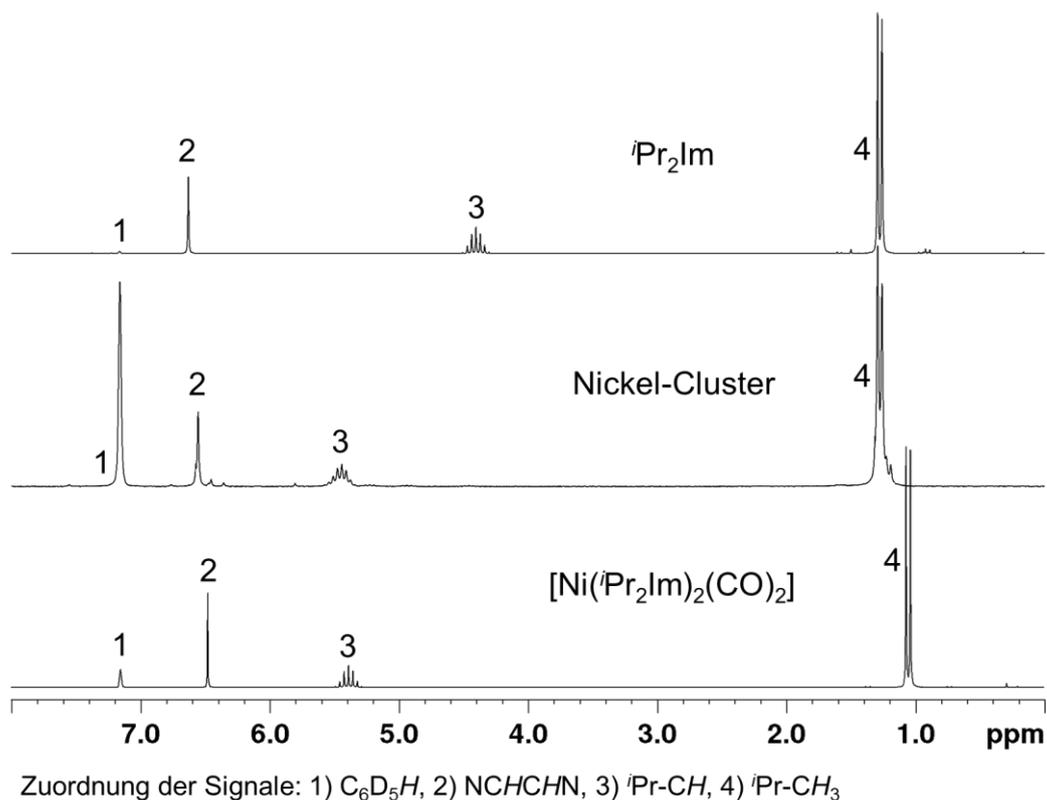


Abb. 3.22 Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden ($i\text{Pr}_2\text{Im}$), dem Nickelcluster $[\text{Ni}_3(i\text{Pr}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3(\mu^3\text{-CO})]$ **9** und $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **2**.

Im IR-Spektrum erscheint eine sehr intensive, etwas verbreiterte scharfe Bande im Bereich μ^2 - bzw. μ^3 -verbrückender CO-Liganden^[199] bei 1746 cm^{-1} , verglichen mit $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **2** (1847 cm^{-1}) also bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen (Abb. 3.23). Eigentlich würde man mindestens zwei Banden erwarten, je eine für die μ^2 - bzw. μ^3 -CO-Streckschwingungen. Aus DFT-Rechnungen geht jedoch hervor, dass die Banden der verschieden koordinierten CO-Liganden des Clusters **9** zu Signalen im gleichen Verschiebungsbereich führen und sich zu einer verbreiterten Bande überlagern.

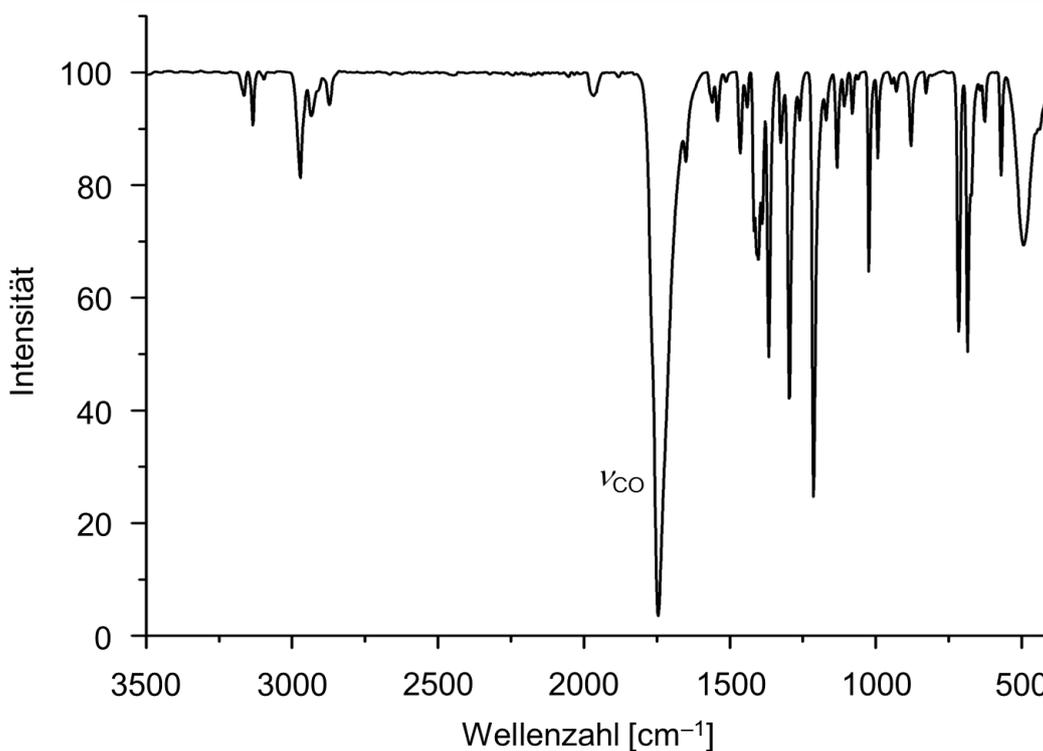


Abb. 3.23 Ausschnitt aus dem IR-Spektrum des Feststoffs von $[\text{Ni}_3(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3(\mu^3\text{-CO})]$ **9** im Bereich von 400 cm^{-1} bis 3500 cm^{-1} .

Auch die Elementaranalyse der roten Verbindung weist auf eine Komplexzusammensetzung von $[\text{Ni}_3(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3(\mu^3\text{-CO})]$ **9** hin. Im in THF aufgenommenen UV/Vis-Spektrum von **9** können keine eindeutigen Signale detektiert werden. Hier finden sich fünf verbreiterte, teilweise überlagernde Resonanzen bei 222 nm , 258 nm , 343 nm , 389 nm und 556 nm (Abb. 3.24). Zur eindeutigen Aufklärung der Zusammensetzung war also eine Einkristallstrukturanalyse erforderlich.

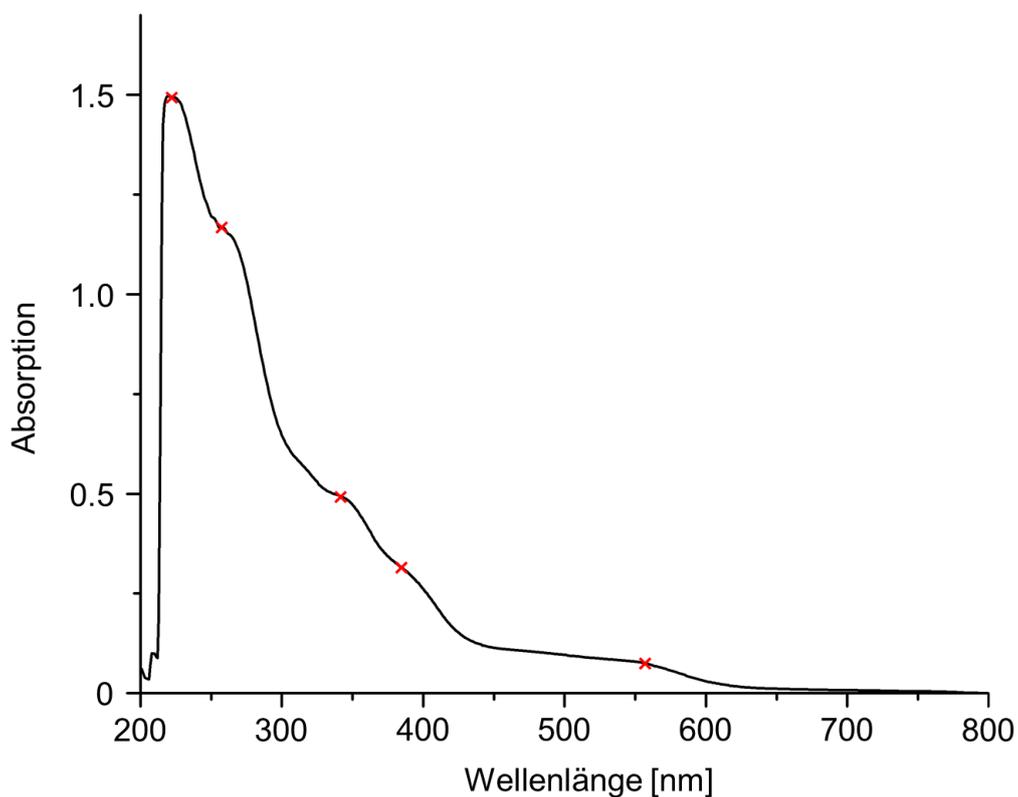


Abb. 3.24 In THF aufgenommenes UV/Vis-Spektrum von $[\text{Ni}_3(\text{iPr}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3(\mu^3\text{-CO})]$ **9** im Bereich von 200 nm bis 800 nm.

Durch Lagerung einer gesättigten Diethyletherlösung von **9** bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnten für eine Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Das Ergebnis der röntgenographischen Messungen zeigt einen trinuklearen Nickelcluster der Zusammensetzung $[\text{Ni}_3(\text{iPr}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3(\mu^3\text{-CO})]$ **9** (Abb. 3.25).

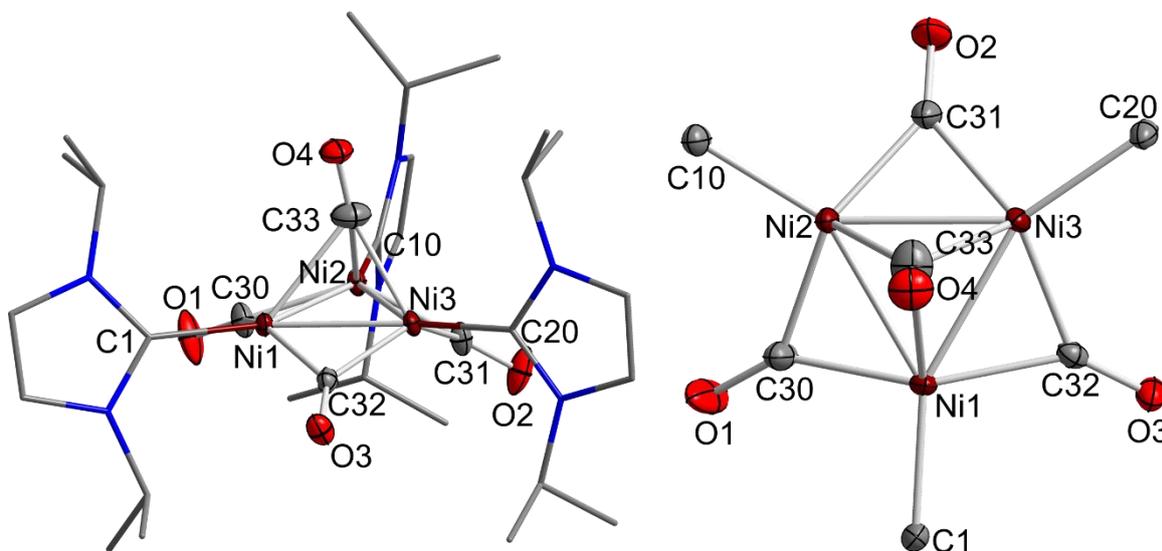


Abb. 3.25 Links: Molekülstruktur des Nickelclusters $[\text{Ni}_3(\text{Pr}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3(\mu^3\text{-CO})]$ **9** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Rechts: Vereinfachte Darstellung der Molekülstruktur; von den NHC-Liganden sind nur die Carbenkohlenstoffatome abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni1–Ni2 2.3582(6), Ni2–Ni3 2.3603(6), Ni1–Ni3 2.3663(6), Ni1–C1 1.9056(17), Ni2–C10 1.9063(19), Ni3–C20 1.9136(17), Ni1–C30 1.8902(19), Ni1–C32 1.9081(17), Ni1–C33 2.2167(21), Ni2–C30 1.9056(18), Ni2–C31 1.9139(17), Ni2–C33 1.9551(21), Ni3–C31 1.9009(18), Ni3–C32 1.8930(17), Ni3–C33 2.0257(20), $(\text{Ni1-Ni2})_{\text{Centroid}}\text{-C30}$ 1.4871(26), C30–O1 1.1828(22), $(\text{Ni2-Ni3})_{\text{Centroid}}\text{-C31}$ 1.4984(25), C31–O2 1.1701(21), $(\text{Ni1-Ni3})_{\text{Centroid}}\text{-C32}$ 1.4873(23), C32–O3 1.1771(21), Ebene(Ni1–Ni2–Ni3) $_{\text{Centroid}}\text{-C33}$ 1.5375(20), C33–O4 1.1378(22); Dreieckswinkel Ni1–Ni2–Ni3 60.197(15), Ni2–Ni3–Ni1 59.858(14), Ni3–Ni1–Ni2 59.945(14), Ni1–Ni2–C33 61.006(63), Ni1–C33–Ni2 68.510(66), Ni2–Ni1–C33 50.484(55), Ni2–Ni3–C33 52.269(58), Ni2–C33–Ni3 72.703(72), Ni3–Ni2–C33 55.028(63), Ni3–Ni1–C33 52.340(56), Ni3–C33–Ni1 67.629(65), Ni1–C33–Ni3 60.032(60), äußere Kippwinkel C1–Ni1–Ni2 146.813(52), C1–Ni1–Ni3 152.944(53), C1–Ni1–C33 132.738(75), C10–Ni2–Ni3 147.895(56), C10–Ni2–Ni1 151.746(57), C10–Ni2–C33 125.156(83), C20–Ni3–Ni2 145.272(53), C20–Ni3–Ni1 154.156(53), C20–Ni3–C32 124.374(79), Ni1–C33–O4 123.894(149), Ni2–C33–O4 146.872(169), Ni3–C33–O4 139.452(158), Ebenenwinkel Ebene(NHC1)–Ebene(Ni1–Ni2–Ni3) 70.575(42), Ebene(NHC2)–Ebene(Ni1–Ni2–Ni3) 78.423(48), Ebene(NHC3)–Ebene(Ni1–Ni2–Ni3) 84.341(51), Ebene(C30–Ni1–Ni2)–Ebene(Ni1–Ni2–Ni3) 19.703(71), Ebene(C31–Ni2–Ni3)–Ebene(Ni1–Ni2–Ni3) 33.374(56), Ebene(C32–Ni3–Ni1)–Ebene(Ni1–Ni2–Ni3) 18.032(44), Ebene(Ni1–Ni2–Ni3)–(C33–O4) 79.798(101).

Der Komplex $[\text{Ni}_3(\text{Pr}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3(\mu^3\text{-CO})]$ **9** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und weist ein Molekül in der asymmetrischen Einheit auf. Bei dieser Verbindung handelt es sich um einen trinuklearen Nickelkomplex mit 44 Valenzelektronen, weswegen entsprechend der bereits angeführten „magischen Zahlen“ von zwei delokalisierten Doppelbindungen innerhalb des Ni₃-Rings ausgegangen werden kann. Die Ni–Ni-Atomabstände liegen mit 2.3582(6) Å, 2.3603(6) Å und 2.3663(6) Å im Bereich der dianionischen Nickelcluster $[\text{Ni}_5(\text{CO})_9(\mu^2\text{-CO})_3]^{2-}$ (2.36 Å),^[160] $[\text{M}_2\text{Ni}_3(\text{CO})_{13}(\mu^2\text{-CO})_3]^{2-}$ (M = Cr, Mo, W, 2.34 Å)^[158] und $[\text{Ni}_3(\text{CO})_3(\mu^2\text{-CO})_3]^{2-}$ (2.38 Å).^[159] An jedes Nickelatom von **9** ist ein NHC koordiniert,

dessen Ebene zur Ni1–Ni2–Ni3-Ebene Winkel von 70.575(42) ° bis 84.341(51) ° eingeht. Die Ni–C_{Carben}-Bindungslängen entsprechen alle in etwa 1.91 Å und liegen im Vergleich zu NHC-substituierten Nickelcarbonylkomplexen wie [Ni(ⁱPr₂Im)₂(CO)₂] **2** oder [Ni(ⁱPr₂Im^{Me})(CO)₃] **8** (jeweils 2.00 Å) um circa 10 pm verkürzt, gegenüber den homoleptischen Verbindungen [Ni(Mes₂Im)₂] (1.83 Å)^[200] und [Ni(^tBu₂Im)₂] (1.87 Å)^[201] jedoch leicht verlängert vor.

Bei der Betrachtung der μ^2 -verbrückenden Carbonylliganden, fällt sofort deren Abwinkelung aus der Ni₃-Ebene, weg vom μ^3 -verbrückenden CO-Liganden, auf. Diese Abwinkelung der C30_(Ni1Ni2)- bzw. C32_(Ni1Ni3)-Carbonylliganden ist mit 19.703(71) ° und 18.032(44) ° unterschiedlich stark ausgeprägt, die Abwinkelung des Kohlenstoffatoms C31_(Ni2Ni3) ist dagegen mit 33.374(56) ° deutlich größer. Auch in den Strukturen von Chini und Dahl kann eine solche Abwinkelung beobachtet werden, allerdings liegen die Winkel für [NMe₄]₂[Ni₃(CO)₃(μ^2 -CO)₃]₂ gleichbleibend bei etwa 21.7 °^[159] bzw. in einem Bereich von 16.4 ° bis 28.2 ° bzw. 18.1 ° bis 20.0 ° im Fall des Komplexes [AsPh₄]₂[Ni₃(CO)₃(μ^2 -CO)₃]₃ (Abb. 3.16 unten).^[165] Die unterschiedliche Abwinkelung der CO-Liganden aus der Ni₃-Ebene von [Ni₃(ⁱPr₂Im)₃(μ^2 -CO)₃(μ^3 -CO)] **9** spiegelt sich auch in den Atomabständen des μ^3 -verbrückenden CO-Liganden wieder, der zu den Nickelatomen Ni2 (1.9551(71) Å) und Ni3 (2.0257(20) Å) um circa 20 pm kürzer ist als zu Ni1 (2.2167(21) Å; vgl. [Ni₃Cp₃(μ^3 -CO)₂]: 1.93 Å).^[151,152] Gleichzeitig steht die apikale CO-Einheit nicht senkrecht auf der Ni₃-Ebene, sondern weist mit dieser einen Schnittwinkel von 79.798(101) ° auf. Der Abstand des μ^3 -Carbonylliganden zur gesamten Ni₃-Ebene beträgt für den Komplex **9** 1.5375(20) Å und die Abstände zwischen Nickelatom und μ^2 -verbrückendem Carbonylkohlenstoffatom liegen mit Werten zwischen 1.89 Å und 1.91 Å wiederum in den Bereichen der Komplexe [NMe₄]₂[Ni₃(CO)₃(μ^2 -CO)₃]₂^[159] und [AsPh₄]₂[Ni₃(CO)₃(μ^2 -CO)₃]₃.^[165]

Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung von [Ni₃(ⁱPr₂Im)₃(μ^2 -CO)₃(μ^3 -CO)] **9** und die Reinheit des isolierten Pulvers. Auch die erhaltenen und oben diskutierten NMR-Spektren stimmen gut mit dem Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse überein. Die IR-Spektren zeigen nur eine scharfe Bande für die μ^2 - bzw. μ^3 -koordinierten CO-Liganden des Clusters. Allerdings geht aus DFT-Rechnungen hervor, dass die CO-Streckschwingungen der Carbonylliganden im gleichen Verschiebungsbereich liegen und zu einem sehr starken, etwas breiteren Signal überlagern.

DFT-Rechnungen zum trinuklearen Nickelcluster

Zur Veranschaulichung der Bindungssituation in $[\text{Ni}_3(\text{Pr}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3(\mu^3\text{-CO})]$ **9** wurden unter Symmetriestriktion DFT-Rechnungen an dem strukturell analogen Cluster $[\text{Ni}_3(\text{Me}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3(\mu^3\text{-CO})]$ durchgeführt (Turbomole, BP86/def2-TZVP, RI/DFT). Dabei befindet sich jedes Nickelatom im Ursprung eines rechtshändigen Koordinatensystems, sodass die Ni–NHC-Bindung auf der z-Achse liegt (Abb. 3.26). Die y-Achse steht senkrecht auf der Ni₃-Ebene, die x-Achse liegt in dieser Ebene und steht senkrecht auf der Ni–NHC-Bindung. Gleichzeitig liegt der planare Imidazolring der NHC-Liganden in der yz-Ebene.

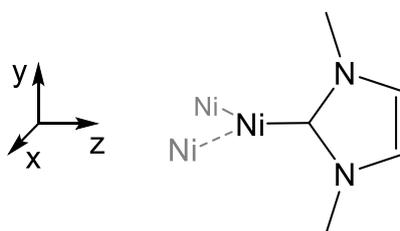


Abb. 3.26 Gewähltes Koordinatensystem zur Berechnung des Nickelclusters $[\text{Ni}_3(\text{Me}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3(\mu^3\text{-CO})]$.

Bereits in früheren Arbeiten beschäftigten sich einige Arbeitsgruppen mit theoretischen Berechnungen zur triangulären Baueinheit des Typs $[\text{M}_3(\text{CO})_3(\mu^2\text{-CO})_3]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Ni}$, $n = 2$; $\text{M} = \text{Pt}$, $n = 0$).^[155,164,175,180-191] So haben beispielsweise Mealli *et al.* EHT-Rechnungen am Platincluster $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu^2\text{-CO})_3]$ angefertigt.^[191] Demnach lässt sich - in Analogie zum Aufbau von Cyclopropan aus CH₂-Einheiten - der Metallazyklus aus zu CH₂ isolobalen Pt(CO)₂-Einheiten als Bausteine zusammensetzen. Unter D_{3h}-Symmetrie ergeben sich so für die bedeutenden bindenden Orbitale des Cyclopropanes bzw. Platinclusters $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]$ im Prinzip die gleichen *radialen* und *tangentialen* Linearkombinationen von a₁'-, a₂'- und e'-Symmetrie. Aufbauend auf diesem Konzept wurde in eigenen Untersuchungen zunächst als kleinstes Clusterfragment die Einheit $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2]$ untersucht. Anschließend wurde aus drei solchen Bausteinen der trinukleare Ring $[\text{Ni}_3(\text{Me}_2\text{Im})_3]$ aufgebaut und näher analysiert, bevor durch Koordination der $\mu^2\text{-CO}$ - bzw. $\mu^3\text{-CO}$ -Liganden der vollständige Cluster untersucht wurde.

Die Berechnungen am C_{2v}-symmetrischen Komplex $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})]$ zeigen, dass die Ausbildung der Ni–NHC-Bindung im Wesentlichen über zwei bindende, besetzte Orbitale erfolgt, nämlich eine σ - und eine π -Wechselwirkung (Abb. 3.27 **A**).

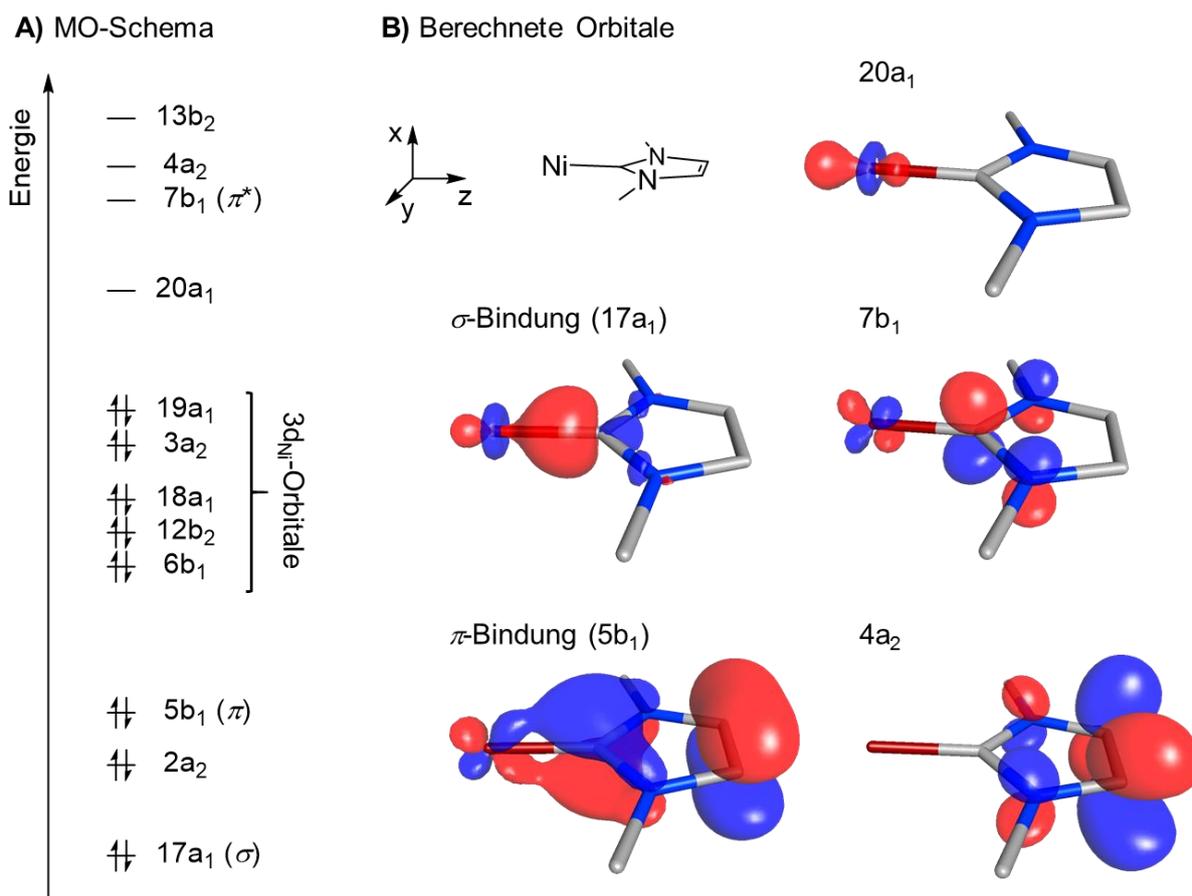


Abb. 3.27 A) Ausschnitt aus dem MO-Schema des Komplexes $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})]$; B) Graphische Darstellung der berechneten Orbitale von $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})]$ der σ - und π -Bindung (Orbitale $17a_1$ und $5b_1$) zwischen dem Nickelatom und dem NHC Me_2Im sowie der Orbitale $20a_1$, $7b_1$ und $4a_2$.

Die σ -Bindung (Orbital $17a_1$) wird durch die Linearkombination eines Nickel-zentrierten Hybridorbitals (s -, p_z - und d_{z^2} -Orbital) in Kombination mit dem z -gerichteten sp^2 -Hybridorbital am Carbenkohlenstoffatom des NHCs („ σ -Orbital“ des Carbens) ausgebildet. Die π -Bindung (Orbital $5b_1$) entsteht durch die konstruktive Linearkombination des d_{xz} -Orbitals am Nickelatom mit dem Carben-„ π -Orbital“ und kann als π -Orbital des aromatischen Systems des NHC-Liganden (eine Knotenebene) mit Beimischungen von d_{xz} verstanden werden (Abb. 3.27 B). Oberhalb dieser bindenden Orbitale befinden sich die fünf besetzten Metall-zentrierten d -Orbitale des d^{10} -Nickelkomplexes, die Orbitale $6b_1$ (d_{yz}), $12b_2$ (d_{xz}), $18a_1$ (d_{z^2}), $3a_2$ (d_{xy}) und $19a_1$ ($d_{x^2-y^2}$). Das Orbital $19a_1$ bildet das HOMO des Komplexes, das LUMO $20a_1$ ist ein Hybrid- σ -Akzeptororbital aus der Linearkombination von d_{z^2} -, s - und p_z -Orbitalen des Nickelatoms und das Orbital $7b_1$ (LUMO+1) stellt die antibindende Kombination von $5b_1$, im Prinzip das Carben- π -Orbital, dar. Diese sind zusammen mit dem Orbital $4a_2$ (LUMO+2), einem NHC-zentrierten π^* -Orbital des aromatischen π -Systems des NHC-Liganden (zwei Knotenebenen), ebenfalls in Abb. 3.27 B graphisch abgebildet.

Für den Aufbau des Ni₃-Rings von [Ni₃(Me₂Im)₃] aus drei Einheiten [Ni(Me₂Im)] stehen somit pro Nickelatom zwei besetzte Orbitale, d_{z²} und d_{xz}, zur Verfügung, die in das Zentrum des Dreirings gerichtet sind (*radiale* Orbitale). Unter der Vorgabe einer D_{3h}-Symmetrie ergeben sich für D_{3h}-[Ni₃(Me₂Im)₃] daraus je drei Linearkombinationen von a₁'- und e'-Symmetrie (aus d_{z²}) sowie a₂'- und e'-Symmetrie (aus d_{xz}). Diese sind schematisch in Abb. 3.28 gezeigt. Ferner kombinieren die unbesetzten Orbitale 4s und 4p_z am Nickelatom zu analogen Linearkombinationen von a₁'- und e'-Symmetrie. Diese Orbitale sollten dann im Cluster mit den besetzten d-Orbitalen mischen und somit wesentlich zur Clusterbindung beitragen. Ähnliches ist für die unbesetzten 4p_x-Orbitale zu erwarten, die zu zwei Orbitalsätzen von a₂'- und e'-Symmetrie kombinieren.

radiale Orbitale ($L = \text{Me}_2\text{Im}$)

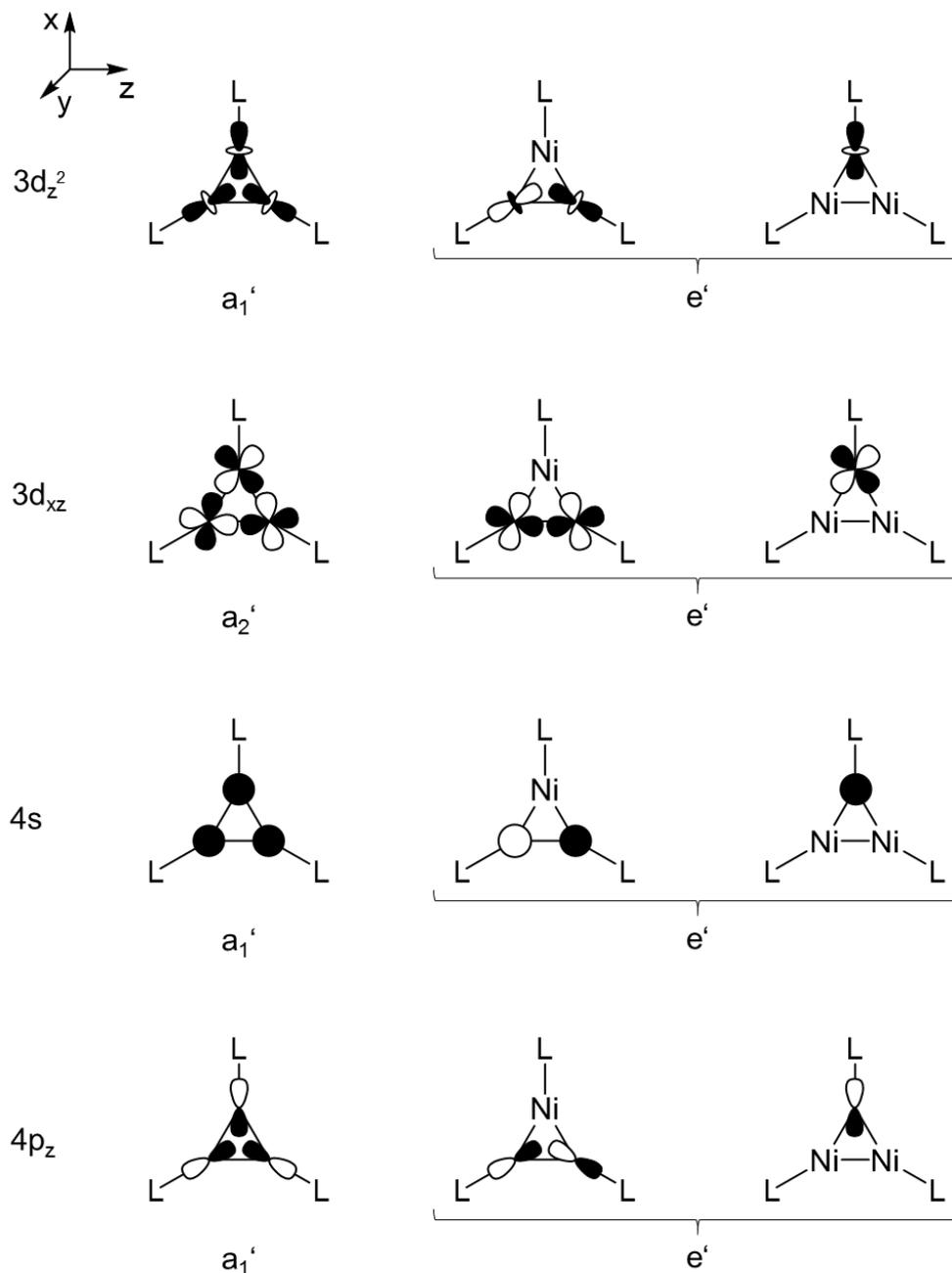


Abb. 3.28 Schematische Darstellung der *radialen* Orbitale des trinuklearen Clusters $\text{D}_{3h}\text{-}[\text{Ni}_3(\text{Me}_2\text{Im})_3]$.

Neben diesen *radialen* Orbitalen sollten weiterhin *tangentiale* Orbitale am Clusteraufbau, aber auch an der Bindung zu den Carbonylliganden, wesentlich beteiligt sein. Diese ergeben sich aus den Linearkombinationen der besetzten d_{yz} - und d_{xy} -Orbitale am Nickelatom von $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})]$ und liefern für $\text{D}_{3h}\text{-}[\text{Ni}_3(\text{Me}_2\text{Im})_3]$ Orbitale der Symmetrie a_1'' , a_2'' und e'' (Abb. 3.29). Analoges gilt wiederum für die unbesetzten, Nickel-zentrierten $4p_x$ - und $4p_y$ -Orbitale.

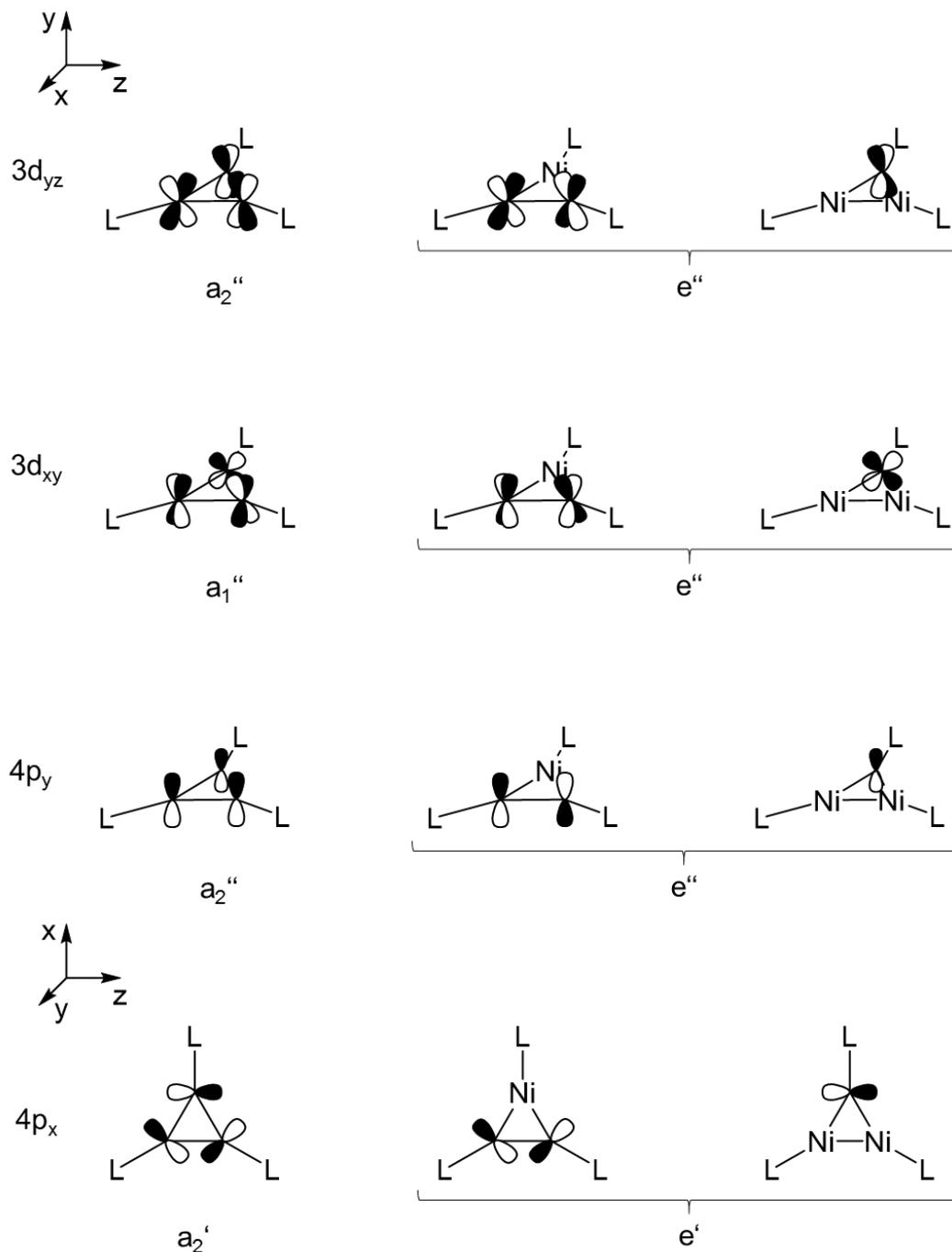
tangentielle Orbitale ($L = \text{Me}_2\text{Im}$)


Abb. 3.29 Schematische Darstellung der *tangentialem* Orbitale des trinuklearen Clusters D_{3h} -[Ni₃(Me₂Im)₃].

Tatsächlich finden sich alle angesprochenen ringbildenden Orbitale bei den BP86/def2-TZVP-Berechnungen von D_{3h} -[Ni₃(Me₂Im)₃] wieder. Für [Ni₃(Me₂Im)₃] werden die aus den 3d_{z²}- und 3d_{xz}-Orbitalen resultierenden *radialen* Orbitale von a_1' - und e' - bzw. a_2' - und e' -Symmetrie, sowie die *tangentialem* Orbitale von a_2'' - und e'' - (aus 3d_{yz}) bzw. a_1'' - und e'' -Symmetrie (aus 3d_{xy}) ausgebildet. Die aus der Linearkombination der drei 3d_{z²}-Orbitale resultierenden *radialen* Orbitale von a_1' - und e' -Symmetrie weisen dabei

wie erwartet eine starke Einmischung von s- und p_z -Orbitalen auf, woraus die in Abb. 3.30 (oben) dargestellten Linearkombinationen resultieren. Die an der Ringbildung unbeteiligten $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitale mischen ebenfalls mit Orbitalen geeigneter Symmetrie (s, p_y), sodass d_{y^2} -artige Orbitale von a_1' und e' -Symmetrie entstehen (Abb. 3.30 unten).

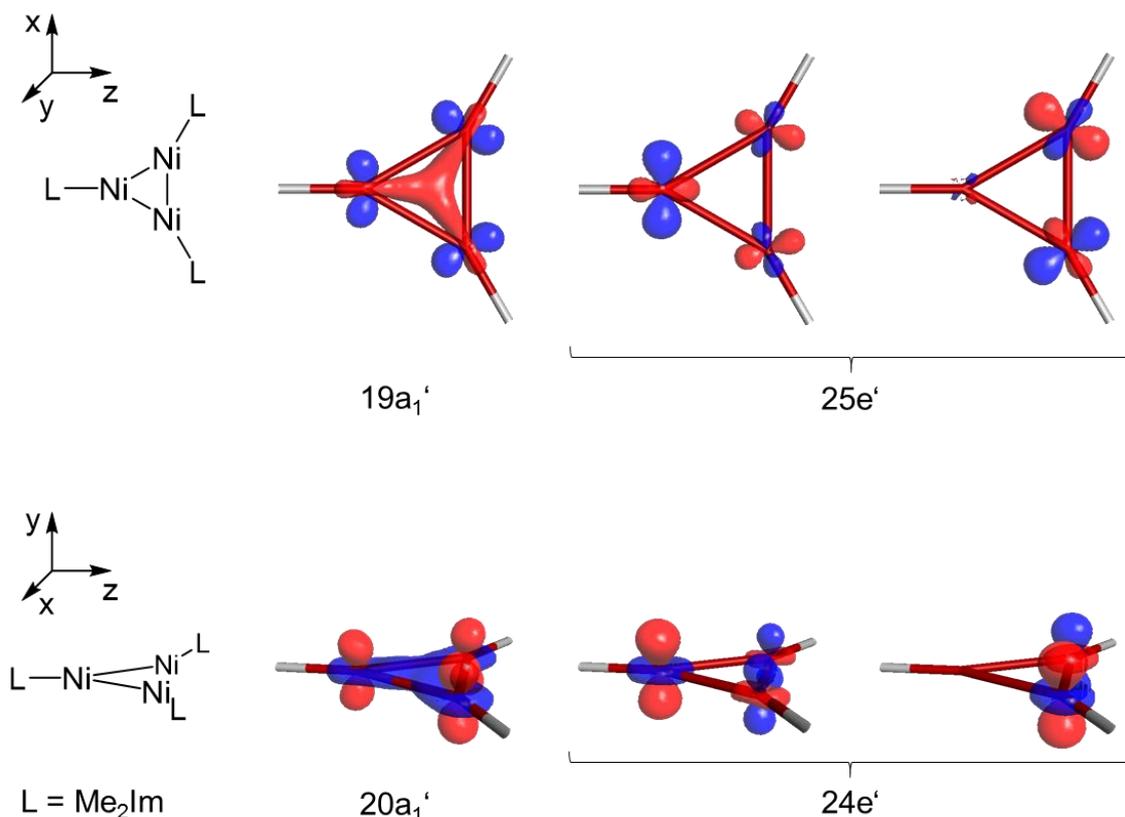
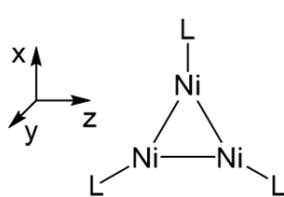
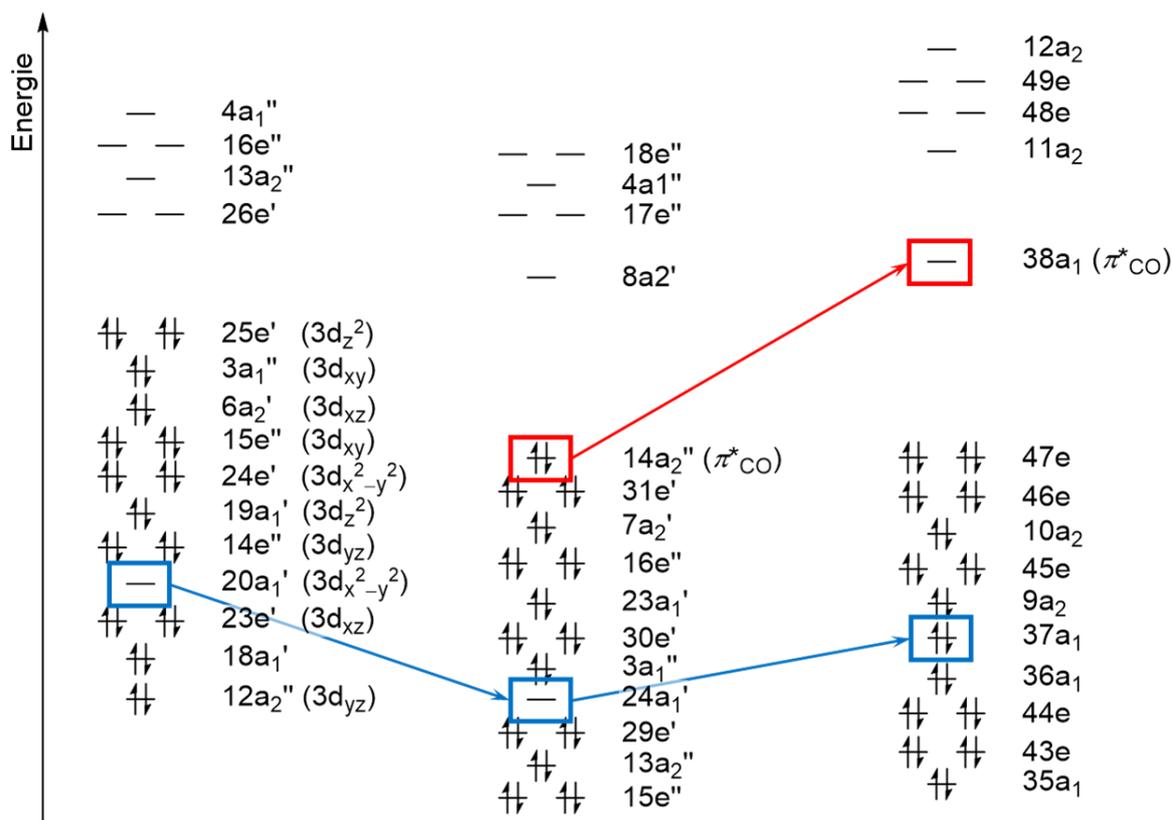
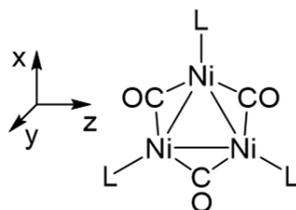


Abb. 3.30 Oben: Graphische Darstellung der berechneten *radialen* Orbitale aus der Linearkombination der Nickel-zentrierten $3d_{z^2}$ -Orbitale von D_{3h} - $[Ni_3(\text{Me}_2\text{Im})_3]$ (unter Einmischung von Ni-4s- und Ni-4 p_z -Orbitalen); Unten: Graphische Darstellung der berechneten *tangentialen* Orbitale aus der Linearkombination der Nickel-zentrierten $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitale von D_{3h} - $[Ni_3(\text{Me}_2\text{Im})_3]$ (unter Einmischung von Ni-4 p_x -Orbitalen). Die NHC-Liganden wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

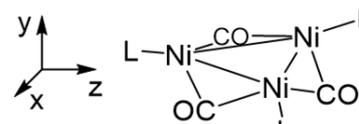
Für die Modellverbindung D_{3h} - $[Ni_3(\text{Me}_2\text{Im})_3]$, die ohne jegliche weitere Stabilisierung von CO-Liganden berechnet worden ist, ist das entartete d_{y^2} -artige Orbitale $24e'$ voll besetzt, wohingegen das Orbital $20a_1'$ unbesetzt ist, dessen energetische Lage jedoch weit unterhalb des HOMOs liegt (negativer HOMO-LUMO-Abstand, Abb. 3.31 links). Dieses Orbital wird später offensichtlich als Akzeptororbital für CO-Liganden verwendet. Diese energetische Absenkung des LUMOs bleibt auch bestehen, wenn die μ^2 -verbrückenden Carbonylliganden unter D_{3h} -Symmetrierestriktion in die Berechnungen einbezogen werden und die Verbindung D_{3h} - $[Ni_3(\text{Me}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3]$ berechnet wird ($20a_1' \rightarrow 24a_1'$; Abb. 3.31 Mitte und blaue Pfeilführung).



Symmetrie: D_{3h}



D_{3h}



C_{3v}

Abb. 3.31 Ausschnitte aus den MO-Schemata der Cluster D_{3h} - $[\text{Ni}_3(\text{Me}_2\text{Im})_3]$ (links), D_{3h} - $[\text{Ni}_3(\text{Me}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3]$ (Mitte) und C_{3v} - $[\text{Ni}_3(\text{Me}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3]$ (rechts). Blau hervorgehoben sind die d_{y^2} -artigen Clusterorbitale von a_1' - bzw. a_1 -Symmetrie, rot die π^* -Orbitale der μ^2 -CO-Liganden in a_2' - bzw. a_1 -Symmetrie.

Die Reduktion der Symmetriestreiktion von D_{3h} nach C_{3v} führt zur Lösung dieses Problems. Die Geometrieoptimierung von C_{3v} - $[\text{Ni}_3(\text{Me}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3]$ erfolgt unter Abwinkelung der μ^2 -CO-Liganden aus der planaren, triangulären Ebene heraus, wie es auch beim Cluster $[\text{Ni}_3(\text{Pr}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3(\mu^3\text{-CO})]$ **9** beobachtet wird. Beim Übergang von D_{3h} - zu C_{3v} -Symmetrie ist weiterhin die energetische Destabilisierung des unter D_{3h} -Symmetrie besetzten Orbitals $14a_2''$ zu beobachten. Bei der Symmetriereduktion von D_{3h} - zu C_{3v} -Symmetrie gehen die Orbitale von a_1' - und a_2' -Symmetrie (D_{3h}) in Orbitale von a_1 -Symmetrie (C_{3v}) über, diejenigen von a_1'' - und a_2' -Symmetrie (D_{3h}) transformieren nun nach a_2 (C_{3v}), und die entarteten Orbitale von e' - und e'' -Symmetrie (D_{3h}) nach e -Symmetrie (C_{3v}). Beim Orbital $14a_2''$ von D_{3h} - $[\text{Ni}_3(\text{Me}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3]$ handelt

es sich um ein π^* -CO-Orbital mit Rückbindungsanteilen zu den Nickelatomen. Letztere werden durch die Abwinkelung verringert und durch Beimischung anderer Orbitale leicht antibindend, was zur energetischen Anhebung des Orbitals führt ($14a_2'' \rightarrow 38a_1$, rote Pfeilführung in Abb. 3.31), und letztendlich unter C_{3v} -Symmetrie unbesetzt vorliegt. Dies führt zur Besetzung des d_{y^2} -artigen Orbitals ($24a_1' \rightarrow 37a_1$; Abb. 3.31 rechts) und zu einem positiven HOMO-LUMO-Abstand von etwa 1.7 eV. Das Orbital $38a_1$ stellt nun eine antibindende Linearkombination der π^* -Orbitale der μ^2 -verbrückenden Carbonylliganden mit den Metall-zentrierten d-Orbitalen dar (Abb. 3.32).

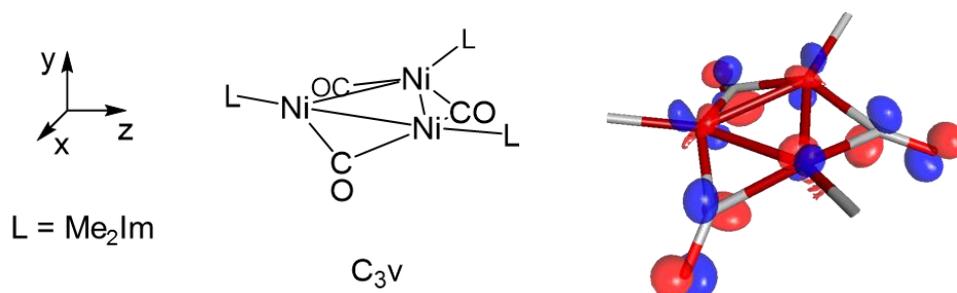


Abb. 3.32 Graphische Darstellung des berechneten, antibindenden π^* -CO-Orbitals $38a_1$ des Clusters C_{3v} -[Ni₃(Me₂Im)₃(μ^2 -CO)₃]. Die NHC-Liganden wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Zur besseren Übersicht sind in Tabelle 3.7 die BP86/def2-TZVP-berechneten Linearkombinationen des Clusterfragments [Ni(Me₂Im)] sowie der Cluster D_{3h} -[Ni₃(Me₂Im)₃] und D_{3h} - bzw. C_{3v} -[Ni₃(Me₂Im)₃(μ^2 -CO)₃], in Abhängigkeit der zugrunde gelegten Symmetrien, den ursprünglichen 3d-Orbitalen der Nickelatome zugeordnet. Die Einmischung anderer Orbitale wurde dabei zur Vereinfachung vernachlässigt.

Tabelle 3.7 Zuordnung der BP86/def2-TZVP-berechneten Linearkombinationen von [Ni(Me₂Im)], D_{3h} -[Ni₃(Me₂Im)₃] und D_{3h} - bzw. C_{3v} -[Ni₃(Me₂Im)₃(μ^2 -CO)₃] zu den ursprünglichen 3d-Orbitalen der Metallatome.

	Cluster (Symmetrie)			
	[Ni(Me ₂ Im)] (C _{2v})	[Ni ₃ (Me ₂ Im) ₃] (D _{3h})	[Ni ₃ (Me ₂ Im) ₃ (μ^2 -CO) ₃] (D _{3h})	(C _{3v})
3d _{xz}	6b ₁	6a ₂ ' + 23e'	7a ₂ ' + 29e'	10a ₂ + 44e
3d _{yz}	12b ₂	12a ₂ '' + 14e''	13a ₂ '' + 16e''	35a ₁ + 46e
3d _{xy}	3a ₂	3a ₁ '' + 15e''	3a ₁ '' + 15e''	9a ₂ + 43e
3d _{z²}	18a ₁	19a ₁ ' + 25e'	23a ₁ ' + 31e'	36a ₁ + 47e
3d _{x²-y²}	19a ₁	20a ₁ ' + 24e'	24a ₁ ' + 30e'	37a ₁ + 45e

Theoretisch stehen für die Koordination der μ^2 -Carbonylliganden im Wesentlichen die an der Ringbildung des trinuklearen Clusters unbeteiligten $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitale der Nickelatome zur Verfügung. Jedoch findet durch die Einführung der CO-Liganden eine vermehrte Hybridmischung mit anderen Orbitalen geeigneter Symmetrie statt, sodass keine eindeutige Zuordnung zu 3d-Orbitalen mehr möglich ist. So erfolgt die Koordination der CO-Liganden über Hybridorbitale wie etwa das in Abb. 3.33 gezeigte entartete Orbital $24e'$ von D_{3h} - $[\text{Ni}_3(\text{Me}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3]$. Hierbei bildet sich sowohl eine σ -Bindung als auch eine schwache π -Bindung zwischen dem Ni_3 -Ring und den μ^2 -verbrückenden CO-Liganden aus.

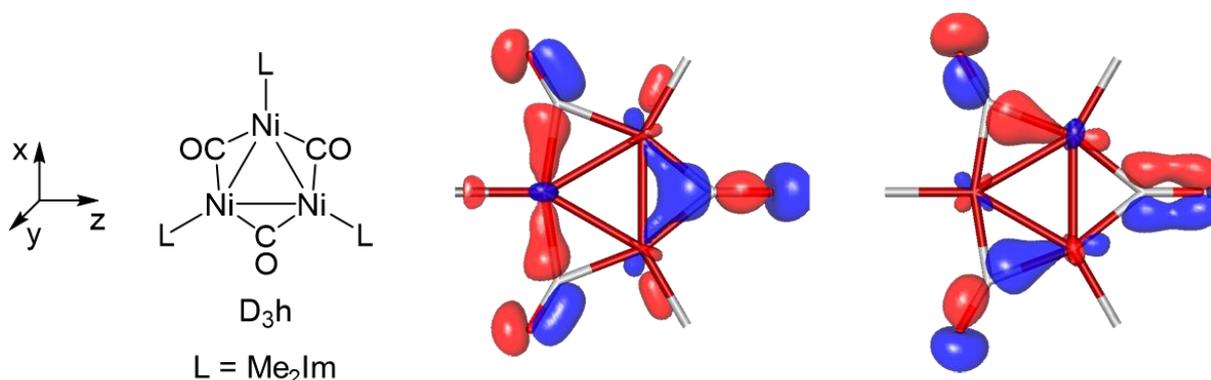


Abb. 3.33 Graphische Darstellung des berechneten, zweifach entarteten Orbitals $24e'$ von D_{3h} - $[\text{Ni}_3(\text{Me}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3]$. Die NHC-Liganden wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Allerdings darf die Koordination der μ^2 -CO-Liganden offensichtlich nicht unabhängig von der Koordination des μ^3 -verbrückenden Carbonylliganden betrachtet werden. Bei den Berechnungen des C_{3v} -symmetrisierten Clusters $[\text{Ni}_3(\text{Me}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3(\mu^3\text{-CO})]$ werden zwei Orbitale beobachtet, in denen die Koordination des μ^3 -CO-Liganden über dessen σ -Orbital mit den $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen des triangulären Nickelrings gefunden wird (Abb. 3.34). Gleichzeitig werden über diese $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitale σ - bzw. π -Bindungen mit den μ^2 -CO-Liganden ausgebildet. Dabei lassen sich jedoch keine Orbitale beobachten, die die Ausbildung einer π -Bindung zum μ^3 -verbrückenden Carbonylliganden zeigen, sodass dieser als reiner Zweielektronendonator zu betrachten ist.

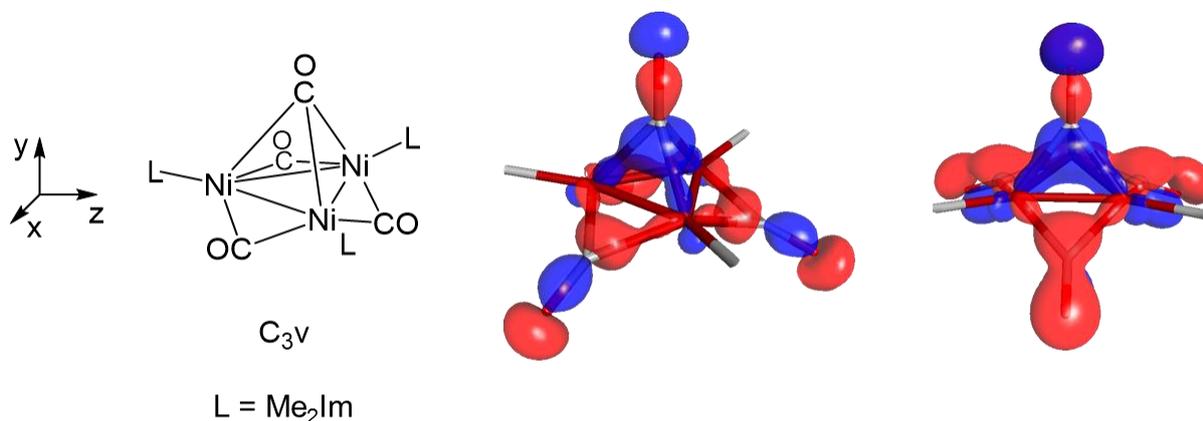


Abb. 3.34 Graphische Darstellung der berechneten Orbitale $35a_1$ (links) und $37a_1$ (rechts) von $C_{3v}\text{-}[\text{Ni}_3(\text{Me}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3(\mu^3\text{-CO})]$. Die NHC-Liganden wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Der Aufbau des Grundgerüsts des C_{3v} -symmetrisierten Clusters entspricht im Prinzip dem der zuvor diskutierten Cluster $[\text{Ni}_3(\text{Me}_2\text{Im})_3]$ bzw. $[\text{Ni}_3(\text{Me}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3]$. In Abb. 3.35 ist das MO-Schema von $C_{3v}\text{-}[\text{Ni}_3(\text{Me}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3(\mu^3\text{-CO})]$ abgebildet, dessen Geometrieoptimierung zu einer Struktur führt, welche der realen Struktur von $[\text{Ni}_3(\text{Pr}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3(\mu^3\text{-CO})]$ **9** recht nahekommt. Die Anordnung der Orbitale und deren prinzipieller Aufbau lassen sich aufgrund der starken Hybridisierung im Molekül allerdings nicht mehr einfach analysieren und den zugrundeliegenden 3d-Orbitalen des Nickels zuordnen. Das HOMO bildet nun ein Orbital mit d_{y^2} -artigen Beiträgen am Nickelatom, Orbital $42a_1$ (zuvor $37a_1$, Cluster ohne apikales CO), und das LUMO wird von einem entarteten, antibindenden Orbital ($49e$) des μ^3 -verbrückenden CO-Liganden gebildet. Die bindenden Orbitale der Ni–NHC-Bindungen finden sich in den Orbitalen von $39a_1$ - und $41e$ - (σ) bzw. $8a_2$ - und $43e$ -Symmetrie (π) wieder. Es ergibt sich für $C_{3v}\text{-}[\text{Ni}_3(\text{Me}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3(\mu^3\text{-CO})]$ ein HOMO-LUMO-Abstand von 2.1 eV.

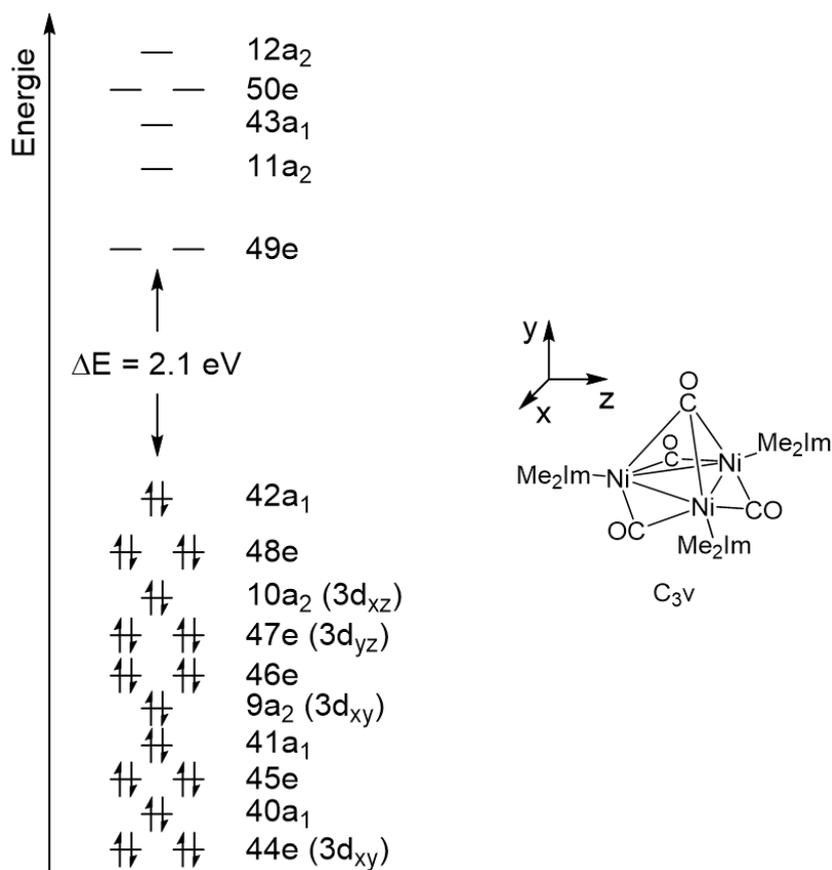


Abb. 3.35 Berechnetes MO-Schema des Clusters C_{3v} - $[Ni_3(Me_2Im)_3(\mu^2-CO)_3(\mu^3-CO)]$.

Bei den abschließenden BP86/def2-TZVP-Berechnungen des Clusters $[Ni_3(Me_2Im)_3(\mu^2-CO)_3(\mu^3-CO)]$ ohne Symmetrierestriktion zeigt sich, dass dieser, bei Betrachtung der energetischen Lage und Anordnung der Orbitale, im Prinzip aufgebaut ist wie der Cluster C_{3v} - $[Ni_3(Me_2Im)_3(\mu^2-CO)_3(\mu^3-CO)]$. Allerdings treten nun alle Orbitale, auch die unter C_{3v} -Symmetrie entarteten Orbitale, in Form von separierten Orbitalen von a-Symmetrie auf. Dabei besetzen diese energetische Lagen, die teilweise so nahe zusammenliegen, dass auf eine Abbildung des MO-Schemas von $[Ni_3(Me_2Im)_3(\mu^2-CO)_3(\mu^3-CO)]$ ohne Symmetrierestriktion verzichtet wurde. Stattdessen ist es übersichtlicher, den Aufbau dieses Clusters bzw. des synthetisierten Clusters $[Ni_3(^iPr_2Im)_3(\mu^2-CO)_3(\mu^3-CO)]$ **9** anhand von C_{3v} - $[Ni_3(Me_2Im)_3(\mu^2-CO)_3(\mu^3-CO)]$ zusammenzufassen: Für die Bindung der NHC-Liganden sind die d_{xz} -Orbitale der Nickelatome (π -Bindungen), sowie eine Linearkombination aus s-, p_z - und d_{z^2} -Orbitalen der Nickelatome (σ -Bindungen) verantwortlich. Der Nickel-Dreiring wird jeweils durch Linearkombinationen der Orbitale der d_{z^2} , d_{xz} , d_{yz} sowie d_{xy} am Nickel aufgebaut und die Koordination der μ^2 - bzw. μ^3 -Carbonylliganden erfolgt im Wesentlichen über die $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale der Nickelatome. Die beobachtete Verzerrung der experimentellen Struktur von einer regulären, C_{3v} -symmetrischen

Anordnung könnte auf eine Jahn-Teller-Verzerrung 2. Ordnung, also der Wechselwirkung von besetzten Cluster-bindenden Orbitalen mit unbesetzten Orbitalen, zurückzuführen sein.

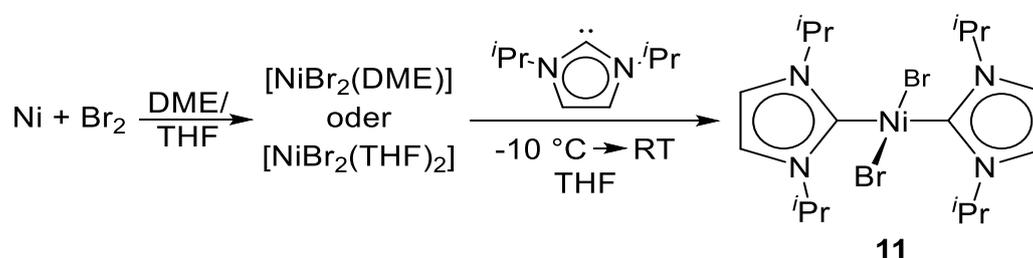
Im Zuge dieser Arbeit ist es gelungen, ein bei der Synthese von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **2** entstehendes Zwischenprodukt, den trinuklearen Cluster $[\text{Ni}_3(\text{Pr}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})(\mu^3\text{-CO})]$ **9**, gezielt herzustellen und vollständig zu charakterisieren. Mithilfe von DFT-Rechnungen konnte außerdem die Bindungssituation des Clusters untersucht und aufgeklärt werden.

3.3 NHC-stabilisierte Nickel(II)-halogenide: Wertvolle Startmaterialien in die Nickel(0)- und Nickel(II)-Chemie

3.3.1 Synthese und Charakterisierung NHC-stabilsierter Nickel(II)-halogenide

Ein wesentlicher Aspekt dieser Arbeit ist die thermoanalytische Untersuchung von Komplexen der Art $[\text{Ni}(\text{NHC})_{2-n}(\text{CO})_{2+n}]$ ($n = 0, 1$), $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_2]$, $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\eta^2\text{-Olefin})]$ und $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{alkyl})_2]$. Hierfür werden neben $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ geeignete Startmaterialien benötigt, aus denen diese Komplexarten synthetisiert werden können.

Der in der eigenen Arbeitsgruppe 2005 erstmals synthetisierte Komplex $[\{\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\}_2(\text{COD})]$ stellt unter Abgabe des COD-Liganden das elektronenreiche^[43,202] Ni^0 -Komplexfragment $\{\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\}$ für zahlreiche Umsetzungen zur Verfügung und eignet sich so zur Aktivierung von Element-Element-Einfachbindungen (C-F, C-Cl, C-Br, C-C, C-S, C-H, Si-H, P-P).^[38-42,45,49,203-214] Da die Synthese des hierfür benötigten Eduktes $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ relativ arbeitsintensiv und teuer ist, wurde nach alternativen Ausgangsverbindungen gesucht, welche als Synthone für das Komplexfragment $\{\text{Ni}(\text{NHC})_2\}$ angesehen werden können. Fischer^[215] ist in Anlehnung an eine von Herrmann *et al.* entwickelte Route^[216] die erstmalige Synthese von *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{Br})_2]$ **11** gelungen, eine Verbindung, die durch metallische Reduktion $\{\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\}$ liefert. Hierbei führten zwei Reaktionswege zum Ziel: einmal die tropfenweise Zugabe von iPr_2Im zu einer $-78\text{ }^\circ\text{C}$ kalten THF-Lösung von $[\text{NiBr}_2(\text{THF})_2]$ oder die Umsetzung von *in situ* hergestellten Nickeldibromid-Lösemitteladdukten ($[\text{NiBr}_2(\text{THF})_2]$, $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$) mit iPr_2Im bei etwa $-10\text{ }^\circ\text{C}$ (Schema 3.11).



Schema 3.11 Synthese von *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{Br})_2]$ **11**.^[215]

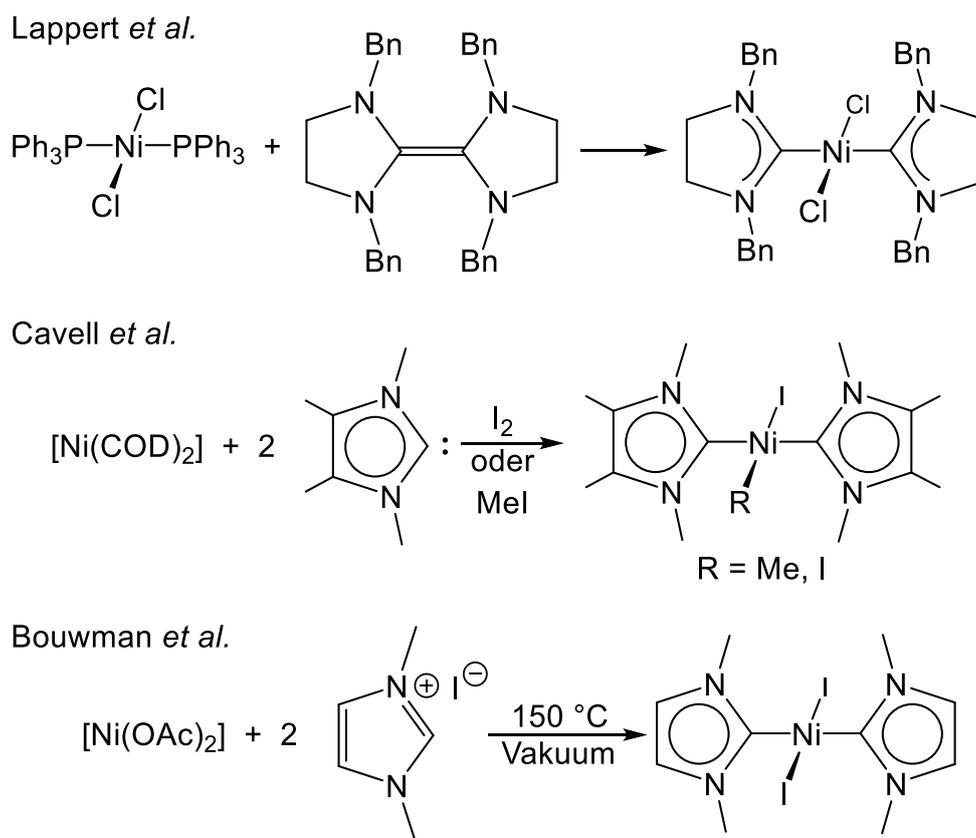
In weiteren Untersuchungen konnte Fischer zeigen, dass Verbindung **11** unter reduktiven Bedingungen in Gegenwart der entsprechenden Olefine sowohl zu

[{Ni(ⁱPr₂Im)₂}₂(COD)] als auch zu [Ni(ⁱPr₂Im)₂(η^2 -COE)] (COE = Cycloocten) umgesetzt werden kann. Außerdem können die Bromosubstituenten durch Umsetzung mit Lithiumorganylanen zu Komplexen der Form *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(alkyl)₂] ersetzt werden.^[214,215]

Für die Gewinnung eines mit dem NHC 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden (Me₂Im) substituierten Nickeldihalogenidkomplexes *trans*-[Ni(Me₂Im)₂(X)₂] (X = Halogen) muss ein anderer Syntheseweg gewählt werden (Schema 3.12). Die eben beschriebene Route für *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(Br)₂] **11** führte in allen früheren^[214] und auch selbst durchgeführten Versuchen zu grau bis braunen Reaktionsgemischen, aus denen neben elementarem Nickel nur Spuren des gewünschten Produktes *trans*-[Ni(Me₂Im)₂(Br)₂] isoliert werden konnten.

Der Arbeitsgruppe um Lappert gelang bereits 1977 durch eine NHC-Phosphan-Austauschreaktion mit *trans*-[Ni(PPh₃)₂(Cl)₂] und dem Dimer des im Rückgrat gesättigten NHCs Me₂SIm (Me₂SIm = 1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden) der Zugang zu *trans*-[Ni(Me₂SIm)₂(Cl)₂] (Schema 3.12 oben).^[69] Außerdem erhielten sie ausgehend von der tetraedrischen Verbindung [Ni(Me₂SIm)₂(CO)₂] durch Umsetzung mit elementarem Chlor oder Iod die *cis*-konfigurierten Komplexe *cis*-[Ni(Me₂SIm)₂(Cl)₂] und *cis*-[Ni(Me₂SIm)₂(I)₂]. Etwa 20 Jahre später konnten Cavell *et al.* zeigen, dass durch die Umsetzung von [Ni(COD)₂] mit Me₂Im^{Me} und anschließender Zugabe von Iod, *ortho*-Tolylbromid oder Methyljodid die *trans*-konfigurierten Ni(II)-Komplexe *trans*-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(I)₂], *trans*-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(*o*-Tol)(Br)] und *trans*-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(Me)(I)] zugänglich sind (Schema 3.12 Mitte).^[217] Die beiden Ersteren konnten zudem strukturell charakterisiert werden. Bei der Umsetzung mit Methyljodid stellt das Hauptprodukt der Reaktion die Alkylierung des NHCs zu 1,2,3,4,5-Pentamethylimidazoliumjodid dar, die Isolierung des Komplexes *trans*-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(Me)(I)] ist ihnen jedoch nicht gelungen. Die Gruppe um Danopoulos ging 2008 den umgekehrten Weg und führte die NHC-Liganden nachträglich an den bereits mit Alkylgruppen substituierten Komplex [Ni(tmeda)(Me)₂] ein.^[218] Dies gelang ihnen jedoch lediglich mit dem NHC ⁱPr₂Im^{Me}, zum *cis*-konfigurierten Komplex *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im^{Me})₂(Me)₂], welcher durch Erwärmen auf 50 °C unter Abspaltung der Methylgruppen weiter reagiert zum Ni⁰-Komplex [Ni(ⁱPr₂Im^{Me})₂]. Letzteres Strukturmotiv erhielten sie ebenfalls für die NHCs Dipp₂Im und Mes₂Im, jedoch ohne Isolierung einer alkylierten Ni(II)-Zwischenstufe.

Herrmann *et al.* synthetisierten den Komplex *trans*-[Ni(Me₂Im)₂(I)₂] **10**, indem sie wasserfreies Nickel(II)-acetat mit 1,3-Dimethylimidazoliumiodid in Nitromethan umsetzten.^[216] Die Reaktion erfolgt bei 150 °C unter dynamischem Vakuum, um so dem Reaktionsgemisch entstehende Essigsäure zu entziehen und auf diese Weise die Bildung des Komplexes **10** zu begünstigen. Die gleiche Vorgehensweise wendete fast 15 Jahre später auch die Gruppe um Bouwman an, die allerdings ohne Lösungsmittel die Bildung von **10** in der Schmelze des Liganden bzw. des Imidazoliumsalzes herbeiführten (Schema 3.12 unten).^[219]



Schema 3.12 Syntheserouten für Komplexe der Zusammensetzung *trans*-[Ni(NHC)₂(X)₂] nach Lappert (oben), Cavell (Mitte) und Bouwman (unten).^[69,217,219]

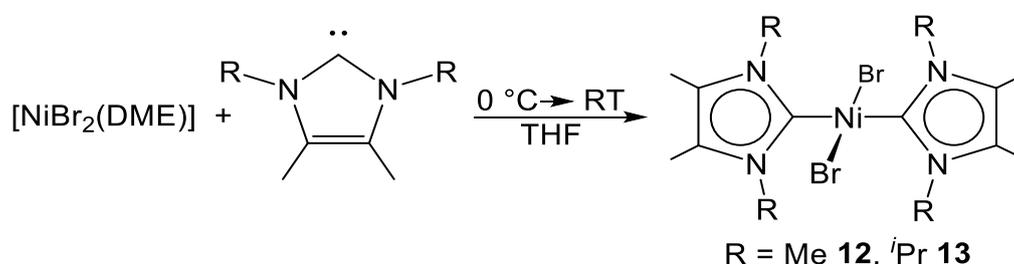
Neben dem käuflich erwerbbaaren [Ni(CO)₄] scheinen also die Komplexe *trans*-[Ni(Me₂Im)₂(I)₂] **10** und *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(Br)₂] **11** geeignete und relativ leicht zugängliche Ausgangsmaterialien in der Nickel-NHC-Chemie zu sein.

Der Nachteil der Syntheseroute von Bouwman zur Darstellung von *trans*-[Ni(Me₂Im)₂(I)₂] **10** ist, dass sie nicht zur Hochskalierung geeignet ist. Eigenen Versuchen zufolge verlängert sich die Reaktionsdauer von einer auf mindestens zwölf Stunden, sobald die Ansatzgröße von circa 0.5 g auf etwa 5 g Nickel(II)-acetat erhöht wird. Dabei werden

zwar Ausbeuten von bis zu 7 g erhalten, dies entspricht allerdings nur noch einer prozentualen Ausbeute von knapp 40% (Lit.: 55%^[219]). Dennoch wurde für die Synthese von **10** in dieser Arbeit der Weg nach Bouwman *et al.* gewählt.

Für die Synthese größerer Mengen *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Br)₂] **11** konnte in eigenen Untersuchungen festgestellt werden, dass die *in situ*-Route nicht geeignet ist, da es einige Zeit in Anspruch nimmt bis das elementare Nickel mit Brom vollständig abreagiert. Aus diesem Grund wurde das Zwischenprodukt [NiBr₂(DME)] isoliert und mittels einer Soxhlet-Apparatur gereinigt. Zudem läuft die Umsetzung von [NiBr₂(DME)] mit *i*Pr₂Im in einem Temperaturfenster von 5 °C bis 10 °C wesentlich schneller ab und ist bereits nach einer Stunde beendet. Des Weiteren wurde das Produkt im Gegensatz zur Literatur aus einer Hexansuspension und nicht aus der Reaktionslösung durch Filtration isoliert. Diese Modifikationen ermöglichen Ausbeuten an **11** von bis zu 94% in einer Größenordnung von etwa 50 g.

Basierend auf den bei der Synthese von *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Br)₂] **11** gemachten Erfahrungswerten ist im Rahmen dieser Arbeit erstmals die Synthese, Isolierung und Charakterisierung der beiden Komplexe *trans*-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(Br)₂] **12** und *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(Br)₂] **13** gelungen. In Analogie zur Synthese von **11** wird zu einer 0 °C kühlen Lösung von [NiBr₂(DME)] in THF tropfenweise eine THF-Lösung von Me₂Im^{Me} bzw. *i*Pr₂Im^{Me} gegeben (Schema 3.13). Schon nach wenigen Tropfen zeigt eine tiefe Rotfärbung die erfolgreich ablaufende Reaktion an, wobei der Reaktionsansatz beim Zutropfen des Carbens nicht weiter gekühlt wird. Wie auch für **11** erhält man nach Aufarbeitung durch Filtration einer Hexansuspension rosarot bis rot gefärbte Feststoffe in Ausbeuten bis 95%.



Schema 3.13 Synthese von *trans*-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(Br)₂] **12** und *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(Br)₂] **13**.

Die beiden Verbindungen **12** und **13** sind oxidations- und hydrolyseunempfindliche, in Wasser schwerlösliche Feststoffe, die ohne weiteres an Luft gelagert werden können.

Die Zusammensetzungen konnten mittels Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie untersucht und belegt werden.

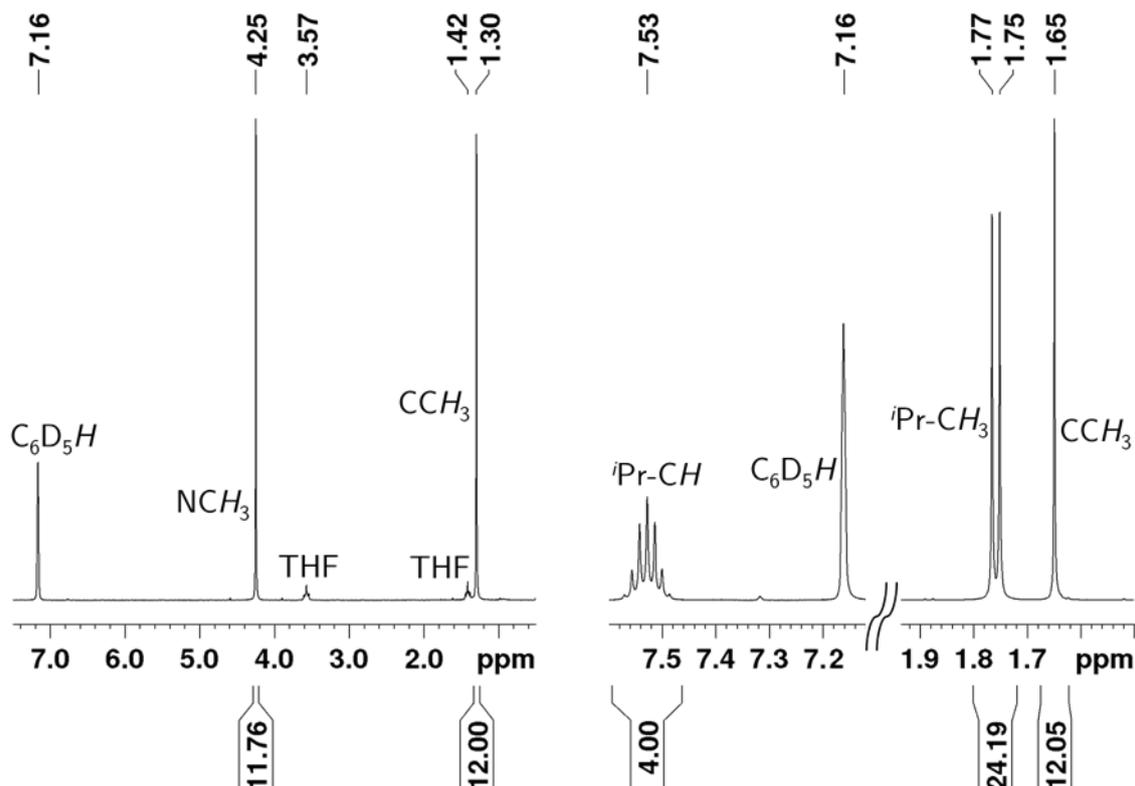


Abb. 3.36 Ausschnitte aus den ¹H-NMR-Spektren von *trans*-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(Br)₂] **12** (links) und *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im^{Me})₂(Br)₂] **13** (rechts).

In den ¹H-NMR-Spektren von *trans*-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(Br)₂] **12** und *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im^{Me})₂(Br)₂] **13** werden die Methylgruppen des Rückgrats als Singulett bei 1.30 ppm (**12**) und 1.65 ppm (**13**) beobachtet (Abb. 3.36). Für die *iso*-Propyleinheit von **13** wird ein scharfes Dublett bei 1.76 ppm für die Methylgruppen und ein stark ins Tieffeld verschobenes Septett der Methinprotonen bei 7.53 ppm detektiert. Das Signal der am Stickstoffatom koordinierten Methylprotonen von *trans*-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(Br)₂] **12** tritt bei 4.25 ppm in Resonanz.

Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zeigt sich je eine Resonanz für die Methyl- bzw. quartären Kohlenstoffatome des Rückgrats (8.9 ppm bzw. 125.6 ppm **12**; 9.9 ppm bzw. 125.1 ppm **13**). Die Alkylsubstituenten an den Stickstoffatomen treten in den erwarteten Verschiebungsbereichen in Resonanz: **12**: 34.7 ppm Methylkohlenstoffatome; **13**: 22.1 ppm Methylkohlenstoffatome der *iso*-Propyleinheit und deren Methinkohlenstoffatome 53.6 ppm. Die Carbenkohlenstoffatome liegen, wie beispielsweise auch im Fall

von *trans*-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(I)₂]^[217] im Vergleich zu den NHCs deutlich ins Hochfeld verschoben bei 165.6 ppm (**12**) bzw. 169.3 ppm (**13**) vor.

Einkristalle von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im^{Me})₂(Br)₂] **13** für die Strukturanalyse wurden aus einer gesättigten THF-Lösung von **13** bei Raumtemperatur gewonnen. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abb. 3.37 dargestellt.

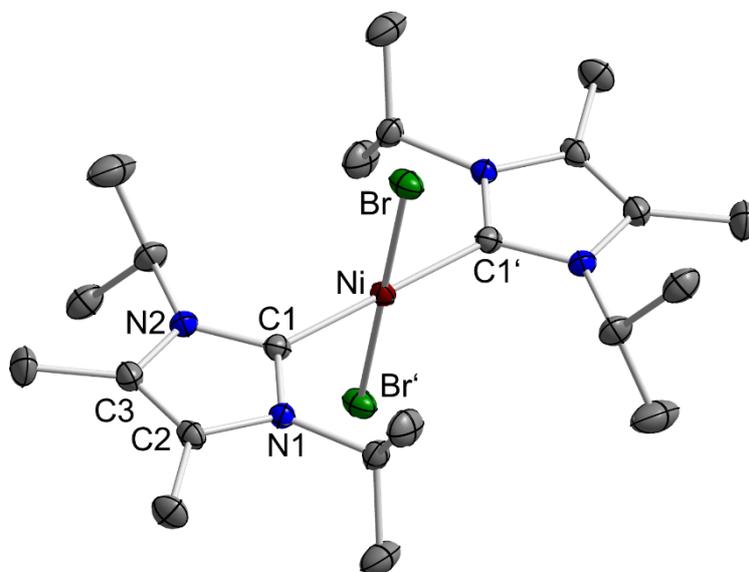


Abb. 3.37 Molekülstruktur von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im^{Me})₂(Br)₂] **13** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni–C1 1.9046(16), Ni–Br 2.3823(9), C1–Ni–Br 90.021(47), C1–Ni–Br' 89.979(47), C1–Ni–C1' 180.000.

Die Verbindung **13** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das zentrale Nickelatom, welches auf einem kristallographischen Inversionszentrum liegt, ist nahezu perfekt quadratisch-planar koordiniert, wobei sich die beiden NHC-Liganden in *trans*-Position zueinander befinden. Der Winkel C1–Ni–Br weicht mit 90.021(47) ° nur geringfügig vom idealen rechten Winkel ab. Die Bindungsabstände Ni–C1 (1.9046(16) Å) und Ni–Br (2.3823(9) Å) liegen im Bereich ähnlicher Ni(II)-Komplexe, wie etwa *trans*-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(I)₂] (Ni–C_{Carben} 1.905(2) Å)^[220] und *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(Br)₂] **11** (Ni–C_{Carben} 1.906(3) Å, Ni–Br 2.325(1) Å).^[215]

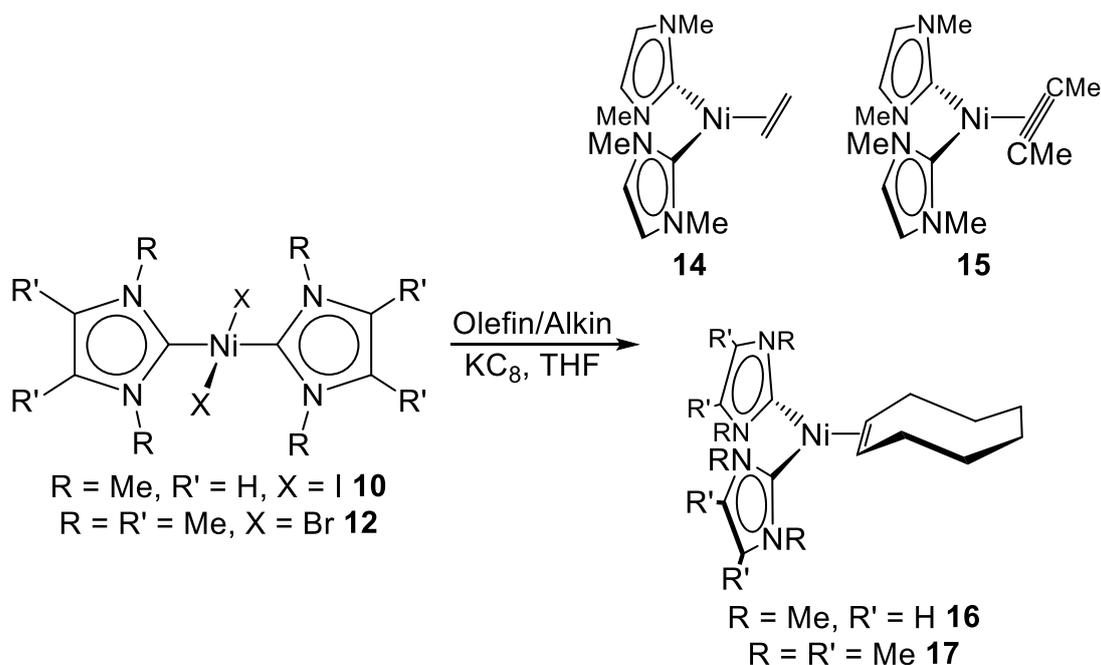
Von Verbindung *trans*-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(I)₂] **12** konnten ebenfalls aus einer gesättigten THF-Lösung Einkristalle erhalten und röntgenographisch untersucht werden. Der Datensatz ist allerdings nicht gut genug für eine qualifizierte Strukturdiskussion, bestätigt jedoch das Vorliegen von *trans*-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(Br)₂].

Mit der Synthese von *trans*-[Ni(Me₂Im)₂(I)₂] **10**, *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(Br)₂] **11**, *trans*-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(Br)₂] **12** und *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im^{Me})₂(Br)₂] **13** in guten Ausbeuten, stehen wertvolle Ausgangsmaterialien für weitere Untersuchungen zur Verfügung. In Kapitel 3.2.1 konnte dies bereits veranschaulicht werden und auch in den folgenden Kapiteln wird auf deren Reaktivität bezüglich Reduktions- und Substitutionsreaktionen näher eingegangen.

3.3.2 Reduktion NHC-stabilsierter Nickel(II)-halogenide in Gegenwart von π -Akzeptoren: Synthese und Charakterisierung von Nickelolefin- und Nickelalkinkomplexen

Die Synthese von Olefin- und Alkinkomplexen der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\eta^2\text{-Olefin})]$ bzw. $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\eta^2\text{-Alkin})]$ erfolgte bislang im Wesentlichen durch die Umsetzung von $[\{\text{Ni}(\text{R}_2\text{Im})_2\}_2(\text{COD})]$ ($\text{R} = {}^n\text{Pr}, {}^i\text{Pr}$) mit Olefinen bzw. Alkinen.^[40,41,76,204,205] Ein leichter zugängliches Edukt als die dinuklearen Komplexe stellt *trans*- $[\text{Ni}({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})_2]$ dar, das in Gegenwart von Cycloocten zu $[\text{Ni}({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-COE})]$ reduziert werden kann.^[215] Da vor allem kleine Olefine und Alkine bei Raumtemperatur leichtflüchtig sind, sollten NHC-stabilisierte Olefin- und Alkinkomplexe des Nickels mit solchen Liganden ausgehend von leicht zugänglichen Edukten synthetisiert und thermoanalytisch untersucht werden. Eingesetzt in den ALD-Kreisprozess könnten diese nun durch oxidative Addition unter Abgabe der Olefin- oder Alkinsubstituenten mit der zu beschichtenden Siliziumoberfläche reagieren.

Durch metallische Reduktion der Komplexe *trans*- $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\text{l})_2]$ **10**, *trans*- $[\text{Ni}({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})_2]$ **11** und *trans*- $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{Br})_2]$ **12** mit Kaliumgraphit ist es gelungen die Olefin- und Alkinkomplexe $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **14**, $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{Me}_2)]$ **15**, $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-COE})]$ **16** und $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\eta^2\text{-COE})]$ **17** in moderaten bis guten Ausbeuten darzustellen (Schema 3.14).



Schema 3.14 Syntheseroute für die Darstellung der Verbindungen $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **14**, $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{Me}_2)]$ **15**, $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-COE})]$ **16** und $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\eta^2\text{-COE})]$ **17**.

Die Komplexe **14** bis **17** fallen als gelbe, selbst in Hexan teilweise gut lösliche Feststoffe an. Die erhaltenen Werte aus Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektroskopie (^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR) bestätigen die Reinheit und die jeweilige Zusammensetzung der isolierten Verbindungen. Im Fall der Komplexe $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **14** und $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\eta^2\text{-COE})]$ **17** konnten für die Elementaranalysen trotz mehrmaliger Aufreinigung keine zufriedenstellenden Werte erhalten werden (Abweichung der Kohlenstoffwerte um mehr als ein Prozent). In Tabelle 3.8 sind die Resonanzen der Protonen und Kohlenstoffatome der η^2 -koordinierenden Liganden und der Carbenkohlenstoffatome sowie die jeweilige Ausbeute aufgeführt. Zudem wurden die literaturbekannten Komplexe $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **18**, $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-COE})]$ **19** und $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{Me}_2)]$ **20** mittels Metallreduktion sowie $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-H}_2\text{C}_2\text{CHPh})]$ **21** nach Literaturvorschrift^[221] synthetisiert, isoliert und IR- bzw. NMR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch charakterisiert.^[40,215] In Tabelle 3.8 sind auch deren charakteristische Werte mit aufgenommen.

Tabelle 3.8 Resonanzen der Protonen und Kohlenstoffatome der η^2 -koordinierenden Liganden sowie der Carbenkohlenstoffatome im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum und die Ausbeute der Komplexe $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **14**, $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{Me}_2)]$ **15**, $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-COE})]$ **16**, $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\eta^2\text{-COE})]$ **17**, $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **18**, $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-COE})]$ **19**, $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{Me}_2)]$ **20** und $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-H}_2\text{CCHPh})]$ **21**.

	$\delta_{\eta^2\text{-CH}}/\delta_{\eta^2\text{-CH}}$ [ppm]	$\delta_{\text{C}(\text{Carben})}$ [ppm]	Ausbeute [%]
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ 14	1.99/25.1	207.9	50
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{Me}_2)]$ 15	---/121.8	207.0	66
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-COE})]$ 16	2.54/48.3	208.6	47
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\eta^2\text{-COE})]$ 17	2.60/47.2	206.3	30
$[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ 18	1.94/26.1	204.2	85
$[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-COE})]$ 19	~2.50*/48.7	204.7	73
$[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{Me}_2)]$ 20	---/122.0	204.0	76
$[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-H}_2\text{CCHPh})]$ 21	2.11, 3.75/ 24.6, 45.7	202.9	75

* Für den COE-Liganden von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-COE})]$ **19** werden keine voneinander getrennten Resonanzen detektiert, sondern ein breites Multipllett im Bereich von 1.61 ppm bis 2.50 ppm. Die grobe Zuordnung erfolgte über ^{13}C - ^1H -COSY-Korrelationsspektroskopie.

Die Resonanzen der NHCs Me_2Im und $\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ der Komplexe **14** bis **17** liegen in den zu erwartenden Bereichen bei 3.41 ppm bis 3.45 ppm für die Protonen der Methylgruppen, die Rückgratprotonen werden im Bereich von 6.22 ppm bis 6.24 ppm detektiert. In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren treten die Kohlenstoffatome der Methylgruppen bei etwa 37 ppm, die Kohlenstoffatome des Rückgrats bei circa 119 ppm und die Carbenkohlenstoffatome bei Werten über 200 ppm in Resonanz (Tabelle 3.8). Im Fall von **17** werden die Signale der Methylgruppen des Rückgrats bei 1.56 ppm (^1H) bzw. 8.97 ppm (^{13}C) detektiert, die am Stickstoff gebundenen Methylgruppen finden sich bei 3.56 ppm (^1H) bzw. 34.4 ppm (^{13}C) und die quartären Kohlenstoffatome des Rückgrats sowie das Carbenkohlenstoffatom können bei 121.7 ppm bzw. 206.3 ppm beobachtet werden.

Wie aus Tabelle 3.8 hervorgeht, liegen die Protonen und Kohlenstoffatome der η^2 -koordinierenden Olefinliganden in ähnlichen Verschiebungsbereichen. So liegen die Resonanzen der Protonen des Ethenliganden bei 1.94 ppm (**14**) bzw. 1.99 ppm (**18**) im

^1H -NMR-Spektrum, die des COE-Liganden bei 2.54 ppm (**16**) und 2.60 ppm (**17**) und für den Styrolliganden werden zwei Signale bei 2.11 ppm und 3.75 ppm (**21**) detektiert. Die entsprechenden Resonanzen der Kohlenstoffatome im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum finden sich bei 25.1 ppm (**14**) und 26.1 ppm (**18**) für den Ethenliganden, im Bereich von 47.2 ppm bis 48.7 ppm (**16, 17, 19**) für den Cyclooctenliganden und die η^2 -koordinierten Kohlenstoffatome des Styrolliganden werden bei 24.6 ppm und 45.7 ppm (**21**) beobachtet. Diese Werte der Kohlenstoffatome liegen gegenüber den nicht komplexierten Alkenen Ethen ($\delta_{\eta^2\text{-C}}$ 123.3 ppm),^[222] Cycloocten (130 ppm)^[223] und Styrol (113.6 ppm, 136.8 ppm),^[224] entsprechend dem Dewar-Chat-Duncanson-Modell,^[225,226] typisch ins Hochfeld verschoben vor. Dieses Modell besagt, dass das Olefin Elektronendichte vom π -Orbital des Alkens in ein leeres Metallorbital überträgt und gleichzeitig die Bindungsordnung der koordinierten C=C-Doppelbindung durch eine Rückbindung des Metallatoms aus einem besetzten Orbital in das antibindende π^* -Orbital des Olefins abnimmt. Daraus resultieren im Fall der Olefine Metallacyclopropane, weswegen in den NMR-Spektren eine Hochfeldverschiebung der Resonanzen in den Bereich der Alkane beobachtet werden kann.^[227] Demzufolge werden auch in den IR-Spektren keine Signale im für Olefine typischen Bereich von etwa 1600 cm^{-1} bis 1750 cm^{-1} beobachtet.^[228] Im Fall der Alkinkomplexe $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{Me}_2)]$ **15** und $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{Me}_2)]$ **20** liegen dementsprechend Metallacyclopropene vor, sodass in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren Resonanzen der η^2 -Kohlenstoffatome bei 121.8 ppm (**15**) und 122.0 ppm (**20**) detektiert werden und auch in den IR-Spektren Absorptionen im olefinischen Bereich bei 1658 cm^{-1} (**15**) und 1774 cm^{-1} (**20**) zu finden sind.

Durch Lagern einer Hexanlösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ (**14**), $6\text{ }^\circ\text{C}$ (**16**) oder durch langsames Abdampfen einer Benzollösung (**17**) konnten für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen sind in Abb. 3.38 und Abb. 3.39 gezeigt.

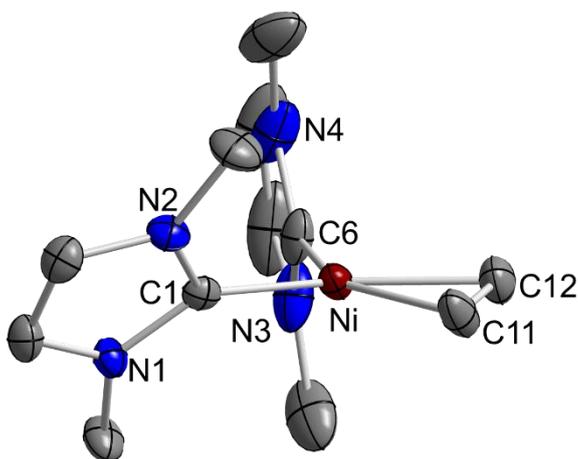


Abb. 3.38 Molekülstruktur von $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **14** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni–C1 1.8982(19), Ni–C6 1.892(2), Ni–C11 1.9500(18), Ni–C12 1.9480(19), C11–C12 1.4274(32), Ni– $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_{\text{Centroid}}$ 1.8137(2), C1–Ni– $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_{\text{Centroid}}$ 129.564(59), C6–Ni– $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_{\text{Centroid}}$ 123.268(66), C1–Ni–C6 106.981(84), Ebene(N1–C1–N2)–Ebene(Ni–C11–C12) 60.737(134), Ebene(N3–C6–N4)–Ebene(Ni–C11–C12) 83.385(112), Ebene(N1–C1–N2)–Ebene(N3–C6–N4) 79.771(164).

Die Verbindung $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **14** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Nickelatom ist trigonalplanar von zwei NHC-Liganden und dem η^2 -koordinierten Ethenliganden umgeben. Die Atomabstände des Nickelatoms zu den Carbenkohlenstoffatomen sind mit 1.8982(19) Å und 1.892(2) Å nur wenig kürzer als in ähnlichen Verbindungen wie $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **18** (1.905(2) Å und 1.915(2) Å) oder $[\{\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2\}_2(\text{COD})]$ (1.906(3) Å und 1.904(3) Å).^[40,76] Die Abstände zu den Kohlenstoffatomen des Ethenliganden liegen mit 1.9500(18) Å und 1.9480(19) Å im Bereich anderer Olefinkomplexe, wie z. B. in $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **18** (1.870(3) Å und 1.881(3) Å), in $[\{\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2\}_2(\text{COD})]$ (1.995(3) Å oder 1.989(3) Å) oder in $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ (1.959(6) Å und 1.978(5) Å).^[229] Der Winkel, den das Nickelatom mit den Carbenkohlenstoffatomen bildet, ist mit 106.981(84)° signifikant geringer als beispielsweise in Komplex $[\{\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2\}_2(\text{COD})]$ (118.11(14)°), jedoch aufgeweitet im Vergleich zu $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **18** (102.41(9)°).

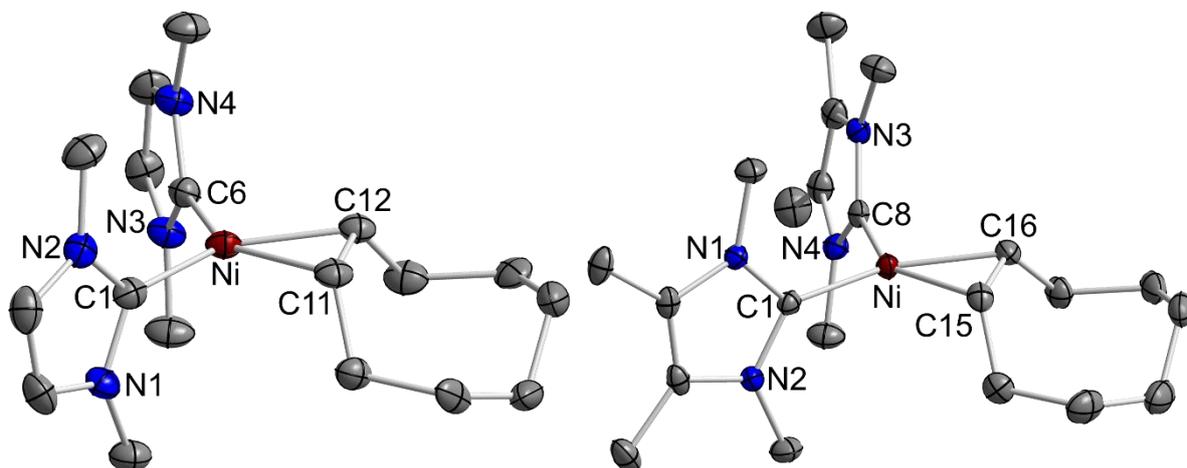


Abb. 3.39 Molekülstruktur von $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-COE})]$ **16** (links) und $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\eta^2\text{-COE})]$ **17** (rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **16**: Ni–C1 1.8855(36), Ni–C6 1.8868(40), Ni–C11 1.9566(36), Ni–C12 1.9507(34), Ni–($\eta^2\text{-COE}$)_{Centroid} 1.8207(6), C11–C12 1.4167(56), C1–Ni–($\eta^2\text{-COE}$)_{Centroid} 122.138(99), C6–Ni–($\eta^2\text{-COE}$)_{Centroid} 121.912(101), Ebene(N1–C1–N2)–Ebene(Ni–C11–C12) 83.994(200), Ebene(N3–C6–N4)–Ebene(Ni–C11–C12) 82.415(199), Ebene(N1–C1–N2)–Ebene(N3–C6–N4) 55.476(265). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **17**: Ni–C1 1.8973(18), Ni–C8 1.9012(19), Ni–C15 1.9666(20), Ni–C16 1.9533(19), Ni–($\eta^2\text{-COE}$)_{Centroid} 1.8244(5), C15–C16 1.4325(26), C1–Ni–($\eta^2\text{-COE}$)_{Centroid} 127.546(57), C8–Ni–($\eta^2\text{-COE}$)_{Centroid} 123.303(56), C1–Ni–C8 109.112(81), Ebene(N1–C1–N2)–Ebene(Ni–C15–C16) 81.797(114), Ebene(N3–C8–N4)–Ebene(Ni–C15–C16) 73.433(127), Ebene(N1–C1–N2)–Ebene(N3–C8–N4) 72.749(159).

Die Verbindungen $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-COE})]$ **16** und $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\eta^2\text{-COE})]$ **17** kristallisieren beide in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Bindungslängen und -winkel in der Koordinationssphäre des Nickelatoms von **16** bzw. **17** liegen im Bereich der Ethenkomplexe $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **14** und $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **18**. Auffällig ist lediglich der $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-Ni-C}_{\text{Carben}}$ -Bindungswinkel, der im Falle von **17** mit $109.112(81)^\circ$ fast dem idealen Tetraederwinkel entspricht, im Gegensatz dazu für **16** mit $115.932(149)^\circ$ deutlich aufgeweitet im Bereich der dinuklearen Verbindung $[\{\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\}_2(\text{COD})]$ ($118.11(14)^\circ$) liegt.^[40]

Die Reduktion der Nickel(II)-halogenide $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\text{I})_2]$ **10**, $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})_2]$ **11** und $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{Br})_2]$ **12** in Gegenwart von Ethen, Cycloocten oder 2-Butin liefert einen Einstieg in die Chemie des (formal) nullwertigen Nickels. Hierbei gelang die Synthese von $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **14**, $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{Me}_2)]$ **15**, $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-COE})]$ **16**, $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\eta^2\text{-COE})]$ **17**, $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **18**, $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-COE})]$ **19** und $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{Me}_2)]$ **20** in moderaten bis guten Ausbeuten. Die Daten aus NMR- und IR-Spektroskopie sowie aus den Einkristallstrukturanalysen zeigen deutlich, dass

diese Komplexe als Metallacyclopropane bzw. -propene vorliegen. Dies bedeutet, dass eine starke Rückbindung vom Nickelatom in das π^* -Orbital des Olefins bzw. Alkins erfolgt und deswegen das (formal) nullwertige Nickel eher als Ni^{2+} angesehen werden muss.

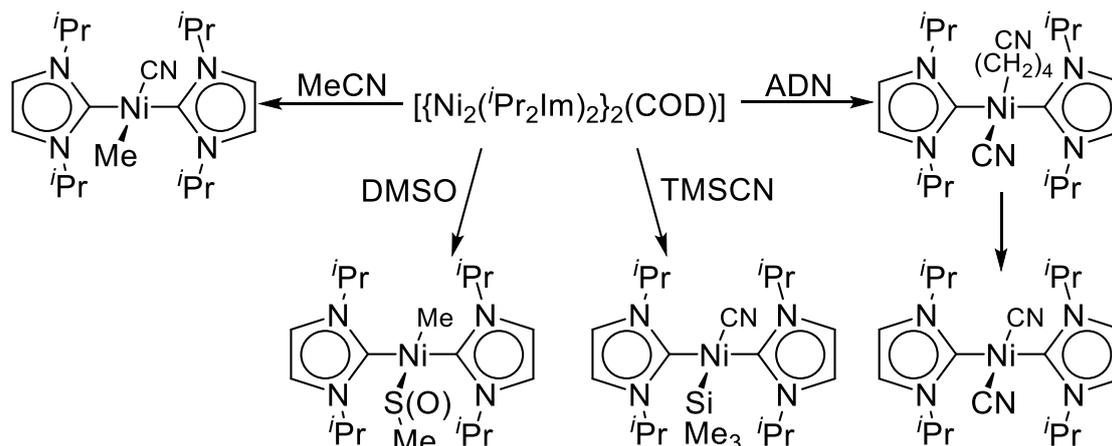
3.3.3 Alkylierung NHC-stabilsierter Nickel(II)-halogenide: Synthese und Charakterisierung von Nickelalkyl- und -cyanidokomplexen

Die Arbeitsgruppe um Danopoulos publizierte 2008 die Synthese des *cis*-konfigurierten Komplexes $cis\text{-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2\text{Me}_2]$, welcher bei Temperaturen von 50 °C unter Abgabe der beiden Methylgruppen zum Ni^0 -Komplex $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2]$ abreagiert (Schema 3.15 unten).^[218] Die abgespaltenen Methylgruppen konnten in Form von Methan, Ethan und nicht näher genannten löslichen, organischen Produkten in den NMR-Spektren detektiert werden. Vor diesem Hintergrund lag die Überlegung nahe, solche alkylsubstituierten Nickelkomplexe zu synthetisieren, die dann in Abscheidungs-experimenten durch Abspaltung der Methyl- oder anderer Alkylsubstituenten unter Alkanfreisetzung mit der Siliziumoberfläche des Wafers reagieren sollten. Hauptaugenmerk sollte hierbei zunächst auf die Einführung möglichst kleiner Gruppen wie CH_3 - oder auch CN-Liganden gelegt werden.

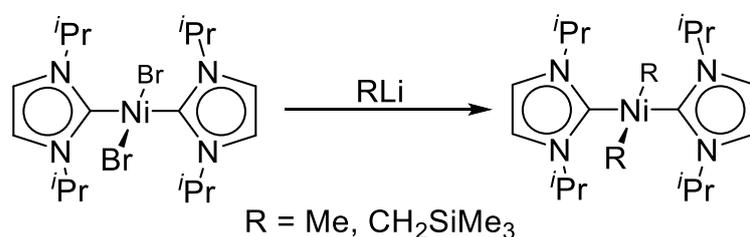
NHC-stabilisierte Nickelalkylkomplexe

Durch Umsetzung von $[\{\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\}_2(\text{COD})]$ mit Acetonitril, Adiponitril (ADN), Trimethylsilylcyanid oder auch Dimethylsulfoxid gelang es früher in der Arbeitsgruppe Komplexe der allgemeinen Form $trans\text{-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{R}^1)(\text{R}^2)]$ zu erhalten (Schema 3.15 oben).^[205] Ebenso gelang ausgehend von $trans\text{-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{Br})_2]$ **11** und Lithiumorganyle die Synthese von $trans\text{-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{Me})_2]$ **23** und $trans\text{-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (Schema 3.15 Mitte).^[215]

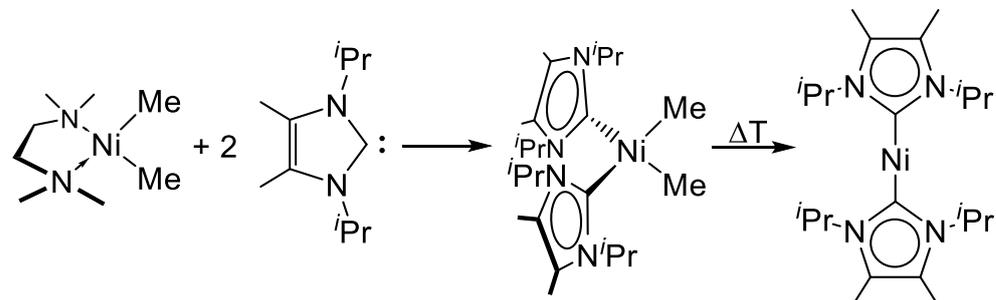
Schaub, Radius 2007



Fischer, Radius 2012



Pugh, Danopoulos 2008


 Schema 3.15 Syntheserouten für alkylierte Nickel-NHC-Komplexe nach Radius und Danopoulos.^[205,215,218]

Für weiterführende Untersuchungen wurden die Komplexe *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Me)₂] **23** und *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Me)(CN)] **27** nach Literaturvorschrift, aber in größerem Maßstab synthetisiert.^[76,215] Verbindung **23** wird als orangefarbener Feststoff beschrieben, konnte jedoch durch Ersatz des Lithiumorganyls MeLi mit dem Grignardreagenz MeMgCl und Durchführung der Reaktion in Diethylether als hellgelber Feststoff isoliert werden. Prinzipiell läuft diese Reaktion relativ schnell ab, für größere Ansätze wurde das Reaktionsgemisch aber zumeist über Nacht gerührt, um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten. Nach Aufarbeitung dieser Reaktionsansätze wird in der Regel in den NMR-Spektren ein zweiter Signalsatz, beobachtet der dem *cis*-konfigurierten Komplex *cis*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Me)₂] *cis*-**23** zugeordnet wurde (Abb. 3.40). Die Resonanzen des NHC-

Liganden von *cis-23* liegen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum leicht zu höherem Feld verschoben vor (Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen: 5.73 ppm, Rückgratprotonen: 6.36 ppm), wobei für die Methylprotonen der *iso*-Propyleinheit zwei Dubletts bei 0.88 ppm und 1.30 ppm beobachtet werden. Die Methylgruppen des Nickelatoms werden um etwa 0.5 ppm ins Tieffeld verschoben als Singulett bei 0.16 ppm detektiert. Im Zuge dieser Arbeit ist es nicht gelungen, Verbindung *cis*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Me)₂] *cis-23* vom *trans*-konfigurierten Komplex *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Me)₂] **23** durch Sublimation oder Umkristallisation abzutrennen oder Letzteren vollständig zum *cis*-konfigurierten Komplex *cis-23* umzusetzen. Die durchgeführten Elementaranalysen bestätigen aber die Reinheit des *cis*-/*trans*-Isomergemisches, weshalb dieses ebenfalls für Stabilitäts- und Sublimationstests sowie DTA/TG-Analysen verwendet wurde (vgl. Kapitel 3.6.3). DFT-Rechnungen zeigen, dass der *trans*-konfigurierte Komplex **23** gegenüber *cis*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Me)₂] *cis-23* energetisch um 21.0 kJ/mol begünstigt ist. Weshalb sich in Lösung dennoch anteilig *cis-23* bildet, konnte nicht abschließend geklärt werden.

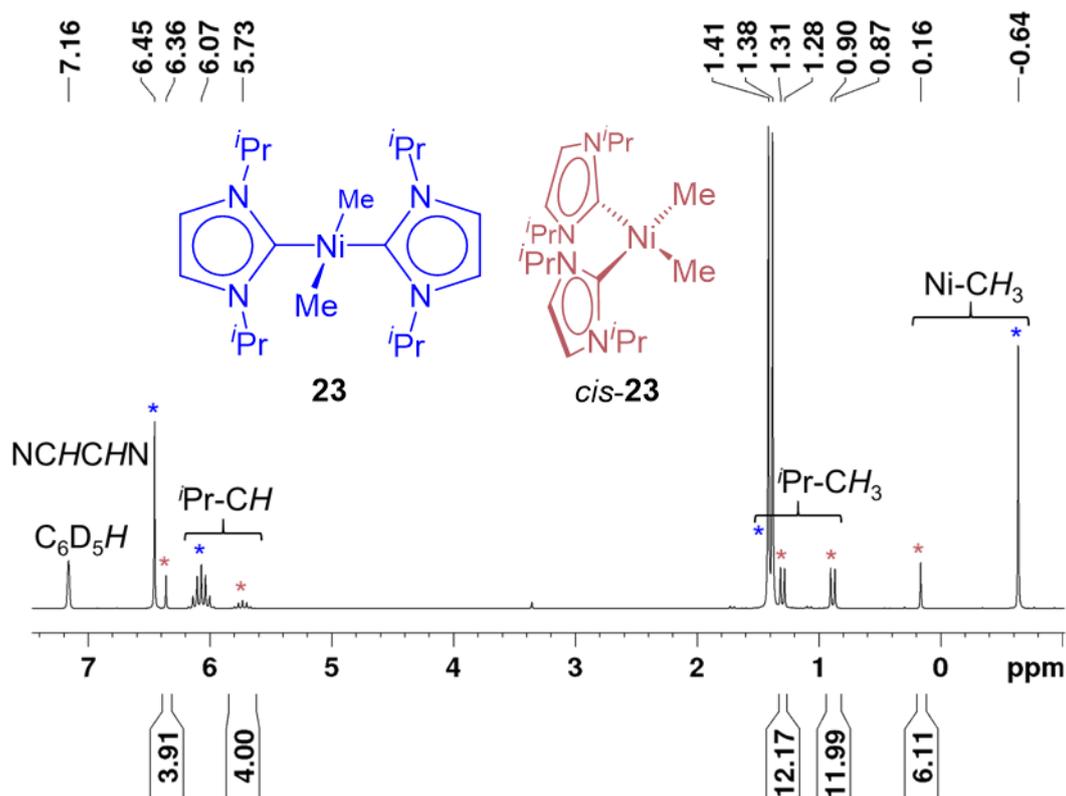
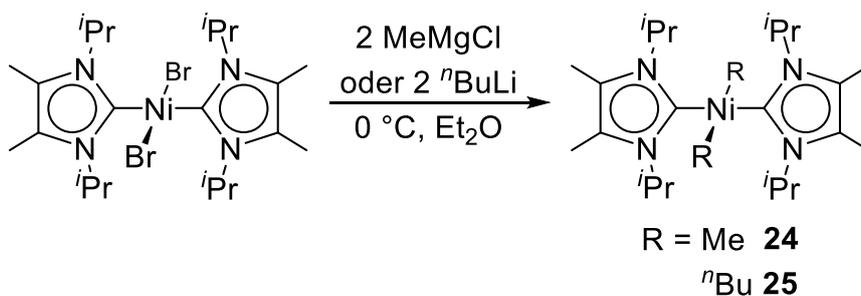


Abb. 3.40 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des *cis*-/*trans*-Komplexgemisches von *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Me)₂] **23** (blau) und *cis*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Me)₂] *cis-23* (rot).

In weiteren Versuchen ist es im Rahmen dieser Arbeit erstmals gelungen, die Verbindungen *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(Me)₂] **24** und *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(ⁿBu)₂] **25** ausgehend von *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(Br)₂] **13** darzustellen (Schema 3.16).



Schema 3.16 Syntheserouten für die Darstellung der Komplexe *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im^{Me})₂(Me)₂] **24** und *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im^{Me})₂(ⁿBu)₂] **25**.

Versuche eine bisalkylierte Spezies ausgehend von *trans*-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(Br)₂] **12** zu generieren (Variation des Alkylierungsreagenzes MeMgCl, MeLi oder ZnMe₂; starker Überschuss des Alkylierungsmittels; erhöhte Temperatur) resultierten in schwarzen Reaktionsgemischen, die die Zersetzung der Nickelkomplexe anzeigen. Im Falle der Methyl- bzw. *n*-Butylsubstituierten Verbindungen *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im^{Me})₂(Me)₂] **24** und *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im^{Me})₂(ⁿBu)₂] **25** konnten die besten Ausbeuten (**24**: 75%, **25**: 39%) bei der Umsetzung von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im^{Me})₂(Br)₂] **13** mit den Reagenzien MeMgCl bzw. ⁿBuLi bei Temperaturen von 0 °C in Diethylether erzielt werden. Die Isomerisierung des Komplexes *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im^{Me})₂(Me)₂] **24** zur entsprechenden *cis*-konfigurierten Spezies, wie für die ⁱPr₂Im-substituierte Verbindung gefunden (*cis*-/*trans*-Isomerisierung von **23** zu *cis*-**23**), wurde auch bei hohen Temperaturen nicht beobachtet. Ab einer Temperatur von 80 °C tritt Zersetzung ein. Die Komplexe **24** und **25** konnten mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse vollständig charakterisiert werden. In Tabelle 3.9 sind die erhaltenen Daten zusammengefasst und auch die Werte der *cis*- bzw. *trans*-konfigurierten Komplexe [Ni(ⁱPr₂Im)₂(Me)₂] (**23**/*cis*-**23**) zum Vergleich aufgeführt.

Tabelle 3.9 Resonanzen der Protonen und Kohlenstoffatome der Nickel–Alkylgruppen, sowie der Carbenkohlenstoffatome im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum und die Ausbeute der Komplexe *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Me})_2]$ **23**, *cis*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Me})_2]$ *cis*-**23**, *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{Me})_2]$ **24** und *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(^n\text{Bu})_2]$ **25**.

	$\delta_{\text{H}(\text{Ni-R})}/\delta_{\text{C}(\text{Ni-R})}$ [ppm]	$\delta_{\text{C}(\text{Carben})}$ [ppm]	Ausbeute [%]
<i>trans</i> - $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Me})_2]$ 23	R = Me −0.64/−11.0	203.4	87
<i>cis</i> - $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Me})_2]$ <i>cis</i> - 23	R = Me 0.16/--- ^a	--- ^a	(18) ^b
<i>trans</i> - $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{Me})_2]$ 24	R = Me −0.61/−10.8	203.5	75
<i>trans</i> - $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(^n\text{Bu})_2]$ 25	R = CH ₂ 0.20/12.3	203.5	39

a) Probe zu dünn für Detektion mittels $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie; b) Prozentualer Anteil an der Gesamtausbeute des *cis*-/*trans*-Isomergemisches von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Me})_2]$ (**23**/*cis*-**23**), bestimmt über das Integrationsverhältnis im ^1H -NMR-Spektrum.

In den Abbildungen Abb. 3.41 und Abb. 3.42 sind exemplarisch die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{Me})_2]$ **24** gezeigt. Die Protonen der Methylgruppen von **24** werden im ^1H -NMR-Spektrum bei −0.61 ppm beobachtet, die entsprechenden Kohlenstoffatome finden sich im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei −10.8 ppm und das Carbenkohlenstoffatom liegt bei 203.5 ppm.

Für den Komplex $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(^n\text{Bu})_2]$ **25** können die Signale der *n*-Butylliganden im ^1H -NMR-Spektrum bei 0.20 ppm (Ni-CH₂), 1.07 ppm (ⁿBu-CH₃), 1.28 ppm und 1.55 ppm (jeweils ⁿBu-CH₂) sowie im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum entsprechend bei 12.3 ppm (Ni-CH₂), 14.6 ppm (ⁿBu-CH₃), 31.2 ppm und 39.1 ppm (jeweils ⁿBu-CH₂) beobachtet werden. Die Resonanzen der NHC-Liganden liegen für alle in diesem Kapitel diskutierten Komplexe in den zu erwarteten und beispielsweise in Kapitel 3.2.1 oder Kapitel 3.3.1 diskutierten Bereichen.

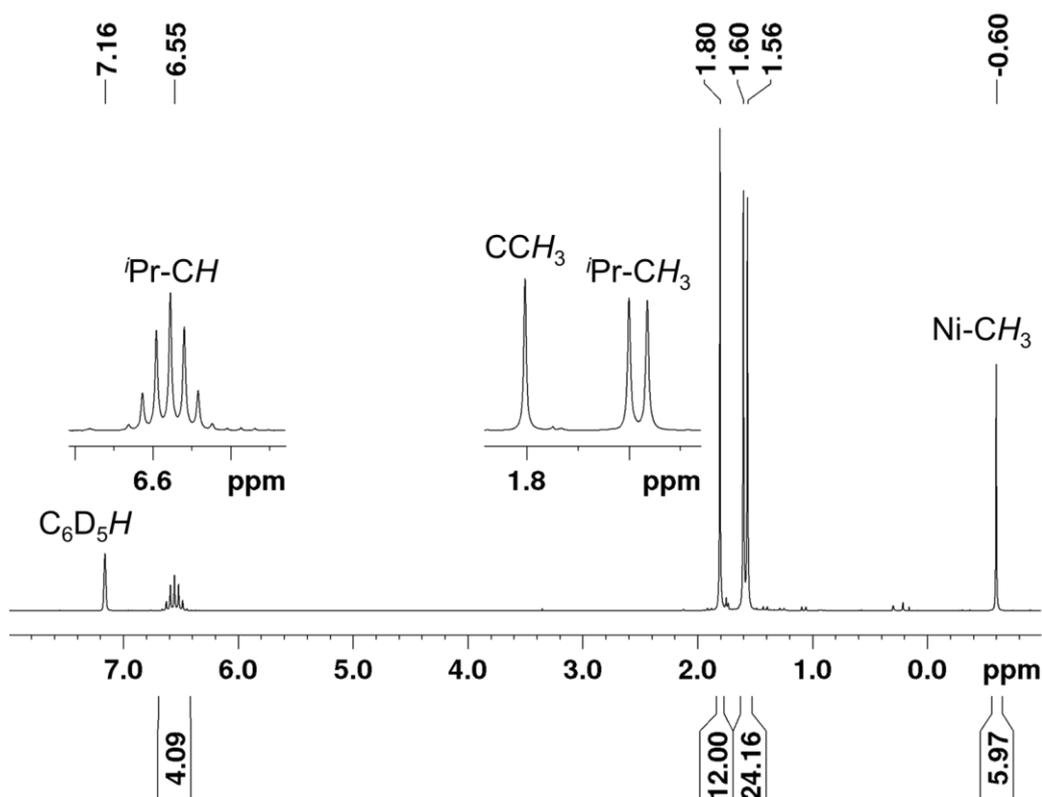


Abb. 3.41 ^1H -NMR-Spektrum von $\text{trans}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{Me})_2]$ **24** aufgenommen in C_6D_6 .

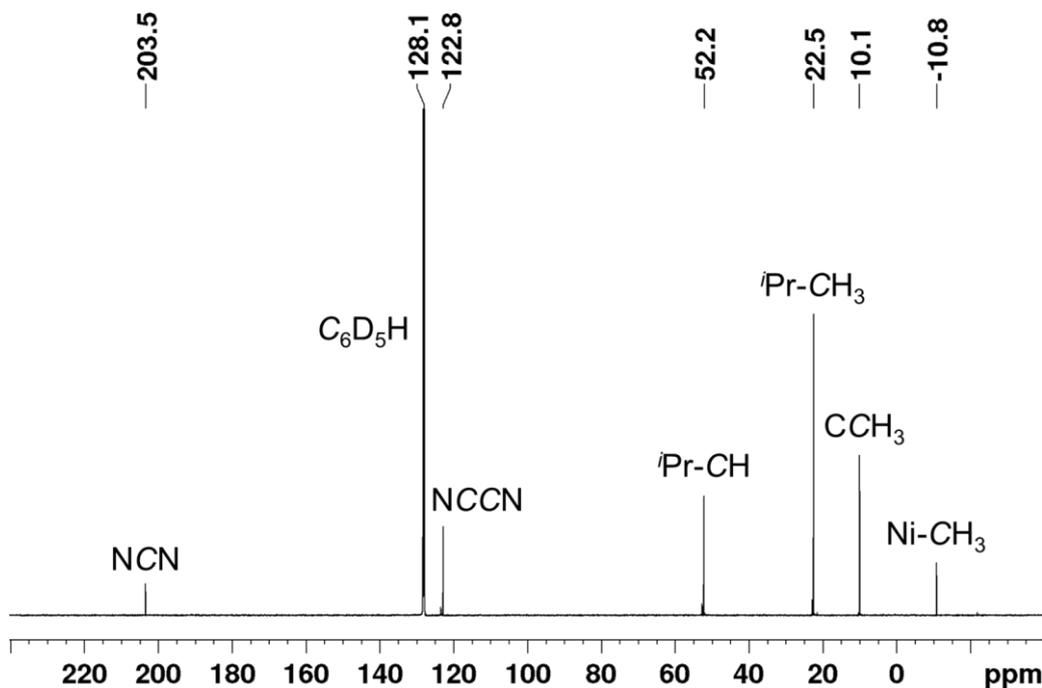


Abb. 3.42 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{trans}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{Me})_2]$ **24** aufgenommen in C_6D_6 .

Für röntgenographische Untersuchungen geeignete Kristalle konnten durch langsames Verflüchtigen des Lösungsmittels einer Diethyletherlösung bei Raumtemperatur (**24**), sowie durch Lagerung einer THF-Lösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ (**25**) erhalten werden. Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen sind in Abbildung Abb. 3.43 gezeigt.

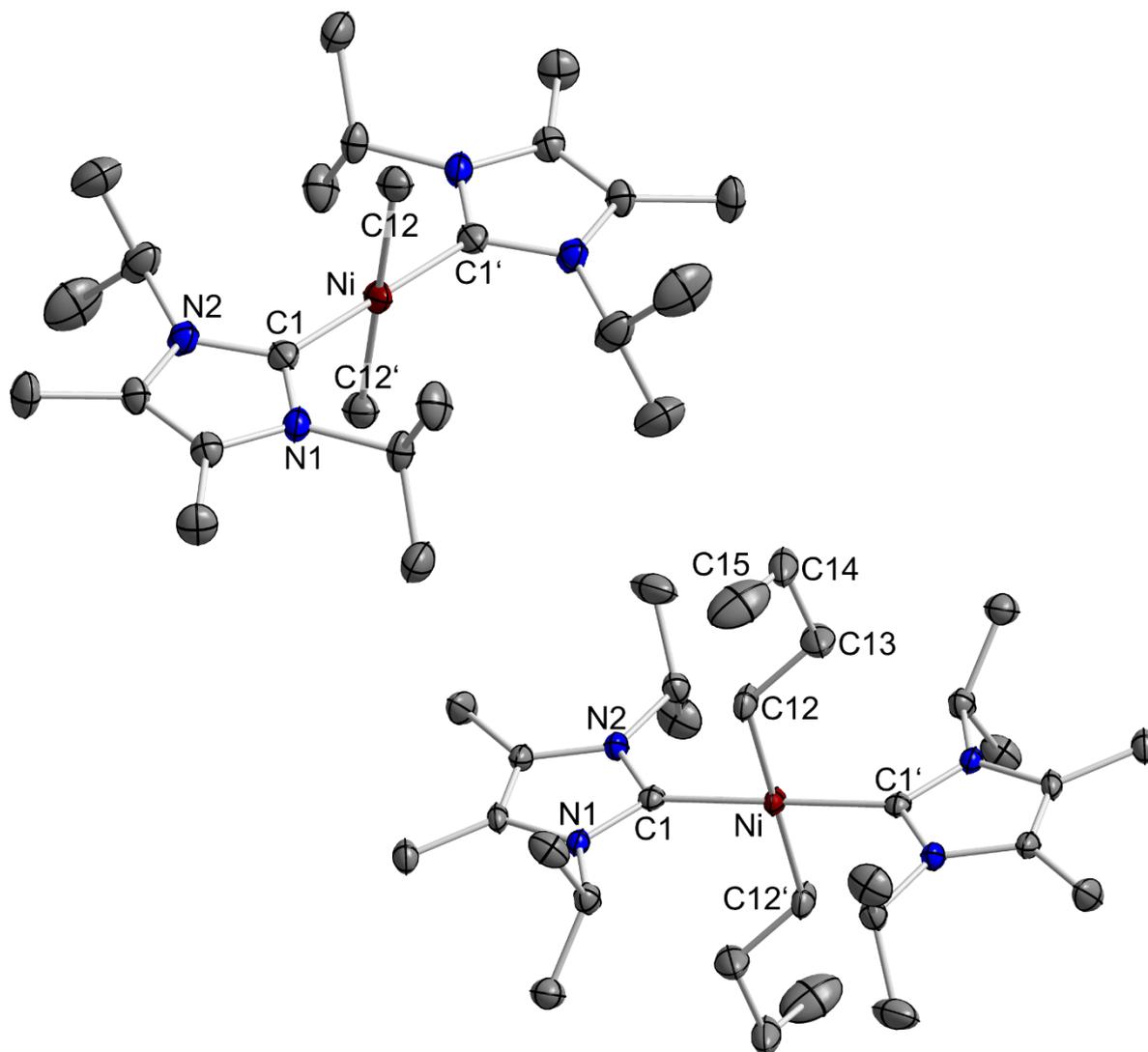
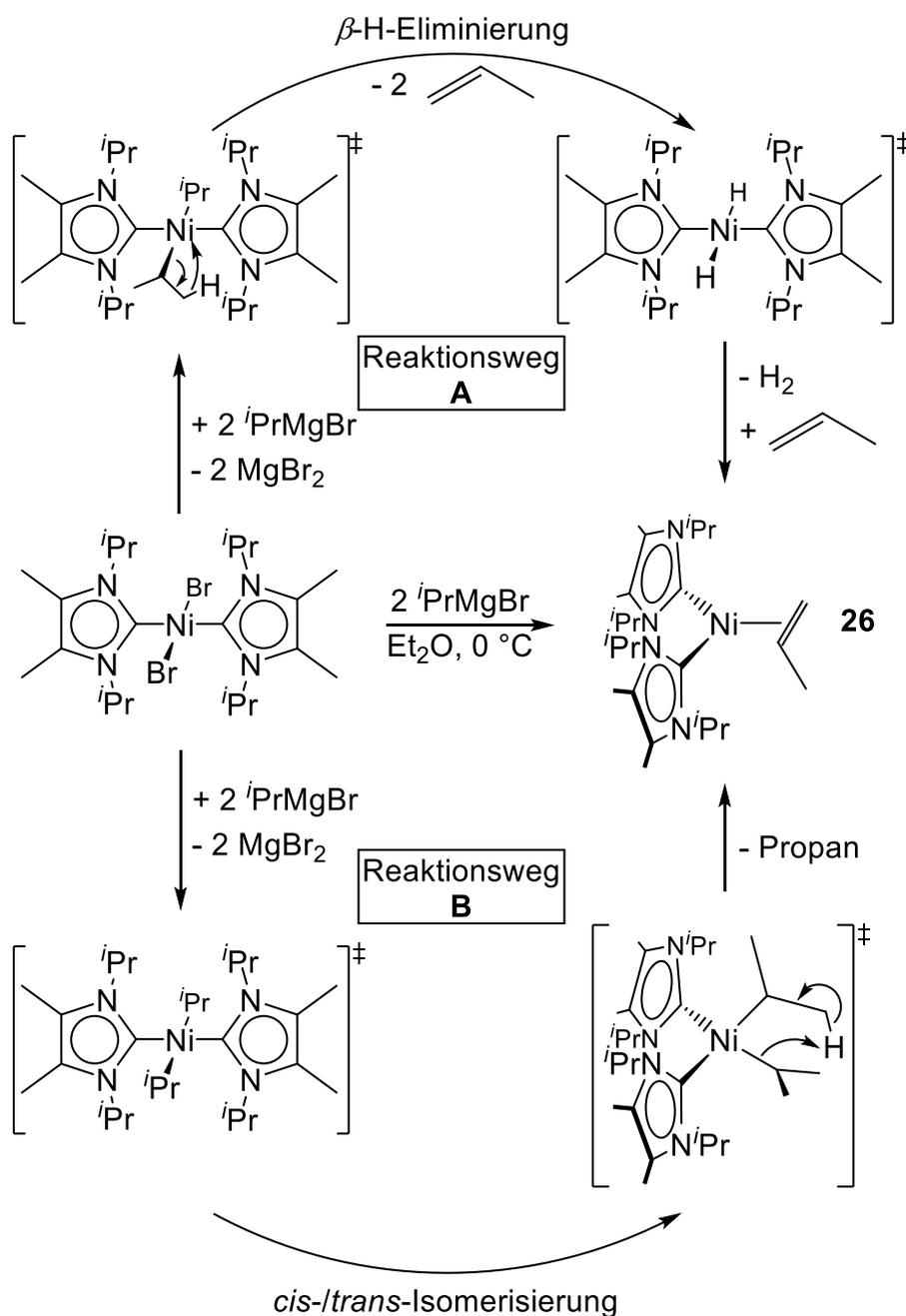


Abb. 3.43 Molekülstrukturen von *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(Me)₂] **24** (oben links) und *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(*n*Bu)₂] **25** (unten rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **24**: Ni–C1 1.8790(16), Ni–C12 2.0060(15), C1–Ni–C12 90.906(59), C1–Ni–C1' 180.000. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **25**: Ni–C1 1.8869(26), Ni–C12 2.0169(31), C12–C13 1.5030(35), C13–C14 1.5437(46), C14–C15 1.5023(51), N1–C1–Ni 129.757(212), C1–Ni–C12 88.086(123), C1–Ni–C1' 180.000(134).

Die Verbindung *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(Me)₂] **24** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n* mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit, der Komplex *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(*n*Bu)₂] **25** kristallisiert dagegen in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ mit zwei halben Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Das Nickelatom ist in beiden Fällen von zwei NHC- und zwei Methyl- bzw. *n*-Butylliganden quadratisch-planar koordiniert, wobei die jeweiligen Liganden untereinander eine *trans*-Stellung zueinander einnehmen. Die Atomabstände und Bindungswinkel sind ähnlich zu denen der Komplexe *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Br)₂]^[215] oder auch [Ni(*t*Bu₂Im)₂]^[218]. Die Bindungslängen der Komplexe **24** und **25** zwischen Nickelatom und Carbenkohlenstoffatom

(**24**: 1.8790(16) Å, **25**: 1.8869(26) Å) bzw. Alkylkohlenstoffatom C12 (**24**: 2.0060(15) Å, **25**: 2.0169(31) Å) und die Bindungswinkel die das Nickelatom mit den Carbenkohlenstoffatomen bzw. den Alkylsubstituenten C12 und C12' eingeht, sind einander sehr ähnlich und weichen nur minimal von den entsprechenden Werten beispielsweise der Verbindung *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Br)₂] **11** (Ni–C_{Carben} 1.906(3) Å) ab.^[215] Vergleicht man den *cis*-konfigurierten Komplex *cis*-[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(Me)₂] von Danopoulos^[218] mit der *trans*-konfigurierten Spezies **24**, so wird deutlich, dass die Atomabstände des Nickelatoms zu den Carbenkohlenstoffatomen von **24** mit 1.8790(16) Å kürzer (1.930(2) Å, 1.910(2) Å) bzw. zu den Methylkohlenstoffatomen mit 2.0060(15) Å länger (1.966(2) Å, 1.975(3) Å) sind. Die Atomabstände der *n*-Butylsubstituenten von **25** liegen mit 1.5023(51) Å bis 1.5437(46) Å im für C–C-Einfachbindungen zu erwartenden Bereich.^[230,231]

Die Variation der eingesetzten Lithiumorganyle bzw. Grignardreagenzien bei der Umsetzung mit *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Br)₂] **11** lieferte keine isolierbaren Produkte. Mit den Grignardreagenzien EtMgBr und *i*PrMgBr konnten lediglich schwarze Suspensionen erhalten werden, was für die Zersetzung von eventuell gebildeten Alkylkomplexen spricht. Diese Vermutung konnte durch die Umsetzung von *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(Br)₂] **13** mit *i*PrMgBr bestätigt werden. Hierbei bildete sich zwar erneut ein schwarzer Niederschlag, was für die Zersetzung des Produktes *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(*i*Pr)₂] spricht, die überstehende Diethyletherlösung wies jedoch eine leichte Gelbfärbung auf. Diese wurde abgetrennt und der gelbe Rückstand gelöst in Hexan bei –30 °C über Nacht gelagert, wodurch für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle erhalten werden konnten. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse zeigt einen Nickelkomplex der Zusammensetzung [Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(η^2 -H₂CCHCH₃)] **26** (Abb. 3.44), der über zwei denkbare Reaktionsmechanismen erhalten werden kann (Schema 3.17).



Schema 3.17 Mögliche Reaktionswege (**A/B**) zur Synthese von $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\eta^2\text{-H}_2\text{CCHMe})]$ **26**.

In beiden Fällen bildet sich zunächst die bisalkylierte Verbindung *trans*- $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(i\text{Pr})_2]$ aus der Umsetzung von *trans*- $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{Br})_2]$ **13** mit $i\text{PrMgBr}$. Im Fall des Reaktionswegs **A** (Schema 3.17 oben) wird durch zweifache $\beta\text{-H-Eliminierung}$ und der Abspaltung von zwei Propenmolekülen ein sehr instabiler Dihydridokomplex gebildet. Aus diesem geht durch reduktive Eliminierung des Dihydrids das Ni^0 -Komplexfragment $\{\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2\}$ hervor, vergleichbar mit der von Danopoulos beobachteten Abspaltung der Methylgruppen im Komplex $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2\text{Me}_2]$ zu $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2]$.^[218] Möglicherweise ist diesem Schritt noch eine im Schema nicht abgebildete *cis*-/*trans*-Isomerisierung vorgeschaltet. Abschließend wird durch die

Koordination eines in Lösung befindlichen Propenmoleküls das Ni⁰-Komplexfragment erhalten. Da die Konzentration an Propen in Lösung recht gering ist, beobachtet man großteils Zersetzung der instabilen Dihydridospezies und nur wenig Produkt [Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(*η*²-H₂CCHCH₃)] **26**. Reaktionsweg **B** läuft über eine reduktive Eliminierung unter Abspaltung von Propan nach vorangegangener *cis*-/*trans*-Isomerisierung der bisalkylierten Verbindung *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(*i*Pr)₂] ab (Schema 3.17 unten).

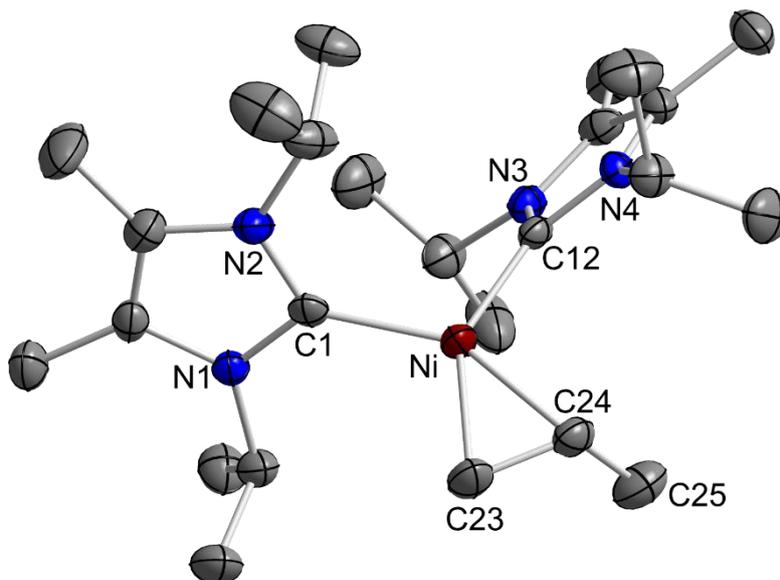


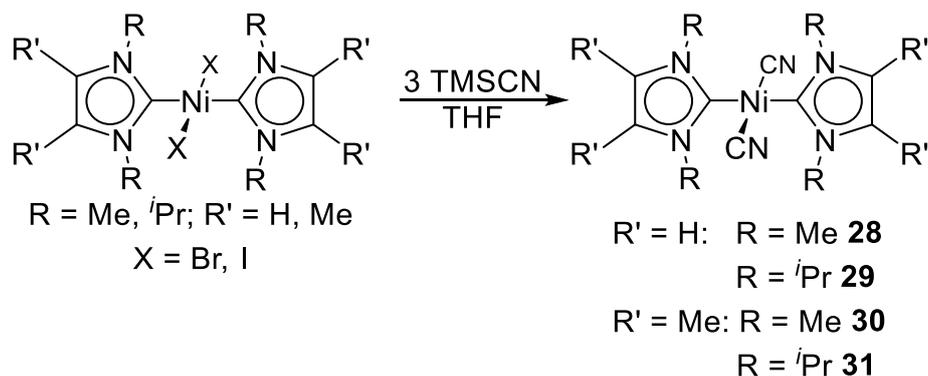
Abb. 3.44 Molekülstruktur von [Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(*η*²-H₂CCHMe)] **26** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni–C1 1.9203(29), Ni–C12 1.9119(28), Ni–C23 1.9542(30), Ni–C24 1.9521(29), Ni–(C23–C24)_{Centroid} 1.8168(5), C23–C24 1.4338(43), C24–C25 1.5051(46), C1–Ni–C12 108.202(116), C1–Ni–(C23–C24)_{Centroid} 128.009(87), C12–Ni–(C23–C24)_{Centroid} 123.599(86), C23–C24–C25 121.636(269), Ebene(N1–C1–N2)–Ebene(Ni–C23–C24) 59.697(168), Ebene(N3–C12–N4)–Ebene(Ni–C23–C24) 59.215(123), Ebene(N1–C1–N2)–Ebene(N3–C12–N4) 87.376(232).

[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(*η*²-H₂CCHMe)] **26** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n* mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das zentrale Nickelatom ist trigonalplanar von zwei NHCs und einem *side-on*-koordinierenden Propen umgeben. Die Bindungslängen und -winkel liegen im Bereich ähnlicher Olefinkomplexe, wie die in Kapitel 3.3.2 diskutierten Verbindungen [Ni(Me₂Im)₂(*η*²-C₂H₄)] **14**, [Ni(Me₂Im)₂(*η*²-COE)] **16** oder [Ni(Me₂Im^{Me})₂(*η*²-COE)] **17**.

NHC-stabilisierte Nickelcyanidokomplexe

Die bisher beschriebenen Nickelalkylkomplexe konnten die thermischen Anforderungen an einen CVD- bzw. ALD-Präkursor - niedriger Sublimations-, hoher Zersetzungspunkt - nicht ausreichend erfüllen (vgl. Kapitel 3.6.3), weswegen im Folgenden durch die Einführung von Cyanidoliganden eine Stabilisierung der Nickelkomplexe bezüglich Sublimation und Zersetzung untersucht werden sollte. Mit den reaktiven Cyanidanionen bilden die Übergangsmetalle der zehnten Gruppe in der Oxidationsstufe +2 thermodynamisch gesehen zumeist sehr stabile Komplexverbindungen. Eine Begründung hierfür findet sich in der „spektrochemischen Reihe der Liganden“ bzw. der Ligandenfeldtheorie.^[232-234] Je größer die Lewis-Basizität eines Liganden bzw. die Ladung des Metallkations ist, umso größer ist die resultierende Aufspaltung der Orbitale der d-Elektronen des Komplexes, was die Wahrscheinlichkeit für *low-spin*-Komplexe erhöht. Für Nickelkomplexe der Zusammensetzung *trans*-[Ni(NHC)₂(CN)₂] (16 Valenzelektronen) kommt, aufgrund der starken Lewis-Basizität der Cyanidanionen und deren geringem sterischen Anspruch, das quadratisch-planare Aufspaltungsmuster zum Tragen. Da hier die HOMO-LUMO-Aufspaltung der d-Orbitale größer als die Spinpaarungsenergie ist, ist dieses Strukturmotiv energetisch bevorzugt, anders als im Fall von weniger basischen, sperrigen Liganden, für welche das tetraedrische Aufspaltungsmuster bevorzugt wird.

Ein Syntheseweg für solche Komplexe liegt einerseits in der Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2]_2(\text{COD})$ mit Acetonitril hin zu gemischt substituierten Verbindungen wie *trans*-[Ni(NHC)₂(Me)(CN)] oder zu Biscyanidokomplexen der Zusammensetzung *trans*-[Ni(NHC)₂(CN)₂].^[205] Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Dibromokomplexe *trans*-[Ni(Me₂Im)₂(I)₂] **10**, *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Br)₂] **11**, *trans*-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(Br)₂] **12** und *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(Br)₂] **13** mit dem Reagenz Trimethylsilylcyanid (TMSCN) umgesetzt. Hierbei bildet sich mit dem entstehenden Nebenprodukt Trimethylsilylbromid eine sehr gute, weil flüchtige Abgangsgruppe, die dem Reaktionsgemisch entzogen werden kann. Auf diesem Weg sind die Komplexe *trans*-[Ni(Me₂Im)₂(CN)₂] **28**, *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(CN)₂] **29**, *trans*-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(CN)₂] **30** und *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(CN)₂] **31** als farblose bis leicht rosafarbene, luftstabile Feststoffe in nahezu quantitativer Ausbeute zugänglich (Schema 3.18). Dabei wurde der literaturbekannte Komplex **29** erstmals über diesen Syntheseweg synthetisiert, die Verbindungen **28**, **30** und **31** stellen komplett neue Verbindungen dar.



Schema 3.18 Syntheseweg für die Darstellung der Biscyanidokomplexe *trans*-[Ni(Me₂Im)₂(CN)₂] **28**, *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(CN)₂] **29**, *trans*-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(CN)₂] **30** und *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(CN)₂] **31**.

Die Zusammensetzung der Biscyanidokomplexe wurde mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse oder Massenspektrometrie belegt, wobei die erhaltenen Werte in den NMR- und IR-Spektren in den zu erwartenden Verschiebungsbereichen liegen.^[205] In Tabelle 3.10 sind die charakteristischen Werte aus den IR- und NMR-Spektren sowie die jeweilige Ausbeute aufgeführt. So werden die Kohlenstoffatome der Cyanidoliganden in den ¹³C{¹H}-NMR-Spektren im Bereich von 131.9 ppm (**28**) bis 133.7 ppm (**31**) detektiert, die Carbenkohlenstoffatome finden sich im Bereich von 170.2 ppm (**30**) bis 173.6 ppm (**28**). Charakteristisch für diese Verbindungsklasse sind zudem die C–N-Streckschwingungen ν_{CN} in den IR-Spektren, die bei 2102 cm⁻¹ (**28**), 2104 cm⁻¹ (**31**), 2107 cm⁻¹ (**30**) und 2108 cm⁻¹ (**29**) beobachtet werden können.

Tabelle 3.10 Resonanzen der Kohlenstoffatome der Cyanidoliganden sowie der Carbenkohlenstoffatome im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum, der ν_{CN} -Streckschwingungen in den IR-Spektren und die Ausbeute der Komplexe *trans*-[Ni(Me₂Im)₂(CN)₂] **28**, *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(CN)₂] **29**, *trans*-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(CN)₂] **30** und *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(CN)₂] **31**.

	$\delta_{\text{CN}}/\delta_{\text{C}(\text{Carben})}$ [ppm]	ν_{CN} [cm ⁻¹]	Ausbeute [%]
<i>trans</i> -[Ni(Me ₂ Im) ₂ (CN) ₂] 28	131.9/173.6	2102	99
<i>trans</i> -[Ni(<i>i</i> Pr ₂ Im) ₂ (CN) ₂] 29	132.7/171.5	2108	93
<i>trans</i> -[Ni(Me ₂ Im ^{Me}) ₂ (CN) ₂] 30	133.1/170.2	2107	91
<i>trans</i> -[Ni(<i>i</i> Pr ₂ Im ^{Me}) ₂ (CN) ₂] 31	133.7/170.4	2104	38

Von den Verbindungen *trans*-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(CN)₂] **30** und *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im^{Me})₂(CN)₂] **31** konnten durch langsames Verdampfen von THF-Lösungen Einkristalle erhalten werden, die röntgenographisch untersucht wurden. Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen sind in Abb. 3.45 abgebildet.

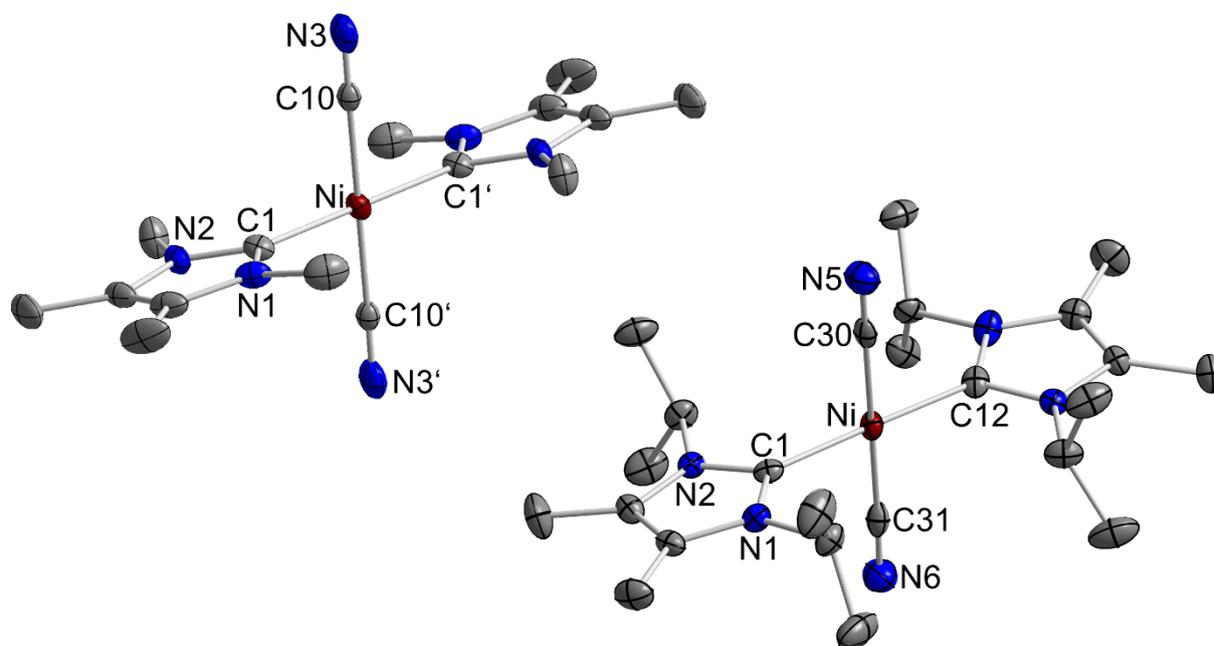


Abb. 3.45 Molekülstruktur von *trans*-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(CN)₂] **30** (links) und *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im^{Me})₂(CN)₂] **31** (rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **30**: Ni–C1 1.8993(30), Ni–C10 1.9021(32), C10–N3 1.0990(46), C1–Ni–C1' 180.00, C1–Ni–C10 90.592(130), Ni–C10–N3 179.431(312). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **31**: Ni–C1 1.8984(21), Ni–C12 1.9123(23), Ni–C30 1.8912(25), Ni–C31 1.8931(25), C30–N5 1.1235(35), C31–N6 1.1244(34), C1–Ni–C12 178.385(99), C1–Ni–C30 88.058(98), C1–Ni–C31 91.233(96), C30–Ni–C31 178.843(99), Ni–C30–N5 178.942(220), Ni–C31–N6 179.469(215), Ebene(N1–C1–N2)–Ebene(N3–C12–N4) 11.410(118).

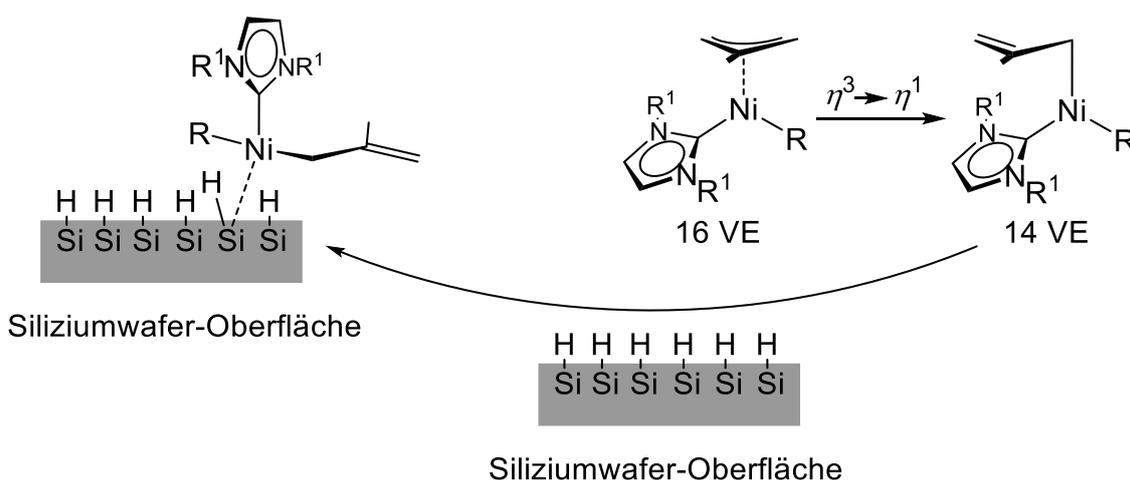
trans-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(CN)₂] **30** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*c* mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit, wobei das Nickelatom auf einem Inversionszentrum liegt. *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im^{Me})₂(CN)₂] **31** kristallisiert dagegen in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Nickelatome sind in beiden Fällen in einer quadratisch-planaren Anordnung von zwei Cyanidoliganden und zwei *N*-Heterozyklischen Carbenen umgeben. Dabei weisen jeweils die NHCs und die Cyanidoliganden eine *trans*-Konfiguration zueinander auf. Die Abstände und Bindungswinkel sind ähnlich zu denjenigen von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(CN)₂] **29** (Ni–C_{Carben} 1.900(2) Å, Ni–C_{CN} 1.887(3) Å)^[205] oder von *trans*-[Ni(CN)₂(P(CH₂OH)Ph₂)₂] (Ni–C_{CN} 1.858(3) Å).^[235] Einzig die Winkel Ni–C–N sind mit 178.942(220) ° bis 179.469(215) ° im Gegensatz zu **29** (169.0(3) °) wie erwartet nahezu

linear angeordnet. Zudem liegen in Verbindung **31** die beiden NHCs mit 11.410(118) ° gegeneinander verdreht vor.

Ausgehend von den entsprechenden Dibromokomplexen ist es gelungen mit den Methylierungsreagenzien MeMgCl oder MeLi die *trans*-konfigurierten Komplexe *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(Me)₂] **23**, *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im^{Me})₂(Me)₂] **24** bzw. mit ⁿBuLi *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im^{Me})₂(ⁿBu)₂] **25** zu isolieren und vollständig zu charakterisieren. Im Fall von **23** konnte zudem die Bildung der *cis*-konfigurierten Spezies *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(Me)₂] *cis*-**23** im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet werden, wobei sich hier ein Gleichgewicht zwischen den beiden Konformeren einstellt. Die Umsetzungsversuche mit Ethyl- oder *iso*-Propylgrignard zu alkylsubstituierten Nickelkomplexen der Zusammensetzung *trans*-[Ni(NHC)₂(alkyl)₂] lieferten keine isolierbaren Produkte. Aus der Umsetzung von **13** mit ⁱPrMgCl konnte aber ein mögliches Zerfallsprodukt [Ni(ⁱPr₂Im^{Me})₂(¹⁷²-H₂CCHMe)] **26** strukturell aufgeklärt werden. Durch Versetzen der Dibromo- bzw. Diiodokomplexe mit Trimethylsilylcyanid wurden zudem in fast quantitativen Ausbeuten die teils neuen Biscyanidokomplexe *trans*-[Ni(Me₂Im)₂(CN)₂] **28**, *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(CN)₂] **29**, *trans*-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(CN)₂] **30** und *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im^{Me})₂(CN)₂] **31** erhalten und vollständig charakterisiert.

3.4 NHC-stabilisierte Allylkomplexe des Nickels: Einführung eines elektronisch flexiblen Liganden

Die Intention der Synthese von Allylkomplexen im Zuge dieser Arbeit gründet auf dem ambidenten Charakter des Allylliganden (vgl. Kapitel 3.4.2, Abb. 3.47). Aufgrund seiner Flexibilität bezüglich der Haptizität des Allylliganden besteht die Möglichkeit, dass ein geeigneter Allylkomplex der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{NHC})(\eta^3\text{-allyl})(\text{R})]$ aus der Gasphase auf einem Siliziumwafer abgeschieden wird. Durch einen Haptizitätswechsel des Allylliganden von η^3 auf η^1 ist die Bildung eines hochreaktiven 14-Valenzelektronenkomplexes möglich, der an der Siliziumoberfläche angreift und so fixiert wird. Anschließend werden die organischen Bestandteile des Komplexes verbrannt, wodurch ein kontrolliertes Schichtwachstum von elementarem Nickel auf der Oberfläche des Siliziumwafers ermöglicht wird (Schema 3.19).



Schema 3.19 Schematische Darstellung der Anlagerung von Komplexen des Typs $[\text{Ni}(\text{NHC})(\eta^3\text{-allyl})(\text{R})]$ auf einer Siliziumwafer-Oberfläche im ALD-Zyklus.

3.4.1 Übergangsmetallkomplexe mit Allylliganden

Die von Wilke *et al.* 1956 gefundene katalytische, zyklische Polymerisation des Butadiens zu 1,5,9-Cyclododecatriens war der Startschuss für die systematische Untersuchung der katalytischen Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen, speziell des Nickels.^[236] Bogdanović berichtet 1973 unter anderem über die asymmetrische Synthese von Polymeren mit Katalysatoren aus π -Allylnickelhalogeniden. Die Zugabe von Lewis-Säuren wie etwa Aluminiumhalogeniden oder Alkylaluminiumhalogeniden erzeugte Katalysatorsysteme, welche beispielsweise für die Oligomerisierung von Olefinen eingesetzt wurden. Einen Durchbruch lieferte hier die

zusätzliche Addition von Phosphanen zum Reaktionsgemisch des Katalysators. Dadurch konnte z. B. die Propendimerisation gezielt gelenkt werden, so dass entweder 2-Methylpenten oder 2,3-Dimethylbuten das Hauptprodukt der Katalyse bildet.^[237-241]

Der erste synthetische Zugang zu Allylkomplexen gelang Jonassen und Slade in den Jahren 1957 und 1958.^[242,243] Durch die Umsetzung von $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{Cl})_2]_2$ oder $[\text{Pd}(\text{PhCN})_2(\text{Cl})_2]$ bzw. die *in situ*-Umsetzung von $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}]$ mit Butadien erhielten sie die Verbindungen $[\text{M}(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_2\text{Cl})(\mu^2\text{-Cl}))_2]$ (M = Pd, Pt) und $[\text{Co}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{HMe})]$ (Abb. 3.46). Jonassen und Slade deklarierten diese jedoch fälschlicherweise als η^2 -koordinierte Butadienkomplexe. Im Falle des Cobaltkomplexes wurde dieser Fehler von Smidt und Hafner 1959 im Zuge der Untersuchungen zur Reaktion von Palladiumchlorid mit Allylalkoholen korrigiert.^[244] Parallel zur Gruppe um Moiseev^[245] identifizierten sie ihre Verbindungen erstmals als „Bis-allyl-dipalladium(II)-dichlorid“, weswegen sie für den Cobaltkomplex von Jonassen und Slade eine ihrer Crotylverbindung $[\text{Pd}(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{HMe})(\mu^2\text{-Cl}))_2]$ entsprechende Struktur vorschlugen (Abb. 3.46). Vier Jahre später klärte zudem Shaw die Struktur der Palladium- und Platinallylkomplexe von Jonassen und Slade auf.^[246]

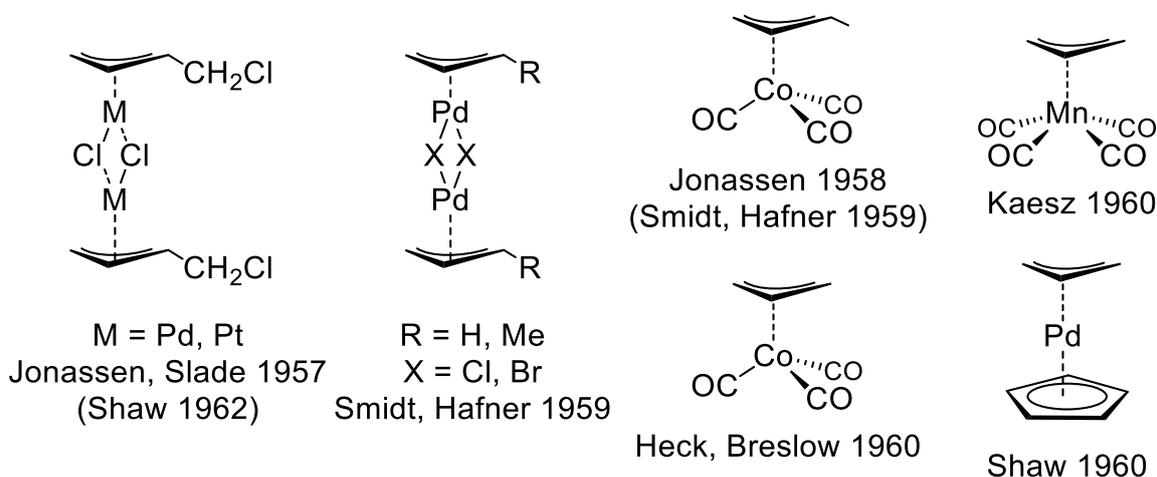
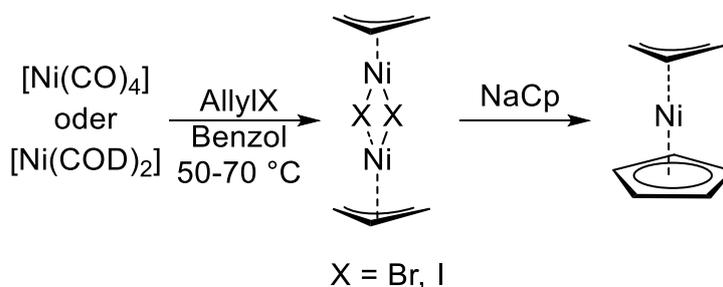


Abb. 3.46 Die ersten Übergangsmetall-Allylkomplexe der Jahre 1957 bis 1960.^[242-244,246-249]

In den folgenden Jahren konnten außerdem die Komplexe $[\text{Co}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)]$,^[247] $[\text{Pd}(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ ^[249] und $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)]$ ^[248] synthetisiert werden (Abb. 3.46).

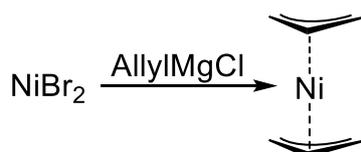
Die ersten Allylkomplexe des Nickels $[\text{Ni}(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\mu^2\text{-X})_2]$ (X = Br, I) wurden von Fischer und Bürger durch die Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ mit Allylbromid bzw. -iodid

synthetisiert (Schema 3.20).^[250,251] Die Ausbeuten waren mit etwa 11% jedoch sehr gering. Durch Versetzen dieser Komplexe mit NaCp gelang ihnen zudem die Darstellung von $[\text{Ni}(\eta^3\text{-H}_2\text{C-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$. Semmelhack und Helquist stellten 1972 eine verbesserte Synthese des Dimers auf der Basis von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ mit Ausbeuten über 85% vor, 1974 entwickelte Hegedus eine Route ausgehend von $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$.^[65,252]



Schema 3.20 Darstellung der dinuklearen Nickelbisallylkomplexe $[\text{Ni}(\eta^3\text{-H}_2\text{C-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\mu^2\text{-X})_2]$ (X = Br, I) und erste Reaktivitätsuntersuchung nach Fischer und Bürger.^[251,252]

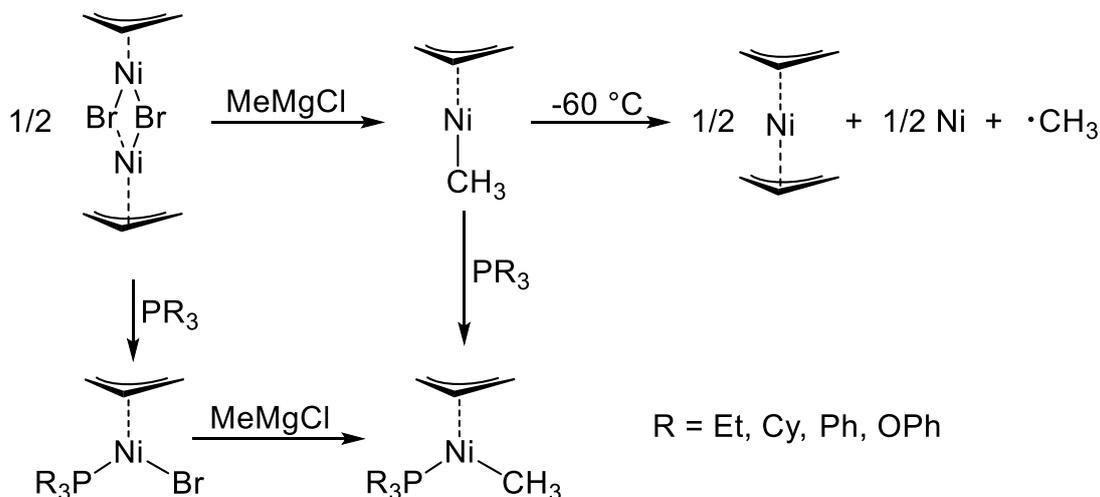
Der homoleptische π -Allylkomplex des Nickels, $[\text{Ni}(\eta^3\text{-H}_2\text{C-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)_2]$, konnte 1961 von Wilke und Bogdanović aus Nickeldibromid und Allylgrignardreagenz gewonnen werden (Schema 3.21).^[253] Homoleptische Allylkomplexe wurden in der Folge für viele weitere Metalle über diese Syntheseroute zugänglich (z. B. $[\text{M}(\eta^3\text{-H}_2\text{C-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)_2]$ (M = Ni, Pd, Pt), $[\text{M}(\eta^3\text{-H}_2\text{C-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)_3]$ (M = V, Cr, Fe, Co), $[\text{M}(\eta^3\text{-H}_2\text{C-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)_4]$ (M = Zr, Mo, W, Th)).^[237,253-255]



Schema 3.21 Darstellung des homoleptischen Nickelbisallylkomplexes $[\text{Ni}(\eta^3\text{-H}_2\text{C-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)_2]$ nach Wilke und Bogdanović.^[253]

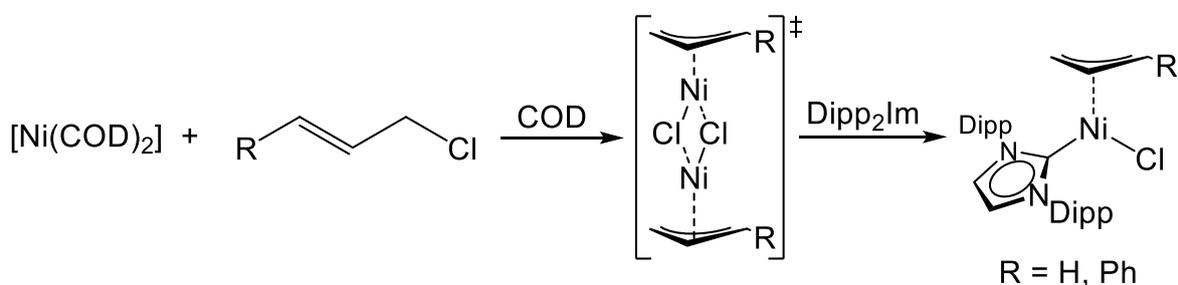
Auf Basis des von Fischer und Bürger synthetisierten, dimeren π -Allylnickelbromids $[\text{Ni}(\eta^3\text{-H}_2\text{C-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\mu^2\text{-Br})_2]$, konnten Wilke *et al.* fünf Jahre später durch Zugabe von Phosphanen den dimeren Komplex spalten und monomere Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{PR}_3)(\eta^3\text{-H}_2\text{C-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{Br})]$ erhalten.^[256] Eine Spaltung des dimeren Halogenids gelang ihnen auch durch die Umsetzung mit MeMgCl, allerdings zersetzt sich die resultierende Verbindung $[\text{Ni}(\eta^3\text{-H}_2\text{C-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{Me})]$ unter Schutzgasatmosphäre in Lösung bereits bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-50\text{ }^\circ\text{C}$. Durch Phosphanaddition konnten sie diese Zersetzungsreaktion verhindern und Verbindungen des Typs $[\text{Ni}(\text{PR}_3)(\eta^3\text{-H}_2\text{C-}$

$\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2(\text{Me})$] isolieren, die ebenfalls aus der Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{PR}_3)(\eta^3\text{-H}_2\underline{\text{C}}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2(\text{Br}))_2]$ mit MeMgCl erhalten werden können (Schema 3.22).



Schema 3.22 Reaktivitätsuntersuchungen an der dinuklearen Verbindung $[\text{Ni}(\eta^3\text{-H}_2\underline{\text{C}}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\mu^2\text{-Br})_2]$ mit Grignardreagenzien und Phosphanen nach Wilke *et al.*^[256]

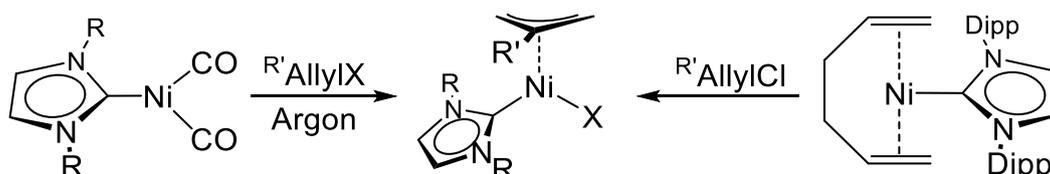
Die ersten NHC-stabilisierten Nickelkomplexe mit η^3 -koordiniertem Allylliganden wurden von der Arbeitsgruppe Sigman im Jahr 2003 vorgestellt.^[257] Durch die Reaktion von $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ mit Allylchlorid oder Cinnamylchlorid generierten sie analog zu Hegedus *et al.*^[252] den dimeren Nickelkomplex $[\text{Ni}(\eta^3\text{-H}_2\underline{\text{C}}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{HR})(\mu^2\text{-Cl})_2]$ (R = H, Ph), welcher *in situ* mit Dipp_2Im zu $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\underline{\text{C}}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{HR})(\text{Cl})]$ (R = H, Ph) umgesetzt wird (Schema 3.23). Über den Weg von *in situ* generiertem oder isoliertem dimerem Nickelkomplex $[\text{Ni}(\eta^3\text{-H}_2\underline{\text{C}}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\mu^2\text{-X})_2]$ (X = Cl, Br, I, ODipp) und der anschließenden Umsetzung mit NHC, sind bis heute die meisten NHC-stabilisierten Nickelallylkomplexe zugänglich gemacht worden.^[257-261]



Schema 3.23 Synthese des ersten NHC-stabilisierten Nickelallylkomplexes nach Sigman *et al.*^[257]

Daneben sind auch einige andere Edukte zur Synthese solcher NHC-stabilisierten Nickelallylkomplexe geeignet. 2005 entdeckten Nolan *et al.*, dass die trigonal-planaren,

16 Valenzelektronen besitzenden Carbonylkomplexe $[\text{Ni}(\text{R}_2\text{Im})(\text{CO})_2]$ ($\text{R} = \text{Ad}, \text{}^t\text{Bu}$) mit Allylhalogeniden unter oxidativer Addition nahezu quantitativ zu Verbindungen der Form $[\text{Ni}(\text{R}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C=C(H)-CH}_2)(\text{X})]$ ($\text{R} = \text{Ad}, \text{}^t\text{Bu}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) reagieren (Schema 3.24 links).^[73] Ein ähnlich gutes Startmaterial stellt der Bisolefinkomplex $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2, \eta^2\text{-1,5-Hexadien})]$ dar, der ebenfalls mit einem Überschuss an Allyl- oder Methallylchlorid den gewünschten Komplex ergibt (Schema 3.24 rechts).^[262]

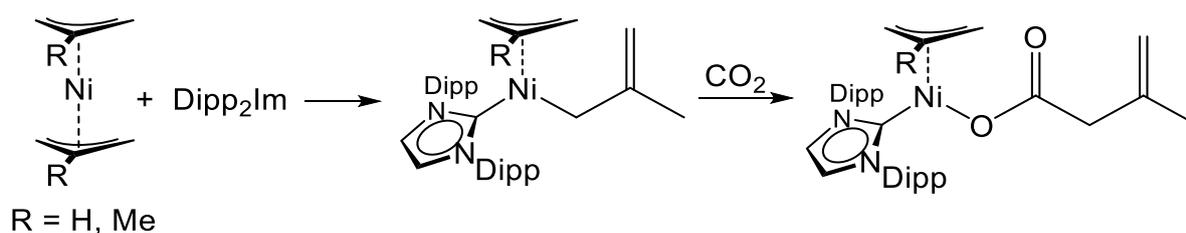


Nolan (links): $\text{R} = \text{Ad}, \text{}^t\text{Bu}$; $\text{R}' = \text{H}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$

Hazari (rechts): $\text{R} = \text{Dipp}$; $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}$; $\text{X} = \text{Cl}$

Schema 3.24 Darstellung von NHC-stabilisierten Nickelallylkomplexen nach Nolan *et al.* und Hazari *et al.* ^[73,262]

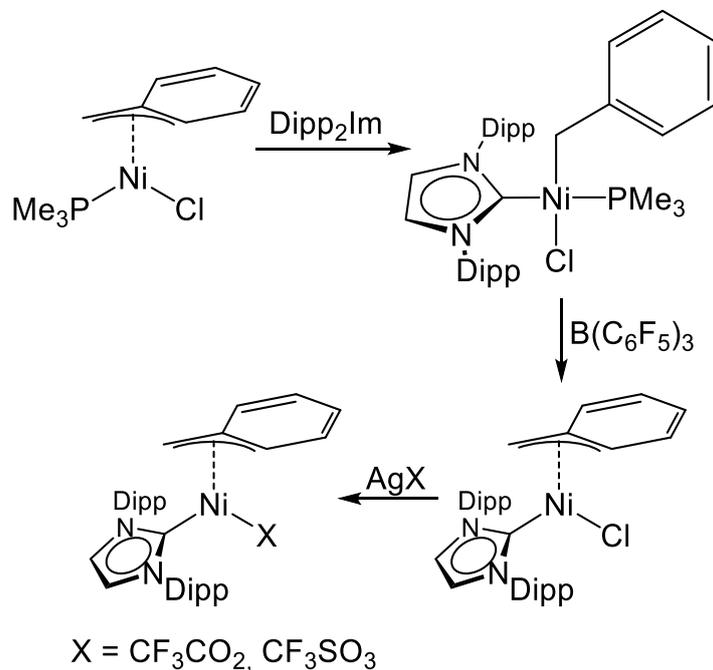
Eine weitere Möglichkeit NHC-stabilisierte Nickelkomplexe mit η^3 -koordiniertem Allylliganden darzustellen, liegt in der Umsetzung der homoleptischen Nickelbisallylkomplexe $[\text{Ni}(\eta^3\text{-H}_2\text{C=C(R)-CH}_2)_2]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) mit NHCs. Dabei machten sich Hazari *et al.* die Flexibilität des Allylliganden zunutze, da im Produkt der Umsetzung ein zuvor η^3 -gebundener Allylligand nun η^1 -koordiniert vorliegt. Außerdem konnten sie beobachten, dass CO_2 in die $\text{Ni}-\eta^1$ -Allyl-Bindung insertieren kann (Schema 3.25).^[261]



Schema 3.25 Synthese von NHC-stabilisierten Nickelallylkomplexen ausgehend von homoleptischen Nickelallylkomplexen nach Hazari *et al.* ^[261]

Ebenfalls eine interessante Form der allylischen Koordination zeigen η^3 -Benzylliganden, die über die CH_2 -Gruppe und zwei Arylkohlenstoffatome binden können. Ausgehend von dem von Carmona *et al.* vorgestellten Komplex $[\text{Ni}(\eta^3\text{-Benzyl})(\text{PMe}_3)(\text{Cl})]$ ^[263] erhielten Han *et al.* mit den NHCs Dipp_2Im oder Dipp_2Sim zunächst quadratisch-planare η^1 -Benzyl-Komplexe $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{PMe}_3)(\text{Benzyl})(\text{Cl})]$, die durch Umsetzung mit dem

PMe_3 -abstrahierenden Reagenz $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zu Komplexen der Form $[\text{Ni}(\eta^3\text{-Benzyl})(\text{NHC})(\text{Cl})]$ weiter reagieren (Schema 3.26).^[264] Zudem kann das Chloridatom mit Silbersalzen gegen CF_3CO_2^- oder CF_3SO_3^- -Reste ausgetauscht werden.



Schema 3.26 Synthese von η^3 -benzylkoordinierten Nickelkomplexen der Form $[\text{Ni}(\eta^3\text{-Benzyl})(\text{NHC})(\text{Cl})]$ am Beispiel des NHCs Dipp_2Im nach Han *et al.*^[264]

3.4.2 Bindungsvermögen des Allylliganden

Der Allylligand ist ambident bzw. elektronisch flexibel und kann σ -gebunden als Ein-elektronendonator oder π -gebunden als Dreielektronendonator vorliegen (Abb. 3.47).^[265,266]



Abb. 3.47 Der Allylligand als Ein- und Dreielektronendonator in Übergangsmetallkomplexen.

Im Falle der η^3 -Koordination erfolgt die Bindung zum Metallatom über die p_π -Orbitale des allylischen π -Systems, welches senkrecht zur Ebene der Allylkohlenstoffatome steht. Zur Bindung trägt eine σ -Hin- ($\Psi_1 \rightarrow d_z^2$), eine π -Hin- ($\Psi_2 \rightarrow d_{xy}$) sowie eine π -Rückbindung ($\Psi_3 \leftarrow d_{xz}$) bei, wobei die wichtige bindende π -Wechselwirkung über das Ψ_2 -Orbital des Allylsystems und dem d_{xy} -Orbital des Metalls erfolgt (Abb. 3.48 links).

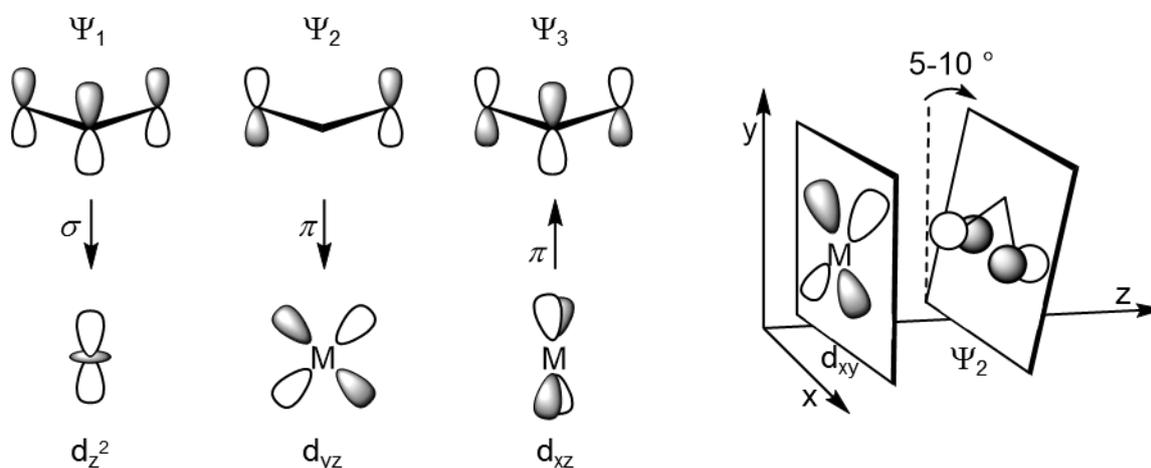


Abb. 3.48 Orbitalwechselwirkungen in η^3 -allylkoordinierten Übergangsmetallkomplexen.

Daneben ist eine charakteristische Verkippung des Allylliganden solcher Komplexsysteme um 5° bis 10° bezüglich der xy -Ebene zu beobachten (Abb. 3.48 rechts). Der Grund hierfür ist die durch die Verkippung bedingte, bessere Überlappung der Orbitale Ψ_2 und d_{xy} . Als Konsequenz sind die Atomabstände des Metallatoms zu den terminalen Kohlenstoffatomen in der Regel kürzer als zum zentralen Kohlenstoffatom.

3.4.3 NMR-Spektroskopie an NHC-stabilisierten Allylkomplexen des Nickels

Der Allylligand

Da in eigenen Untersuchungen zum Großteil der Allylligand Methallyl (2-Methyl-2-propenyl, $\eta^3\text{-H}_2\text{C-C(Me)-CH}_2$) zum Einsatz gekommen ist, werden im Folgenden die Besonderheiten des Allylliganden in Übergangsmetallkomplexen am Beispiel Methallyl erklärt.

Fedorov verglich im Jahr 1970 die $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen verschiedener organometallischer Allylkomplexe. Nach seiner Aussage werden für symmetrische Methallylkomplexe drei Resonanzen des Methallylliganden detektiert, wovon ein Singulett im Bereich um 2.0 ppm den Protonen der Methylgruppe zugeordnet werden kann. Außerdem sind jeweils die beiden Protonen in *syn*-Position („*syn*-Protonen“ H^{a} und H^{b}) bzw. *anti*-Position („*anti*-Protonen“ H^{c} und H^{d}) bezüglich der CH_3 -Gruppe der Allyleinheit chemisch äquivalent und treten gemeinsam in Resonanz (Abb. 3.49).^[267]

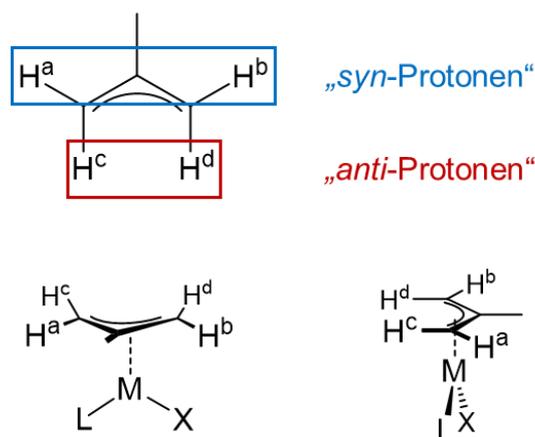


Abb. 3.49 Oben: Definition der *syn*- (H^{a} , H^{b}) bzw. *anti*-Protonen (H^{c} , H^{d}) des Methallylliganden; Unten: Exemplarische Anordnung des Methallylliganden in asymmetrischen Komplexen der Zusammensetzung $[\text{M}(\text{L})(\eta^3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{X})]$.

Bei gänzlich gehinderter Rotation des Allylliganden, zumeist in asymmetrischen Komplexen, werden dagegen vier getrennt voneinander detektierbare Protonensignale beobachtet. Zudem konnte Federov beobachten, dass die *syn*-Protonen $\text{H}^{\text{a}}/\text{H}^{\text{b}}$ im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in der Regel bei etwas tieferem Feld (2.7 ppm bis 4.4 ppm) als die *anti*-Protonen ($\text{H}^{\text{c}}/\text{H}^{\text{d}}$; 1.3 ppm bis 3.2 ppm) aufzufinden sind. Außerdem berichtet er von geminalen $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplungen zwischen den *syn*- und *anti*-Protonen von maximal 1.5 Hz.^[267]

In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wird der Methallyliligand in symmetrischen Komplexen durch drei Signale in den Bereichen von 20 ppm bis 25 ppm (Methylkohlenstoffatom), 45 ppm bis 65 ppm (CH_2 -Kohlenstoffatome; ein Signal aufgrund chemischer Äquivalenz) und 95.0 ppm bis 130 ppm (quartäres Kohlenstoffatom) detektiert.^[268] Im Fall asymmetrischer Komplexe der Zusammensetzung $[\text{M}(\text{L})(\eta^3\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}(\text{Me})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{X})]$ fanden Shaw *et al.* im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für die CH_2 -Kohlenstoffatome zwei Signale, beispielsweise für den Komplex $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\eta^3\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}(\text{Me})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{Cl})]$ bei 62.6 ppm und 78.1 ppm. Die unterschiedliche Verschiebung resultiert aus dem Einfluss des *trans*-ständigen Liganden, wobei sie in der Reihenfolge $\text{X} = \text{Br} > \text{Cl} > \text{acac} > \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ für die CH_2 -Kohlenstoffatome eine zunehmende Verschiebung der Signale ins Hochfeld beobachteten. So konnten sie das Signal bei 62.6 ppm der CH_2 -Gruppe in *trans*-Position zum Chloratom zuordnen und das Signal bei 78.1 ppm dem Kohlenstoffatom der CH_2 -Gruppe in *trans*-Stellung zum Phosphanliganden PPh_3 .^[268-270] Die entsprechenden CH_2 -Kohlenstoffatome des Allyliliganden der eigens synthetisierten Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{NHC})(\eta^3\text{-allyl})(\text{X})]$ werden im Folgenden als „*trans*-Cl“- oder „*trans*-Br“- bzw. „*trans*-NHC“-Kohlenstoffatom bezeichnet.

Stereoisomerie

Bei asymmetrischen Komplexen der allgemeinen Form $[\text{Ni}(\text{NHC})(\eta^3\text{-allyl})(\text{X})]$ liegt planare Chiralität vor, wodurch in den NMR-Spektren nicht unterscheidbare Enantiomere (Bild und Spiegelbild) vorliegen (Abb. 3.50).

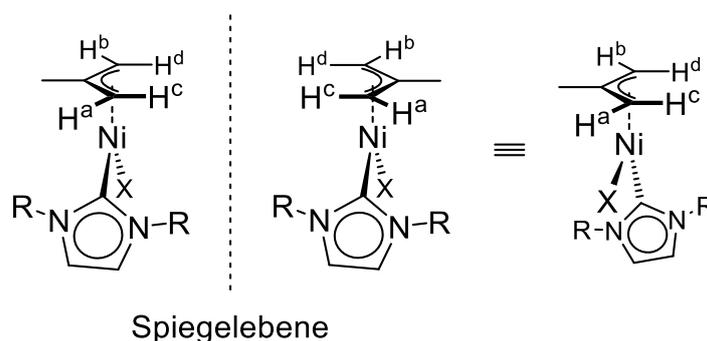


Abb. 3.50 Veranschaulichung der planaren Chiralität an Komplexen der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{R}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{X})]$ ($\text{R} = \text{alkyl}$; $\text{X} = \text{Halogen}$).

Diastereomere werden beobachtet, wenn die beiden Isomere nicht durch Spiegelung an einer Ebene ineinander überführbar sind. Sind beispielsweise die beiden Reste des NHCs des Komplextyps $[\text{Ni}(\text{RR}'\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{X})]$ ($\text{R} \neq \text{R}' = \text{alkyl}$; $\text{X} = \text{Halogen}$)

unterschiedlich, so stellen diese diastereotop Gruppen dar, wodurch die in Abb. 3.51 **A** gezeigten enantiomeren und diastereomeren Konfigurationen möglich sind.

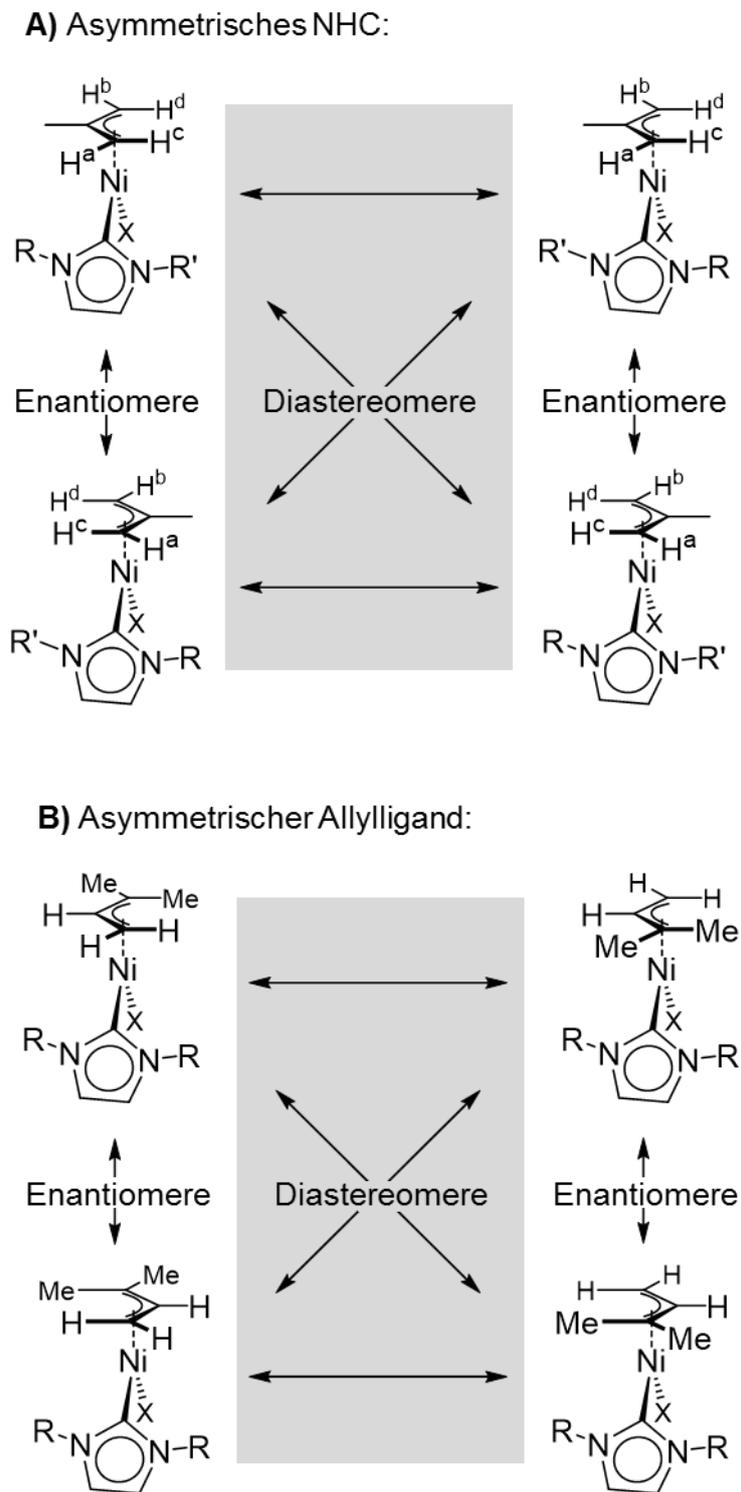


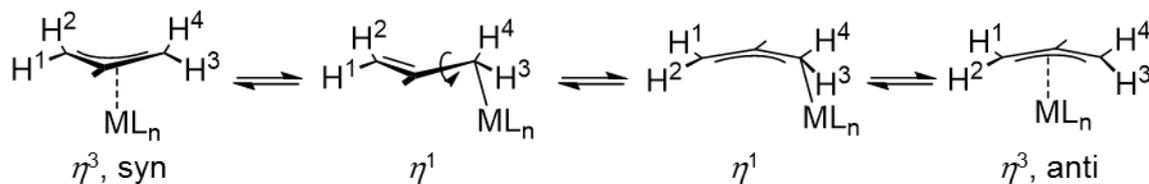
Abb. 3.51 Veranschaulichung der Enantiomere und Diastereomere von Komplexen der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{RR}'\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{X})]$ ($\text{R} \neq \text{R}' = \text{alkyl}$; $\text{X} = \text{Halogen}$; **A**) bzw. $[\text{Ni}(\text{R}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{H})\text{-CMe}_2)(\text{X})]$ ($\text{R} = \text{alkyl}$; $\text{X} = \text{Halogen}$; **B**).

Dementsprechend werden in den NMR-Spektren solcher Komplexe zwei Signalsätze der Diastereomeren beobachtet. Gleiches gilt für den Fall der Verwendung eines asymmetrischen Allylliganden, wie beispielsweise $\eta^3\text{-H}_2\text{C-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{Me}_2$. Auch hier kann in den NMR-Spektren ein doppelter Signalsatz aufgrund des Vorliegens von zwei diastereomeren Konfigurationen des Komplextyps $[\text{Ni}(\text{R}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{Me}_2)(\text{X})]$ (R = alkyl; X = Halogen) beobachtet werden (Abb. 3.51 B).

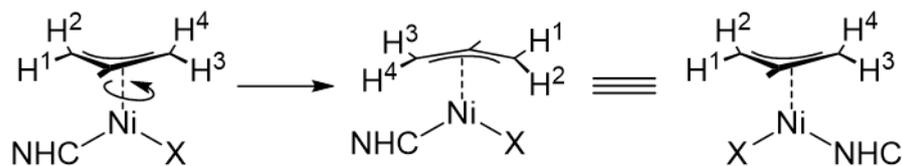
VT-¹H-NMR-Spektroskopie

Die Gruppe um Gomes fertigte von Komplexen des Typs $[\text{Ni}(\text{NHC})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{X})]$ (NHC = Me₂Im, Me₂Im^{Me}, ^tBu₂Im; X = Br, I) VT-¹H-NMR-Untersuchungen (VT = „variable temperature“) in Lösung an und konnte zeigen, dass diese Verbindungen stereochemisch flexibel sind.^[259] Bei Erhöhung der Temperatur wurden dabei drei simultan ablaufende, dynamische Prozesse identifiziert und zugeordnet: 1) der Haptizitätswechsel des Allylliganden, wobei beim Wechsel der Koordination von $\eta^3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^3$ eine Isomerisierung des Allylliganden erfolgen kann („syn-anti-Austauschprozess“); 2) die Rotation des Allylliganden um die Ni- η^3 -Allylachse und 3) die Rotation des NHCs um die Ni-C_{Carben}-Achse (Schema 3.27). Die beiden erstgenannten Prozesse wurden in Arbeiten von Vrieze unter anderem an Palladiumkomplexen der Form $[\text{Pd}(\eta^3\text{-H}_2\text{C-}\underline{\text{C}}(\text{Me})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)\text{L}'\text{L}'']$ bereits Ende der 1960er Jahre untersucht und eingehend beschrieben.^[271-273]

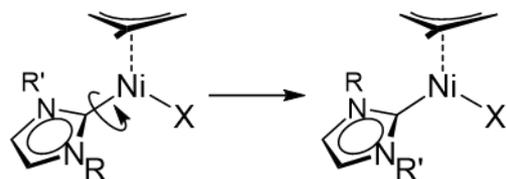
1) „*syn-anti*-Austauschprozess“ (50 °C bis 80 °C)



2) „*syn-syn-, anti-anti*-Austauschprozess“ (circa 20 °C bis 60 °C)



3) Rotation des NHCs (−10 °C bis 93 °C)

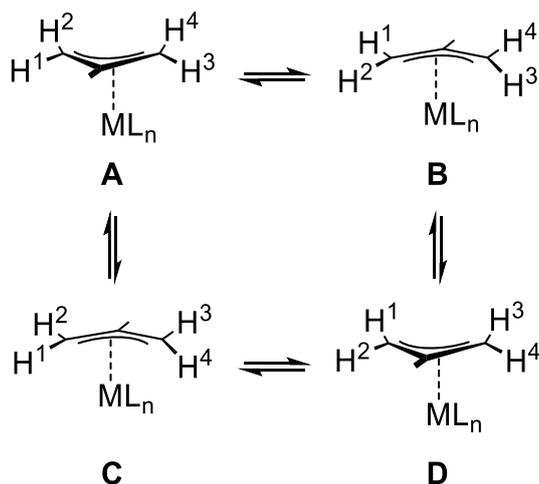


Schema 3.27 Darstellung der drei von Gomes *et al.* identifizierten dynamischen Prozesse, die durch Erhöhung der Temperatur in VT-¹H-NMR-Experimenten (300 MHz) bei Komplexen der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{NHC})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{X})]$ beobachtet werden können.^[259]

Die hierfür benötigten Temperaturen nehmen in der Reihenfolge 1) > 2) > 3) ab, sodass die $\eta^3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^3$ -Isomerisierung des Allylliganden den höchsten und die Rotation des NHCs um die Ni–C_{Carben}-Achse den niedrigsten Energiebedarf aufweisen sollte.

Im Einzelnen lassen sich diese drei Prozesse wie folgt erklären: Der von Vrieze als „*syn-anti*-Austauschprozess“ definierte Haptizitätswechsel des Allylliganden ($\eta^3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^3$ -Isomerisierung) in Lösung ist in Schema 3.27 (oben) dargestellt und wurde von Gomes *et al.* in einem Temperaturfenster von 50 °C bis 80 °C beobachtet.^[259,271] Der Prozess verläuft über ein η^1 -Intermediat des Allylkomplexes, anschließende Rotation des Allylliganden um die dabei vorliegende C–C-Einfachbindung, gefolgt von der Rückbildung der η^3 -Koordination. Die zuvor *syn*-ständigen Protonenpaare H¹ und H³ bzw. H² und H⁴ weisen nach dem Isomerisierungsprozess eine *anti*-Stellung zueinander auf, daher der Name „*syn-anti*-Austauschprozess“. Dieser Prozess kann an beiden Enden oder selektiv nur an einem Ende des Allylliganden erfolgen. Je nachdem werden in NOE-NMR-Experimenten unterschiedlich viele Austauschprozesse unter den terminal gebundenen Allylprotonen beobachtet (Schema 3.28). Dabei sind **A** und **C** bzw. **B** und

D zueinander enantiomer, ansonsten handelt es sich um zueinander diastereomere Anordnungen. Kann die η^3 -Koordination an beiden Enden des Allylliganden aufgehoben werden, so sind alle vier in Schema 3.28 (**A** bis **D**) gezeigten Anordnungen des Komplexes möglich. Erfolgt dieser Prozess selektiv nur an einem Ende des Allylliganden, so sind ausgehend von **A** die Anordnungen **B** oder **C**, nicht aber die Anordnung **D** des Komplexes zugänglich.



Schema 3.28 Durch „*syn-anti*-Austauschprozesse“ mögliche Anordnungen des Allylliganden in Übergangsmetallkomplexen.

Die Rotation des Allylliganden um die Ni- η^3 -Allylachse stellt den zweiten möglichen Austauschprozess dar und kann mithilfe von NOE-Differenz-Experimenten nachgewiesen werden (Schema 3.27 Mitte). Gomes *et al.* beobachteten diesen Prozess für ihre untersuchten Komplexe bei Temperaturen von knapp unter Raumtemperatur bis 60 °C.^[259] Dabei konnten sie einen langsamen, simultan ablaufenden Austausch sowohl zwischen den beiden Resonanzen der *anti*-ständigen Protonen (H^2/H^4) als auch zwischen den beiden *syn*-ständigen Protonen (H^1/H^3) beobachten, weswegen Vrieze diesen als „*syn-syn*-, *anti-anti*-Austauschprozess“ deklarierte (auch *cis-trans*-Isomerisierung).^[271] Dabei kommt der *trans*-Einfluss der weiteren koordinierten Komplexliganden zum Tragen, die für die entsprechende gegenseitige Verschiebung der *syn*- und *anti*-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum sorgen. Der Prozess kann auf zweierlei Weise interpretiert werden: Einerseits über die Rotation des Allylliganden um die Ni- η^3 -Allylachse des Komplexes, wie in Schema 3.27 (Mitte) dargestellt. Beschrieben wurde dieser Fall beispielsweise von Jolly und Wilke für die Komplexe $[\text{Ni}(\text{L})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})_2(\text{R}))]$ (L = Phosphan; R = H, Me).^[271,274] Auf der anderen Seite besteht die Möglichkeit der Reorganisation des gesamten Komplexes durch Pseudorotation aller

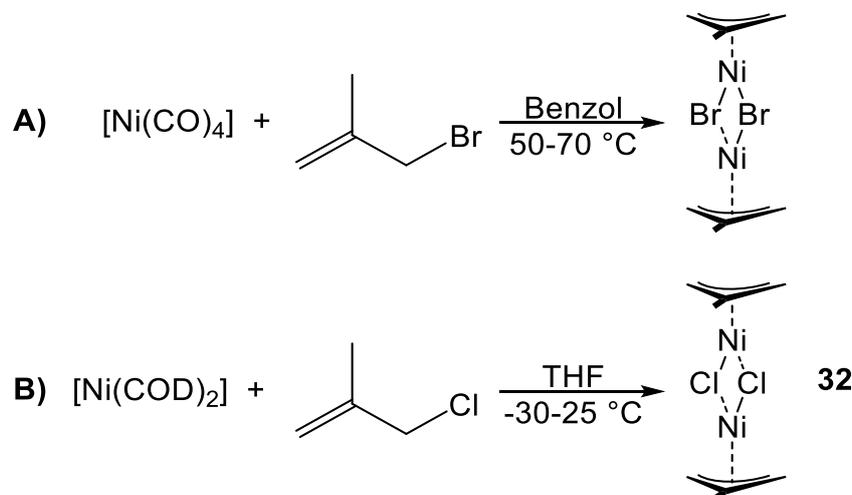
Liganden. Diese zweite Interpretationsmöglichkeit, auch bekannt unter dem Begriff „apparent allyl rotation“ (offensichtliche Allylrotation), verläuft über dissoziative (Dissoziation von NHC oder X) oder assoziative Wege (Koordination von Lösungsmittel oder anderen Donormolekülen) und wurde z. B. bei Isomerisierungsprozessen in den Allylkomplexen $[\text{Ni}(\eta^3\text{-H}_2\text{C-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{NH}_2\text{R})(\text{Me})]$,^[274] $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\eta^3\text{-H}_2\text{C-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{X})]$ ^[274] oder $[\text{Pd}(\text{L})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-}\underline{\text{C}}(\text{Me})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{R})]$ beobachtet.^[271]

Den dritten von Gomes *et al.* identifizierten Prozess bildet die im Temperaturbereich von -10 °C bis 93 °C stattfindende Rotation des NHCs um die Ni–C_{Carben}-Achse (Schema 3.27 unten). Sie fanden für das NHC Me₂Im des Komplexes $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{Br})]$ im ¹H-NMR-Spektrum unterhalb des Koaleszenzpunktes bei 61 °C vier Resonanzen (je zwei für die Rückgrat- und die Methylprotonen). Diese laufen bei dieser Temperatur zu jeweils einem breiten Signal und durch weitere Temperaturerhöhung zu zwei scharfen Singulets zusammen. Die Rotationsbarriere nimmt dabei in der Reihenfolge der NHCs $t\text{Bu}_2\text{Im} > \text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}} > \text{Me}_2\text{Im}$ ab, was auf die Sterik der Stickstoffsubstituenten der eingesetzten NHCs zurückzuführen ist. Zudem beeinflussen die verwendeten Halogensubstituenten Brom bzw. Iod die Rotationsbarriere. So wird für den iodsubstituierten Komplex $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{X})]$ (X = Br, I) eine wesentlich höhere Temperatur des Koaleszenzpunktes (T_c) als für den bromsubstituierten beobachtet ($T_c(\text{X} = \text{Br}) = 61\text{ °C} < T_c(\text{X} = \text{I}) = 93\text{ °C}$; ¹H-NMR: 300 MHz).^[259]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Allylkomplexe des Typs $[\text{Ni}(\text{NHC})(\eta^3\text{-allyl})(\text{R})]$ moleküldynamische Verbindungen sind. Die in den NMR-Spektren vorliegenden komplexen Aufspaltungsmuster resultieren aus der Möglichkeit des Vorliegens verschiedener Diastereomere (insbesondere bei unsymmetrischen Substitutionsmustern), sowie aus dem dynamischen Verhalten der einzelnen Liganden bei unterschiedlichen Temperaturen.

3.4.4 NHC-stabilisierte Allyl-Nickel(II)-halogenide

Zur Gewinnung von Allylkomplexen des Nickels eignen sich die dimeren, halogenid-verbrückten Nickelkomplexe $[\text{Ni}(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\mu^2\text{-X})_2]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) als Edukte. Hierfür werden in der Literatur zwei Syntheserouten beschrieben, die sich in den jeweiligen Edukten und Reaktionsbedingungen unterscheiden. Semmelhack und Helquist stellten 1972 die Route ausgehend von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ durch Umsetzung mit Methallylbromid in einer $50\text{ }^\circ\text{C}$ bis $70\text{ }^\circ\text{C}$ warmen Benzollösung vor (Schema 3.29 A). Nach Kristallisation bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in Diethylether konnten sie $[\text{Ni}(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\mu^2\text{-Br})_2]$ in Ausbeuten von über 85% erhalten. Methallylbromid muss jedoch zunächst in einer Halogenaustauschreaktion ausgehend von Methallylchlorid mit Lithiumbromid synthetisiert werden, wobei Maximalausbeuten von knapp 30% erreicht wurden. In eigenen Versuchen wurde stattdessen das käuflich erwerbbar Methallylchlorid als Reagenz für die Umsetzung mit $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ verwendet, allerdings sinkt die resultierende Ausbeute des dinuklearen Nickelkomplexes auf unter 10%. In späteren Publikationen wird $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ zumeist durch $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ ersetzt, wodurch mit dem käuflich erwerbbar Methallylchlorid Ausbeuten an $[\text{Ni}(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\mu^2\text{-Cl})_2]$ von bis zu 80% möglich sind (Schema 3.29 B).^[252,275] Zudem kann hierbei das kanzerogene Benzol durch THF ersetzt werden. In eigenen Versuchen erreichten die erhaltenen Ausbeuten jedoch nie den angegebenen Wert und waren dabei stark veränderlich (maximal 21%). In den meisten Fällen trat komplette Zersetzung des Reaktionsgemisches ein, was an einer farblosen Reaktionslösung und einem „Nickelspiegel“ im Schlenkrohr festgestellt werden konnte.



Schema 3.29 Syntheserouten zur Darstellung von Komplexen der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\mu^2\text{-X})_2]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$).^[65,275]

Der Komplex $[\text{Ni}(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\mu^2\text{-Cl})_2]$ **32** wurde ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch untersucht (Abb. 3.52), wobei die erhaltenen Werte gut mit den Literaturdaten übereinstimmen.^[275] Im ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Ni}(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\mu^2\text{-Cl})_2]$ **32** werden zwei verbreiterte Signale der *allyl*-CH₂-Protonen bei 1.62 ppm (*anti*-Protonen) und 2.52 ppm (*syn*-Protonen) sowie eines der Methylprotonen der Allyleinheit bei 1.89 ppm erkannt. Die $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung zwischen den *syn*- und *anti*-ständigen Protonen konnte nicht aufgelöst werden. Die beiden chemisch äquivalenten Kohlenstoffatome der CH₂-Gruppen treten im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 54.3 ppm, die der Methylgruppe bei 22.2 ppm in Resonanz. Das quartäre Kohlenstoffatom der Allyleinheit findet sich bei 120.1 ppm.

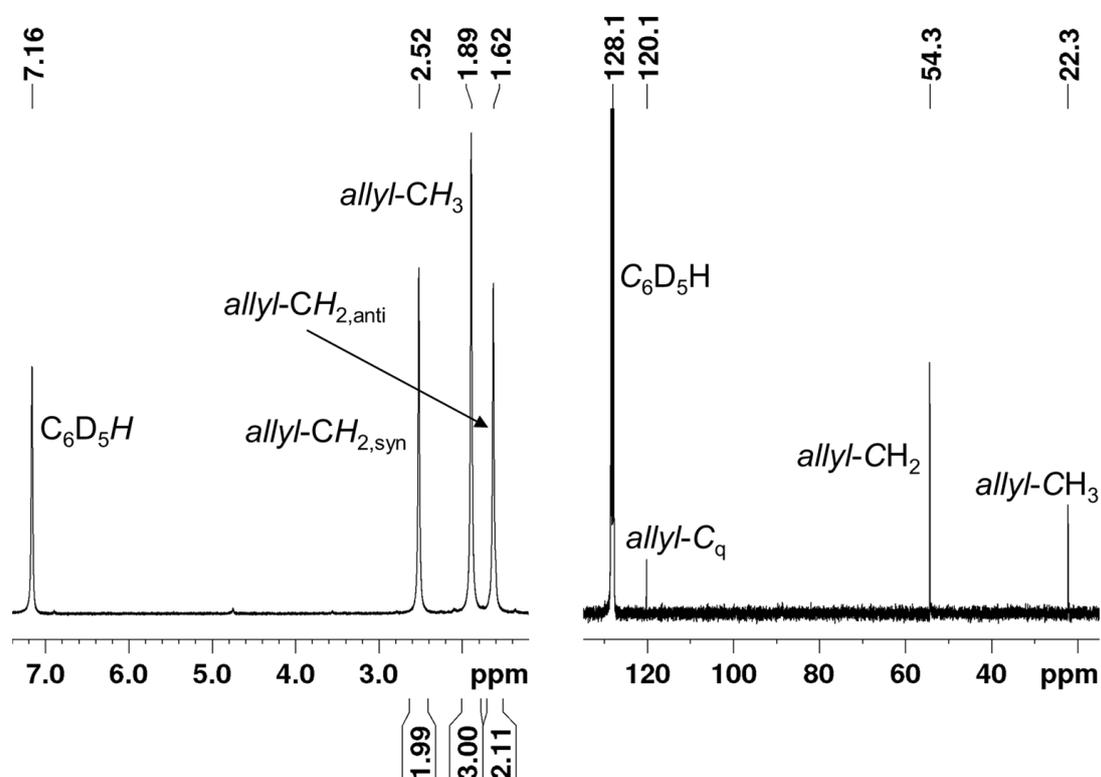
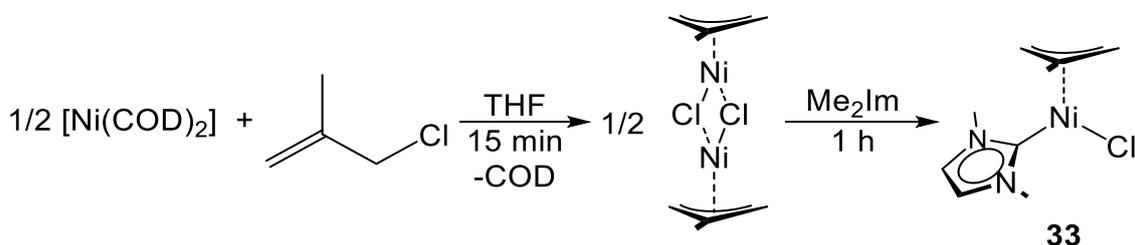


Abb. 3.52 ^1H - (links) und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (rechts) von $[\text{Ni}(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\mu^2\text{-Cl})_2]$ **32** in C_6D_6 .

In ersten Untersuchungen wurde der dinukleare Nickelkomplex $[\text{Ni}(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\mu^2\text{-Cl})_2]$ **32** mit dem NHC Me_2Im umgesetzt, wodurch der Allylkomplex $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **33** in Ausbeuten von 36% erhalten werden konnte. Um die Ausbeute zu erhöhen, wurde das Dimer $[\text{Ni}(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\mu^2\text{-Cl})_2]$ **32** nicht mehr isoliert, sondern, analog zur von Hazari *et al.*^[261] beschriebenen Syntheseroute für den Komplex der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$, *in situ* mit den entsprechenden NHCs versetzt. Auf diesem Weg ist es gelungen, ausgehend von

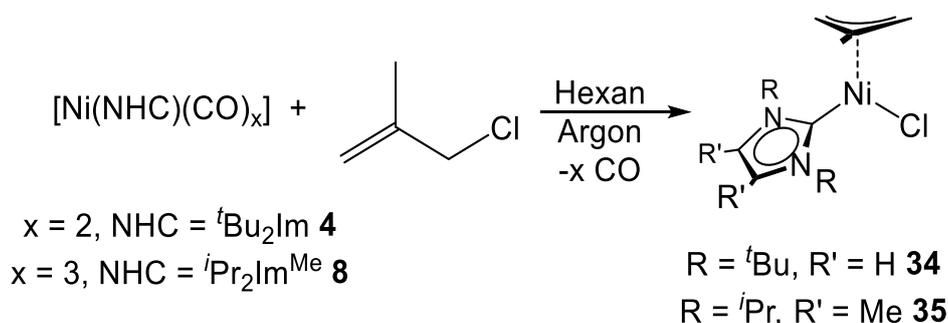
[Ni(COD)₂] durch Umsetzung mit Methallylchlorid und anschließender Zugabe von Me₂Im den orangefarbenen Komplex [Ni(Me₂Im)(η^3 -H₂C=C(Me)-CH₂)(Cl)] **33** in einer Ausbeute von 40% zu erhalten (Schema 3.30).



Schema 3.30 Synthese des Komplexes [Ni(Me₂Im)(η^3 -H₂C=C(Me)-CH₂)(Cl)] **33**.

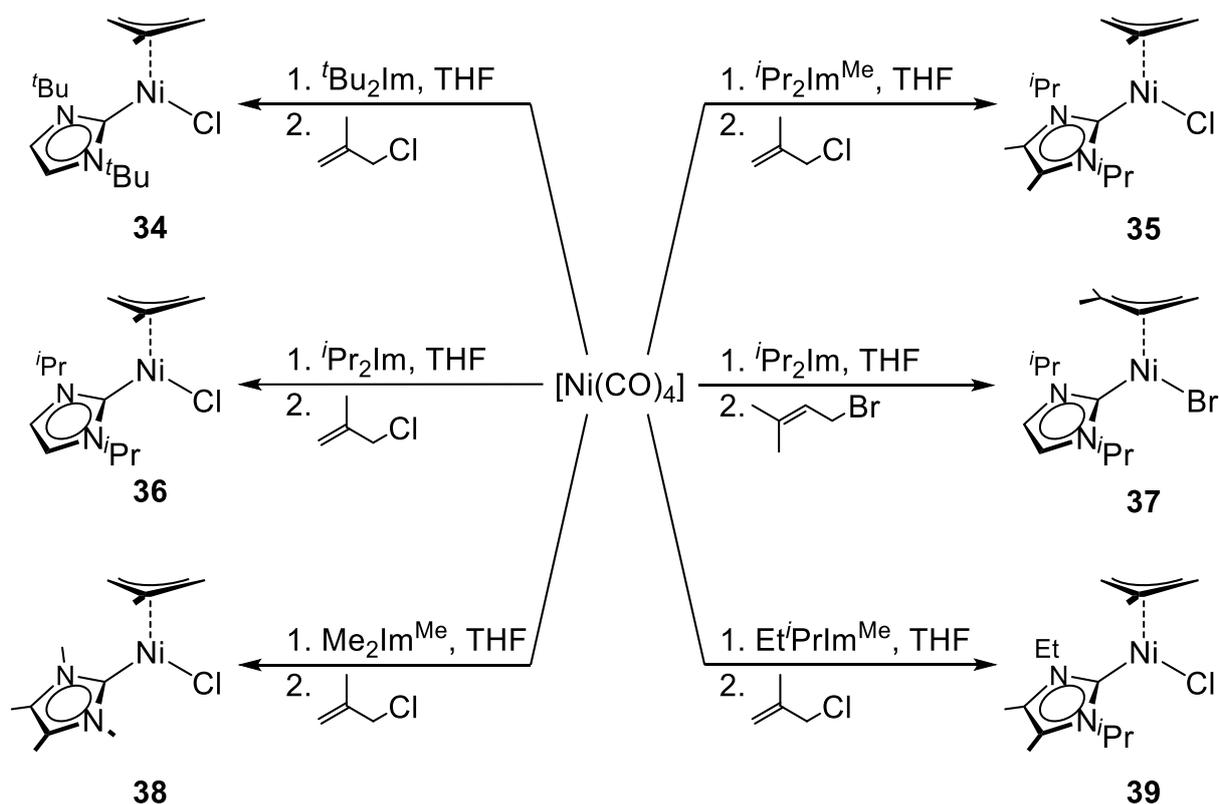
Da auch diese Syntheseroute nur moderate Ausbeuten lieferte, wurde die Gewinnung der Nickel-NHC-Allylkomplexe basierend auf einer Vorschrift von Nolan *et al.*, ausgehend von carbonylstabilisierten Nickelkomplexen, eingehender untersucht.^[73] Nach Nolan *et al.* reagieren die 16-Valenzelektronenkomplexe [Ni(R₂Im)(CO)₂] (R = ^tBu, Ad) bereitwillig unter oxidativer Addition und Abgabe von Kohlenmonoxid nahezu quantitativ zu [Ni(NHC)(η^3 -H₂C=C(H)-CH₂)(X)] (Schema 3.24), während für die 18-Valenzelektronenkomplexe [Ni(NHC)(CO)₃] (NHC = Mes₂Im, Mes₂SIm, Dipp₂Im, Dipp₂SIm, Cy₂Im) diese Syntheseroute nicht zur Verfügung steht.^[73]

In eigenen Untersuchungen ist es jedoch auf diesem Weg gelungen, neben [Ni(^tBu₂Im)(CO)₂] **4**, auch den 18-Valenzelektronenkomplex [Ni(ⁱPr₂Im^{Me})(CO)₃] **8** mit einem Überschuss Methallylchlorid zu einer Verbindung der Zusammensetzung [Ni(NHC)(η^3 -H₂C=C(Me)-CH₂)(Cl)] (NHC = ^tBu₂Im **34**, ⁱPr₂Im^{Me} **35**) umzusetzen (Schema 3.31). Mithilfe eines durch die Reaktionslösung geleiteten Argonstroms wurde das freiwerdende Kohlenmonoxid aus dem Reaktionsansatz entfernt. Anschließend konnten die Allylkomplexe mit Hexan als gelbe Feststoffe gefällt und durch Filtration isoliert werden, wobei Ausbeuten von 71% (**34**) bzw. 78% (**35**) der Reaktionsprodukte erhalten wurden.



Schema 3.31 Darstellung von $[\text{Ni}(\text{NHC})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ (NHC: ${}^t\text{Bu}_2\text{Im} \mathbf{34}$, ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}} \mathbf{35}$) aus den Carbonylkomplexen $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_x]$ ($\mathbf{4}$: NHC = ${}^t\text{Bu}_2\text{Im}$, $x = 2$; $\mathbf{8}$: NHC = ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$, $x = 3$).

Auf Basis der bis hierhin gewonnenen Ergebnisse, insbesondere der Erkenntnis, dass der 18-Valenzelektronenkomplex $[\text{Ni}({}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_3] \mathbf{8}$ ebenfalls zur oxidativen Addition von Allylhalogeniden befähigt ist, wurde eine allgemeine Eintopfsynthesestrategie für Verbindungen des Typs $[\text{Ni}(\text{NHC})(\eta^3\text{-allyl})(\text{X})]$ ausgehend von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ entwickelt. Hierzu wurde eine THF-Lösung von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ mit exakt einem Äquivalent des gewünschten *N*-Heterozyklischen Carbens versetzt und für 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde ein starker Überschuss des Allylhalogenids hinzugegeben und ein Argonstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Auf diesem Weg war es möglich, neben den Komplexen $[\text{Ni}({}^t\text{Bu}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})] \mathbf{34}$ und $[\text{Ni}({}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})] \mathbf{35}$, die Verbindungen $[\text{Ni}({}^i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{H})\text{-C}(\text{Me})_2)(\text{Br})] \mathbf{36}$, $[\text{Ni}({}^i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{H})\text{-C}(\text{Me})_2)(\text{Br})] \mathbf{37}$, $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})] \mathbf{38}$ und $[\text{Ni}(\text{Et}^i\text{PrIm}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})] \mathbf{39}$ in Form von orangebraunen bis gelben Feststoffen in Ausbeuten von 40% bis 79% zu synthetisieren (Schema 3.32).



Schema 3.32 Darstellung der Komplexe **34** bis **39** über die *in situ*-Syntheseroute ausgehend von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$.

Die Zusammensetzung der Komplexverbindungen **33** bis **39** konnte mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse bestätigt werden. Die erhaltenen Werte aus den Spektroskopiedaten liegen im Bereich der literaturbekannten Komplexe $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C(H)-CH}_2)(\text{Cl})]$ oder $[\text{Ni}(\text{tBu}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C(H)-CH}_2)(\text{Cl})]$.^[73,257,258] In Tabelle 3.11 sind die charakteristischen Werte aus den NMR-Spektren, die Verschiebungen der Protonen und Kohlenstoffatome des Allylliganden sowie die Verschiebungen des Carbenkohlenstoffatoms aufgeführt. Die erhaltenen Daten sind zusätzlich den beiden erwähnten NHC-stabilisierten Nickelallylkomplexen der Literatur gegenübergestellt.

Tabelle 3.11 Charakteristische Resonanzen des Allylliganden und des Carbenkohlenstoffatoms in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Komplexe **33** bis **39**, sowie der Vergleichsverbindungen $[\text{Ni}(\text{R}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ ($\text{R} = \text{Me}$, ^tBu).^[258]

$[\text{Ni}(\text{NHC})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$	^1H -NMR (Allylligand) [ppm] ^{a)}				$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]		
	syn-Protonen		anti-Protonen		CH ₂ <i>trans</i> -NHC	CH ₂ <i>trans</i> -Cl	C _{Carben}
	H ^a	H ^b	H ^c	H ^d			
Me ₂ Im (33)	3.62	1.83	2.88	1.41	43.0	68.3	184.3
Me ₂ Im ^{b)} [258]	3.83	2.06	2.94	1.43	42.7	69.1	/
^t Bu ₂ Im (34)	3.54	2.11	3.13	1.36	44.3	65.9	180.0
^t Bu ₂ Im ^{b)} [73,258]	3.67	2.14	2.98	1.22	43.8	66.0	179.9
ⁱ Pr ₂ Im ^{Me} (35)	3.57	2.08	2.95	1.51	43.6	67.0	180.2
ⁱ Pr ₂ Im (36)	3.61	1.99	2.92	1.51	43.4	68.2	181.7
ⁱ Pr ₂ Im (37) ^{c),d)}	(3.63)	2.27	(2.73)	1.56	36.1 (72.8) ^{e)}	95.5 ^{e)} (58.4)	182.0 (184.5)
Me ₂ Im ^{Me} (38)	3.64	1.92	2.94	1.51	42.9	68.0	180.6
Et ^t PrIm ^{Me} (39) ^{d)}	3.60	2.04	2.96	1.51	43.4	67.7	180.0 (180.1)

a) Zuordnung gemäß Abb. 3.49 unten; b) Allylligand: $\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{-CH}_2$; ^1H -NMR: 300 MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 75 MHz c) Allylligand: $\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{-C}(\text{Me})_2$, Halogenid: Br; d) Werte in Klammern: Signale des zweiten Diastereomers; e) quartäres Kohlenstoffatom.

Exemplarisch für Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{NHC})(\eta^3\text{-allyl})(\text{X})]$ werden im Folgenden die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindung $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **33** diskutiert. Des Weiteren wird auf die NMR-Spektren der Komplexe $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{-C}(\text{Me})_2)(\text{Br})]$ **37** und $[\text{Ni}(\text{Et}^t\text{PrIm}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **39** eingegangen, da bei diesen Verbindungen jeweils ein zweiter Signalsatz, bedingt durch zwei vorliegende Diastereomere, beobachtet wird. Zuletzt werden noch VT- ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **36**, $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **38** und $[\text{Ni}(\text{Et}^t\text{PrIm}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **39** diskutiert.

$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **33**

Im ^1H -NMR-Spektrum von **33** wird aufgrund der Anzahl der chemisch inäquivalenten Gruppen deutlich, dass die freie Rotation des Allylliganden um die Ni- η^3 -Achse bei

Raumtemperatur gehindert ist (Abb. 3.53). Dabei werden die Signale der Protonen und Kohlenstoffatome in *trans*-Stellung zum Chloridliganden (H^a/H^c) weiter im Tieffeld verschoben detektiert als die Resonanzen in *trans*-Stellung zum NHC-Liganden (H^b/H^d).^[267] Für den Allylliganden von **33** werden demzufolge im 1H -NMR-Spektrum fünf Signale beobachtet. Die Resonanzen der Methylprotonen finden sich als Singulett bei 1.93 ppm, diejenigen der CH_2 -Protonen liegen bei 1.41 ppm (H^d , breites Dublett von Dubletts), 1.83 ppm (H^b , breites Dublett von Dubletts), 2.88 ppm (H^c , überlagertes Dublett von Dubletts) und 3.62 ppm (H^a , breites Dublett). Die geminale Kopplung zwischen den Protonen H^b und H^d beträgt 1.9 Hz, für die beiden anderen Protonen H^b und H^d konnte wegen der Überlagerung der Multipletts keine geminale Kopplung aufgelöst werden. Außerdem werden $^4J_{HH}$ -Kopplungen von 3.6 Hz (H^a/H^b) und 0.9 Hz (H^c/H^d) beobachtet. Die Resonanzen des NHC-Liganden werden bei 3.40 ppm (Methylprotonen) und 5.92 ppm (Rückgratprotonen) als Singulets detektiert.

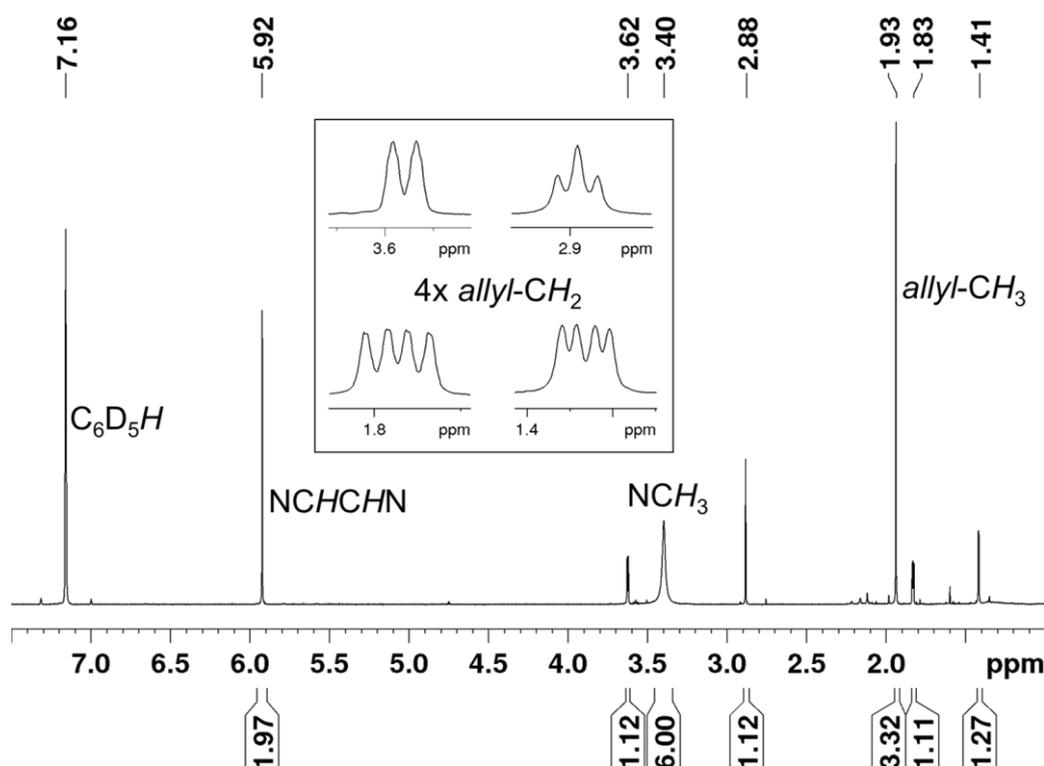


Abb. 3.53 1H -NMR-Spektrum von $[Ni(Me_2Im)(\eta^3-H_2C=C(Me)-CH_2)(Cl)]$ **33** in C_6D_6 .

Im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum kann ebenfalls der *trans*-Einfluss des NHC- bzw. Chloridliganden auf die chemische Verschiebung des jeweiligen CH_2 -Kohlenstoffatoms beobachtet werden (43.0 ppm (*trans*-NHC) bzw. 68.3 ppm (*trans*-Cl)); ein Trend der für alle in Tabelle 3.11 aufgeführten Komplexe gefunden wird. Die weiteren Kohlenstoffatome des Allylliganden treten bei 23.4 ppm (Methylgruppe) und 119.4 ppm (quartäres

Kohlenstoffatom, C_q) in Resonanz. Für den NHC-Liganden werden Signale bei 37.1 ppm (Methylkohlenstoffatome), 121.6 ppm (Rückgratkohlenstoffatome) und 184.3 ppm (Carbenkohlenstoffatom) beobachtet (Abb. 3.54).

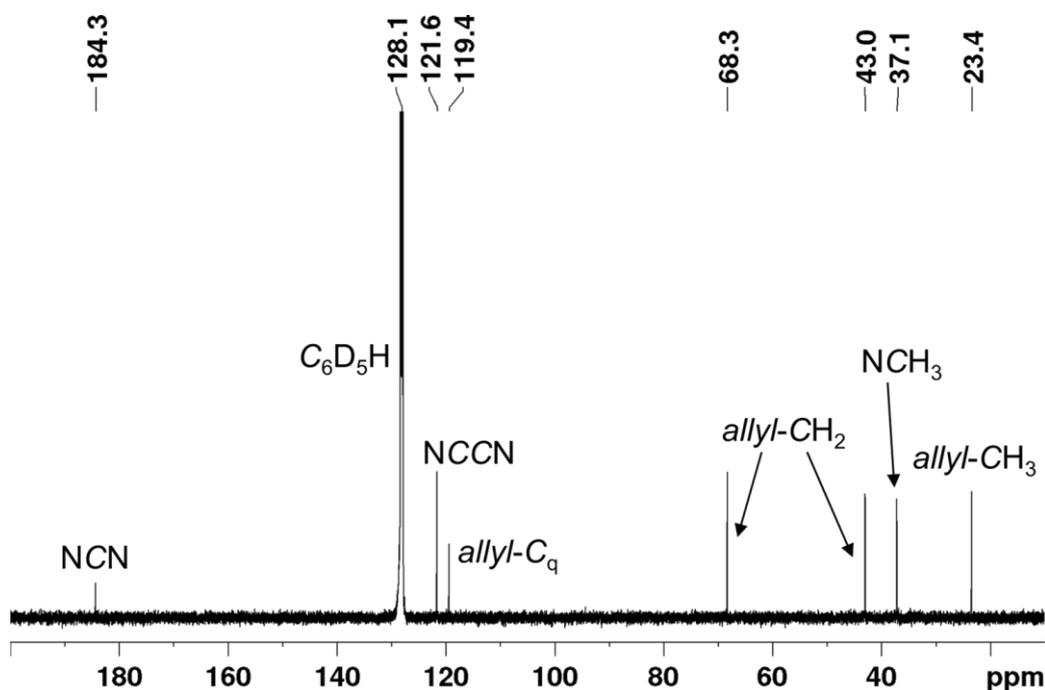


Abb. 3.54 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **33** in C_6D_6 .

Diastereomerie in den NMR-Spektren

Wie bereits erwähnt, wird in den NMR-Spektren der Komplexe $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{-C}(\text{Me})_2)(\text{Br})]$ **37** und $[\text{Ni}(\text{Et}^i\text{PrIm}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **39** jeweils ein zweiter Signalsatz detektiert (Tabelle 3.11). Zunächst wird auf den Komplex **37** näher eingegangen, dessen Diastereomerie sich aus der Asymmetrie des Allylliganden ergibt, wobei das Diastereomerenverhältnis bei 1.00:0.04 liegt (Abb. 3.55). Für das Aufspaltungsmuster in den NMR-Spektren von **39** sind dagegen die unterschiedlichen Substituenten (Ethyl bzw. *iso*-Propyl) an den Stickstoffatomen des NHCs verantwortlich (Abb. 3.51 und Abb. 3.57). Dessen Diastereomerenverhältnis liegt bei 1.00:0.94.

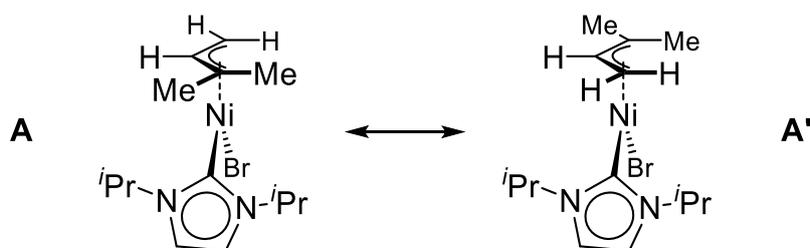


Abb. 3.55 Graphische Darstellung der beiden Diastereomere von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C(H)-C(Me)}_2)(\text{Br})]$ **37** (**A** und **A'**).

In Abb. 3.56 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C(H)-C(Me)}_2)(\text{Br})]$ **37** gezeigt, wobei die Signale des Nebenprodukts, Diastereomer **A'**, mit * gekennzeichnet sind.

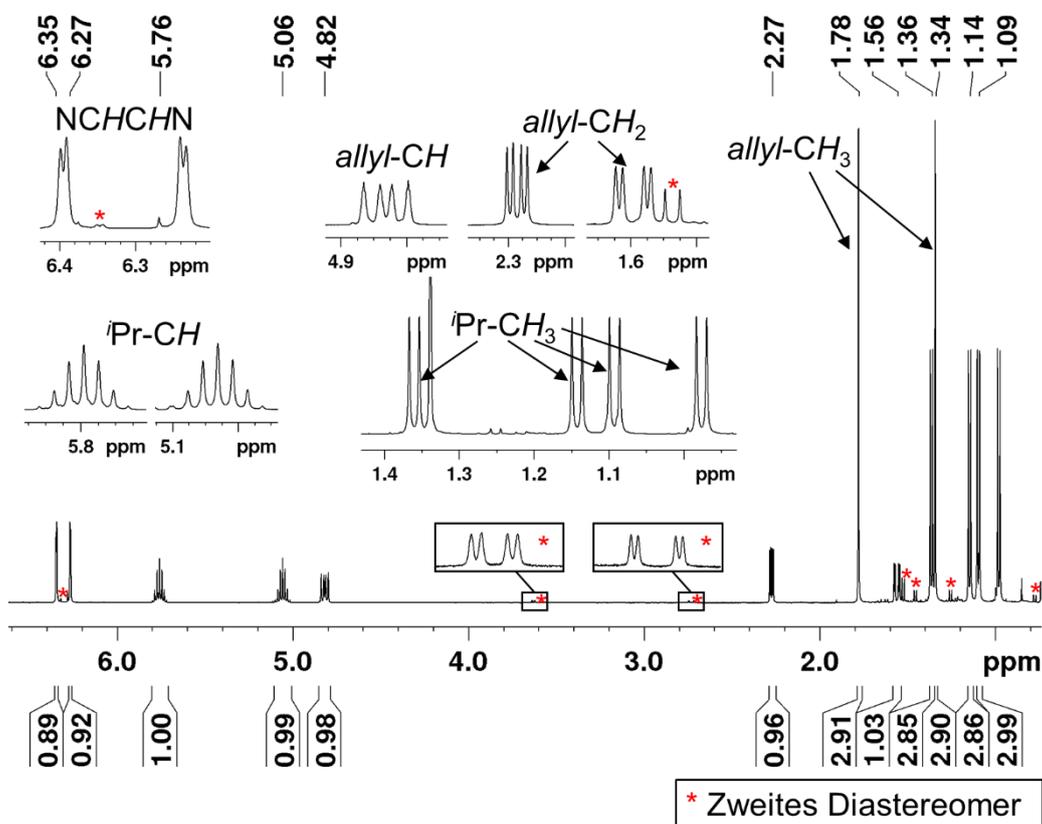


Abb. 3.56 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C(H)-C(Me)}_2)(\text{Br})]$ **37** in C_6D_6 . Mit * markiert sind die erkennbaren Resonanzen des zweiten Diastereomers **A'** von **37**.

Aufgrund der gehinderten Rotation des NHC-Liganden iPr_2Im in **37** um die $\text{Ni-C}_{\text{Carben}}$ -Achse werden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vier Signale der Methylprotonen (0.98 ppm, 1.10 ppm, 1.15 ppm und 1.36 ppm) und jeweils zwei für die Methin- (5.06 ppm und 5.76 ppm) sowie die Rückgratprotonen (6.27 ppm und 6.35 ppm) des NHC-Liganden beobachtet. Außerdem wird jedes Allylproton als separates Signal detektiert (CH_2 : 1.56 ppm und 2.27 ppm; CH : 4.80 ppm), wobei sowohl die geminale Kopplung der CH_2 -

Protonen ($^2J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz) als auch die *cis*- ($^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz) und die *trans*-Kopplung ($^3J_{\text{HH}} = 12.9$ Hz) zwischen der CH₂- und CH-Einheit aufgelöst werden kann. Die Methylprotonen des Allylliganden finden sich bei 1.34 ppm und 1.78 ppm. Für das zweite Diastereomer **A'**, das Nebenprodukt von **37**, können bis auf das CH-Allylproton und ein Rückgratproton des NHCs alle Resonanzen detektiert und zugeordnet werden. Diese sind in Abb. 3.56 mit einem roten Sternchen (*) gekennzeichnet.

Die Zuordnung des Hauptprodukts zum Diastereomer **A** aus Abb. 3.55 von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{Me})_2)(\text{Br})]$ **37** gelingt über das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Die Resonanzen für das CH₂-Kohlenstoffatom (36.1 ppm; *trans*-NHC) und das quartäre Kohlenstoffatom (95.5 ppm; *trans*-Br), lassen sich aufgrund ihrer Verschiebung bedingt durch den *trans*-Einfluss der Liganden dem Diastereomer **A** zuordnen. Der typische Verschiebungsbereich von CH₂-Kohlenstoffatomen in *trans*-Position zu Halogeniden in Allylkomplexen liegt bei etwa 60 ppm bis 70 ppm.^[73,268] Außerdem kann für das Diastereomer **A** eine η^1 -Koordination des Allylliganden über ein terminales Ende, hier über die CH₂-Gruppe, angenommen werden,^[268] da das CH₂-Kohlenstoffatom im typischen Verschiebungsbereich von Alkylsubstituenten liegt. Die beiden anderen Allylkohlenstoffatome treten dagegen eher im olefinischen Bereich in Resonanz.^[227] Der Verdacht der η^1 -Koordination bestätigt sich auch im IR-Spektrum, da im IR-Spektrum Signale im olefinischen Bereich bei 1607 cm⁻¹ und 1730 cm⁻¹ beobachtet werden.^[228] Für das Nebenprodukt **A'** liegen die Resonanzen der Kohlenstoffatome *trans*-NHC (72.8 ppm) und *trans*-Br (58.4 ppm) im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jedoch im Bereich der anderen Allylkomplexe (Tabelle 3.11). Deshalb wird für das Diastereomer **A'** wiederum von einer delokalisierten η^3 -Koordination ausgegangen.

Im Fall von $[\text{Ni}(\text{Et}^t\text{PrIm}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})-\text{CH}_2)(\text{Cl})]$ **39** wird sowohl im ^1H - als auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein doppelter Signalsatz des NHC-Liganden beobachtet, bedingt durch die unterschiedlichen Substituenten Ethyl bzw. *iso*-Propyl an den Stickstoffatomen des NHCs (Abb. 3.57, Diastereomer **B** und **B'**).

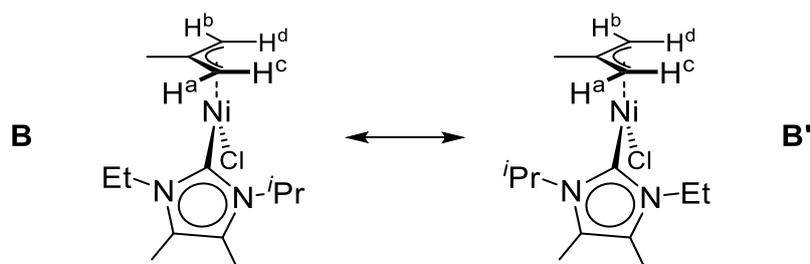


Abb. 3.57 Graphische Darstellung der beiden Diastereomere von $[\text{Ni}(\text{Et}^i\text{PrIm}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **39** (**B** und **B'**).

Die Resonanzen des Allylliganden der beiden Diastereomere **B** bzw. **B'** überlagern zumeist, lediglich die Signale der Methylgruppe des Allylliganden (**B'**: 2.00 ppm, **B**: 2.04 ppm), sowie ein Proton der Allyl-CH₂-Einheit (*anti*-Proton H^d, 1.47 ppm und 1.55 ppm) werden im ¹H-NMR-Spektrum getrennt wahrgenommen. Zur besseren Übersicht sind in den Bildausschnitten des ¹H-NMR-Spektrums Abb. 3.58 und Abb. 3.59 die beiden Diastereomere durch Einfärbung hervorgehoben (Diastereomer **B** in grün, Diastereomer **B'** in blau).

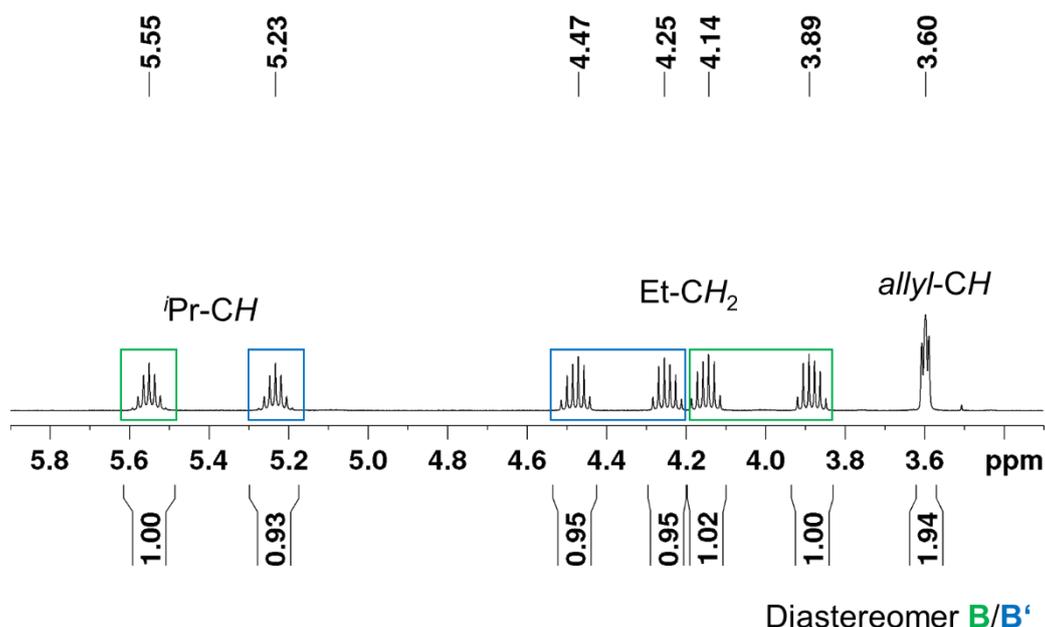


Abb. 3.58 Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum von $[\text{Ni}(\text{Et}^i\text{PrIm})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **39** in C₆D₆ im Bereich von 3.3 ppm bis 5.9 ppm.

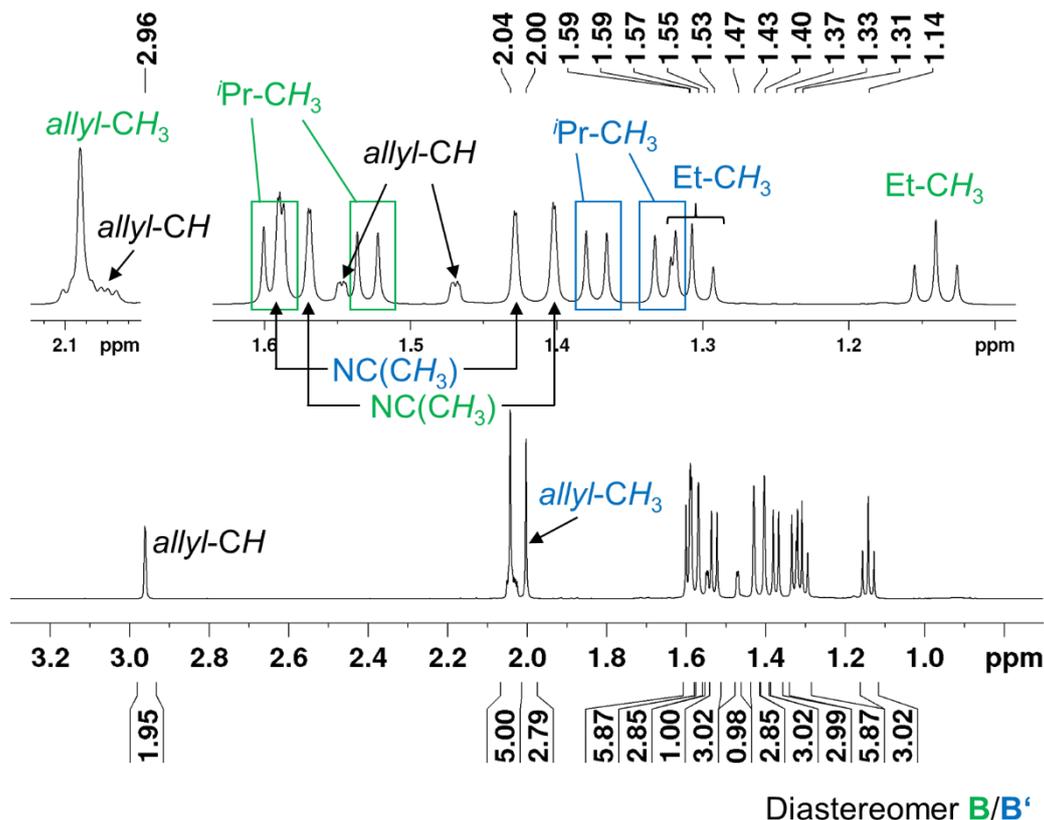


Abb. 3.59 Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Ni}(\text{Et}'\text{PrIm})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **39** in C_6D_6 im Bereich von 0.9 ppm bis 3.3 ppm.

Auffällig im ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Ni}(\text{Et}'\text{PrIm})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **39** ist, neben dem doppelten Signalsatz des NHC-Liganden, die offensichtlich gehinderte Rotation der CH_2 -Gruppe des Ethylsubstituenten vom NHC um die N-CH_2 -Achse. Wäre diese Rotation uneingeschränkt möglich, so würde man im ^1H -NMR-Spektrum wegen der chemisch äquivalenten CH_2 -Protonen jeweils ein Quartett pro Diastereomer mit der Integration = 2 erwarten. Tatsächlich finden sich pro Diastereomer zwei Multipletts (**B**: 3.89 ppm und 4.14 ppm, **B'**: 4.25 ppm und 4.47 ppm; jeweilige Integration = 1), die als Dublett von Quartetts interpretiert werden können. Das bedeutet, dass die beiden Protonen der CH_2 -Einheit nicht chemisch äquivalent, also diastereotop sind und demzufolge ein Signal pro Proton bzw. zwei Signale pro Diastereomer beobachtet werden. Die zugehörigen Kopplungskonstanten liegen bei $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz (Kopplung zu den Methylprotonen) und $^2J_{\text{HH}} = 14.2$ Hz (Kopplung zum zweiten Proton der CH_2 -Einheit). Einen ähnlichen Fall fanden Crabtree *et al.* am Komplex $[\text{Ir}((4\text{-Tolyl-CH}_2)_2\text{Im})(\text{CO})_3]$.^[108] Auch hier sind die CH_2 -Protonen des NHC-Substituenten diastereotop, weshalb zwei Dubletts mit einer Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{HH}} = 14.6$ Hz beobachtet werden. Die Methylprotonen des Ethylliganden von **39** werden als Tripletts bei 1.14 ppm (**B**) bzw. 1.31 ppm (**B'**) detektiert. Die übrigen Resonanzen des NHC- bzw. Allylliganden liegen in

den zu erwartenden Bereichen, wie sie auch für das freie Carben bzw. andere Allylkomplexe beobachtet werden können (Tabelle 3.11). Dabei konnte für **39** sogar die $^5J_{\text{HH}}$ -Kopplung zwischen den Protonen der zwei Rückgratmethylgruppen bei beiden Diastereomeren aufgelöst werden (jeweils $^5J_{\text{HH}} = 0.7 \text{ Hz}$).

VT- ^1H -NMR-Spektroskopie

Die VT- ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **36**, $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **38** und $[\text{Ni}(\text{Et}^i\text{PrIm}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **39** wurden in d_8 -Toluol bzw. d_8 -THF in einem Temperaturbereich von $-110 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $100 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen, wobei alle Messungen am gleichen NMR-Spektrometer (300 MHz) durchgeführt wurden.

Abb. 3.60 zeigt das VT- ^1H -NMR-Experiment von $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **38** im Temperaturbereich von $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $90 \text{ }^\circ\text{C}$ in d_8 -Toluol. Hier sind zur besseren Übersicht nur die relevanten NMR-Spektren bei bestimmten Temperaturen gezeigt.

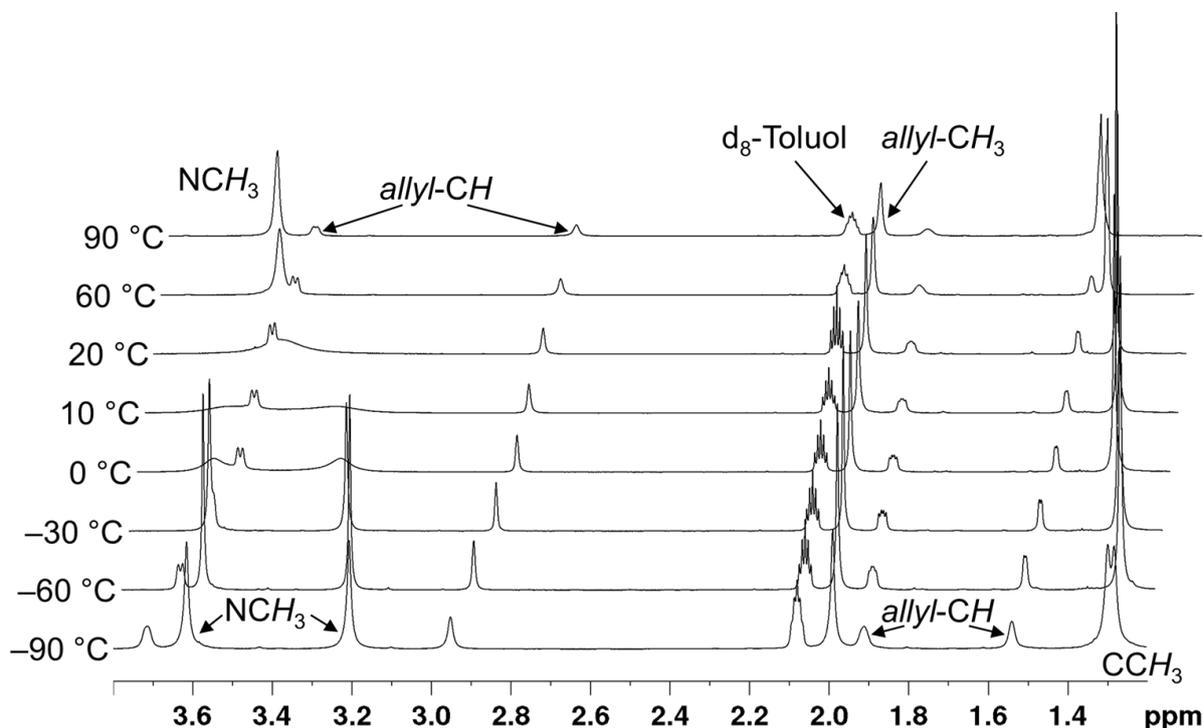


Abb. 3.60 VT- ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **38** in d_8 -Toluol von $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

Signifikante Veränderungen in den ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **38** werden dabei an den Methylprotonen der Stickstoffatome bzw. im Rückgrat

beobachtet. Für die Protonen der NCH_3 -Gruppen werden bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ zwei Singulets (3.21 ppm und 3.62 ppm) detektiert, die ab Temperaturen über $-30\text{ }^\circ\text{C}$ verbreitert vorliegen und ab $20\text{ }^\circ\text{C}$ in ein breites Singulett übergehen. Dieses kann bei weiterer Temperaturerhöhung als scharfes Singulett bei 3.53 ppm beobachtet werden. Die Methylprotonen des Rückgrats treten im Temperaturfenster von $-90\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in Form zweier breiter, sich überlagernder Singulets in Resonanz (1.28 ppm und 1.30 ppm), die ab $-70\text{ }^\circ\text{C}$ zusammen als ein scharfes Singulett detektiert werden können. In beiden Fällen ist somit der Übergang von gehinderter Rotation zu freier Drehbarkeit des NHCs zu erkennen. Damit bestätigt sich die von Gomes *et al.* gemachte Beobachtung, dass die Temperatur des Koaleszenzpunktes für die NCH_3 -Protonen des Carbens für Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-allyl})(\text{X})]$ vom Halogenidliganden abhängt und vom Iod- zum Chloratom abnimmt ($93\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 61\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 20\text{ }^\circ\text{C}$).^[259] Die zusätzliche Methylgruppe am Allylligand scheint dabei keinen großen Einfluss zu nehmen.

Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger am Koaleszenzpunkt der NCH_3 -Protonen kann über eine vollständige Linienformanalyse („*complete lineshape analysis*“) des ^1H -NMR-Spektrums erhalten werden.^[276] Bei der Koaleszenztemperatur T_C (**38**: $20\text{ }^\circ\text{C} = 293\text{ K}$) errechnet sich die Geschwindigkeitskonstante k_C nach:

$$k_C = 2.22 \cdot \Delta\nu,$$

wobei $\Delta\nu$ dem Abstand der beiden NCH_3 -Signale gemessen bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ in Hertz entspricht. Für $\Delta\nu = 122.63\text{ Hz}$ ergibt sich somit k_C zu 272.2 s^{-1} . Über die Eyring-Gleichung lässt sich nun die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger bestimmen:

$$\Delta G^\ddagger = 19.14 \cdot T_C \left(10.32 + \log \frac{T_C}{k_C} \right) \frac{\text{J}}{\text{mol}}.$$

Daraus ergibt sich für **38** eine freie Aktivierungsenthalpie am Koaleszenzpunkt ($T_C = 20\text{ }^\circ\text{C}$) von $\Delta G^\ddagger = 58.1\text{ kJ/mol}$.

In Tabelle 3.12 sind die Koaleszenztemperaturen und freien Aktivierungsenthalpien der Me_2Im bzw. $\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ -stabilisierten Nickelallylkomplexe von Gomes *et al.* und dem Komplex **38** vergleichend gegenübergestellt. Alle dafür verwendeten Werte (Literatur

und eigene) stammen aus NMR-Spektren, die bei einer Messfrequenz von 300 MHz aufgenommen wurden. Dabei können zwei Trends beobachtet werden. Vergleicht man die Komplexe mit methyliertem NHC-Rückgrat ($\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$) mit den Komplexen mit protonensubstituiertem NHC-Rückgrat (Me_2Im), werden für die Komplexe mit Methylgruppen im Rückgrat des NHCs Koaleszenzpunkte bei wesentlich höheren Temperaturen gefunden. Zudem sind die Koaleszenztemperaturen abhängig von der Größe des Halogenidliganden und nehmen in der Reihe der Halogenide $\text{X} = \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ zu.

Tabelle 3.12 Vergleich der Koaleszenzpunkte [K] und der freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger [kJ/mol] verschiedener Nickelallylkomplexe des Typs $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-allyl})(\text{X})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in d_8 -Toluol (300 MHz).

	Koaleszenzpunkt [°C]	ΔG^\ddagger [kJ/mol]
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{Br})]^{[259]}$	22	58.6
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{I})]^{[259]}$	53	64.4
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{Me})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{Cl})] \mathbf{38}$	20	58.1
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{Br})]^{[259]}$	61	66.1
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{I})]^{[259]}$	93	74.5

Zum Vergleich wurden von den Komplexen $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{Me})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{Cl})] \mathbf{36}$ und $[\text{Ni}(\text{Et}^i\text{PrIm}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{Me})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{Cl})] \mathbf{39}$ ebenfalls VT- ^1H -NMR-Analysen angefertigt.

In Abb. 3.61 sind Ausschnitte aus den VT- ^1H -NMR-Analysen von Verbindung **36** im Temperaturfenster von 25 °C bis 100 °C in d_8 -Toluol gezeigt. Dabei ist gut zu erkennen, dass bei 40 °C der Koaleszenzpunkt für die Protonen des Rückgrats erreicht wird, wobei zwei Singulets (6.35 ppm und 6.39 ppm) in ein Signal bei 6.40 ppm übergehen ($\Delta G^\ddagger = 67.9$ kJ/mol). Ab 40 °C bilden sich außerdem aus den vier Dubletts der Methylprotonen der *iso*-Propyleinheiten bei 1.04 ppm, 1.10 ppm, 1.19 ppm und 1.36 ppm zunächst vier breite Singulets, die ab 60 °C zu einem breiten Dublett bei 1.20 ppm zusammenlaufen. Für die beiden Septetts der Methinprotonen (5.25 ppm und 5.71 ppm) wird bei 70 °C der Koaleszenzpunkt erreicht ($\Delta G^\ddagger = 68.1$ kJ/mol), was an der Überlagerung zu einem breiten Signal bei 5.51 ppm beobachtet wird. Bei tieferen Temperaturen werden, außer

der Verbreiterung der Signale aufgrund von Lösemittelleffekten, keine weiteren Veränderungen beobachtet.

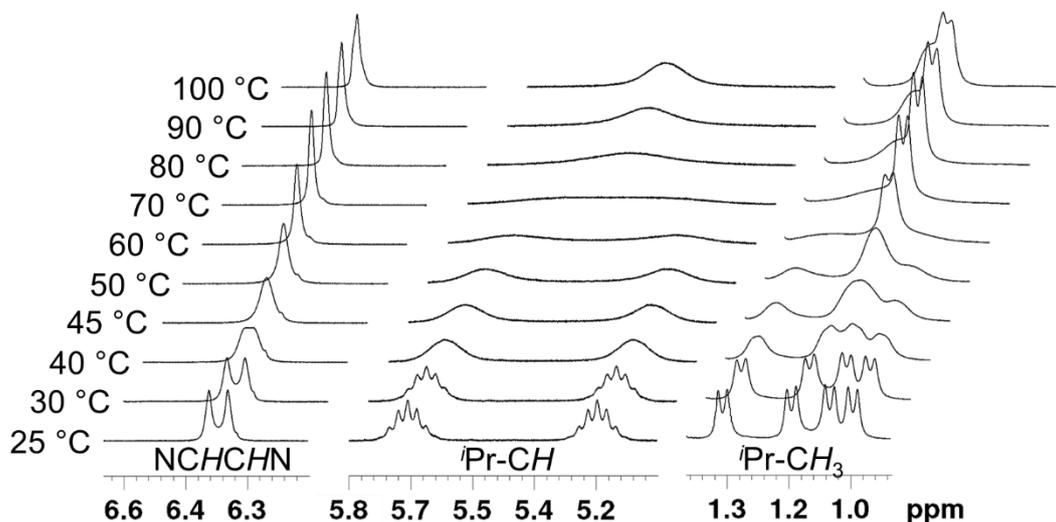


Abb. 3.61 VT-¹H-NMR-Spektren von [Ni(ⁱPr₂Im)(^η³-H₂C-C(Me)-CH₂)(Cl)] **36** in d₈-Toluol von 25 °C bis 100 °C. Gezeigt sind die Resonanzen der Rückgrat- (links) und Methinprotonen (Mitte), sowie der Methylprotonen der *iso*-Propyleinheit (rechts) des NHCs.

Wie bereits erwähnt, wird für die Verbindung [Ni(EtⁱPrIm)(^η³-H₂C-C(Me)-CH₂)(Cl)] **39** bei Raumtemperatur ein doppelte Signalsatz des NHCs in den NMR-Spektren beobachtet (Abb. 3.59). In Abb. 3.62 ist das aufgenommene VT-¹H-NMR-Experiment von **39** im Temperaturbereich von -90 °C bis 100 °C in d₈-Toluol gezeigt.

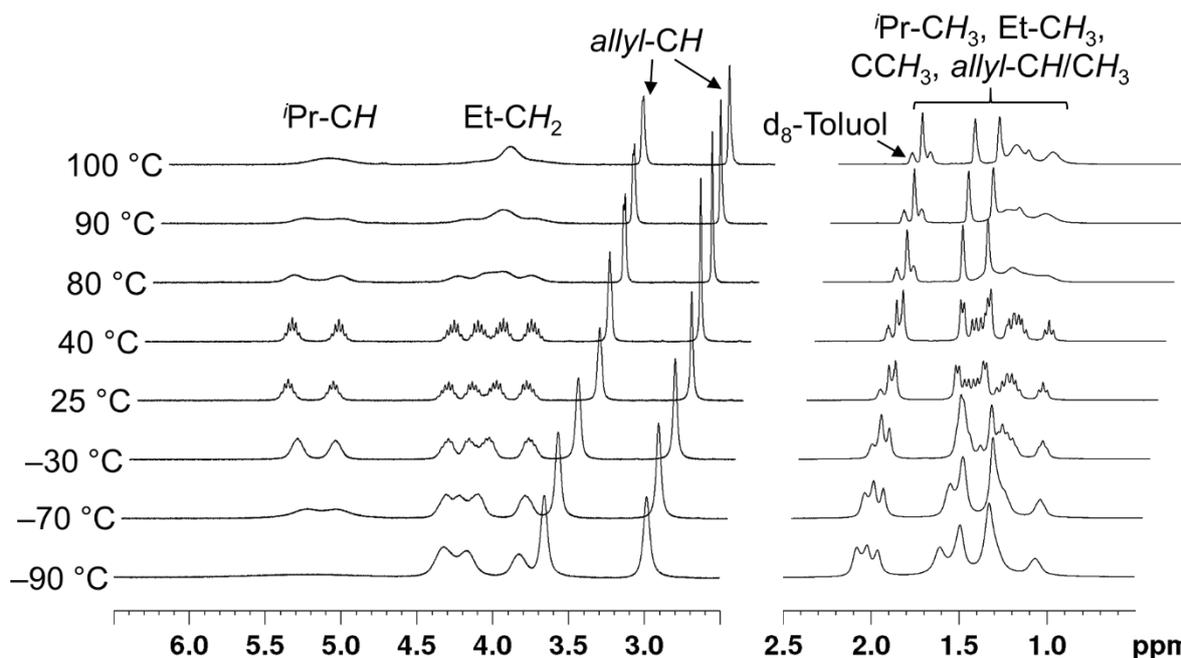


Abb. 3.62 VT- ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Ni}(\text{Et}'\text{PrIm}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **39** in d_8 -Toluol von $-90\text{ }^\circ\text{C}$ bis $100\text{ }^\circ\text{C}$ im Bereich von 0.5 ppm bis 2.5 ppm (rechts) und 2.5 ppm bis 6.5 ppm (links).

Aus den VT- ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Ni}(\text{Et}'\text{PrIm}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **39** in d_8 -Toluol ist zu erkennen, dass bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ die Signale am besten aufgelöst vorliegen. Bei weiterer Temperaturerhöhung fallen bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ die Septetts der Methinprotonen der beiden Diastereomere **B** und **B'** (5.21 ppm und 5.51 ppm) zu einem breiten Singulett bei 5.44 ppm zusammen. Die Energiebarriere für die Rotation des NHCs um die Ni-C_{Carben}-Achse liegt hier bei $\Delta G^\ddagger = 62.9\text{ kJ/mol}$, wobei diese Rotation bereits bei Raumtemperatur möglich ist. Gleiches gilt für die diastereotopen Protonen der CH₂-Ethyleinheit, deren Dubletts von Quartetts bei 3.93 ppm und 4.13 ppm (**B**) bzw. 4.29 ppm und 4.45 ppm (**B'**) bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ zu einem breiten Singulett (4.25 ppm) zusammenlaufen. Die Rotation bei Raumtemperatur kann in den aufgenommenen $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY/EXSY-NMR-Spektren in Abb. 3.63 (links und Mitte) beobachtet werden. Hier ist deutlich ein Protonen-austausch zwischen den Methinprotonen bzw. den CH₂-Protonen der Ethyleinheit der beiden Diastereomere **B** und **B'** zu erkennen. Das heißt, das NHC rotiert um die Ni-C_{Carben}-Achse bereits unterhalb der Koaleszenztemperatur, sodass die beiden Diastereomere ineinander überführt werden. Allerdings verläuft dieser Protonen-austausch langsam, sodass auf der NMR-Zeitskala zwei Signalsätze von zwei Diastereomeren beobachtet werden können. Eine Rotation um die Ni- η^3 -Achse liegt bei Raumtemperatur dagegen nicht vor. Im $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY/EXSY-NMR-Spektrum ist lediglich die räumliche Nähe zwischen den CH₂-Einheiten des Allylliganden zu

erkennen, aber keinerlei Protonenaustauschprozesse, die für eine Rotation um die Ni- η^3 -Achse sprechen (Abb. 3.63 rechts).

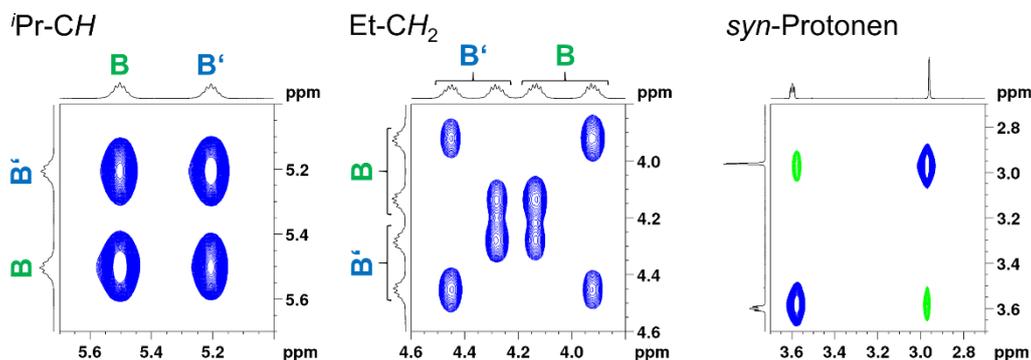
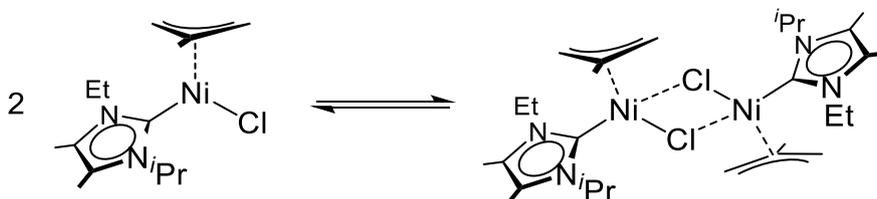


Abb. 3.63 Ausschnitte aus dem $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY/EXSY-NMR-Spektrum von $[\text{Ni}(\text{Et}^i\text{PrIm}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)\text{Cl}]$ **39** in d_8 -Toluol bei 25 °C von 5.0 ppm bis 5.7 ppm (links, Methinprotonen der *iso*-Propyleinheit), 3.8 ppm bis 4.6 ppm (Mitte, CH_2 -Protonen der Ethyleinheit) und 2.7 ppm bis 3.7 ppm (rechts, *syn*-Protonen des Allylliganden). In grün sind die Kopplungen über die räumliche Nähe zu erkennen (NOESY), in blau können H-H-Austauschprozesse beobachtet werden (EXSY).

Durch Abkühlung der NMR-Probe von $[\text{Ni}(\text{Et}^i\text{PrIm}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)\text{Cl}]$ **39** sollten die überlagernden Signale, speziell im Bereich von 1.0 ppm bis 2.5 ppm, weiter aufgetrennt werden und scharf detektiert werden können. Stattdessen wird einerseits relativ früh (bereits ab -30 °C) eine starke Verbreiterung der Resonanzen beobachtet, was im Fall der Methinprotonen bei -90 °C zur vollständigen Überlagerung zu einem sehr breiten Dublett bei 5.20 ppm führt. Auch die CH_2 -Ethylprotonen überlagern bei tiefen Temperaturen, fallen aber nicht zu einem Signal zusammen. Andererseits erfahren durch Abkühlung der NMR-Probe vor allem die Signale der Methinprotonen eine relativ starke Verschiebung ins Hochfeld um circa 1.7 ppm. Im Bereich von 1.0 ppm bis 2.5 ppm können diesbezüglich keine Aussagen getroffen werden. Für diese starke Signalverbreiterung, einhergehend mit einer Verschiebung der Signale, sind drei Erklärungsansätze möglich. Am nächstliegenden ist der Einfluss der zunehmenden Viskosität des Lösemittels bei Temperaturniedrigung, wodurch aber erst bei sehr tiefen Temperaturen die starke Linienverbreiterung erklärt werden kann. Des Weiteren wurde überlegt, ob bei tiefen Temperaturen ein Koordinationswechsel stattfinden kann, sodass neben einer diamagnetischen, quadratisch-planaren Konformation eine paramagnetische, tetraedrische Konformation gebildet wird. Beobachtet wurden solche Konformationsgleichgewichte unter anderem an phosphan-stabilisierten Nickel(II)-halogeniden.^[277] ESR-Messungen des in THF gelösten Komplexes $[\text{Ni}(\text{Et}^i\text{PrIm}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)\text{Cl}]$ **39** im Temperaturbereich von -150 °C bis -80 °C weisen jedoch

kein Signal auf, sodass eine paramagnetische, tetraedrische Konformation von **39** ausgeschlossen werden kann. Eine weitere Möglichkeit stellt eine Dimerisierung von **39** zu einer dinuklearen, chlorverbrückten Verbindung der Form $[\text{Ni}(\text{Et}^t\text{PrIm})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\mu^2\text{-Cl})_2]$ bei tiefen Temperaturen dar (Schema 3.33).



Schema 3.33 Schematische Darstellung zur Dimerisierung von $[\text{Ni}(\text{Et}^t\text{PrIm})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\mu^2\text{-Cl})]$ **39** zu einer dinuklearen, chlorverbrückten Verbindung der Form $[\text{Ni}(\text{Et}^t\text{PrIm})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\mu^2\text{-Cl})_2]$ bei tiefen Temperaturen.

Bei Temperaturen oberhalb von 40 °C liegt $[\text{Ni}(\text{Et}^t\text{PrIm}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **39** ausschließlich monomer vor. Unterhalb von 40 °C erfolgt eine teilweise Dimerisierung von Verbindung **39**, wobei diese Dimerisierung einen reversiblen Prozess darstellt. Durch die Reversibilität lässt sich so sehr gut die Linienverbreiterung bei Temperaturen unter 40 °C erklären.

Zur Überprüfung dieser Theorie, wurde das VT-¹H-NMR-Experiment in d₈-THF wiederholt, um durch eine mögliche THF-Koordination an den Komplex **39** die Dimerisierung, wie sie in Schema 3.33 dargestellt ist, zu unterbinden. In Abb. 3.64 ist das aufgenommene VT-¹H-NMR-Experiment von **39** im Temperaturbereich von -110 °C bis 55 °C in d₈-THF gezeigt.

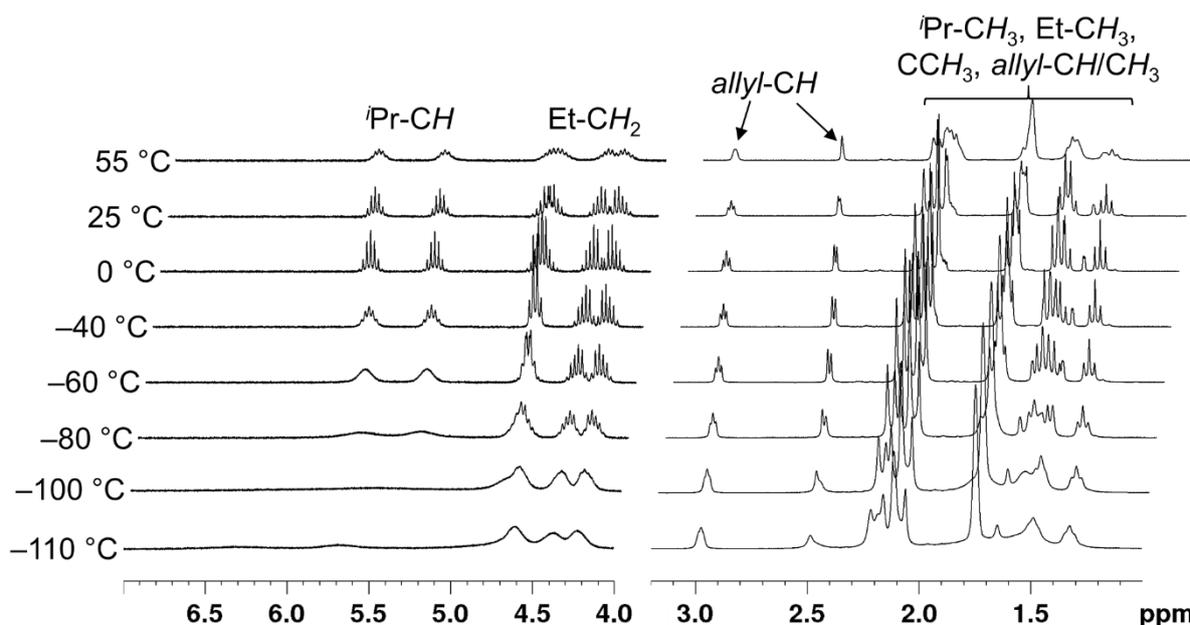


Abb. 3.64 VT-¹H-NMR-Spektren von $[\text{Ni}(\text{Et}^i\text{PrIm}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **39** in d₈-THF von -110 °C bis 55 °C im Bereich von 1.0 ppm bis 3.2 ppm (rechts) und 4.0 ppm bis 7.0 ppm (links).

In Abb. 3.64 ist zu erkennen, dass die Linienverbreiterung der Signale der Methinprotonen (5.34 ppm und 5.73 ppm) bei der Abkühlung erst ab etwa -40 °C beginnt. Zudem erfahren die beiden Septetts erst unterhalb von -80 °C eine Verschiebung ins Tieffeld, einhergehend mit einer starken Signalverbreiterung bedingt durch Lösemittel-effekte. Daneben kann für die CH₂-Ethyleinheit des Diastereomers **B'** eine Lösemittel-effekt-bedingte kreuzweise Verschiebung der Signale gegeneinander beobachtet werden. Bei Raumtemperatur liegen die beiden Dubletts von Quartetts überlagert im Bereich von 4.57 ppm bis 4.77 ppm vor. Diese laufen bei Abkühlung der NMR-Probe aufeinander zu, sodass im Bereich von -30 °C bis -50 °C Isochronie (ein überlagertes Quartett bei 4.66 ppm) erreicht wird. Ab -60 °C werden wiederum zwei überlagerte Dubletts von Quartetts beobachtet. Für die Signale der CH₂-Ethyleinheit des Diastereomers **B** finden sich dagegen keine solchen Beobachtungen. Insgesamt ist im gesamten Spektrum erst ab etwa -80 °C Linienverbreiterung zu beobachten, was auf den Einfluss von Lösemittelleffekten zurückzuführen ist. Die Dimerisierung scheint somit im Fall einer THF-Lösung unwahrscheinlich, da diese möglicherweise durch die Koordination eines THF-Moleküls unterbunden wird. In Toluol kann diese Option jedoch durchaus in Betracht gezogen werden, da Toluol im Vergleich zu THF ein eher schlecht koordinierendes Lösemittel darstellt.

Einkristallstrukturanalysen

Von den Komplexen $[\text{Ni}(\text{tBu}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **34**, $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **38** und $[\text{Ni}(\text{Et}^i\text{PrIm}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **39** konnten aus den jeweiligen Hexanmutterlaugen bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ geeignete Einkristalle erhalten werden, die röntgenographisch analysiert wurden. Der Datensatz von **38** ist allerdings nicht für eine qualifizierte Diskussion geeignet, bestätigt aber die Zusammensetzung von $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **38**. Daneben ist es gelungen aus einem fehlgeschlagenen Experiment zur *in situ*-Synthese von $[\text{Ni}(\text{Me}^i\text{Bulm})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **40** aus dem Reaktionsgemisch geeignete Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse zu erhalten. Eine eindeutige Charakterisierung von **40** mittels IR- und NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse war jedoch nicht möglich. Die Ergebnisse der Untersuchungen von **34**, **39** und **40** sind in den Abbildungen Abb. 3.65 bis Abb. 3.67 abgebildet.

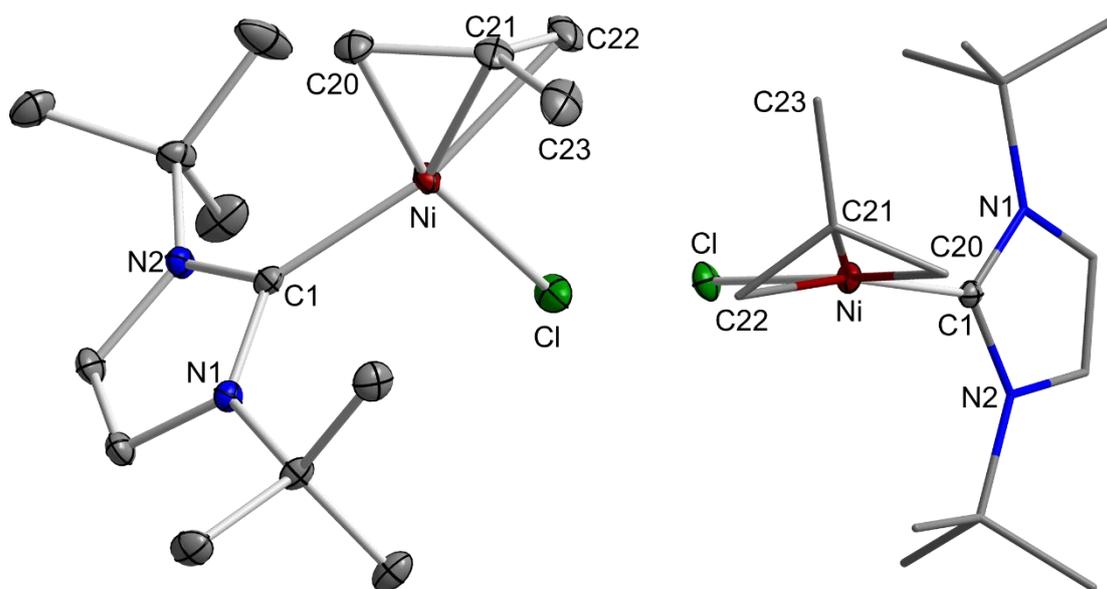


Abb. 3.65 Molekülstruktur von $[\text{Ni}(\text{tBu}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **34** (links) im Kristall (Schwungungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Rechts ist eine Aufsicht von oben gezeigt (oben = Allylligand). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni–C1 1.9340(14), Ni–C20 2.0072(16), Ni–C21 2.0192(16), Ni–C22 2.0355(16), Ni–C23 3.0980(19), Ni–Cl 2.2214(7), Ni–(C20–C21)_{Centroid} 1.8847(5), Ni–(C21–C22)_{Centroid} 1.9026(6), C20–C21 1.4153(22), C21–C22 1.4005(25), C21–C23 1.5092(25), C1–Ni–C20 100.272(63), C1–Ni–C21 138.097(64), C1–Ni–C22 166.195(66), C1–Ni–Cl 94.071(44), C20–Ni–Cl 165.613(48), C20–Ni–C21 41.158(63), C20–Ni–C22 72.410(66), C21–Ni–C22 40.412(65), C20–C21–C22 116.003(146), C20–C21–C23 121.904(141), C22–C21–C23 121.258(145), Ebene(C1–Ni–Cl)–Ebene(C20–Ni–C22) 11.920(47).

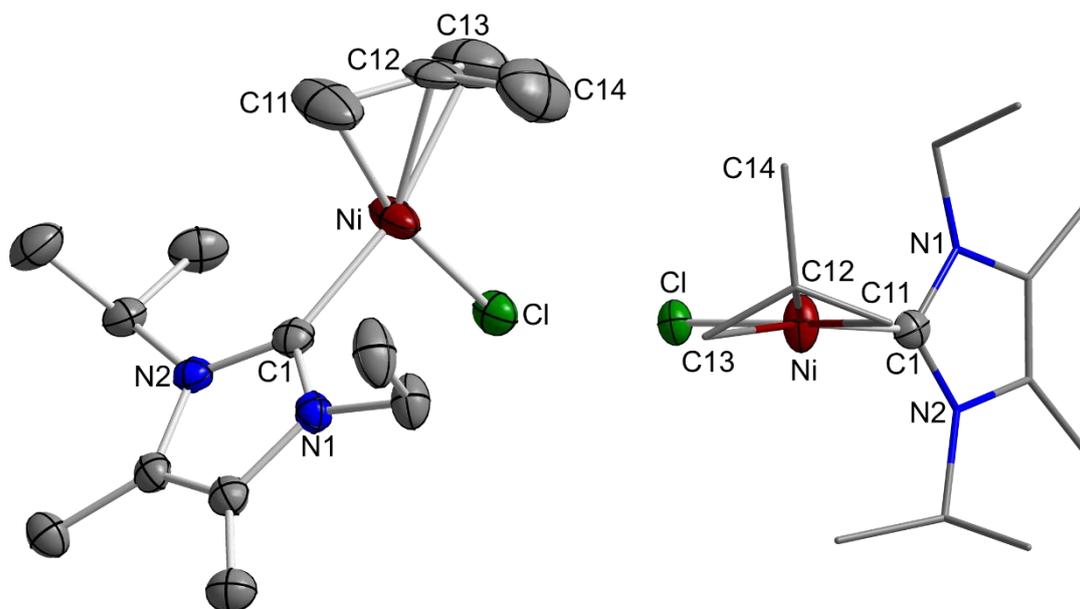


Abb. 3.66 Molekülstruktur von $[\text{Ni}(\text{Et}^t\text{PrIm}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **39** (links) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Rechts ist eine Aufsicht von oben gezeigt (oben = Allylligand). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni–C1 1.9352(62), Ni–C11 1.9649(95), Ni–C12 1.9441(67), Ni–C13 2.0943(92), Ni–C14 2.9281(99), Ni–Cl 2.1978(18), Ni–(C11–C12)_{Centroid} 1.9015(10), Ni–(C12–C13)_{Centroid} 1.8324(10), C11–C12 1.3598(119), C12–C13 1.3667(132), C12–C14 1.6111(128), C1–Ni–Cl 97.822(191), C1–Ni–C11 95.064(320), C1–Ni–C12 132.673(283), C1–Ni–C13 166.395(330), C11–Ni–Cl 167.113(273), C12–Ni–Cl 126.992(204), C13–Ni–Cl 93.891(260), C11–Ni–C12 40.71(33), C11–Ni–C13 73.335(358), C12–Ni–C13 39.341(328), C11–C12–C13 125.715(812), C11–C12–C14 116.702(738), C13–C12–C14 114.617(762), Ebene(C1–Ni–Cl)–Ebene(C11–Ni–C13) 7.262(343).

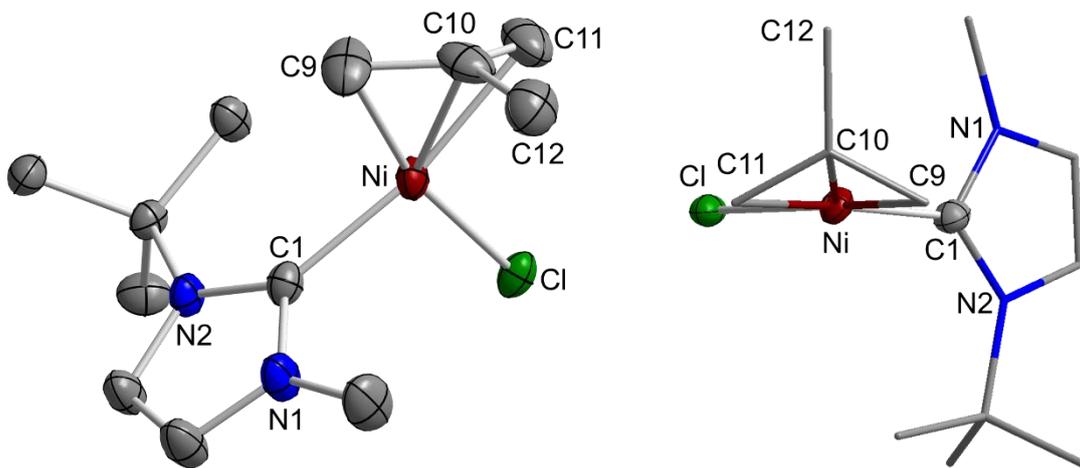


Abb. 3.67 Molekülstruktur von $[\text{Ni}(\text{Me}^t\text{Bulm})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **40** (links) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Rechts ist eine Aufsicht von oben gezeigt (oben = Allylligand). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni–C1 1.9127(36), Ni–C9 1.9835(43), Ni–C10 1.9806(28), Ni–C11 2.0635(44), Ni–C12 3.0076(51), Ni–Cl 2.2166(15), Ni–(C9–C10)_{Centroid} 1.8577(10), Ni–(C10–C11)_{Centroid} 1.9051(8), C9–C10 1.3819(85), C10–C11 1.3581(65), C10–C12 1.5323(102), C1–Ni–C9 97.011(182), C1–Ni–C10 132.391(160), C1–Ni–C11 168.566(174), C1–Ni–Cl 95.528(135), C9–Ni–Cl 167.401(141), C9–Ni–C10 40.804(182), C9–Ni–C11 71.992(193), C10–Ni–C11 39.176(172), C9–C10–C11 120.543(479), C9–C10–C12 119.350(404), C11–C10–C12 118.667(386), Ebene(C1–Ni–Cl)–Ebene(C9–Ni–C11) 3.293(209).

Die Komplexe $[\text{Ni}(\text{tBu}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **34**, $[\text{Ni}(\text{Et}^t\text{PrIm}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **39** und $[\text{Ni}(\text{Me}^t\text{BuIm})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **40** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Nickelatom ist jeweils nahezu quadratisch-planar durch die terminalen Kohlenstoffatome des Allylliganden (**34** C20 und C22, **39** C11 und C13, **40** C9 und C11), das Carbenkohlenstoffatom C1 und das Chloratom koordiniert (siehe Kästen in Abb. 3.65 bis Abb. 3.67). Die Abstände zwischen den Atomen sowie die Bindungswinkel beider Komplexe liegen im Bereich der von Gomes *et al.* veröffentlichten Verbindungen $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{-CH}_2)(\text{Br})]$ oder $[\text{Ni}(\text{tBu}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{-CH}_2)(\text{I})]$.^[259] Der Schnittwinkel, den die beiden Ebenen 1 und 2 aufspannen, beträgt $11.920(47)^\circ$ (**34**), $7.262(343)^\circ$ (**39**) und $3.269(141)^\circ$ (**40**), wobei Ebene 1 durch die beiden endständigen Kohlenstoffatome des Allylliganden und das Nickelatom definiert ist und Ebene 2 durch das Carbenkohlenstoffatom, das Chloratom und das Nickelatom aufgespannt wird. Damit weicht die Koordination um das Nickelatom in allen drei Fällen nur geringfügig von der idealen quadratisch-planaren Anordnung ab, liegt für **34** aber deutlich über den literaturbekannten Werten (2.9° bis 6.7°).^[259] Durch die Atomabstände zwischen den Nickelatomen und den Allylkohlenstoffatomen in *trans*-Stellung zum NHC kann gut der *trans*-Einfluss des NHCs beobachtet werden. Die Atomabstände betragen $2.0355(16) \text{ \AA}$ (**34**: Ni–C22), $2.0943(92) \text{ \AA}$ (**39**: Ni–C13) bzw. $2.0632(50) \text{ \AA}$ (**40**: Ni–C11) und sind länger als die Atomabstände zwischen den Nickelatomen und den Allylkohlenstoffatomen C9 und C10 (**34**: $1.9844(43) \text{ \AA}$ und $1.9807(39) \text{ \AA}$), C11 und C12 (**39**: $1.9649(95) \text{ \AA}$ und $1.9441(67) \text{ \AA}$) sowie C20 und C21 (**40**: $2.0072(16) \text{ \AA}$ und $2.0192(16) \text{ \AA}$). Gleichzeitig resultiert daraus beispielsweise für **34** ein verkürzter Atomabstand zwischen C21 und C22 mit $1.4005(25) \text{ \AA}$ verglichen mit C20 und C21 ($1.4153(22) \text{ \AA}$), was den stärkeren Doppelbindungscharakter zwischen C21 und C22 verdeutlicht. Gleiches gilt auch für den Komplex **40**, hier liegen die Kohlenstoffatomabstände des Allylliganden bei $1.3827(61) \text{ \AA}$ (C9–C10) und $1.3582(67) \text{ \AA}$ (C10–C11) wobei C11 die *trans*-Stellung zum NHC aufweist. Für **39** werden dagegen annähernd gleichlange Bindungen von $1.3598(119) \text{ \AA}$ (C11–C12) und $1.3667(132) \text{ \AA}$ (C12–C13) gefunden.

Im Zuge dieser Arbeit ist es also gelungen, NHC-stabilisierte Nickelallylkomplexe der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{NHC})(\eta^3\text{-allyl})(\text{Cl})]$ über zwei verschiedene Synthesewege zu erhalten. Ausgehend von der dimeren Verbindung $[\text{Ni}(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\mu^2\text{-Cl})_2]$ **32** kann durch Umsetzung mit Me_2Im der Komplex $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **33** in einer Ausbeute von 36% isoliert werden. Dies gelingt auch durch eine entsprechende

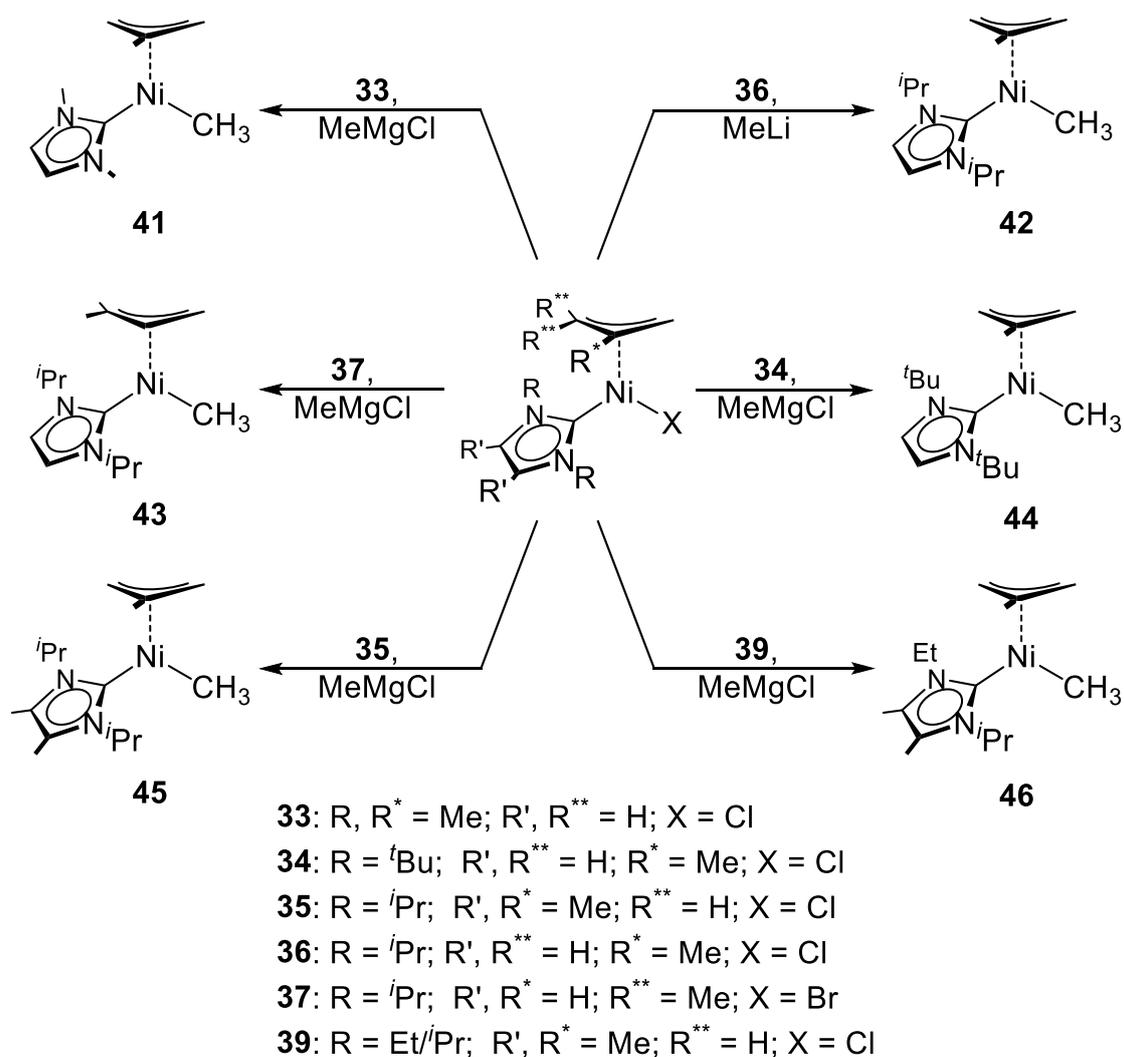
in situ-Umsetzung des Dimers **32**, welches aus den Edukten $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ und Methallylchlorid gebildet wird, wodurch die Gesamtausbeute auf 40% gesteigert werden konnte. Basierend auf Untersuchungen von Nolan *et al.*^[73] wurde zudem die Synthese von Komplexen des Typs $[\text{Ni}(\text{NHC})(\eta^3\text{-allyl})(\text{Cl})]$ über NHC-stabilisierte Nickelcarbonylkomplexe untersucht. Dabei konnte eine Eintopfsyntheseroute entwickelt werden, die ausgehend von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ in einem ersten Schritt mit dem entsprechenden Carben NHC-stabilisierte Nickelcarbonylkomplexe bildet. Durch *in situ*-Umsetzung des resultierenden Reaktionsgemisches mit einem Allylhalogenid können Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{NHC})(\eta^3\text{-allyl})(\text{X})]$ erhalten werden. Auf diesem Weg gelang die Isolierung der Komplexe $[\text{Ni}(\text{tBu}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **34**, $[\text{Ni}(\text{tPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **35**, $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **36**, $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{-C}(\text{Me})_2)(\text{Br})]$ **37**, $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **38** und $[\text{Ni}(\text{Et}^t\text{PrIm}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **39** in guten Ausbeuten. Neben der Charakterisierung über Elementaranalyse, IR- sowie NMR-Spektroskopie konnten von den Komplexen **34** und **39** Einkristallstrukturanalysen angefertigt werden. Zudem gelang es, die strukturelle Zusammensetzung von $[\text{Ni}(\text{Me}^t\text{Bulm})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **40** mittels röntgenographischer Untersuchungen zu belegen, dessen reine Isolierung nicht erfolgreich war. Zur Untersuchung der Rotationsbarriere um die Ni–C_{Carben}-Achse, wie sie auch von Gomes *et al.* beobachtet werden konnte,^[259] wurden ¹H-VT-NMR-Spektren von den Verbindungen **36**, **38** und **39** aufgenommen. Hierbei wurde deutlich, dass diese Rotationsbarriere bei erhöhter Temperatur aufgehoben wird, sodass auch die beiden im Fall von $[\text{Ni}(\text{Et}^t\text{PrIm}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **39** vorliegenden Diastereomere ineinander überführt werden können.

3.4.5 NHC-stabilisierte Allyl-Nickel(II)-alkylkomplexe

Auf Grundlage der bis hierhin erhaltenen Allylkomplexe des Typs $[\text{Ni}(\text{NHC})(\eta^3\text{-allyl})(\text{X})]$ wurde im Folgenden untersucht, ob durch Umsetzung mit Alkylierungsreagenzien wie Grignardverbindungen, Lithium- oder auch Zinkorganyle, leicht sublimierbare Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{NHC})(\eta^3\text{-allyl})(\text{alkyl})]$ generiert werden können.

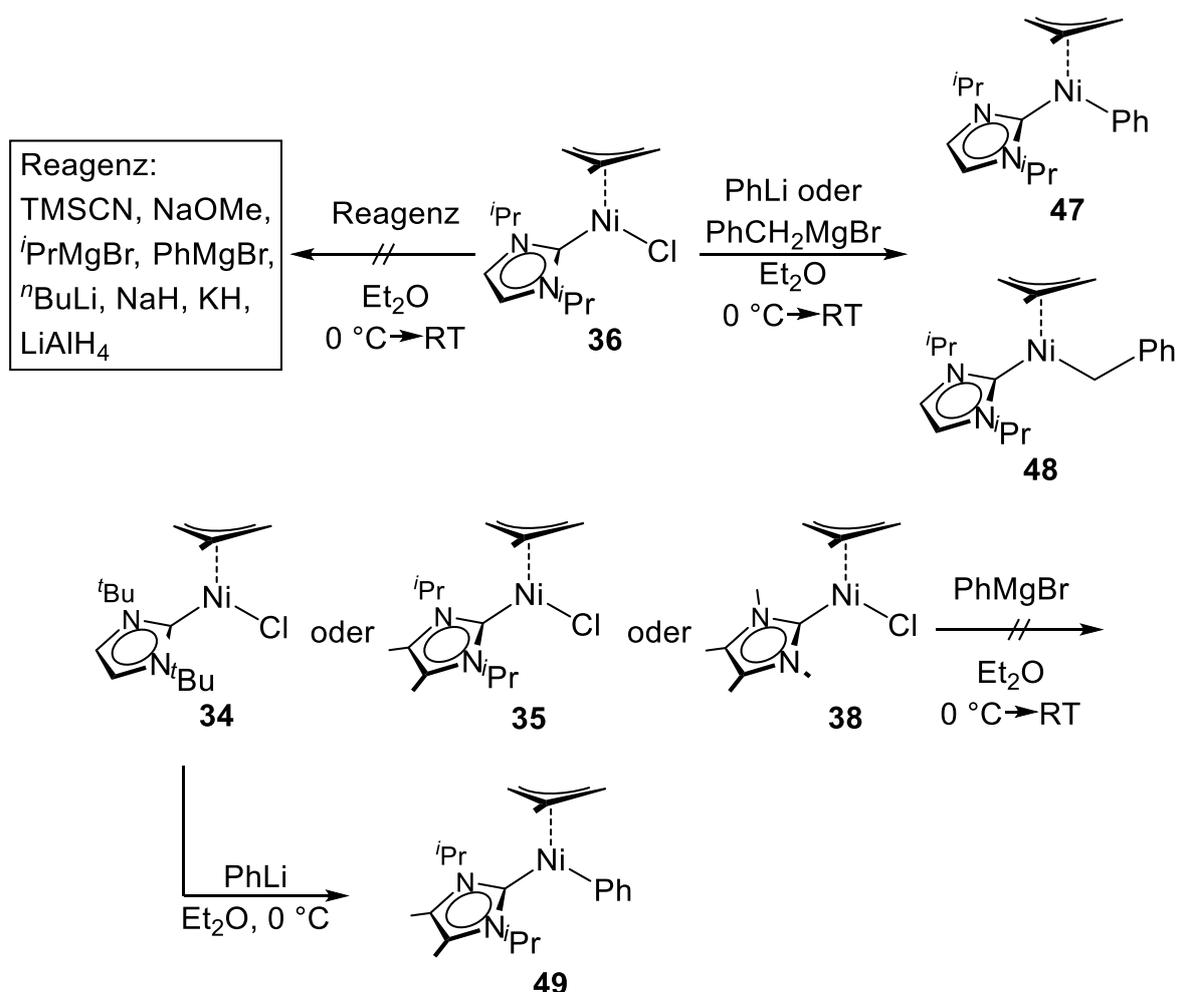
Alkylierungsversuche mit Methylierungsreagenzien

Ausgehend von den Verbindungen $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **33**, $[\text{Ni}(\text{tBu}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **34**, $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **35**, $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **36**, $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{-C}(\text{Me})_2)(\text{Br})]$ **37** sowie $[\text{Ni}(\text{Et}^i\text{PrIm}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **39** ist es gelungen, durch Umsetzung mit Methylmagnesiumchlorid oder Methyllithium in Diethylether bei 0 °C, die Komplexe $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Me})]$ **41**, $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Me})]$ **42**, $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{-C}(\text{Me})_2)(\text{Me})]$ **43**, $[\text{Ni}(\text{tBu}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Me})]$ **44**, $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Me})]$ **45** und $[\text{Ni}(\text{Et}^i\text{PrIm}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Me})]$ **46** zu synthetisieren (Schema 3.34). Die Verbindungen **41** und **43** konnten als hochviskose, rotbraune und orangefarbene Flüssigkeiten erhalten werden, alle übrigen Komplexe wurden als gelbes Pulver isoliert. Für $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **38** konnte kein geeignetes Alkylierungsreagenz gefunden werden. Zudem verliefen alle Versuche zu Umsetzungen mit Dimethylzink nicht erfolgreich.



Schema 3.34 Syntheserouten für die Darstellung der methylierten, NHC-stabilisierten Nickelallylkomplexe der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{NHC})(\eta^3\text{-allyl})(\text{Me})]$.

Des Weiteren wurden die Komplexe **34** bis **36** und **38** mit den Substanzen Trimethylsilylcyanid (TMSCN), Natriummethanolat (NaOMe), *iso*-Propylmagnesiumbromid (ⁱPrMgBr), Phenylmagnesiumbromid (PhMgBr), Benzylmagnesiumbromid (PhCH₂MgBr), *n*-Butyllithium (ⁿBuLi), Phenyllithium (PhLi) sowie Natrium- (NaH), Kalium- (KH) und Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH₄) umgesetzt. Die Ergebnisse sind in Schema 3.35 zusammengefasst. Dabei konnten die Komplexe $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Ph})]$ **47**, $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{CH}_2\text{Ph})]$ **48** und $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Ph})]$ **49** isoliert werden. Bei allen weiteren Umsetzungsversuchen fand entweder keine Reaktion statt, oder es konnte aufgrund von Zersetzung (Schwarzfärbung der Reaktionslösung) kein definiertes Produkt isoliert werden.



Schema 3.35 Darstellung der erfolgreichen Umsetzungen von **36** mit PhLi und PhCH₂MgBr zu [Ni(*i*Pr₂Im)(η^3 -H₂C-C(Me)-CH₂)(R)] (R = Ph **47**, CH₂Ph **48**) (oben) sowie von **35** mit PhLi zu [Ni(*i*Pr₂Im^{Me})(η^3 -H₂C-C(Me)-CH₂)(Ph)] **49** (unten). Außerdem sind die fehlgeschlagenen Umsetzungen der Komplexe **34**, **35** und **38** gezeigt.

Wie aus Schema 3.35 hervorgeht, konnten die Komplexe [Ni(*i*Pr₂Im^{Me})(η^3 -H₂C-C(Me)-CH₂)(Cl)] **35** und [Ni(*i*Pr₂Im)(η^3 -H₂C-C(Me)-CH₂)(Cl)] **36** mit Phenyllithium (PhLi) und **36** zusätzlich mit Benzylmagnesiumbromid (PhCH₂MgBr) erfolgreich zur Reaktion gebracht werden. Die dabei erhaltenen Verbindungen [Ni(*i*Pr₂Im)(η^3 -H₂C-C(Me)-CH₂)(Ph)] **47**, [Ni(*i*Pr₂Im)(η^3 -H₂C-C(Me)-CH₂)(CH₂Ph)] **48** und [Ni(*i*Pr₂Im^{Me})(η^3 -H₂C-C(Me)-CH₂)(Ph)] **49** wurden, wie auch die Komplexe **41** bis **46**, mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie elementaranalytisch charakterisiert. **48** konnte allerdings lediglich über Einkristallstrukturanalyse und **47** nur über ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden, da **47** extrem empfindlich und thermolabil in Lösung ist. Die Werte der Resonanzen der Verbindungen **41** bis **49** in den NMR-Spektren liegen prinzipiell in ähnlichen Verschiebungsbereichen wie die der jeweiligen chlor- bzw. bromhaltigen Ausgangsverbindungen (Tabelle 3.11). Allerdings werden die CH₂-Protonen und CH₂-Kohlen-

stoffatome des Allylliganden aufgrund der veränderten elektronischen Umgebung am Nickelatom (Cl/Br versus Me) deutlich verschoben vorgefunden (Tabelle 3.13). Die *trans*-NHC-Kohlenstoffatome und -Protonen (H^a und H^c) erfahren eine Verschiebung ins Tieffeld, die *trans*-Me-Kohlenstoffatome (zuvor *trans*-Cl/Br) und -Protonen (H^b und H^d) werden bei höherem Feld beobachtet. Zusätzlich wird die Methylgruppe am Nickelatom im ¹H-NMR-Spektrum in einem Bereich von –0.3 ppm bis 0.3 ppm und im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum im Bereich von –20 ppm bis –5 ppm detektiert (Tabelle 3.14).

Tabelle 3.13 Charakteristische Resonanzen des Allylliganden und des Carbenkohlenstoffatoms in den ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren der Komplexe **41** bis **47** und **49**.

[Ni(NHC)(η^3 -H ₂ C-C(Me)-CH ₂)(R)]	¹ H-NMR (Allylligand) [ppm] ^{a)}				¹³ C{ ¹ H}-NMR [ppm]		
	<i>syn</i> -Protonen		<i>anti</i> -Protonen		CH ₂ <i>trans</i> -Cl	C _{Carben}	
	H ^a	H ^b	H ^c	H ^d			
NHC: Me ₂ Im R: Me (41)	3.00	2.48	2.45	1.80	49.9	55.6	197.5
NHC: ⁱ Pr ₂ Im R: Me (42)	2.85	2.51	2.39	1.77	50.9	55.0	194.0
NHC: ⁱ Pr ₂ Im R: Me (43) ^{b),c)}	(2.95)	2.65	(2.29)	1.75	42.7 (105.8 ^{d)})	105.5 ^{d)} (51.2)	194.6 (195.9)
NHC: ^t Bu ₂ Im R: Me (44)	2.79	2.62	2.53	1.80	51.7	54.2	193.2
NHC: ⁱ Pr ₂ Im ^{Me} R: Me (45)	2.92	2.61	2.50	1.85	51.1	54.5	193.1
NHC: Et ^t PrIm ^{Me} R: Me (46) ^{c)}	2.93 (2.95)	2.59 (2.59)	2.52 (2.51)	1.82 (1.87)	51.0 (51.2)	55.0 (55.1)	193.2 (192.9)
NHC: ⁱ Pr ₂ Im R: Ph (47)	3.08	2.54 ^{e)}		1.85	--- ^{f)}	--- ^{f)}	--- ^{f)}
NHC: ⁱ Pr ₂ Im ^{Me} R: Ph (49)	3.10	2.59	2.57	1.88	51.4	60.4	189.5

a) Zuordnung gemäß Abb. 3.49 unten; Tabelle 3.11; b) Allylligand: η^3 -H₂C-C(H)-CMe₂; c) Werte in Klammern: Signale des zweiten Diastereomers; d) quartäres Kohlenstoffatom; e) Signale von H^b und H^c überlagern; f) ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zeigt nur Zersetzung.

Tabelle 3.14 Charakteristische Resonanzen der alkylierten, NHC-stabilisierten Nickelallylkomplexe **41** bis **46** in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in C_6D_6 .

[Ni(NHC)(η^3 -H ₂ C-C(Me)-CH ₂)(Me)]	^1H -NMR [ppm]	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]	
	Ni-CH ₃	Ni-CH ₃	C _{Carben}
Me ₂ Im (41)	0.15	-18.3	197.5
ⁱ Pr ₂ Im (42)	0.07	-17.8	194.0
ⁱ Pr ₂ Im (43) ^{a),b)}	-0.14 (0.06)	-5.0 (-18.7)	194.6 (195.9)
^t Bu ₂ Im (44)	0.04	-14.8	193.2
ⁱ Pr ₂ Im ^{Me} (45)	0.23	-17.5	193.1
Et ^t PrIm ^{Me} (46) ^{b)}	-0.21 (0.23)	-17.1 (-17.1)	193.2 (192.9)

a) Allylligand: η^3 -H₂C-C(H)-CMe₂; b) Werte in Klammern: Signale des zweiten Diastereomers.

Des Weiteren wurden Versuche unternommen, VT- ^1H -NMR-Spektroskopie an diesen Komplexen durchzuführen, allerdings tritt bei Temperaturerhöhung Zersetzung ein, bevor relevante Veränderungen in den NMR-Spektren beobachtet werden können.

In den IR-Spektren der Komplexe [Ni(ⁱPr₂Im)(η^3 -H₂C-C(Me)-CH₂)(Me)] **42** und [Ni(ⁱPr₂Im^{Me})(η^3 -H₂C-C(Me)-CH₂)(Me)] **45** sind charakteristische Signale im olefinischen Bereich bei 1641 cm⁻¹ (**42**) und 1622 cm⁻¹ (**45**) zu finden. Diese sprechen für eine η^1 -Koordination des Allylliganden, wie es bereits für den Komplex [Ni(ⁱPr₂Im)(η^3 -H₂C-C(H)-C(Me)₂)(Br)] **37** diskutiert wurde (vgl. Kapitel 3.4.4).

Diskussion der NMR-Spektren am Beispiel von [Ni(Me₂Im)(η^3 -H₂C-C(Me)-CH₂)(Me)] **41**

In Abb. 3.68 und Abb. 3.69 sind exemplarisch für die Komplexe der Zusammensetzung [Ni(NHC)(η^3 -allyl)(Me)] das ^1H - und das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von [Ni(Me₂Im)(η^3 -H₂C-C(Me)-CH₂)(Me)] **41** gezeigt.

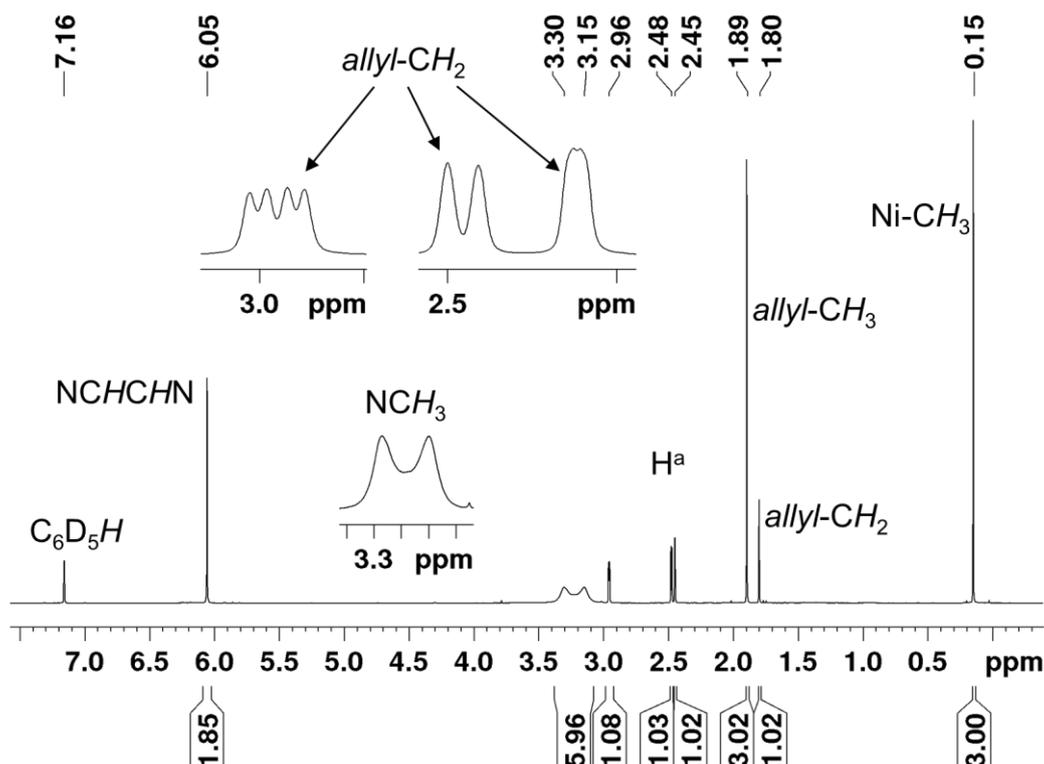


Abb. 3.68 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Me})]$ **41** in C_6D_6 .

Die Methylprotonen des Methallyliganden (1.89 ppm), die Rückgratprotonen des NHCs (6.05 ppm) und auch dessen Methylprotonen werden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Me})]$ **41** im Bereich der Ausgangsverbindung $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **33** gefunden. Letztere werden nun aber als zwei breite Singuletts bei 3.15 ppm und 3.30 ppm detektiert (**33**: ein Singulett bei 3.40 ppm), was auf die bei Raumtemperatur gehinderte Rotation des NHC-Liganden um die Ni- C_{Carben} -Achse weist. Die *syn*-Protonen des Allylliganden von **41** liegen bei 3.00 ppm (breites Dublett von Dubletts, H^a) und 2.45 ppm (breites Dublett, H^c) ins Hochfeld verschoben vor, die *anti*-Protonen werden etwas weiter im Tieffeld bei 2.48 ppm (breites Dublett, H^b) und 1.80 ppm (breites Singulett, H^d) beobachtet. Die geminale Kopplung zwischen den Protonen H^a und H^c beträgt 1.7 Hz, für die beiden anderen Protonen H^b und H^d konnte diese wegen der Überlagerung der Multipletts nicht aufgelöst werden. Außerdem wird eine $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 3.6 Hz (H^a/H^b) beobachtet. Die Protonen der nickelkoordinierten Methylgruppe werden als Singulett bei 0.15 ppm beobachtet.

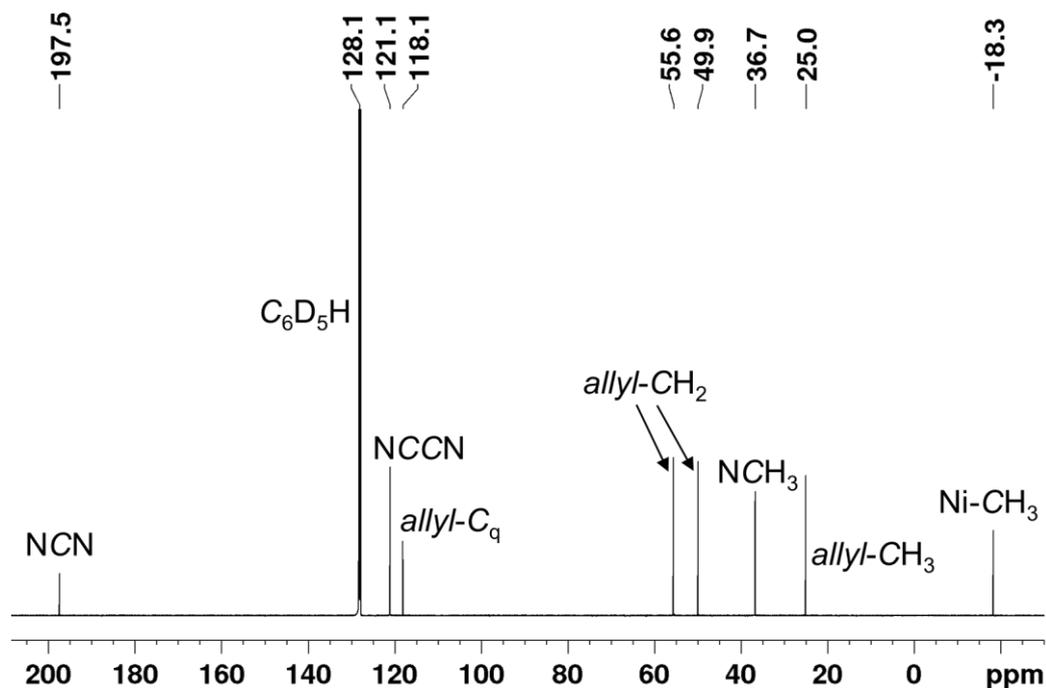


Abb. 3.69 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Me})]$ **41** in C_6D_6 .

Die Resonanzen der Kohlenstoffatome des Allyl- und NHC-Liganden liegen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weitestgehend im Bereich des Eduktes $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **38**. Lediglich das Signal des Carbenkohlenstoffatoms wird ins Tieffeld verschoben bei 197.5 ppm gefunden und auch die Resonanzen der CH_2 -Kohlenstoffatome des Allylliganden liegen ins Hochfeld (55.6 ppm, *trans*-Me) bzw. Tieffeld verschoben (49.9 ppm, *trans*-NHC) vor. Das Kohlenstoffatom der Methylgruppe am Nickel findet sich bei -18.3 ppm.

Phenyl- und benzylsubstituierte Allylkomplexe

Die Alkylierung der NHC-stabilisierten Allyl-Ni(II)-halogenide mit Phenyl- oder auch Benzylsubstituenten gestaltete sich schwierig und war nur teilweise erfolgreich (Schema 3.35). Die Verbindung $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{CH}_2\text{Ph})]$ **40** konnte lediglich über eine Einkristallstrukturanalyse identifiziert werden und auch $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Ph})]$ **47** wurde aufgrund der Labilität der Substanz nur über ^1H -NMR-Spektroskopie nachgewiesen.

Eine eindeutige und vollständige Charakterisierung gelang dagegen für den Komplex $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Ph})]$ **49**, dessen ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ähnlich zu denen der Verbindung $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Me})]$ **45** sind. Die Protonen des Phenylliganden finden sich in Form von drei Multipletts bei 7.11 ppm

(*para*), 7.29 ppm (*ortho*) und 7.82 ppm (*meta*). Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden für den Phenylliganden vier Signale beobachtet, entsprechend dem Arylkohlenstoffatom in *ortho*- (121.3 ppm), *para*- (126.2 ppm), *meta*- (140.8 ppm) und *ipso*-Position (165.6 ppm).

Im Fall von $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C=C(Me)-CH}_2)(\text{Ph})]$ **47** konnte kein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der reinen Verbindung erhalten werden, da sich dieser Komplex in Lösung selbst bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ relativ schnell zersetzt. Bereits nach 30 Minuten wird im ^1H -NMR-Spektrum die vollständige Zersetzung des Komplexes beobachtet (Abb. 3.70 unten). Außerdem ist die intensiv gelbe Farbe der Probe nach 30 Minuten nur noch sehr schwach ausgeprägt und ein schwarzer Rückstand setzt sich am Boden des NMR-Röhrchens ab.

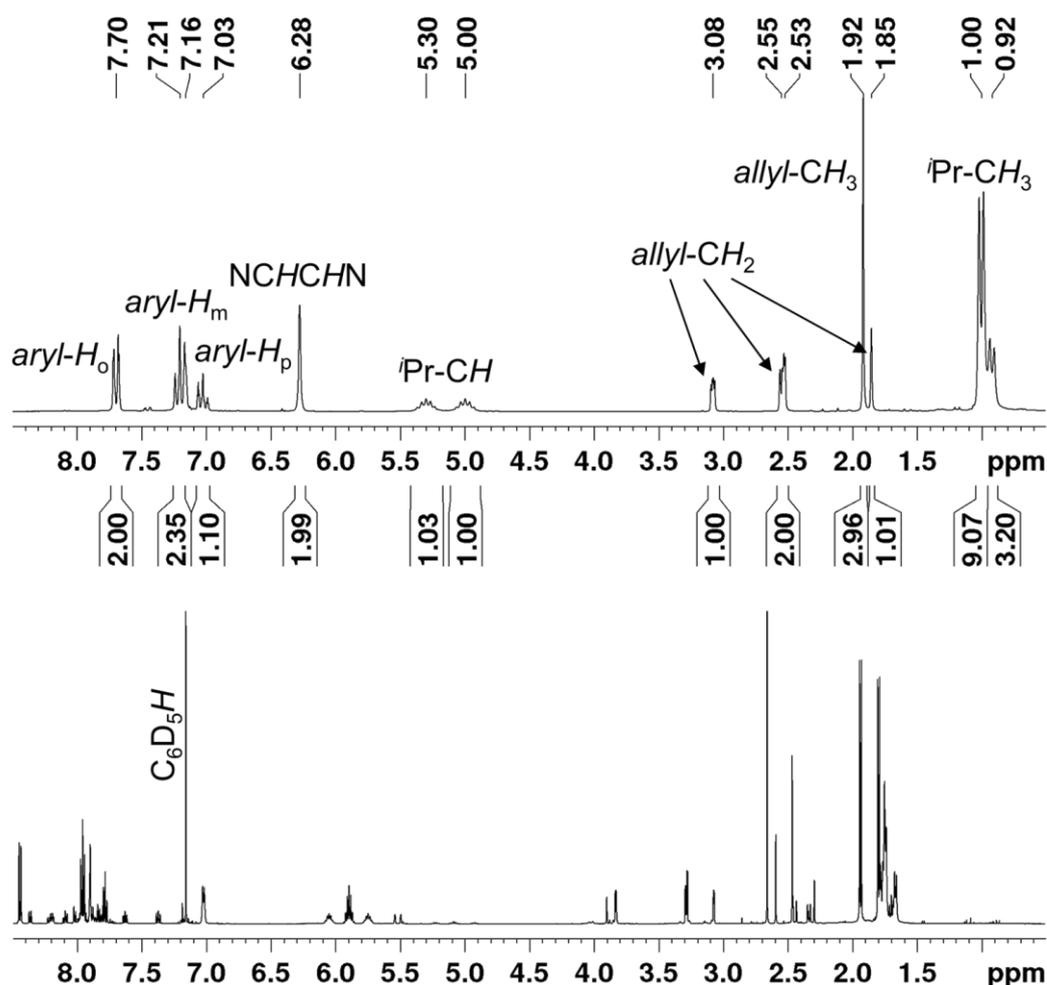


Abb. 3.70 ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C=C(Me)-CH}_2)(\text{Ph})]$ **47**, in C_6D_6 direkt nach Zusammengabe (Lösungsmittel/Substanz; oben) und nach 30-minütiger Lagerung (unten).

Wird die NMR-Probe von **47** direkt nach Zusammengabe ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht, können die Signale des NHC- und Allylliganden in den erwarteten Bereichen

im typischen Aufspaltungsmuster, ähnlich zu $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C=C(Me)-CH}_2)(\text{Me})]$ **42**, detektiert werden (Abb. 3.70 oben). Die Protonen des Phenylliganden finden sich im arylischen Bereich in Form von drei Multipletts bei 7.03 ppm (*para*), 7.21 ppm (*ortho*) und 7.70 ppm (*meta*) im Integrationsverhältnis 1:2:2.

Der Komplex $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C=C(Me)-CH}_2)(\text{CH}_2\text{Ph})]$ **48** wird dagegen als orange-farbene hochviskose, bei Raumtemperatur stabile Flüssigkeit erhalten. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt jedoch, dass die Verbindung nicht rein ist (Abb. 3.71).

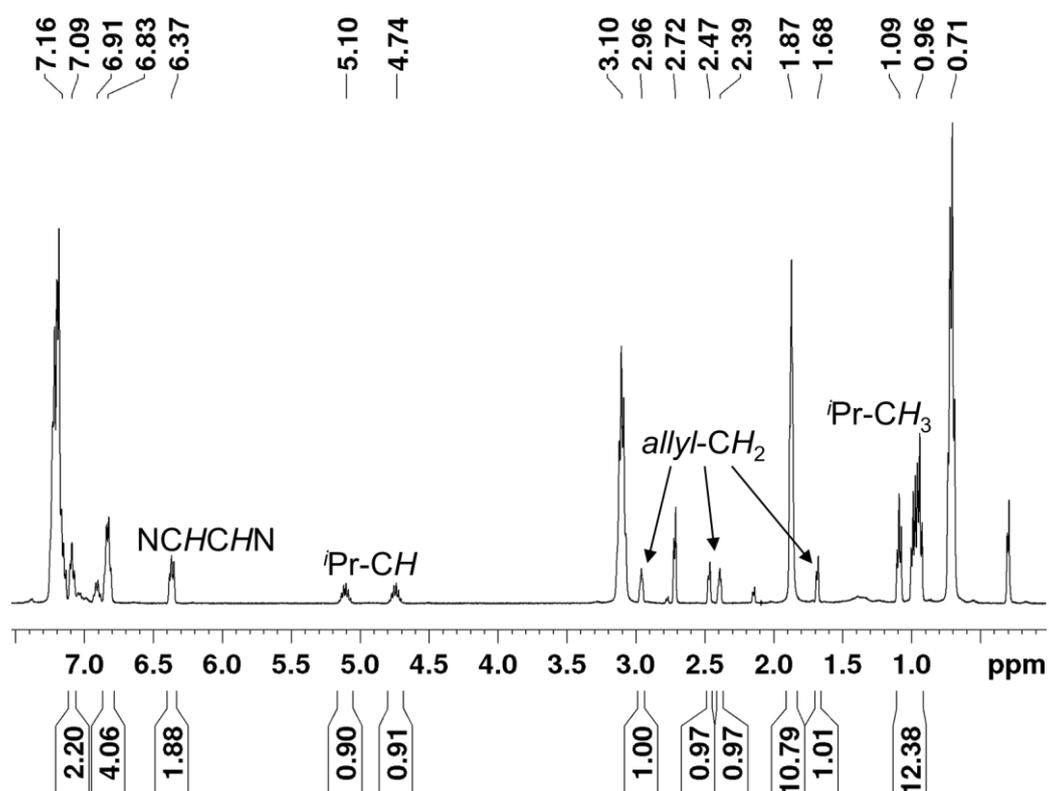


Abb. 3.71 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus dem Reaktionsansatz zur Synthese von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C=C(Me)-CH}_2)(\text{CH}_2\text{Ph})]$ **48** in C_6D_6 . Beschriftet sind die Resonanzen die für eine erfolgreiche Umsetzung sprechen. Daneben ist unter anderem Benzylgrignardreagenz im Bereich oberhalb von 7.16 ppm und bei 3.10 ppm detektierbar. Die Signale bei 0.71 ppm und 1.87 ppm können nicht zugeordnet werden.

So wird überschüssiges Grignardreagenz PhCH_2MgBr bei 3.10 ppm und 7.20 ppm beobachtet und auch die Signale bei 1.87 ppm und 0.71 ppm können keiner Gruppe des Komplexes zugeordnet werden. Alle Aufreinigungsversuche wie Umkristallisation, Fällungsversuche aus Lösungsansätzen, Lösungsmittelwäsche oder Sublimation schlugen fehl. Zudem härtet die hochviskose Flüssigkeit unterhalb von $10\text{ }^\circ\text{C}$ aus. Dennoch lassen sich die Signale bei 4.74 ppm und 5.10 ppm (Methinprotonen), 0.96 ppm und 1.09 ppm (Methylprotonen der *iso*-Propyleinheit) sowie das Multiplett bei

6.37 ppm (Rückgratprotonen) dem NHC-Liganden von **48** zuordnen. Außerdem werden vier Signale im charakteristischen Bereich für CH₂-Protonen des Allylliganden von 1.5 ppm bis 3.5 ppm beobachtet.

Diastereomerie in den NMR-Spektren

Entsprechend den Beobachtungen bei den halogensubstituierten Verbindungen [Ni(ⁱPr₂Im)(η^3 -H₂C-C(H)-C(Me)₂(Br))] **37** und [Ni(EtⁱPrIm^{Me})(η^3 -H₂C-C(Me)-CH₂(Cl))] **39**, können auch für die daraus erhaltenen methylierten Verbindungen [Ni(ⁱPr₂Im)(η^3 -H₂C-C(H)-C(Me)₂(Me))] **43** und [Ni(EtⁱPrIm^{Me})(η^3 -H₂C-C(Me)-CH₂(Me))] **46** jeweils zwei Diastereomere in den NMR-Spektren beobachtet werden (Tabelle 3.13 und Tabelle 3.14). Für **46** liegt das Isomerenverhältnis wie auch im zugehörigen Edukt **39** bei etwa 1:1. Im Fall von **43** erhöht sich der Anteil der zweiten Spezies geringfügig, sodass das Isomerenverhältnis von 1.00:0.04 (**37**) auf 1.00:0.13 ansteigt.

Einkristallstrukturanalysen

Von den Verbindungen [Ni(ⁱPr₂Im)(η^3 -H₂C-C(Me)-CH₂(Me))] **42** (gesättigte Pentanlösung bei -80 °C), [Ni(ⁱPr₂Im^{Me})(η^3 -H₂C-C(Me)-CH₂(Me))] **45** (gesättigte Hexanlösung bei -30 °C), [Ni(ⁱPr₂Im)(η^3 -H₂C-C(Me)-CH₂(CH₂Ph))] **48** (Lagerung des Reaktionsansatzes bei Raumtemperatur) sowie [Ni(ⁱPr₂Im^{Me})(η^3 -H₂C-C(Me)-CH₂(Ph))] **49** (gesättigte Pentanlösung bei -80 °C) konnten für Einkristallstrukturanalysen geeignete Kristalle erhalten werden. Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen von **42**, **45**, **48** und **49** sind in den Abbildungen Abb. 3.72 bis Abb. 3.75 dargestellt.

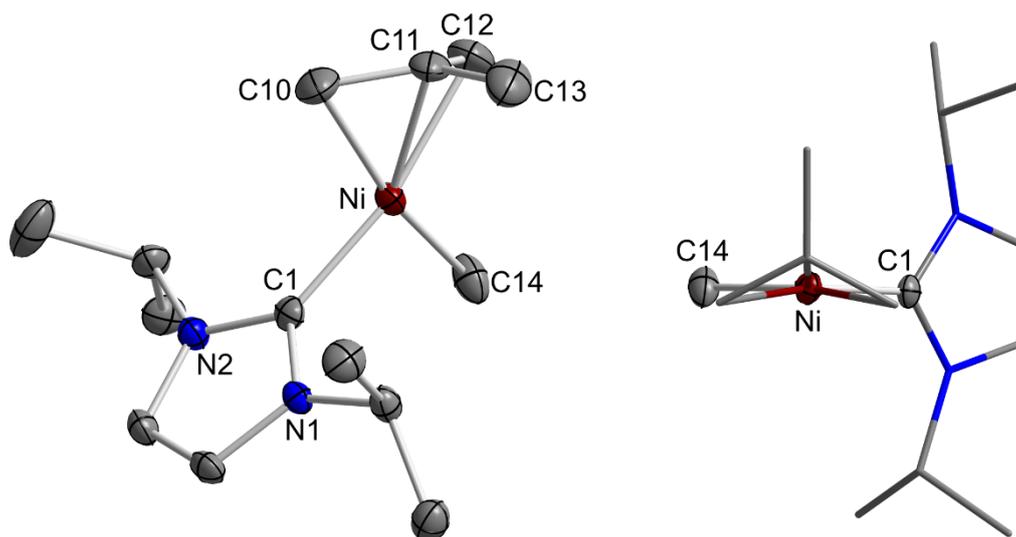


Abb. 3.72 Molekülstruktur von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Me})]$ **42** (links) im Kristall (Schwungungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Rechts ist eine Aufsicht von oben gezeigt (oben = Allylligand). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni–C1 1.8824(22), Ni–C10 2.0438(25), Ni–C11 1.9907(24), Ni–C12 2.0026(25), Ni–C13 2.9952(25), Ni–C14 1.9593(23), Ni–(C10–C11)_{Centroid} 1.8928(4), Ni–(C11–C12)_{Centroid} 1.8715(4), C10–C11 1.3962(36), C11–C12 1.3917(34), C11–C13 1.5189(36), C1–Ni–C10 98.846(66), C1–Ni–C11 133.075(97), C1–Ni–C12 168.270(98), C1–Ni–C14 93.502(96), C10–Ni–C11 40.468(96), C10–Ni–C12 72.474(99), C10–Ni–C14 167.187(96), C11–Ni–C12 40.791(99), C10–C11–C12 118.194(225), C10–C11–C13 137.460(182), C12–C11–C13 119.922(216), Ebene(C1–Ni–C14)–Ebene(C10–Ni–C12) 8.44(9), C14–Ni–C11–C13 –78.819(217).

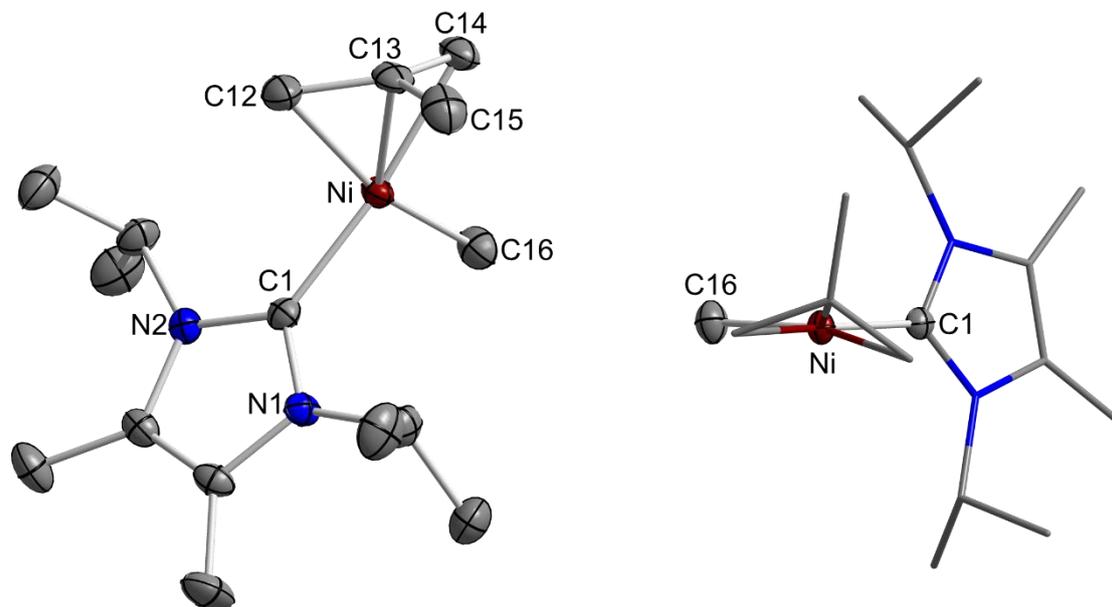


Abb. 3.73 Molekülstruktur von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Me})]$ **45** (links) im Kristall (Schwungungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Rechts ist eine Aufsicht von oben gezeigt (oben = Allylligand). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni–C1 1.8896(17), Ni–C12 2.0646(22), Ni–C13 1.9905(18), Ni–C14 2.0076(18), Ni–C15 2.9994(22), Ni–C16 1.9511(19), Ni–(C12–C13)_{Centroid} 1.9044(7), Ni–(C13–C14)_{Centroid} 1.8707(5), C12–C13 1.3938(27), C13–C14 1.4096(23), C13–C15 1.5067(27), C1–Ni–C12 98.054(72), C1–Ni–C13 129.721(71), C1–Ni–C14 170.377(70), C1–Ni–C16 95.014(73), C12–Ni–C13 40.154(78), C12–Ni–C14 72.428(74),

C12–Ni–C16 163.72(8), C13–Ni–C14 41.288(71), C12–C13–C14 118.260(157), C12–C13–C15
 120.307(172), C14–C13–C15 120.179(166), Ebene(C1–Ni–C16)–Ebene(C12–Ni–C14)
 10.042(81), C16–Ni–C13–C15 –85.196(164).

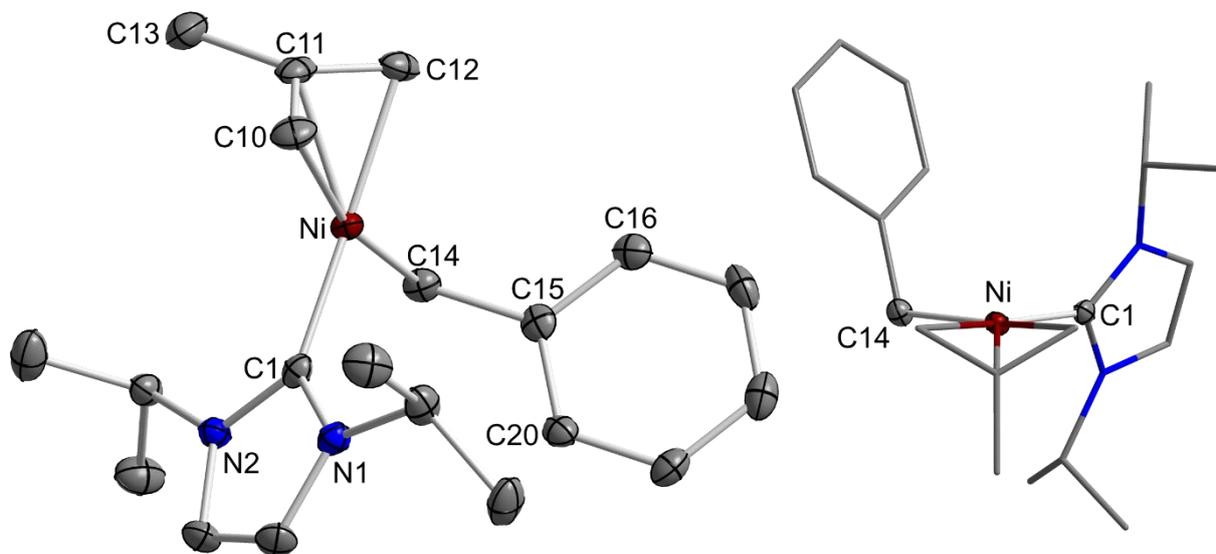


Abb. 3.74 Molekülstruktur von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{CH}_2\text{Ph})]$ **48** (links) im Kristall
 (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Rechts ist eine Aufsicht von oben gezeigt
 (oben = Allylligand). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht
 abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni–C1 1.8925(26), Ni–C10
 2.0406(28), Ni–C11 1.9843(28), Ni–C12 2.0084(28), Ni–C13 2.9909(29), Ni–C14 1.9833(21),
 Ni–(C10–C11)_{Centroid} 1.8869(4), Ni–(C11–C12)_{Centroid} 1.8685(5), C10–C11 1.4007(40), C11–C12
 1.4057(39), C11–C13 1.5094(39), C14–C15 1.4812(35), C1–Ni–C10 99.577(105), C1–Ni–C11
 133.461(116), C1–Ni–C12 171.472(112), C1–Ni–C14 93.353(93), C10–Ni–C11 40.702(113),
 C10–Ni–C12 72.545(112), C10–Ni–C14 166.425(101), C11–Ni–C12 41.223(113), C10–C11–
 C12 117.213(255), C10–C11–C13 120.629(252), C12–C11–C13 120.774(239), Ni–C14–C15
 109.055(149), Ebene(C1–Ni–C14)–Ebene(C10–Ni–C12) 4.883(112), Ni–C14–C15–C16
 –94.877(247), C14–Ni–C11–C13 77.078(246).

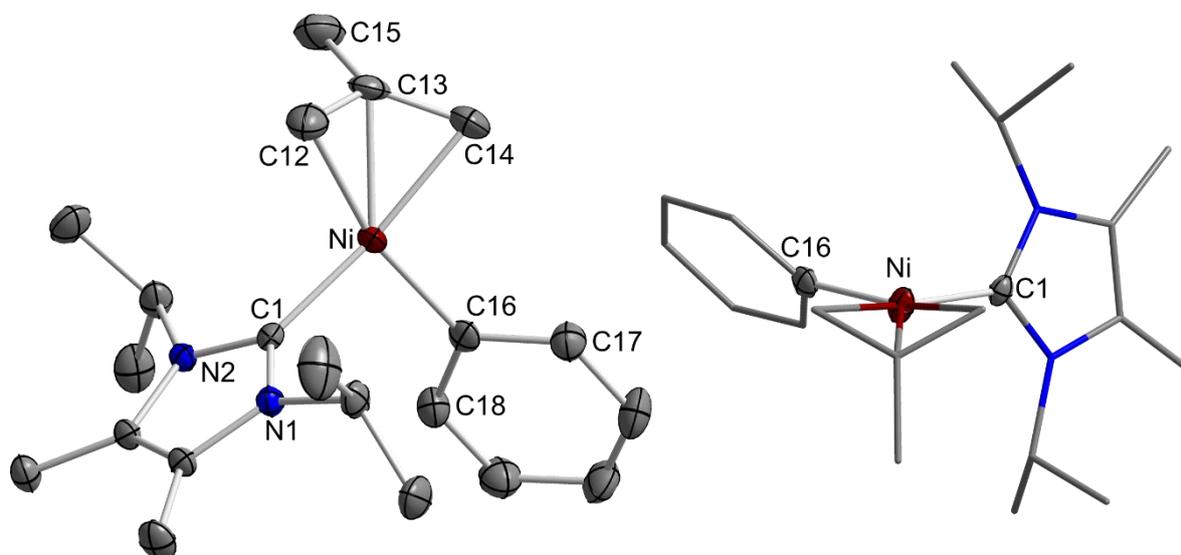


Abb. 3.75 Molekülstruktur von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Ph})]$ **49** (links) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Rechts ist eine Aufsicht von oben gezeigt (oben = Allylligand). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni–C1 1.8865(31), Ni–C12 2.0582(36), Ni–C13 1.9961(30), Ni–C14 1.9989(46), Ni–C15 3.0331(44), Ni–C16 1.9236(36), Ni–(C12–C13)_{Centroid} 1.9016(5), Ni–(C13–C14)_{Centroid} 1.8726(5), C12–C13 1.4057(52), C13–C14 1.3904(60), C13–C15 1.5109(54), C1–Ni–C12 96.245(133), C1–Ni–C13 131.595(125), C1–Ni–C14 168.017(158), C1–Ni–C16 94.790(126), C12–Ni–C16 165.273(149), C13–Ni–C16 132.223(138), C14–Ni–C16 95.245(160), C12–Ni–C13 40.538(139), C13–Ni–C14 40.735(152), C12–Ni–C14 72.796(161), C12–C13–C14 118.892(345), C12–C13–C15 118.859(309), C14–C13–C15 121.025(332), Ebene(C1–Ni–C16)–Ebene(C12–Ni–C14) 10.451(120), Ebene(N1–C1–N2)–Ebene(C16–C17–C18) 85.816(333), C1–Ni–C16–C17 –130.173(290), C16–Ni–C13–C15 84.877(320).

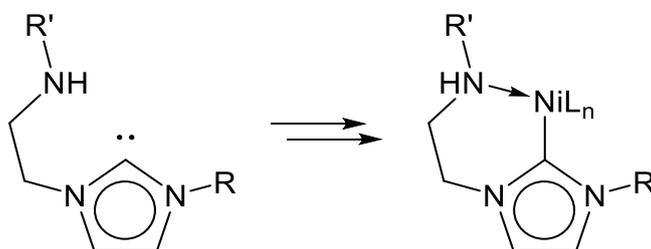
Die Komplexe $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Me})]$ **45** und $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Ph})]$ **49** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, die Verbindungen $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Me})]$ **42** und $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{CH}_2\text{Ph})]$ **48** kristallisieren in den orthorhombischen Raumgruppen $Pbca$ (**42**, racemisches Gemisch) bzw. $P2_12_12_1$ (**48**), jeweils mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Nickelatom ist jeweils nahezu quadratisch-planar durch die terminalen Kohlenstoffatome des Allylliganden (**42** bzw. **48**: C10 und C12, **45** bzw. **49**: C12 und C14), das Carbenkohlenstoffatom C1 und das Kohlenstoffatom der Alkyl-einheit am Nickel C14 (**42**: Methyl; **48**: Benzyl) bzw. C16 (**45**: Methyl; **49**: Phenyl) umgeben. Durch diese vier Atome werden zwei Ebenen aufgespannt (Ebene1: C1–Ni–C14/C16, Ebene2: C10–Ni–C12 bzw. C12–Ni–C14), die einen Winkel zwischen $4.883(112)^\circ$ (**48**) und $10.451(120)^\circ$ (**49**) zueinander einnehmen. Diese Winkel liegen im Bereich der bereits diskutierten halogenidhaltigen Komplexe $[\text{Ni}(\text{NHC})(\eta^3\text{-allyl})(\text{X})]$ (z. B. **34** $11.920(47)^\circ$, **40** $3.269(141)^\circ$). Der an den halogenidsubstituierten Allyl-komplexen der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{NHC})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{X})]$ diskutierte *trans*-

Effekt des NHC-Liganden und die daraus resultierende verlängerte Ni–C_{allyl}-Bindung zum *trans*-ständigen Allyl-kohlenstoffatom konkurriert mit dem Einfluss des Alkylsubstituenten am Nickelatom. Die größten Atomabstände des Allylliganden zum Nickelatom werden nun nicht mehr mit den Kohlenstoffatomen in *trans*-Stellung zum NHC gefunden, sondern mit den Kohlenstoffatomen in *trans*-Stellung zu den Alkylsubstituenten Methyl (**42**: Ni–C10 2.0438(25) Å; **45**: Ni–C12 2.0646(22) Å), Phenyl (**49**: Ni–C12 2.0582(36) Å) sowie Benzyl (**48**: Ni–C10 2.0406(28) Å). Außerdem sind im Gegensatz zu den in dieser Arbeit vorgestellten halogenidsubstituierten Allylkomplexen die η^3 -C=C-Doppelbindungen des Allylliganden nahezu identisch und liegen in den Kristallstrukturen der Komplexe **42**, **45**, **48** und **49** in einem Bereich von 1.3917(34) Å bis 1.4096(23) Å. Die weiteren Atomabstände und Bindungswinkel sind ähnlich zu denen der zuvor analysierten Komplexe [Ni(^tBu₂Im)(η^3 -H₂C–C(Me)–CH₂)(Cl)] **34**, [Ni(Et^tPrIm^{Me})(η^3 -H₂C–C(Me)–CH₂)(Cl)] **39** und [Ni(Me^tBuIm)(η^3 -H₂C–C(Me)–CH₂)(Cl)] **40** sowie zu den literaturbekannten Komplexen [Ni(Me₂Im)(η^3 -H₂C–C(H)–CH₂)(Br)] und [Ni(Me₂Im^{Me})(η^3 -H₂C–C(H)–CH₂)(I)] oder auch [Ni(^tBu₂Im)(η^3 -H₂C–C(H)–CH₂)(I)].^[73,258,259]

Es konnte gezeigt werden, dass die in Kapitel 3.4.4 vorgestellten Komplexe der Zusammensetzung [Ni(NHC)(η^3 -allyl)(X)] zur Umsetzung mit Alkylierungsreagenzien befähigt sind. Mit den Methylierungsreagenzien Methylmagnesiumchlorid und Methyl-lithium konnten die Komplexe [Ni(Me₂Im)(η^3 -H₂C–C(Me)–CH₂)(Me)] **41**, [Ni(ⁱPr₂Im)(η^3 -H₂C–C(Me)–CH₂)(Me)] **42**, [Ni(ⁱPr₂Im)(η^3 -H₂C–C(H)–C(Me)₂)(Me)] **43**, [Ni(^tBu₂Im)(η^3 -H₂C–C(Me)–CH₂)(Me)] **44**, [Ni(ⁱPr₂Im^{Me})(η^3 -H₂C–C(Me)–CH₂)(Me)] **45** und [Ni(Et^tPrIm^{Me})(η^3 -H₂C–C(Me)–CH₂)(Me)] **46** erhalten werden. Aus den Umsetzungen mit Phenyllithium oder Benzylmagnesiumbromid resultierten die Verbindungen [Ni(ⁱPr₂Im)(η^3 -H₂C–C(Me)–CH₂)(Ph)] **47**, [Ni(ⁱPr₂Im)(η^3 -H₂C–C(Me)–CH₂)(CH₂Ph)] **48** und [Ni(ⁱPr₂Im^{Me})(η^3 -H₂C–C(Me)–CH₂)(Ph)] **49**, wobei **48** nur über Einkristallstrukturanalyse nachgewiesen werden konnte. Alle weiteren alkylierten Allylkomplexe wurden über Elementaranalyse, IR- sowie NMR-Spektroskopie charakterisiert. Von Kristallen der Komplexe **42**, **45** und **49** konnten zudem Einkristallstrukturanalysen angefertigt werden.

3.5 Aminocarben-stabilisierte Nickelkomplexe: eine Alternative zu NHC-stabilisierten Nickelkomplexen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob chelatisierende NHC-Liganden zu flüchtigen Verbindungen höherer Stabilität führen, als es für die bis hierhin synthetisierten Komplexe gefunden wurde. Dabei galt es die Frage zu klären, inwiefern Sublimations- und Schmelzpunkte sowie die Stabilität in der Gasphase bzw. bei hohen Temperaturen beeinflusst werden. Zu diesem Zweck erschienen Amino- oder auch Amidocarbene vorteilhaft, deren Amino- bzw. Amidofunktion mittels einer C₂-Brücke an das NHC geknüpft ist und so in Übergangsmetallkomplexen günstige sechsgliedrige Ringformationen erzeugt (Schema 3.36).



Schema 3.36 Aminocarben (links) und dessen gewünschte Koordination in Übergangsmetallkomplexen des Nickels (rechts).

Bis zum Jahre 2006 wurden ausschließlich Aminocarbenkomplexe der Elemente Lithium, Magnesium, Cer, Samarium und Uran sowie der d-elektronenarmen Übergangsmetalle Yttrium, Zirkonium, Hafnium und Tantal vorgestellt.^[278-283] Bis heute wurde dieses Feld unter anderem um das Übergangsmetall Nickel erweitert.^[284-297] Dabei sind drei potenziell interessante Verbindungsklassen entwickelt worden (Abb. 3.76).

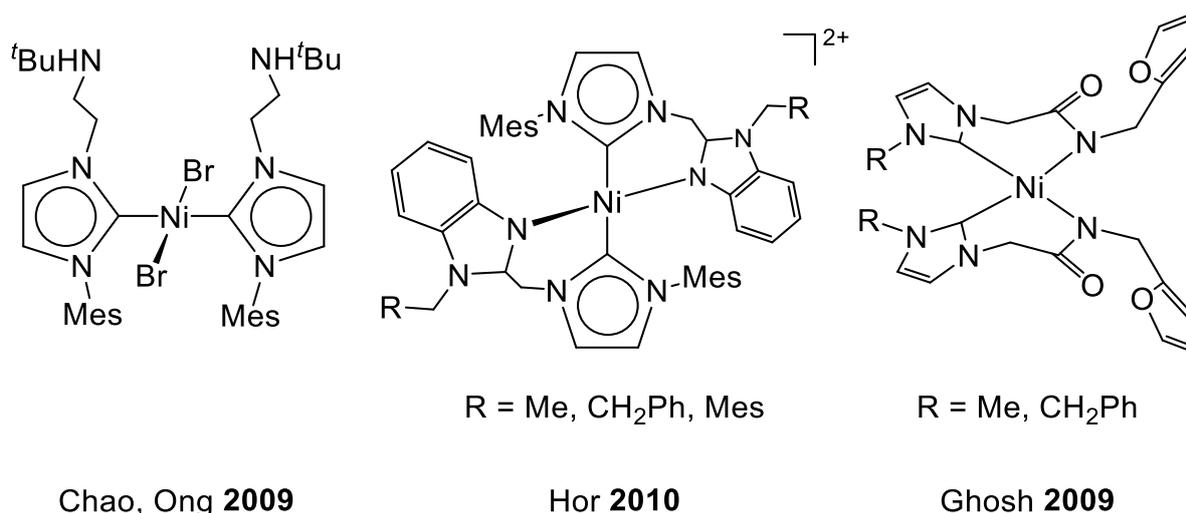
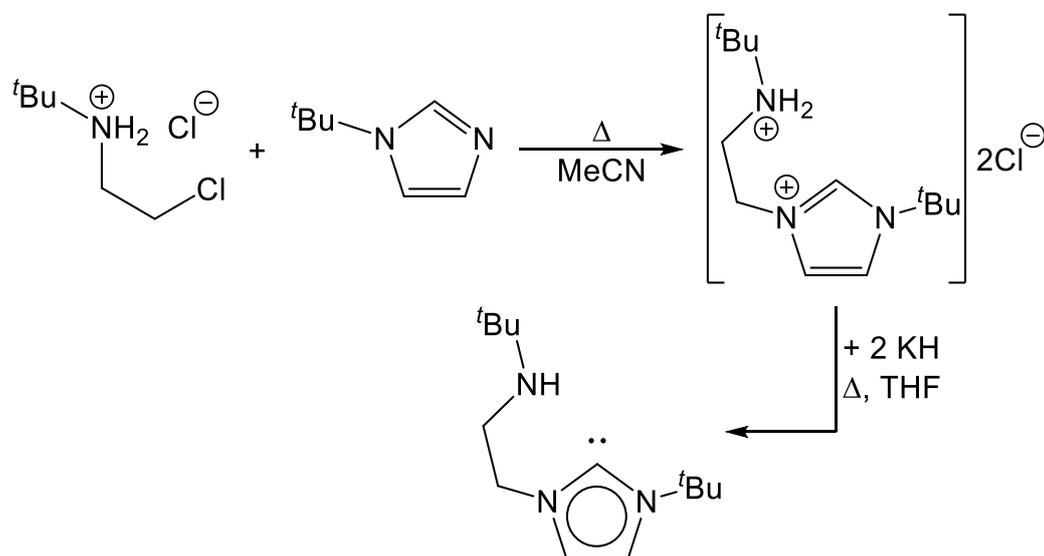


Abb. 3.76 Literaturbekannte Strukturtypen mit ans Nickel koordinierten Amino- bzw. Amidocarbenen.^[286,287,289]

Hor *et al.* oder auch der Gruppe um Jiang und Wang ist es gelungen, Nickel(II)-Salze mit speziellen Amidocarbenliganden zu erhalten (Abb. 3.76 Mitte).^[289,291] Ghosh *et al.* gelang die Synthese von Aminocarbenkomplexen des Nickels, indem sie Nickel-dichlorid-Hexahydrat mit dem Imidazoliumsalz solcher Aminocarbenen in Gegenwart von Kaliumcarbonat zur Reaktion brachten (Abb. 3.76 rechts).^[287,293,296,297] Aufgrund der relativ hochmolekularen Amido- bzw. Aminoreste der Carbenliganden erschienen diese Verbindungen jedoch eher ungeeignet für die eigenen Untersuchungen. Der von Chao und Ong entwickelte Komplex $[\text{Ni}(\text{MesIm-C}_2\text{H}_4\text{-NH}^t\text{Bu})_2(\text{Br})_2]$ (Abb. 3.76 links) entspricht dagegen in der Zusammensetzung den in dieser Arbeit bereits behandelten Komplexen vom Typ $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{X})_2]$ (vgl. Kapitel 3.2 bis 3.3).^[286] Durch ein geeignetes Reduktionsmittel, wie etwa Kaliumgraphit, könnten die vorhandenen Halogenidliganden abstrahiert und die Koordination der Aminofunktion herbeigeführt werden. Der Gruppe um Chao und Ong gelang es zudem die Verbindung $[\text{Ni}(\text{MesIm-C}_2\text{H}_4\text{-NH}^t\text{Bu})(\text{Br})_2]$ zu synthetisieren, wobei die Aminofunktion ebenfalls koordinierend vorliegt. Aufgrund der Mesitylsubstituenten am NHC sind diese Komplexe jedoch erfahrungsgemäß schwerflüchtig und somit ungeeignet für die Applikation als CVD- bzw. ALD-Präkursor. Aus diesem Grund sollten Aminocarbenen mit kleinen Substituenten am NHC bzw. an der Aminofunktion synthetisiert und bezüglich ihrer Koordinationsfähigkeit an Nickel untersucht werden.

3.5.1 Synthese von Aminocarbenen

Die in dieser Arbeit verwendeten Aminocarbene können nach einer von Arnold *et al.* entwickelten Route erhalten werden (Schema 3.37).^[278]



Schema 3.37 Syntheseroute zur Gewinnung von Aminocarbenen nach Arnold *et al.*^[278] Hier gezeigt am Beispiel des *tert*-butylsubstituierten NHCs ${}^t\text{BuIm-C}_2\text{H}_4\text{-NH}{}^t\text{Bu}$.

In einem ersten Schritt wird *N*-(2-Chlorethyl)-*tert*-butyl-2-amin-Hydrochlorid, welches durch die Umsetzung von 2-*tert*-Butylaminoethanol mit Thionylchlorid erhalten wird, mit 1-*tert*-Butylimidazol versetzt und für drei Tage refluxiert. Das resultierende Imidazoliumsalz ist ein farbloser, hygroskopischer Feststoff und wurde deshalb unter Schutzgasatmosphäre gelagert. Abschließend wird dieses mit Kaliumhydrid in der Siedehitze von THF deprotoniert. Alternativ kann die Deprotonierung auch mit Natriumhydrid und katalytischen Mengen Kalium-*tert*-butanolat unter Rückfluss durchgeführt werden. Auf diesem Weg ist neben der Darstellung der literaturbekannten Verbindung ${}^t\text{BuIm-C}_2\text{H}_4\text{-NH}{}^t\text{Bu}$ auch die Synthese des neuen Aminocarbens ${}^i\text{PrIm-C}_2\text{H}_4\text{-N}{}^i\text{Pr}_2$ gelungen. Die Carbene ${}^t\text{BuIm-C}_2\text{H}_4\text{-NH}{}^t\text{Bu}$ und ${}^i\text{PrIm-C}_2\text{H}_4\text{-N}{}^i\text{Pr}_2$ fallen als gelbe Flüssigkeiten in circa 60% Ausbeute an und können unter Argonatmosphäre bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert werden.

Die erhaltenen Aminocarbene und Zwischenstufen wurden mittels ${}^1\text{H}$ - und ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Beispielhaft sind in den Abb. 3.77 und Abb. 3.78 das ${}^1\text{H}$ - und ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von ${}^i\text{PrIm-C}_2\text{H}_4\text{-N}{}^i\text{Pr}_2$ gezeigt.

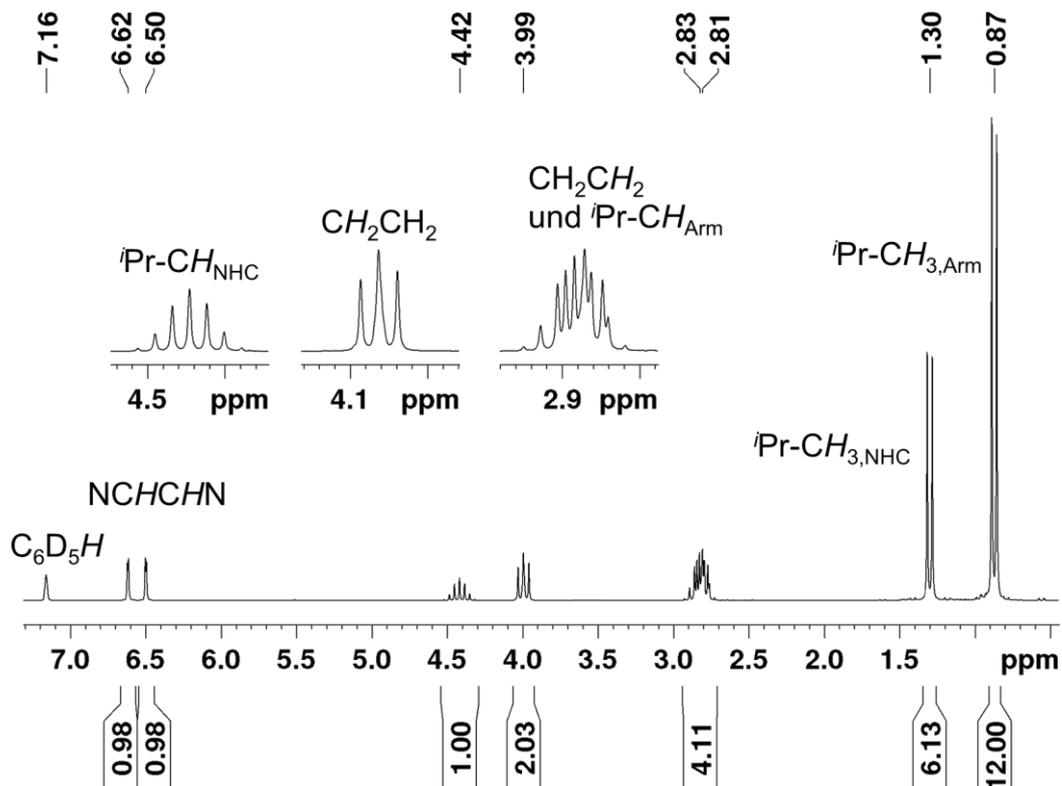


Abb. 3.77 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Aminocarbens $i\text{PrIm-C}_2\text{H}_4\text{-N}^i\text{Pr}_2$ in C_6D_6 .

Die Rückgratprotonen von $i\text{PrIm-C}_2\text{H}_4\text{-N}^i\text{Pr}_2$ werden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als Dubletts bei 6.50 ppm und 6.62 ppm mit einer Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz beobachtet. Die *iso*-Propylgruppe am Imidazolring kann im typischen Aufspaltungsmuster bei 1.30 ppm (Methylprotonen, Dublett) und 4.42 ppm (Methinprotonen, Septett) detektiert werden. An der Aminofunktion finden sich entsprechend die Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen bei 2.83 ppm und die zugehörigen Methylprotonen bei 0.87 ppm. Die Protonen der C_2 -Brücke werden jeweils als Triplet ($^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz) bei 2.81 ppm und 3.99 ppm detektiert.

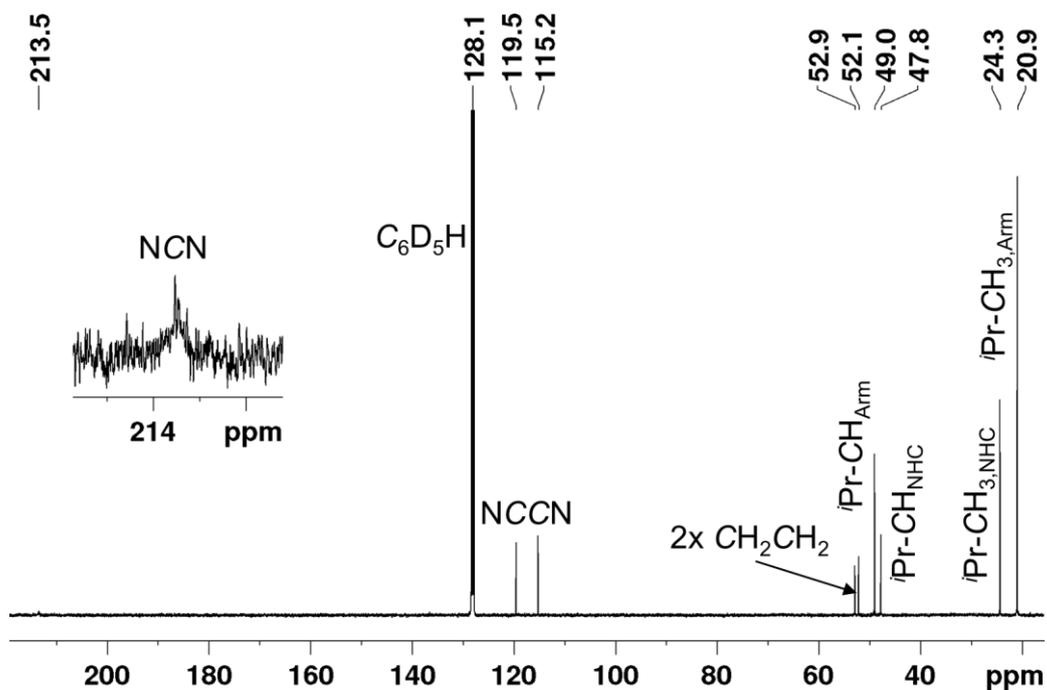


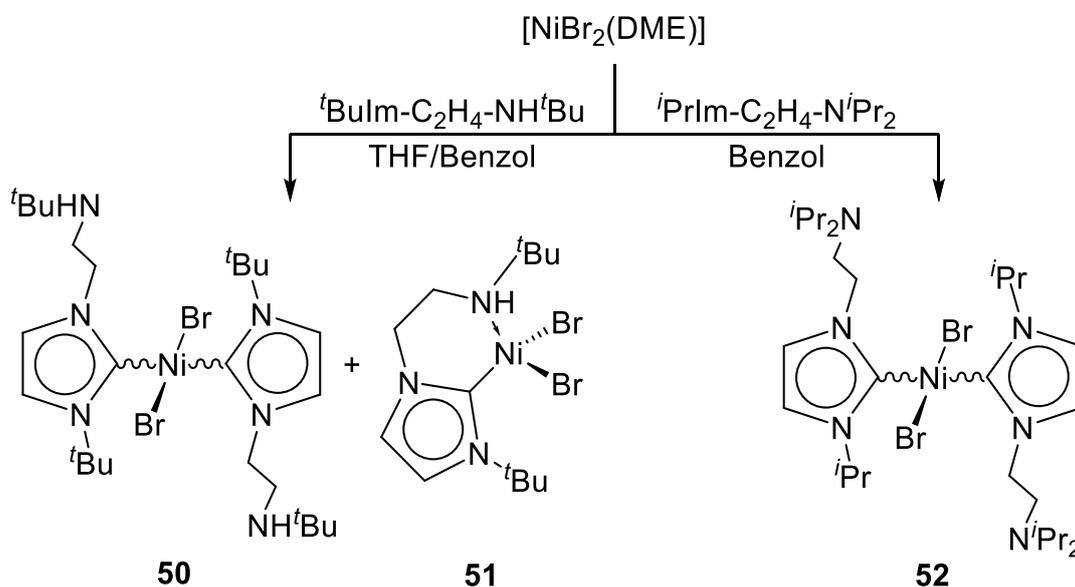
Abb. 3.78 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Aminocarbens $i\text{PrIm-C}_2\text{H}_4\text{-NiPr}_2$ in C_6D_6 .

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $i\text{PrIm-C}_2\text{H}_4\text{-NiPr}_2$ finden sich die Kohlenstoffatome der *iso*-Propylgruppen der Aminofunktion bei 20.9 ppm (CH_3) und 49.0 ppm (CH) sowie des Imidazolringes bei 24.3 ppm (CH_3) und 47.8 ppm (CH). Die Resonanzen der Rückgratkohlenstoffatome werden bei 115.2 ppm und 119.5 ppm detektiert, die des Carbenkohlenstoffatoms bei 213.5 ppm. Die Kohlenstoffatome der C_2 -Brücke finden sich bei 52.1 ppm und 52.9 ppm.

3.5.2 Umsetzungen der Aminocarbone mit $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$

In ersten Versuchen sollte analog zur Syntheseroute für die Darstellung von *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})_2]$ **11** durch Umsetzung der synthetisierten Aminocarbone mit $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$ der in der Regel luftstabile Komplextyp $[\text{Ni}(\text{RIm-C}_2\text{H}_4\text{-NRR}')_2(\text{Br})_2]$ generiert werden (vgl. Kapitel 3.3.1).^[216] Außerdem wurde durch äquimolare Umsetzung dieser beiden Edukte die Darstellung von Komplexen des Typs $[\text{Ni}(\text{RIm-C}_2\text{H}_4\text{-NRR}')(\text{Br})_2]$ mit lediglich einem koordinierenden Carben untersucht, in denen die Aminofunktion als zweiter koordinierender Ligand fungiert.

Im Fall des Aminocarbens ${}^t\text{Bulm-C}_2\text{H}_4\text{-NH}{}^t\text{Bu}$ erhält man, unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie, aus beiden Umsetzungen den violetten Komplex *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^t\text{Bulm-C}_2\text{H}_4\text{-NH}{}^t\text{Bu})_2(\text{Br})_2]$ **50** in variabler Ausbeute. Bei einer äquimolaren Umsetzung kann zudem aus einer Benzollösung der lilafarbene Komplex $[\text{Ni}(\text{}^t\text{Bulm-C}_2\text{H}_4\text{-NH}{}^t\text{Bu})(\text{Br})_2]$ **51** mit koordinierender Aminofunktion gefällt werden. Für das Aminocarben ${}^i\text{PrIm-C}_2\text{H}_4\text{-N}{}^i\text{Pr}_2$ spielt die Stöchiometrie keine Rolle, hier wird stets der rote Komplex *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{PrIm-C}_2\text{H}_4\text{-N}{}^i\text{Pr}_2)_2(\text{Br})_2]$ **52** erhalten (Schema 3.38).



Schema 3.38 Darstellung der Komplexe *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^t\text{Bulm-C}_2\text{H}_4\text{-NH}{}^t\text{Bu})_2(\text{Br})_2]$ **50**, $[\text{Ni}(\text{}^t\text{Bulm-C}_2\text{H}_4\text{-NH}{}^t\text{Bu})(\text{Br})_2]$ **51** und *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{PrIm-C}_2\text{H}_4\text{-N}{}^i\text{Pr}_2)_2(\text{Br})_2]$ **52**.

Die Verbindungen **50** und **52** wurden mittels NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert, sowie die jeweilige Zusammensetzung elementaranalytisch bestätigt. Der tetraedrische Komplex **51** ist paramagnetisch, weswegen keine verwertbaren NMR-Spektren erhalten

werden konnten. Diese Verbindung wurde elementaranalytisch und mittels IR-Spektroskopie bzw. Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.

Zunächst wird auf die beiden Komplexe der Zusammensetzung $trans\text{-}[\text{Ni}(\text{RIm-C}_2\text{H}_4\text{-NRR}')_2(\text{Br})_2]$ näher eingegangen, bevor der monomere Komplex $[\text{Ni}(\text{tBuIm-C}_2\text{H}_4\text{-NH}^t\text{Bu})(\text{Br})_2]$ **51** diskutiert wird.

Die Komplexe $trans\text{-}[\text{Ni}(\text{L})_2(\text{Br})_2]$ mit $\text{L} = \text{Aminocarben}$

In den NMR-Spektren wird sowohl für $trans\text{-}[\text{Ni}(\text{tBuIm-C}_2\text{H}_4\text{-NH}^t\text{Bu})_2(\text{Br})_2]$ **50** als auch für $trans\text{-}[\text{Ni}(\text{tPrIm-C}_2\text{H}_4\text{-N}^i\text{Pr}_2)_2(\text{Br})_2]$ **52** ein doppelter Signalsatz beobachtet. Dies resultiert aus einer gehinderten Rotation um die $\text{Ni-C}_{\text{Carben}}$ -Achse, sodass in Lösung zwei Diastereomere vorliegen. Dabei wird die relative Anordnung der Aminofunktion zueinander in der Bezeichnung des Komplexes durch das Präfix „*syn*“ bzw. „*anti*“ berücksichtigt, wie es in Abb. 3.79 am Beispiel von **50** dargestellt ist. Liegen die beiden Aminofunktionen auf derselben Seite, wird dies als *syn-trans*- $[\text{Ni}(\text{tBuIm-C}_2\text{H}_4\text{-NH}^t\text{Bu})_2(\text{Br})_2]$ (kurz: *syn-50*) bezeichnet. Im Fall von *anti-trans*- $[\text{Ni}(\text{tBuIm-C}_2\text{H}_4\text{-NH}^t\text{Bu})_2(\text{Br})_2]$ (kurz: *anti-50*) liegt der Aminofunktion die *tert*-Butylgruppe des zweiten koordinierten Aminocarbens gegenüber.

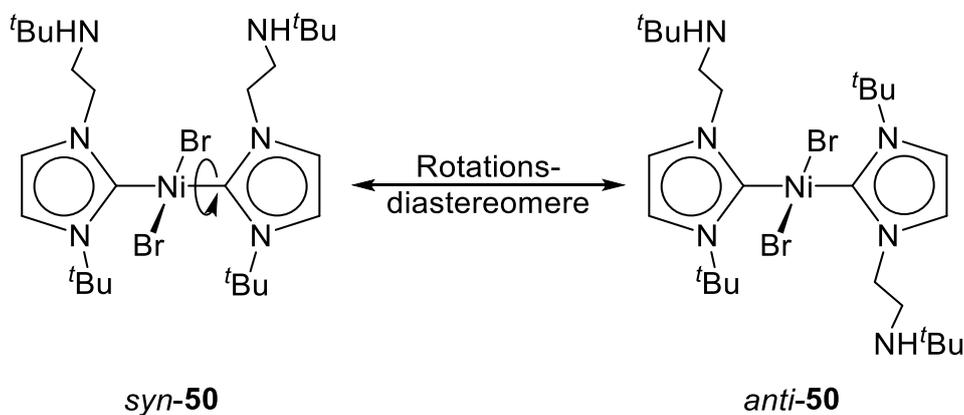


Abb. 3.79 Veranschaulichung der im Fall von $trans\text{-}[\text{Ni}(\text{tBuIm-C}_2\text{H}_4\text{-NH}^t\text{Bu})_2(\text{Br})_2]$ **50** vorliegenden Diastereomerie. Die beiden Diastereomere werden als *syn*- bzw. *anti-50* bezeichnet.

Aus dem ^1H -NMR-Spektrum kann über die Integration das Diastereomerenverhältnis von *syn-50:anti-50* zu 2:1 festgelegt werden (Abb. 3.80), für **52** ergibt sich ein Diastereomerenverhältnis von etwa 0.7:1.0 (*syn*-Diastereomer:*anti*-Diastereomer). Im Fall von $trans\text{-}[\text{Ni}(\text{tPrIm-C}_2\text{H}_4\text{-N}^i\text{Pr}_2)_2(\text{Br})_2]$ **52** überlagern im ^1H -NMR-Spektrum die

meisten Signale zu Multipletts, weswegen im Folgenden exemplarisch die NMR-Spektren von *trans*-[Ni(*t*Bulm-C₂H₄-NH^{*t*}Bu)₂(Br)₂] **50** diskutiert werden.

Im ¹H-NMR-Spektrum von *trans*-[Ni(*t*Bulm-C₂H₄-NH^{*t*}Bu)₂(Br)₂] **50** werden die Resonanzen der Rückgratprotonen bei 6.38 ppm und 6.59 ppm (*syn*-Diastereomer) bzw. 6.40 ppm und 6.75 ppm (*anti*-Diastereomer) jeweils als Dubletts (³J_{HH} = 2.0 Hz) beobachtet. Die Methylenprotonen finden sich bei 3.58 ppm (**3s**) und 5.90 ppm (**2s**) bzw. 3.42 ppm (**3a**) und 5.64 ppm (**2a**), wobei die Protonen in der Umgebung der Aminofunktion ins Hochfeld verschoben vorliegen (Signal **3a/s**). Die *tert*-Butylprotonen der Aminofunktion werden bei 2.16 ppm (**4s**) und 2.31 ppm (**4a**) detektiert, die am Aminocarbon gebundenen *tert*-Butylprotonen finden sich bei 1.16 ppm (**5s**) und 1.04 ppm (**5a**). Die beiden Aminoprotonen liegen jeweils stark verbreitert im Bereich von 0.5 ppm bis 1.5 ppm (**6s/a**). In d₈-Toluol können diese in Form von Triplets bei 0.70 ppm (**6a**, ³J_{HH} = 8.1 Hz) bzw. 1.26 ppm (**6s**, ³J_{HH} = 7.9 Hz) aufgelöst werden. Die Resonanzen der Carbenkohlenstoffatome von **50** werden im ¹³C-{¹H}-NMR-Spektrum im für diesen Strukturtyp typischen Bereich bei 164.6 ppm (*anti*-Diastereomer) bzw. 165.3 ppm (*syn*-Diastereomer) beobachtet. Für **52** liegen die Carbenkohlenstoffatome bei 170.5 ppm

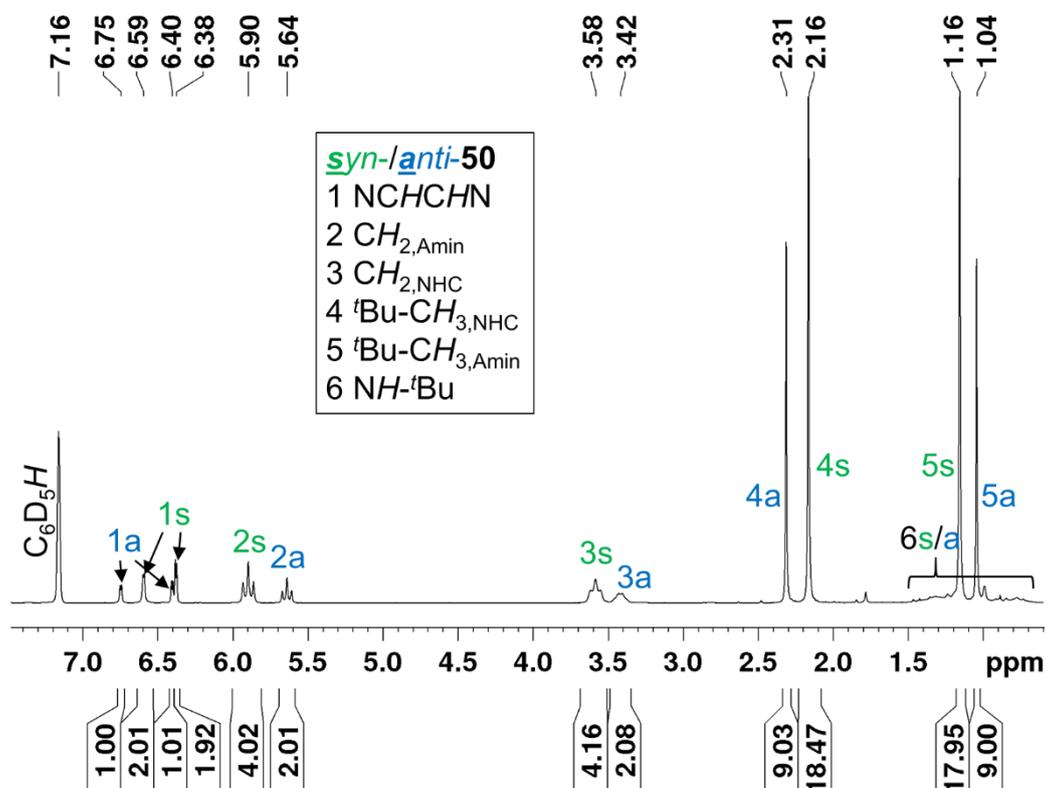


Abb. 3.80 ¹H-NMR-Spektrum von *trans*-[Ni(*t*Bulm-C₂H₄-NH^{*t*}Bu)₂(Br)₂] **50** in C₆D₆. Die Zuordnung der beiden Konformere wurde zur Verdeutlichung grün (*syn*-**50**) und blau (*anti*-**50**) eingefärbt.

Der Signalsatz von *anti*-**50** kann mithilfe von $^1\text{H},^1\text{H}$ -NOESY/EXSY-NMR-Spektren eindeutig diesem Diastereomer zugeordnet werden, da zwischen den Protonen der NCH_2 -Einheit (**2a**) und den Protonen der am NHC befindlichen *tert*-Butylgruppe N^tBu (**4a**) ein Kreuzsignal über räumliche Nähe ausgebildet wird (roter Kasten in Abb. 3.81). Da räumliche Nähe zwischen diesen beiden Gruppen innerhalb eines Amino-carbens ausgeschlossen werden kann, resultiert dieses Kreuzsignal aus räumlicher Nähe der entsprechenden Gruppen zweier sich gegenüberliegender Aminocarbene. Für den Signalsatz des *syn*-Diastereomers ist dagegen kein solches Kreuzsignal detektierbar. Dies steht im Einklang mit den von Chao und Ong am Komplex *trans*- $[\text{Ni}(\text{MesIm-C}_2\text{H}_4\text{-NH}^t\text{Bu})_2(\text{Br})_2]$ gemachten Beobachtungen.^[286] Im Fall von *trans*- $[\text{Ni}(i\text{PrIm-C}_2\text{H}_4\text{-N}^i\text{Pr}_2)_2(\text{Br})_2]$ **52** wird ein solches Kreuzsignal allerdings nicht beobachtet.

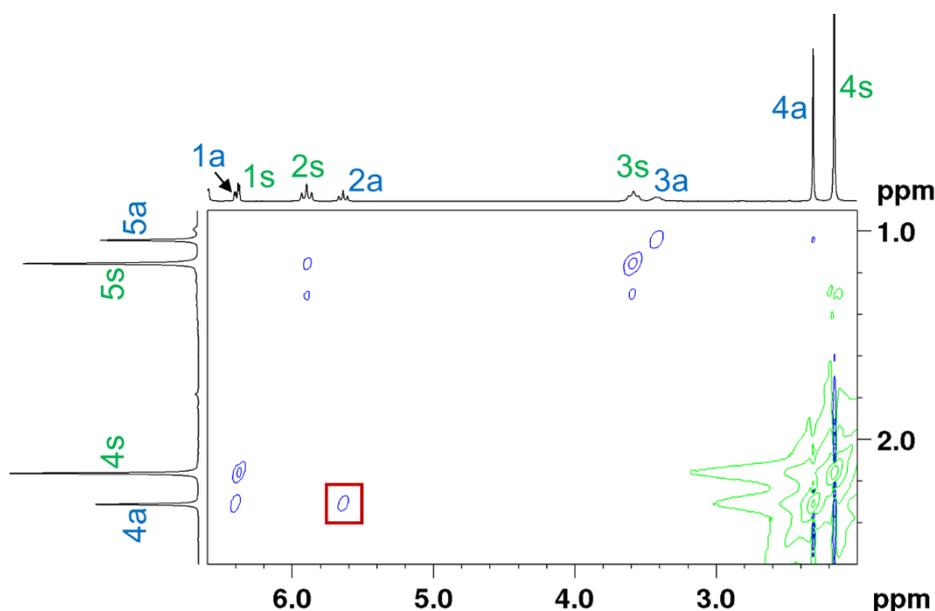


Abb. 3.81 Ausschnitt aus dem $^1\text{H},^1\text{H}$ -NOESY/EXSY-NMR-Spektrum von *trans*- $[\text{Ni}(^t\text{Bulm-C}_2\text{H}_4\text{-NH}^t\text{Bu})_2(\text{Br})_2]$ **50** in C_6D_6 bei 25 °C. In rot markiert ist das NOESY-Kreuzsignal der NCH_2 -Protonen mit den Protonen der N^tBu -Einheit des Aminocarbens von *anti*-**50**.

In VT- ^1H -NMR-Experimenten konnte weiterhin an *trans*- $[\text{Ni}(^t\text{Bulm-C}_2\text{H}_4\text{-NH}^t\text{Bu})_2(\text{Br})_2]$ **50** nachgewiesen werden, dass eine freie Rotation um die $\text{Ni-C}_{\text{Carben}}$ -Achse bis zu einer Temperatur von 110 °C nicht beobachtet werden kann. Ab etwa 60 °C wird lediglich eine lösemittelbedingte Verbreiterung der Signale gefunden.

Durch Verdampfen einer THF-Lösung von *trans*- $[\text{Ni}(^t\text{Bulm-C}_2\text{H}_4\text{-NH}^t\text{Bu})_2(\text{Br})_2]$ **50** an Luft konnten zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Deren Ergebnis entspricht dem *anti*-Diastereomer von **50** und ist in Abb. 3.82 gezeigt.

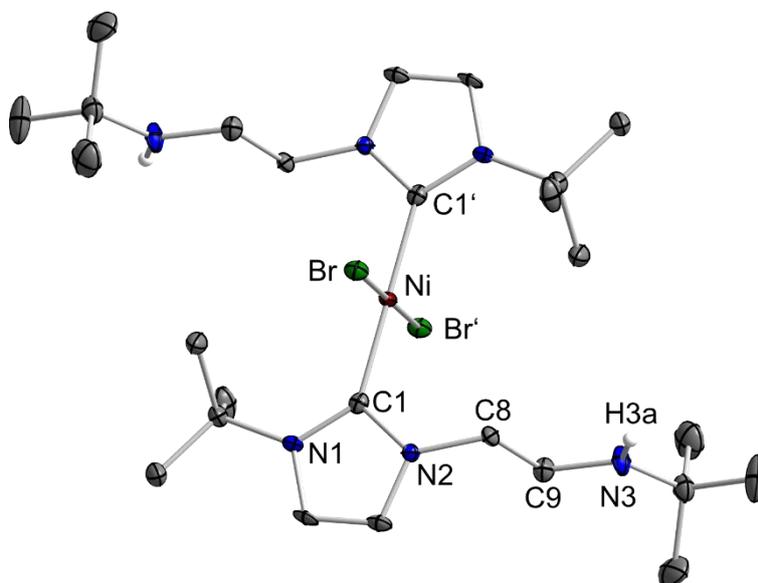


Abb. 3.82 Molekülstruktur von *trans*-[Ni(*t*Bulm-C₂H₄-NH*t*Bu)₂(Br)₂] **50** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Außer H3a wurden die Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni–C1 1.9379(24), Ni–Br 2.3390(5), C1–Ni–Br 89.498(76), C1–Ni–C1' 180.000.

anti-trans-[Ni(*t*Bulm-C₂H₄-NH*t*Bu)₂(Br)₂] **50** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Nickelatom liegt auf dem Inversionszentrum der Elementarzelle und ist quadratisch-planar von zwei Bromatomen und zwei Carbenkohlenstoffatomen, jeweils in *trans*-Stellung zueinanderstehend, koordiniert. Die Bindungslängen des Nickelatoms zum Carbenkohlenstoffatom C1 (1.9379(24) Å) bzw. zum Bromatom (2.3390(5) Å) und auch die Bindungswinkel (z. B. C1–Ni–Br 89.498(76) °) liegen im zu erwartenden Bereich und stimmen gut mit denen der Verbindungen *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(Br)₂] **13** (Ni–C1 1.9046(16) Å, Ni–Br 2.3823(9) Å, C1–Ni–Br 90.021(47) °; vgl. Kapitel 3.3.1) oder *anti-trans*-[Ni(MesIm-C₂H₄-NH*t*Bu)₂(Br)₂] (Ni–C1 1.913(4) Å, Ni–Br 2.3237(4) Å, C1–Ni–Br 89.98(10) °)^[286] überein.

Der mono-NHC-substituierte Komplex [Ni(*t*Bulm-C₂H₄-NH*t*Bu)(Br)₂] **51**

Wird [NiBr₂(DME)] im Verhältnis 1:1 mit dem NHC *t*Bulm-C₂H₄-NH*t*Bu in Benzol umgesetzt, so resultiert in kleinen Mengen die in Benzol lösliche Verbindung *trans*-[Ni(*t*Bulm-C₂H₄-NH*t*Bu)₂(Br)₂] **50**. Als Hauptprodukt fällt zusätzlich in 74%iger Ausbeute der an Luft kurzzeitig stabile, paramagnetische Komplex [Ni(*t*Bulm-C₂H₄-NH*t*Bu)(Br)₂] **51** aus Benzol aus. Mithilfe der Evans-Methode wurde für **51** in Lösung ein magnetisches Moment von $\mu_F = 2.96 \mu_B$ bestimmt, was knapp über dem zu erwartenden Wert von $2.83 \mu_B$ für eine tetraedrische 16-Valenzelektronen Ni(II)-Verbindung ($t_{2g}^6 e_g^2$) liegt, aber gut innerhalb des für solche Komplexe bekannten Bereichs von $2.80 \mu_B$ bis $3.50 \mu_B$.^[298]

Die gemessene Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung und die Reinheit der erhaltenen Substanz (Berechnete/Gefundene Werte in [%] der Elementaranalyse: Kohlenstoffanteil 35.34/35.91, Wasserstoffanteil 5.70/5.73, Stickstoffanteil 9.51/9.58).

Zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **51** konnten durch Verdampfen einer THF-Lösung an Luft erhalten werden, deren Ergebnis in Abb. 3.83 dargestellt ist.

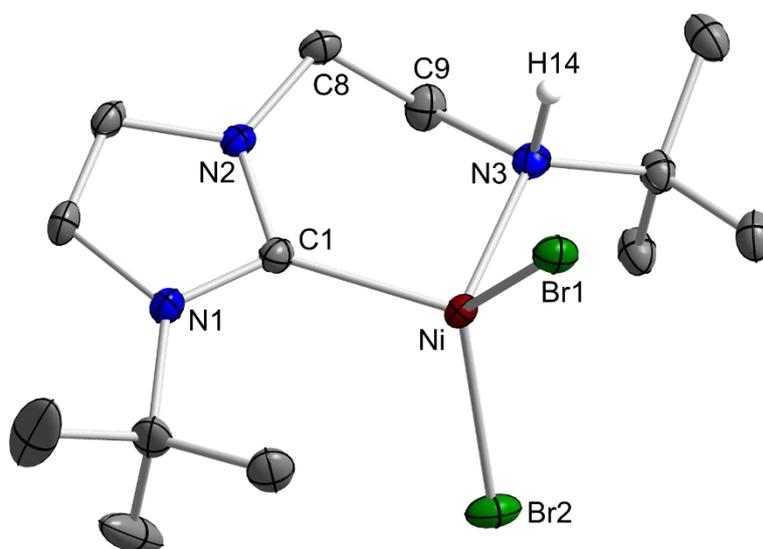


Abb. 3.83 Molekülstruktur von $[\text{Ni}(\text{ᵀBulm-C}_2\text{H}_4\text{-NHᵀBu})(\text{Br})_2]$ **51** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Außer H14 wurden die Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni–C1 2.0005(19), Ni–Br1 2.4008(6), Ni–Br2 2.3800(7), Ni–N3 2.0621(17), C1–Ni–Br1 106.331(55), C1–Ni–Br2 114.012(55), C1–Ni–N3 98.096(72), Br1–Ni–Br2 124.463(12), Br1–Ni–N3 98.531(46), Br2–Ni–N3 111.280(46).

$[\text{Ni}(\text{ᵀBulm-C}_2\text{H}_4\text{-NHᵀBu})(\text{Br})_2]$ **51** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Nickelatom ist verzerrt tetraedrisch von zwei Bromatomen (Br1 und Br2), dem Carbenkohlenstoffatom C1 und dem Aminostickstoffatom N3 umgeben. Wie auch in der literaturbekannten Verbindung $[\text{Ni}(\text{MesIm-C}_2\text{H}_4\text{-NHᵀBu})(\text{Br})_2]$ wird ein sechsgliedriger Metallazyklus gebildet, der wegen des sp^2 -hybridisierten, bidentaten NHCs eine Halbsesselkonformation eingeht. Dadurch ist der Tetraederwinkel, den das Nickelatom mit dem Carbenkohlenstoffatom C1 und dem Aminostickstoffatom N3 einnimmt, auf $98.096(72)^\circ$ gestaucht, der Winkel mit den beiden Bromoliganden (Br1–Ni–Br2) liegt dagegen mit $124.463(12)^\circ$ stark aufgeweitet vor. Die weiteren Bindungslängen und -winkel liegen im zu erwartenden Bereich und stimmen gut mit denen der von Chao und Ong publizierten Verbindung $[\text{Ni}(\text{MesIm-C}_2\text{H}_4\text{-NHᵀBu})(\text{Br})_2]$ überein.^[286]

Durch Umsetzung der Aminocarbene $t\text{BuIm-C}_2\text{H}_4\text{-NH}^t\text{Bu}$ bzw. $i\text{PrIm-C}_2\text{H}_4\text{-N}^i\text{Pr}_2$ mit dem Ni(II)-Präkursor $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$ konnten die Komplexe *trans*- $[\text{Ni}(t\text{BuIm-C}_2\text{H}_4\text{-NH}^t\text{Bu})_2(\text{Br})_2]$ **50**, $[\text{Ni}(t\text{BuIm-C}_2\text{H}_4\text{-NH}^t\text{Bu})(\text{Br})_2]$ **51** und *trans*- $[\text{Ni}(i\text{PrIm-C}_2\text{H}_4\text{-N}^i\text{Pr}_2)_2(\text{Br})_2]$ **52** erhalten werden. Die Verbindungen **50** und **52** fallen aufgrund der eingeschränkten Rotation um die Ni–C_{Carben}-Achse als Gemisch von *syn*-bzw. *anti*-Diastereomeren an, weshalb in den NMR-Spektren zwei Signalsätze beobachtet werden.

3.5.3 Umsetzungen der Aminocarbene mit Ni⁰-Präkursoren

Weiterhin wurden die Aminocarbene mit den Ni⁰-Präkursoren [Ni(CO)₄] und [Ni(COD)₂] umgesetzt. Aus den Reaktionen mit [Ni(COD)₂] konnten keine eindeutigen Produkte erhalten werden. Auch die Zugabe von koordinierenden Liganden wie Styrol oder 2-Butin brachten hier keine Verbesserung.

Aus der Umsetzung von ⁱPrIm-C₂H₄-NⁱPr₂ mit [Ni(CO)₄] ist es jedoch gelungen, eine rotbraune, flüssige Substanz der Zusammensetzung [Ni(ⁱPrIm-C₂H₄-NⁱPr₂)(CO)₃] **53** in 79%iger Ausbeute zu isolieren. Mithilfe elementaranalytischer Untersuchungen kann eine Zusammensetzung der Form [Ni(ⁱPrIm-C₂H₄-NⁱPr₂)₂(CO)₂] ausgeschlossen werden und auch ein Komplex mit nur einem Carbonylliganden [Ni(ⁱPrIm-C₂H₄-NⁱPr₂)(CO)] erscheint unwahrscheinlich. Die beste Übereinstimmung mit der gemessenen Elementaranalyse wird für eine Zusammensetzung [Ni(ⁱPrIm-C₂H₄-NⁱPr₂)(CO)₂] gefunden, aber auch eine Verbindung des Typs [Ni(ⁱPrIm-C₂H₄-NⁱPr₂)(CO)₃] ist möglich (Tabelle 3.15).

Tabelle 3.15 Gemessene und berechnete Elementaranalysen für die denkbaren Zusammensetzungen des Komplexes [Ni(ⁱPrIm-C₂H₄-NⁱPr₂)(CO)_x] **53** (x = 1-3) bzw. [Ni(ⁱPrIm-C₂H₄-NⁱPr₂)₂(CO)₂].

	C [%]	H [%]	N [%]
Gemessen	54.57	7.56	11.35
[Ni(ⁱ PrIm-C ₂ H ₄ -N ⁱ Pr ₂)(CO)]	55.59	8.40	12.97
[Ni(ⁱ PrIm-C ₂ H ₄ -N ⁱ Pr ₂)(CO) ₂]	54.58	7.73	11.93
[Ni(ⁱ PrIm-C ₂ H ₄ -N ⁱ Pr ₂)(CO) ₃]	53.72	7.16	11.05
[Ni(ⁱ PrIm-C ₂ H ₄ -N ⁱ Pr ₂) ₂ (CO) ₂]	61.02	9.39	14.23

Betrachtet man zusätzlich das IR-Spektrum, so werden für **53** zwei C–O-Streckschwingungen bei 1943 cm⁻¹ und 2047 cm⁻¹ beobachtet. Die relative Lage der CO-Banden und deren Intensitätsverhältnis ist ähnlich zu denjenigen von [Ni(Dipp₂Im)(CO)₃] **5**, die bei 1954 cm⁻¹ und 2045 cm⁻¹ beobachtet werden und ist grundsätzlich verschieden von [Ni(ⁱPr₂Im)₂(CO)₂] **2** und [Ni(^tBu₂Im)(CO)₂] **4** (Abb. 3.84). Damit liegen die CO-Banden von **53** im typischen Bereich für Komplexe der Zusammensetzung [Ni(NHC)(CO)₃] (vgl. TEP-Werte in Kapitel 3.2.2). Für Komplexe der Zusammensetzung [Ni(NHC)(CO)₂], wie etwa im Fall von [Ni(^tBu₂Im)(CO)₂] **4**, finden sich die CO-Banden

bei wesentlich niedrigeren Wellenzahlen (**4**: 1897 cm^{-1} und 1997 cm^{-1}). Wird **53** gelöst in Dichlormethan IR-spektroskopisch analysiert, so werden wie auch für **5** drei C–O-Streckschwingungen bei 1951 cm^{-1} , 1977 cm^{-1} und 2048 cm^{-1} entsprechend drei vorliegenden Carbonylliganden beobachtet.

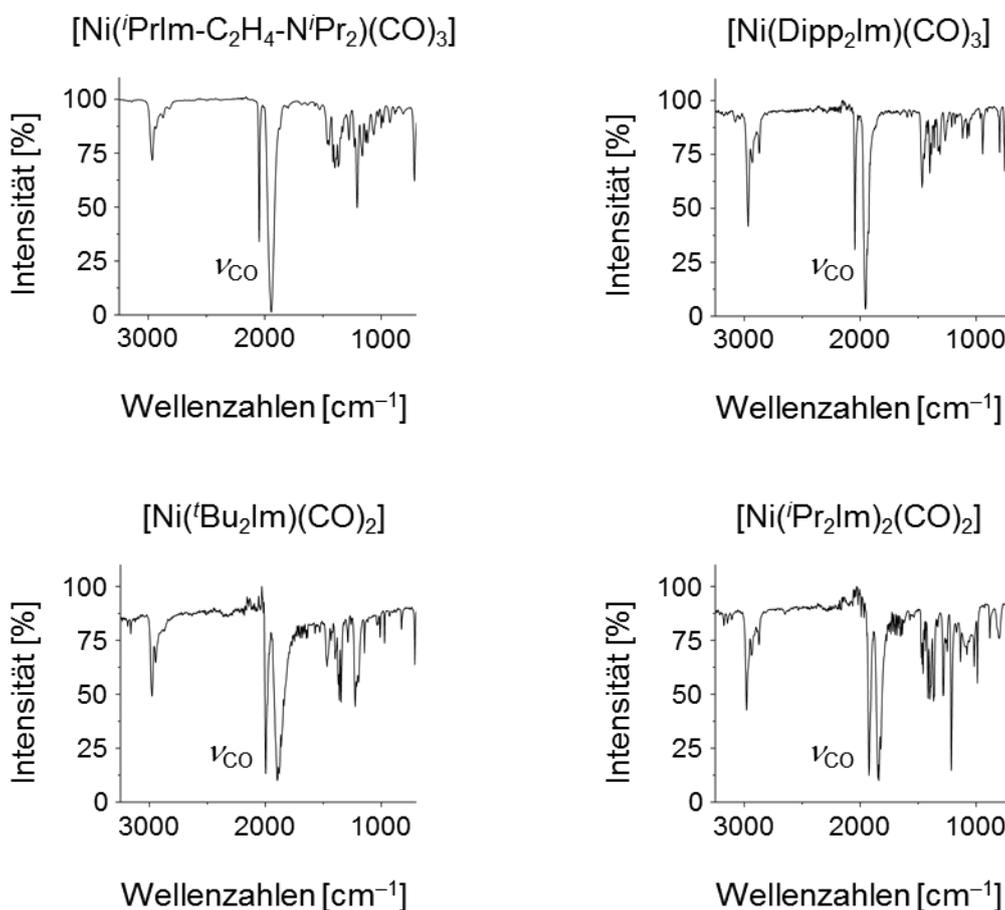


Abb. 3.84 IR-Spektren der Komplexe $[\text{Ni}(^i\text{PrIm-C}_2\text{H}_4\text{-N}^i\text{Pr}_2)(\text{CO})_3]$ **53** (oben links), $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{CO})_3]$ **5** (oben rechts), $[\text{Ni}(^t\text{Bu}_2\text{Im})(\text{CO})_2]$ **4** (unten links) und $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **2** (unten rechts).

Zur eindeutigen Feststellung der Zusammensetzung von **53** wurde die Substanz massenspektrometrisch untersucht, allerdings konnte kein Molekülsignal, sondern lediglich die Fragmentierung des Komplexes in Form von Abbauprodukten des Amino-carbens beobachtet werden.

In den NMR-Spektren wird für **53** ein Signalsatz des Carbens $^i\text{PrIm-C}_2\text{H}_4\text{-N}^i\text{Pr}_2$ detektiert, die Kohlenstoffatome der Carbonylliganden des Komplexes finden sich im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 199.2 ppm . Hierbei lässt sich jedoch keine Aussage über die Anzahl der CO-Liganden treffen.

Durch die Umsetzung des chelatisierenden Aminocarbens $i\text{PrIm-C}_2\text{H}_4\text{-N}^i\text{Pr}_2$ mit dem Ni^0 -Präkursor $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ist es gelungen, $[\text{Ni}(i\text{PrIm-C}_2\text{H}_4\text{-N}^i\text{Pr}_2)(\text{CO})_3]$ **53** als rotbraune Flüssigkeit zu isolieren. Die Zusammensetzung wurde anhand von IR-Spektren, der Elementaranalyse und den NMR-Spektren verifiziert.

3.6 Untersuchungen zum thermischen Verhalten NHC-stabilisierter Nickelkomplexe

In der eigenen Gruppe wurden bereits NHC-stabilisierte Kobaltkomplexe der Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{NHC})_{3-n}(\text{CO})_n(\text{NO})]$ ($n = 1, 2$; NHC = Me_2Im , $^i\text{Pr}_2\text{Im}$, $^n\text{Pr}_2\text{Im}$, $\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$, $^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$, Me^iPrIm , Me^tBulIm) auf ihre Eignung als Präkursor für Abscheidungsverfahren untersucht.^[299] Dabei stellte sich heraus, dass Komplexe dieser Art thermische Eigenschaften besitzen, wie sie für Präkursoren zur Gasphasenabscheidung gefordert sind.

In der Regel werden die Präkursoren in Abscheidungsexperimenten gasförmig in die Reaktorkammer eingeleitet, sodass Eigenschaften wie leichte Flüchtigkeit und hohe Stabilität gegenüber thermischer Belastung essentiell sind. Ein möglichst großes Temperaturfenster zwischen dem Übergang in die Gasphase bis zur thermischen Zersetzung der Präkursoren ist dabei von Vorteil. Geeignete Verbindungen sollten somit möglichst niedrige Schmelz- und Sublimationstemperaturen, sowie hohe Zersetzungstemperaturen (bis maximal 300 °C) aufweisen.

Viele der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen wurden auf ihr Potenzial als mögliche CVD- bzw. ALD-Präkursoren untersucht. Die thermischen Eigenschaften wurden mittels Differenzthermoanalyse gekoppelt mit Thermogravimetrie (DTA/TG) sowie durch Sublimations- und Stabilitätstests bei hohen Temperaturen ermittelt.

Anhand von DTA/TG-Messungen können Aussagen über das thermische Verhalten der Verbindungen getroffen werden. Durch exotherme und endotherme Signale der DTA-Kurve (**rot**), lassen sich Phasenübergänge wie Schmelz- und Siedepunkte oder auch Umwandlungsprozesse, wie etwa die Zersetzung der Substanz, genau verfolgen. Mittels Thermogravimetrie (**blaue** Kurve) wird gleichzeitig der Massenverlust der Probe erfasst. In einer DTA/TG-Messung wird die zu untersuchende Substanz mit einer konstanten Heizrate von 10 °C/min beginnend bei 20 °C bis etwa 800 °C erhitzt. Als Atmosphäre dient dabei ein kontinuierlicher Gasstrom bestehend aus einem Stickstoff-Argon-Gasgemisch im Verhältnis 1:1 mit einer Durchflussrate von 40 mL/min.

In Sublimationstests wurde überprüft, ob die im Zuge dieser Arbeit synthetisierten Komplexe sublimierbar sind. Hierfür wurden sie bei einem Druck von etwa $1 \cdot 10^{-2}$ mbar mit einer Heizrate von 5 °C pro 10 Minuten kontinuierlich erwärmt, bis eine Abscheidung am Sublimationsfinger beobachtet werden konnte. Zusätzlich wurde für viele Verbindungen die Beständigkeit gegenüber thermischer Belastung analysiert. Für die Stabilitätstests wurden kleine Mengen der zu untersuchenden Probe unter Inertgasbedingungen in einem Stahltiegel luftdicht verschlossen und anschließend in einem Ofen mit einer Heizrate von 5 °C, 10 °C oder 25 °C pro Tag bis zu einer Temperatur von maximal 200 °C erhitzt. Die thermische Stabilität bei den jeweiligen Temperaturen wurde NMR-spektroskopisch verfolgt.

Zur besseren Übersicht werden die thermischen Eigenschaften der NHC-stabilisierten Nickelkomplexe nach folgenden Substanzklassen diskutiert:

- Carbonylkomplexe der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_2]$, $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_3]$ und $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{CO})_2]$
- Olefin- und Alkinkomplexe der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\eta^2\text{-olefin/-alkin})]$ und $[\text{Ni}(\text{NHC})(\eta^2\text{-olefin})_2]$
- Alkylkomplexe der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{alkyl}/\text{CN})_2]$
- Allylkomplexe der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{NHC})(\eta^3\text{-allyl})(\text{alkyl})]$

DTA/TG-Graphen, die für die Diskussion nicht abgebildet wurden, finden sich in Anhang 9.3.

3.6.1 Thermische Eigenschaften NHC-stabilisierter Nickelcarbonylkomplexe

Die NHC-stabilisierten Nickelcarbonylkomplexe $[\text{Ni}(\text{tBu}_2\text{Im})(\text{CO})_2]$ **4**, $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_3]$ (NHC = Dipp₂Im **5**, ⁱPr₂Im^{Me} **8**, ⁱPrIm-C₂H₄-NⁱPr₂ **53**) und $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{CO})_2]$ (NHC = Me₂Im **1**, ⁱPr₂Im **2**, ⁿPr₂Im **3**, Me₂Im^{Me} **6**, ⁱPr₂Im^{Me} **7**) wurden alle mittels simultaner DTA/TG untersucht. Die charakteristischen Parameter der Komplexe (Schmelz-, Sublimations-, Zersetzungstemperatur, prozentuale Restmasse bei 600 °C) sind in Tabelle 3.16 zusammengefasst.

Tabelle 3.16 Charakteristische Parameter der thermischen Eigenschaften (von links nach rechts: Schmelz-, Sublimations- und Zersetzungspunkt, prozentuale Restmasse bei 600 °C, prozentualer Nickelanteil des Komplexes) der NHC-stabilisierten Nickelcarbonylkomplexe. Die Komplexe sind nach steigender Molmasse sortiert.

	T _{Schmelz} [°C]	T _{Zers} ^a [°C]	T _{Sub} ^b [°C]	m _{Rest} [%] (600 °C)	m _{Ni} [%]	M [g/mol]
$[\text{Ni}(\text{tBu}_2\text{Im})(\text{CO})_2]$ 4	91	223	35	21.1	19.9	295
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ 1	80	225 ^d	90	28.4	19.1	307
$[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_3]$ 8	93	160 (240)	80	18.3	18.2	323
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CO})_2]$ 6	182	245	130	16.3	16.2	363
$[\text{Ni}(\text{PrIm-C}_2\text{H}_4\text{-N}^i\text{Pr}_2)(\text{CO})_3]$ 53	--- ^c	229 (277)	120	23.1	15.4	380
$[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ 2	154	254	80	19.7	14.0	419
$[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ 3	90	220 ^d	80	23.6	14.0	419
$[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CO})_2]$ 7	173	253	115	13.2	12.4	475
$[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{CO})_3]$ 5	168	250 ^d	140	15.3	11.1	531

a) Werte aus DTA-Kurve (endotherm), Werte in Klammern = zweiter Zersetzungspunkt; b) Druck: $1 \cdot 10^{-2}$ mbar; c) bei Raumtemperatur flüssig; d) Werte aus TG-Kurve.

Die Abbildungen Abb. 3.86, Abb. 3.87 und Abb. 3.85 zeigen exemplarisch die DTA/TG-Graphen der Komplexe $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **2**, $[\text{Ni}(\text{tBu}_2\text{Im})(\text{CO})_2]$ **4** und $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_3]$ **8**.

Diskussion der Ergebnisse

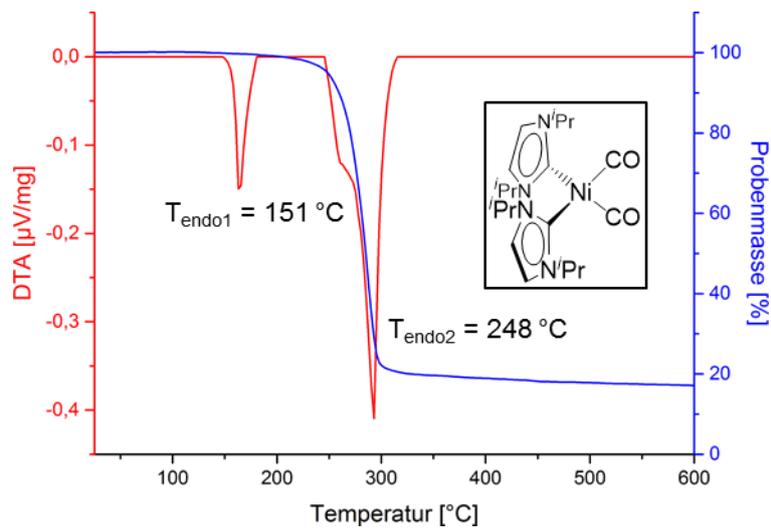


Abb. 3.85 DTA/TG von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **2**.

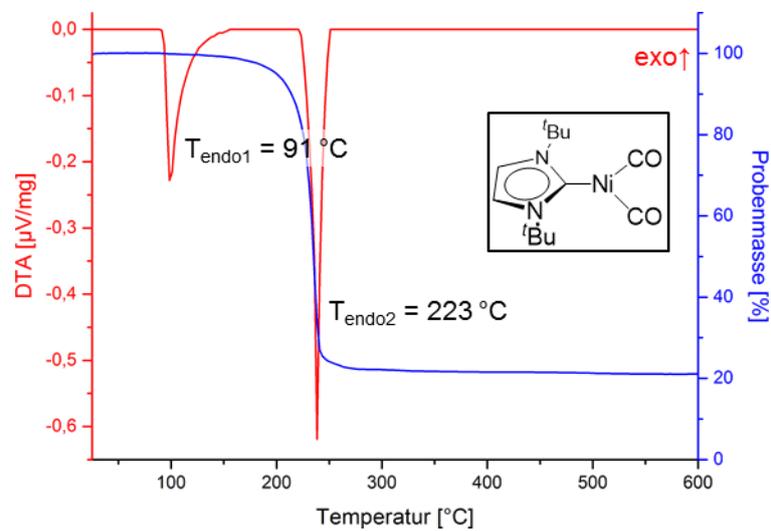


Abb. 3.86 DTA/TG von $[\text{Ni}(\text{tBu}_2\text{Im})(\text{CO})_2]$ **4**.

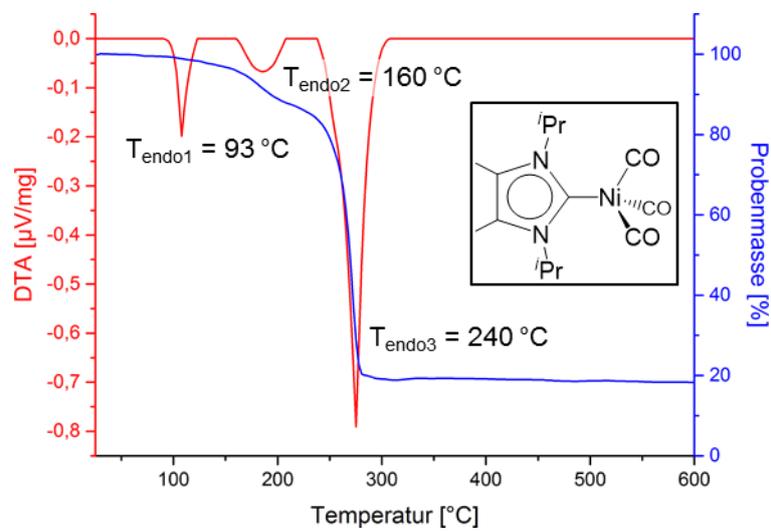


Abb. 3.87 DTA/TG von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_3]$ **8**.

Die DTA-Kurve von $[\text{Ni}(\text{Bu}_2\text{Im})(\text{CO})_2]$ **4** weist zwei endotherme Signale bei 91 °C und 223 °C auf (Abb. 3.86). Das Signal bei 91 °C entspricht dem Schmelzpunkt der Verbindung, bei 223 °C beginnt sich **4** unter starkem Massenverlust (TG-Kurve in Abb. 3.86) zu zersetzen. Die Restmasse bei 600 °C beträgt 21.1% und stimmt somit gut mit dem Nickelanteil der Verbindung von 19.9% überein. Vergleichbare Kurvenverläufe der DTA/TG-Graphen werden auch für die Verbindungen $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **2** (Abb. 3.85) und $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_3]$ **8** (Abb. 3.87) beobachtet. Für **8** findet sich das endotherme Signal des Schmelzpunktes bei 93 °C, für **2** bei 154 °C. Die Zersetzung von **8** verläuft über einen zweistufigen Zersetzungsprozess, der bei 160 °C beginnt und mit einem Massenverlust von etwa 12% einhergeht. Hierbei könnte es sich im Rahmen der Messgenauigkeit um den Verlust eines Carbonylliganden handeln, welcher einen prozentualen Anteil an **8** von etwa 9% besitzt. Bei weiterer Temperaturerhöhung erfolgt die vollständige Zersetzung des Komplexes bei 240 °C (endothermes Signal in der DTA-Kurve). Die Restmasse beträgt bei 600 °C in der TG-Kurve noch 18.3% (prozentualer Nickelanteil **8**: 18.2%). Der Komplex $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **2** zeigt dagegen kein solches Plateau in der TG-Kurve. Stattdessen weist das endotherme Signal der DTA-Kurve für die bei 254 °C beginnende Zersetzung eine „Schulter“ auf, was ebenfalls auf einen zweistufigen Zersetzungsprozess zurückzuführen ist. Die beiden Signale folgen jedoch so dicht aufeinander, dass in der TG-Kurve keine Zwischenstufe in Form eines Plateaus beobachtet werden kann. Die Restmasse beträgt im Fall von **2** 19.7% und weicht damit deutlich vom prozentualen Nickelanteil der Verbindung ab (14.0%).

Ähnliche Kurvenverläufe zeigen auch die DTA/TG-Untersuchungen der restlichen NHC-stabilisierten Nickelcarbonylkomplexe entsprechender Zusammensetzung (Tabelle 3.16). Dabei besitzen die Verbindungen in Abhängigkeit des eingesetzten NHCs Schmelzpunkte zwischen 80 °C und 182 °C ($[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{CO})_2]$) bzw. <20 °C bis 168 °C ($[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_3]$). Die Zersetzungspunkte liegen dagegen, mit Ausnahme von **8** (160 °C), in einem relativ kleinen Temperaturbereich von 220 °C bis 254 °C. Eine „Schulter“ wie in der DTA-Kurve von **2** (Abb. 3.85) wird allerdings für die weiteren Komplexe nicht beobachtet. Im Fall der Komplexe $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **1**, $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **3** und $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{CO})_3]$ **5** finden sich in der DTA-Kurve keine aussagekräftigen Signale für den jeweiligen Zersetzungspunkt des Komplexes, diese lassen sich dennoch über die TG-Kurve bestimmen. Zu beachten ist dabei, dass in der TG-Kurve eine Massenabnahme in der Regel bereits 10 °C bis 20 °C unterhalb der aus der DTA-Kurve bestimmten Zersetzungspunkte beobachtet wird, da sich die Substanzen

von Beginn der Messung an in geringem Maße aus dem Probeniegel verflüchtigen. Grund dafür ist der kontinuierliche Gasstrom und die Erhöhung des Dampfdrucks der Substanz durch die stetige Temperaturerhöhung.

Um die Abhängigkeit der Molmasse von den thermischen Eigenschaften zu demonstrieren, sind in den Abbildungen Abb. 3.88 und Abb. 3.89 die Schmelz- und Zersetzungstemperaturen der NHC-stabilisierten Nickelcarbonylkomplexe - $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_2]$, $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{CO})_2]$, $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{CO})_2]$ - gegen ihre jeweilige Molmasse graphisch aufgetragen. Verbindungen mit niedrigeren Molmassen ($[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **1**, $[\text{Ni}(t\text{Bu}_2\text{Im})(\text{CO})_2]$ **4**, $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_3]$ **8**) oder linearen NHC-Substituenten ($[\text{Ni}(n\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **3**) zeigen tendenziell niedrigere Schmelzpunkte. Die Einführung von Methylgruppen im Rückgrat des NHCs im Fall der Komplexe des Typs $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{CO})_2]$ führt zu einer Erhöhung der Schmelztemperaturen. So liegt beispielsweise der Schmelzpunkt von $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **1** mit 80 °C deutlich niedriger als bei $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CO})_2]$ **6** (182 °C). Der Unterschied bei den Zersetzungstemperaturen ist dagegen relativ gering (Abb. 3.89). Diese liegen durchweg in einem Bereich von 220 °C bis 254 °C. Die einzige Ausnahme bildet hier $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_3]$ **8**, dessen zweistufiger Zersetzungsprozess bereits bei 160 °C beginnt.

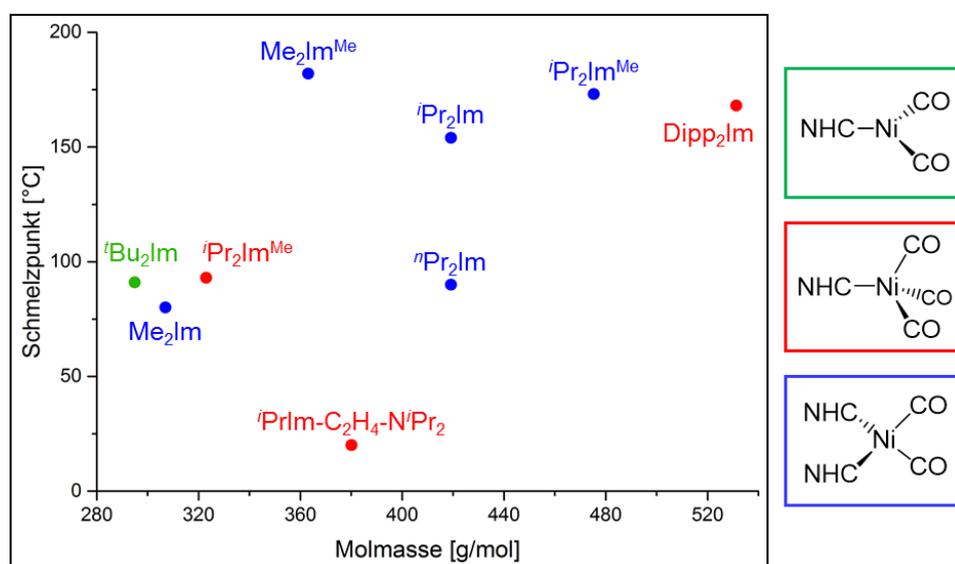


Abb. 3.88 Graphische Auftragung der aus den DTA-Kurven ermittelten Schmelzpunkte der NHC-stabilisierten Nickelcarbonylkomplexe gegen die jeweilige Molmasse.

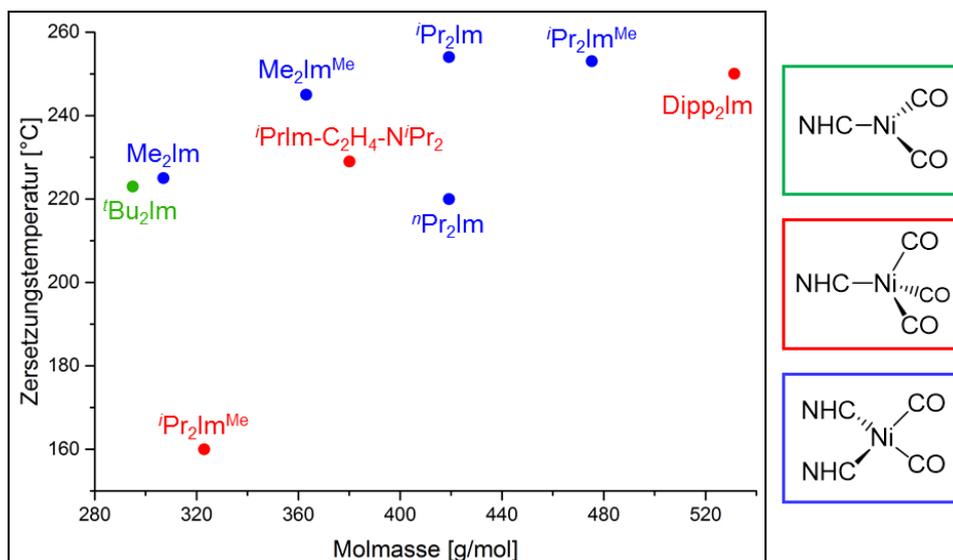


Abb. 3.89 Graphische Auftragung der aus den DTA-Kurven ermittelten Zersetzungspunkte der NHC-stabilisierten Nickelcarbonylkomplexe gegen die jeweilige Molmasse.

Die Sublimationstemperaturen der NHC-stabilisierten Nickelcarbonylkomplexe liegen in einem Temperaturbereich von 80 °C bis 140 °C (Tabelle 3.16). Eine Ausnahme bildet die Verbindung $[\text{Ni}(^t\text{Bu}_2\text{Im})(\text{CO})_2]$ **4**, die bereits ab 35 °C (Druck: $1 \cdot 10^{-2}$ mbar) in die Gasphase übergeht. Mit einer Zersetzungstemperatur von 223 °C weist dieser Komplex das größte Stabilitätsfenster auf und besitzt somit gute Eigenschaften für den Einsatz in Abscheidungsexperimenten.

In Stabilitätstests zeigen alle Verbindungen Beständigkeit bei 24-stündiger thermischer Belastung bis zu Temperaturen, die knapp unter den aus DTA/TG-Messungen ermittelten Zersetzungspunkten liegen (Abb. 3.90, Tabelle 3.17). Die Abweichung beträgt maximal 50 °C und liegt im Fall von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_3]$ **8** sogar 30 °C über der aus der DTA/TG-Analyse ermittelten Temperatur. In Abb. 3.90 sind exemplarisch die Veränderungen einer Probe unter thermischer Belastung der Komplexe $[\text{Ni}(^t\text{Bu}_2\text{Im})(\text{CO})_2]$ **4** (links), $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_3]$ **8** (Mitte) sowie $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **2** (rechts) abgebildet. Die Zersetzungstemperaturen aus Stabilitätstests und DTA/TG-Untersuchungen sind in Tabelle 3.17 vergleichend gegenübergestellt.



Abb. 3.90 Stabilitätstests der Verbindungen $[\text{Ni}(\text{tBu}_2\text{Im})(\text{CO})_2]$ **4**, $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_3]$ **8** und $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **2** bei verschiedenen Temperaturen.

Tabelle 3.17 Vergleich der Zersetzungstemperaturen aus DTA/TG-Untersuchungen und Stabilitätstests.

	Stabilität ^a [°C]	DTA/TG ^b [°C]
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ 1	>200	225 ^c
$[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ 2	>200	254
$[\text{Ni}(\text{nPr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ 3	>200	220 ^c
$[\text{Ni}(\text{tBu}_2\text{Im})(\text{CO})_2]$ 4	200	223
$[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{CO})_3]$ 5	>200	250 ^c
$[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CO})_2]$ 7	200	253
$[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_3]$ 8	190	160 (240)

a) Maximaltemperatur: 200 °C; b) Werte in Klammern = zweiter Zersetzungspunkt; c) Werte aus TG-Kurve.

Aus Tabelle 3.17 geht hervor, dass die aus DTA/TG-Untersuchungen ermittelten Zersetzungstemperaturen in der Regel höher liegen (20 °C bis 50 °C) als in den Stabilitätstests beobachtet. So zeigte beispielsweise der Komplex $[\text{Ni}(\text{tBu}_2\text{Im})(\text{CO})_2]$ **4** (Abb. 3.90 links), dessen Zersetzungspunkt in der DTA/TG zu 223 °C bestimmt wurde, thermische Beständigkeit bis 175 °C. Bei einer thermischen Belastung von 200 °C werden bereits Zersetzungssignale im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet (Abb. 3.91).

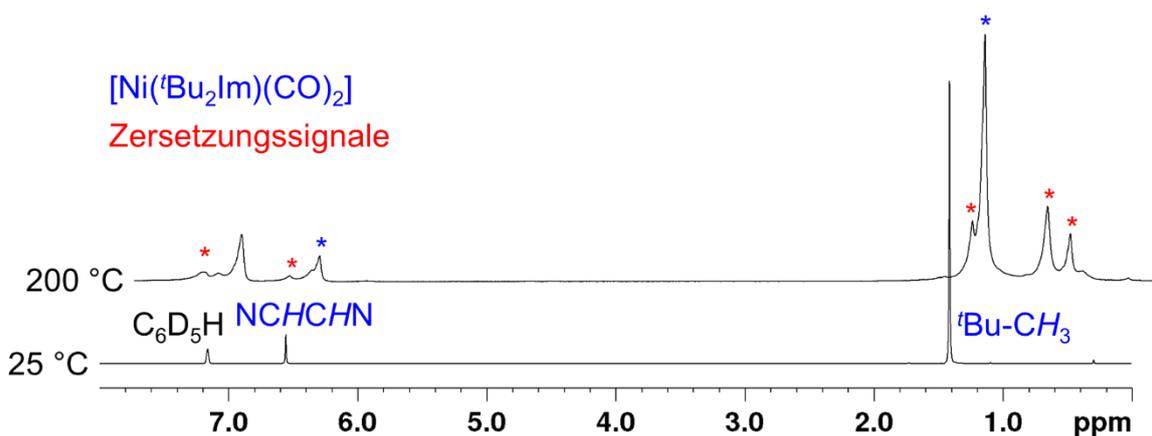


Abb. 3.91 ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Ni}(i\text{Bu}_2\text{Im})(\text{CO})_2]$ **4** in C_6D_6 vor und nach thermischer Belastung (200 °C im Stahliegel).

Stabilitätstests von $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_3]$ **8** übersteigen sogar den aus der DTA/TG ermittelten Zersetzungspunkt von 160 °C um mindestens 15 °C. Nach thermischer Belastung mit einer Temperatur von 175 °C ist die Verbindung vollständig intakt, erst ab 190 °C wird die Zersetzung des Komplexes beobachtet. Im Fall von $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **2** liegt der Zersetzungspunkt oberhalb von 200 °C.

Da die Restmassen einiger Komplexe bei 600 °C deutlich über dem prozentualen Nickelanteil der entsprechenden Verbindung liegen (z. B. $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **2** m_{Ni} : 14.0%, m_{Rest} : 19.7%; Tabelle 3.16), wurde für **2** der im Probeniegel verbleibende schwarze Rückstand mittels Pulverdiffraktometrie analysiert (Abb. 3.92). Es handelt sich dabei nicht um elementares Nickel, sondern um Nickelcarbid, Ni_3C .

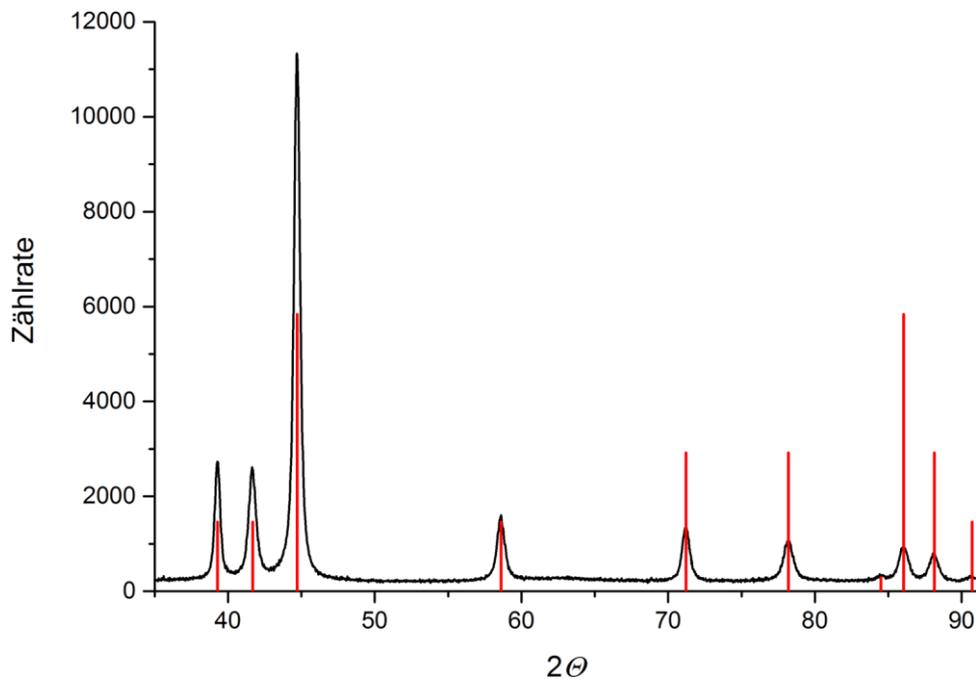


Abb. 3.92 Pulverdiffraktogramm des Rückstands aus der DTA/TG-Analyse von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **2**. In rot: literaturbekanntes Liniendiffraktogramm von Nickelcarbid, Ni_3C .^[300]

Die Gruppe um Li stellte 2008 ihre Untersuchungen zur Abscheidung von Nickelcarbid in verschiedenen Atmosphären vor.^[301] Dabei beobachteten sie bei 400 °C in einer Wasserstoffatmosphäre die Bildung von elementarem Nickel und Kohlenwasserstoffen. So könnte eine mögliche Abscheidung von elementarem Nickel ausgehend von den NHC-stabilisierten Nickelcarbonylkomplexen über eine Ni_3C -Stufe erfolgen, mit anschließendem Ausheizen unter Wasserstoffatmosphäre.

3.6.2 Thermische Eigenschaften NHC-stabilisierter Nickelolefin- und Nickelalkinkomplexe

Die NHC-stabilisierten Nickelolefin- und Nickelalkinkomplexe $[\text{Ni}(\text{R}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ (R = Me **14**, *i*Pr **18**), $[\text{Ni}(\text{R}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-COE})]$ (R = Me **16**, *i*Pr **19**), $[\text{Ni}(\text{R}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{Me}_2)]$ (R = Me **15**, *i*Pr **20**), $[\text{Ni}(\textit{i}Pr_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-H}_2\text{CCHPh})]$ **21** sowie $[\text{Ni}(\textit{t}Bu_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{CCHPh})_2]$ **22** wurden ebenfalls thermoanalytisch untersucht. Die charakteristischen Parameter der Komplexe (exo- und endotherme Signale der DTA-Kurve, Sublimationstemperatur, prozentuale Restmasse bei 600 °C) sind in Tabelle 3.18 zusammengefasst.

Tabelle 3.18 Charakteristische Parameter der thermischen Eigenschaften (von links nach rechts: exo- und endotherme Signale der DTA-Kurve, Sublimationspunkt, prozentuale Restmasse bei 600 °C, prozentualer Nickelanteil des Komplexes) der NHC-stabilisierten Nickelolefin- und Nickelalkinkomplexe. Die Komplexe sind nach steigender Molmasse sortiert.

	T _{exo} ^a [°C]	T _{endo} ^a [°C]	T _{Sub} ^b [°C]	m _{Rest} [%] (600 °C)	m _{Ni} [%]	M [g/mol]
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ 14	60*, 220*, 252*	115*	--- ^c	36.9	21.0	279
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{Me}_2)]$ 15	63, 113, 208*	---	110	33.1	19.2	305
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-COE})]$ 16	70*, 245*	177*	140	29.3	16.3	361
$[\text{Ni}(\textit{i}Pr_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ 18	96	128, 196*	100	23.4	15.0	391
$[\text{Ni}(\textit{i}Pr_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{Me}_2)]$ 20	86, 198*	---	80	20.4	14.1	417
$[\text{Ni}(\textit{t}Bu_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{CCHPh})_2]$ 22	---	166*	--- ^c	18.2	13.1	447
$[\text{Ni}(\textit{i}Pr_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-H}_2\text{CCHPh})]$ 21	72	214*	--- ^c	18.9	12.6	467
$[\text{Ni}(\textit{i}Pr_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-COE})]$ 19	87*	174*, 217*	130	15.5	12.4	473

a) Werte aus DTA-Kurve; Zersetzungstemperaturen sind mit einem Stern * markiert; b) Druck: $1 \cdot 10^{-2}$ mbar; c) keine Sublimation, sondern Zersetzung des Komplexes.

Die DTA/TG-Graphen zeigen hierbei jedoch sehr unterschiedliche Kurvenverläufe. Aus diesem Grund werden die Komplexe mit Alkin- sowie Styrolliganden separat diskutiert.

Für die Komplexe dieser Substanzklasse wird, mit Ausnahme der Verbindung $[\text{Ni}(\text{tBu}_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}_2\text{CHPh})]$ **22**, in den DTA-Kurven zunächst ein exothermes Signal detektiert. Hierbei handelt es sich jedoch nicht um den Schmelzpunkt der untersuchten Verbindung, sondern häufig um den Beginn eines mehrstufigen Zersetzungsprozesses. Schmelzpunkte werden für alle Verbindungen dieser Substanzklasse in den DTA/TG-Untersuchungen nicht beobachtet.

In Abb. 3.93 sind exemplarisch die Kurvenverläufe der DTA/TG-Untersuchungen der NHC-stabilisierten Nickelolefinkomplexe mit Ethen- bzw. Cyclooctenliganden (COE) gezeigt. Da die Kurvenverläufe in Abhängigkeit der im Komplex vorliegenden NHCs (Me_2Im oder tPr_2Im) große Unterschiede aufweisen, werden im Folgenden die thermischen Eigenschaften der jeweiligen Komplexe des gleichen NHCs zusammen vorgestellt.

Liegt das NHC Me_2Im im Komplex vor, ist in den TG-Kurven der Komplexe $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **14** und $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-COE})]$ **16** ein mehrstufiger Zersetzungsprozess zu erkennen. Dieser ist gekoppelt mit drei exothermen und einem endothermen Signal in der DTA-Kurve (**14** *exo*: 60 °C, 220 °C, 252 °C, *endo*: 115 °C; **16** *exo*: 70 °C, 245 °C (zwei Signale), *endo*: 177 °C). Es gelang nicht den einzelnen Stufen die Abspaltung definierter Gruppen zuzuordnen.

Für die tPr_2Im -stabilisierten Komplexe $[\text{Ni}(\text{tPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **18** und $[\text{Ni}(\text{tPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-COE})]$ **19** wird in der DTA-Kurve zunächst jeweils ein exothermes Signal detektiert (**18**: 96 °C; **19**: 87 °C), gefolgt von zwei endothermen Resonanzen (**18**: 128 °C, 196 °C; **19**: 174 °C, 217 °C). Der mit der Zersetzung einhergehende Massenverlust beginnt im Fall von **18** erst mit dem zweiten endothermen Signal, für **19** sind dagegen beide endothermen Signale mit der Komplexzersetzung gekoppelt.

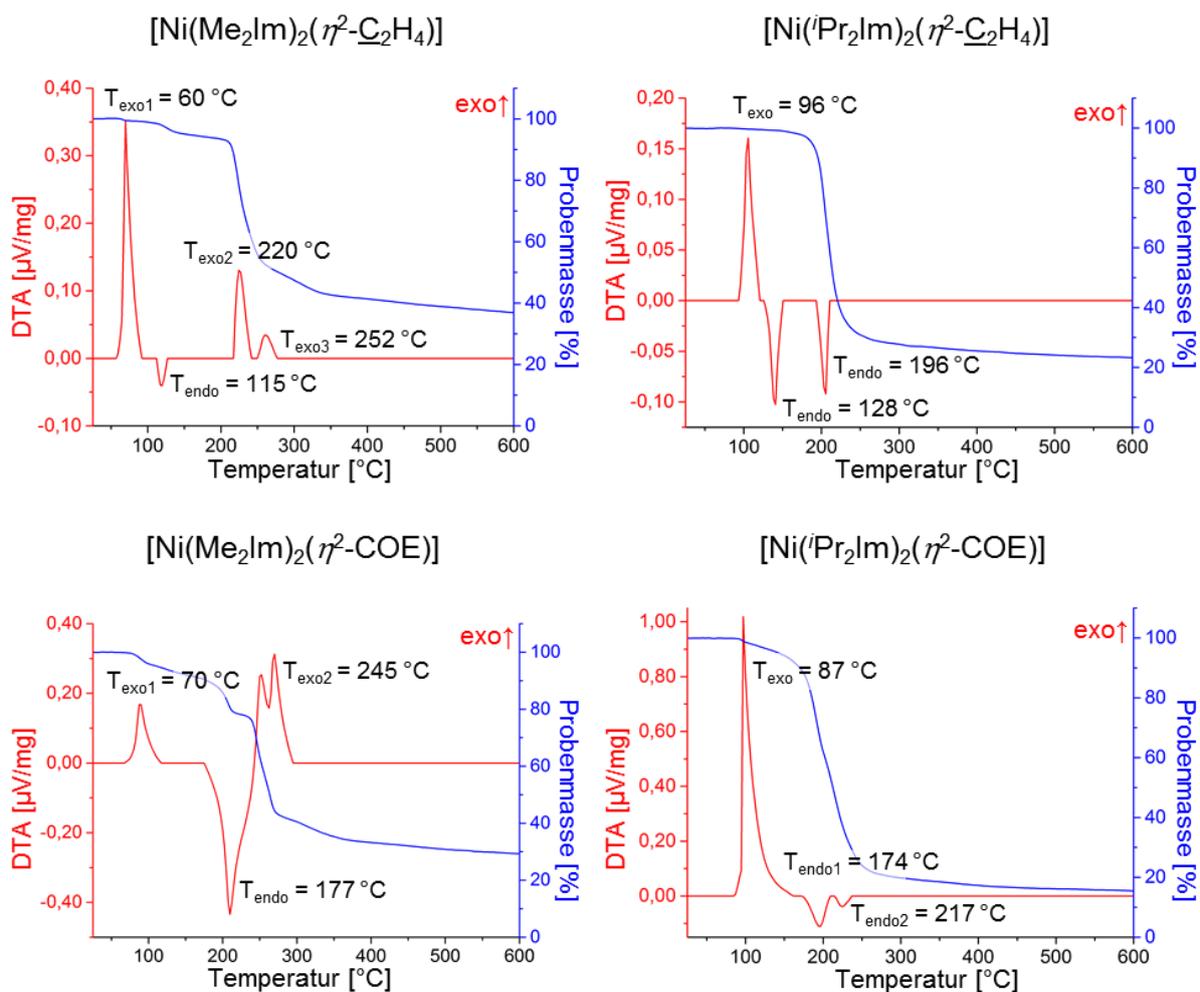


Abb. 3.93 DTA/TG-Graphen der Komplexe $[\text{Ni}(\text{R}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ (oben; R = Me **14** links, *i*Pr **18** rechts) und $[\text{Ni}(\text{R}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-COE})]$ (unten; R = Me **16** links, *i*Pr **19** rechts).

In Sublimationstests wird in den meisten Fällen der Sublimationsvorgang zwar beobachtet, jedoch erfolgt dieser nur zu einem geringen Prozentsatz (Tabelle 3.18). Zum Großteil tritt die Zersetzung der untersuchten Komplexe ein. Die Komplexe $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-H}_2\text{C}_2\text{CHPh})]$ **21**, $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Bu}_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}_2\text{CHPh})_2]$ **22** und $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **14** waren dagegen unter den gegebenen Bedingungen gar nicht sublimierbar. In Stabilitätstests zeigen die Verbindungen durchweg thermische Beständigkeit bis maximal 125 °C und zersetzen sich daher ungefähr 50 °C bis 80 °C unterhalb der aus der DTA/TG ermittelten Zersetzungstemperatur (Abb. 3.94).

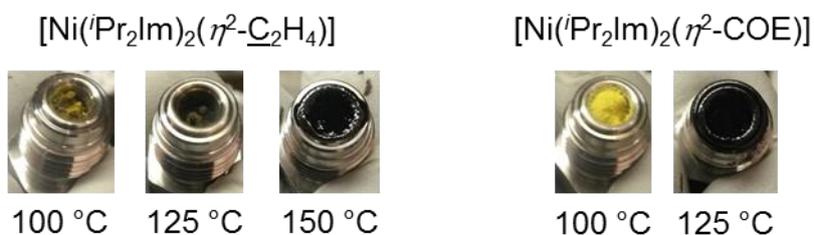


Abb. 3.94 Stabilitätstests der Verbindungen $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **18** (links) und $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-COE})]$ **19** (rechts) bei verschiedenen Temperaturen.

Im Fall der NHC-stabilisierten Nickelalkinokomplexe $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{Me}_2)]$ **15** und $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{Me}_2)]$ **20** werden in den DTA/TG-Untersuchungen dagegen drei bzw. zwei exotherme Prozesse beobachtet (**15**: 63 °C, 113 °C, 208 °C; **20**: 86 °C, 198 °C; vgl. Anhang 9.3). Die Zersetzung beginnt dabei jeweils bei etwa 200 °C. Die Styrolkomplexe $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-H}_2\text{CCHPh})]$ **21** und $[\text{Ni}(\text{tBu}_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{CCHPh})_2]$ **22**, zersetzen sich dagegen unter thermischer Belastung ab 214 °C bzw. 166 °C in einem einstufigen, endothermen Zersetzungsprozess (Anhang 9.3). Im Fall von **21** ist der Zersetzung noch ein exothermes Signal bei 72 °C ohne Massenverlust vorgelagert. In Stabilitätstests zeigen die Verbindungen thermische Beständigkeit bis maximal 100 °C.

Zur besseren Übersicht sind in Abb. 3.95 die Zersetzungspunkte aus den DTA/TG-Analysen der NHC-stabilisierten Nickelolefin- und Nickelalkinokomplexe gegen die jeweilige Molmasse aufgetragen. Eine allgemeingültige Tendenz lässt sich aus den Zersetzungstemperaturen der Komplexe nicht ableiten. Im Fall der Me_2Im -stabilisierten Komplexe wird für den Alkinokomplex mit 208 °C ein wesentlich höherer Zersetzungspunkt beobachtet, als für die entsprechenden Olefinkomplexe (Ethen: 60 °C, COE: 70 °C). Alle weiteren Zersetzungstemperaturen liegen in einem Bereich von 170 °C bis 220 °C.

Diskussion der Ergebnisse

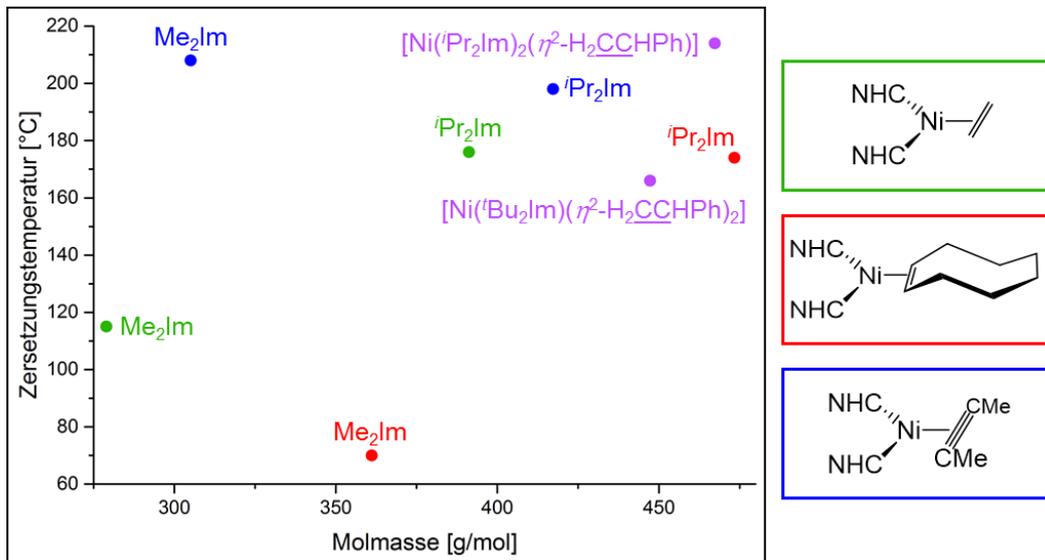


Abb. 3.95 Graphische Auftragung der aus den DTA-Kurven ermittelten Zersetzungspunkte der NHC-stabilisierten Nickelolefin- und Nickelalkin-komplexe gegen die jeweilige Molmasse.

3.6.3 Thermische Eigenschaften NHC-stabilsierter Nickelalkylkomplexe

Die thermischen Eigenschaften der NHC-stabilisierten Nickelalkylkomplexe wurden anhand der Komplexe *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Me)₂] **23** und *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(Me)₂] **24** untersucht. Diese werden mit den Cyanidokomplexen *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Me)(CN)] **27**, *trans*-[Ni(Me₂Im)₂(CN)₂] **28** sowie *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(CN)₂] **29** verglichen. In Tabelle 3.19 sind die charakteristischen Parameter der Komplexe (Sublimations- und Zersetzungstemperatur, prozentuale Restmasse bei 600 °C) aus den DTA/TG-Untersuchungen und Sublimationstests angegeben.

Tabelle 3.19 Charakteristische Parameter der thermischen Eigenschaften (von links nach rechts: Zersetzungs- und Sublimationspunkt, prozentuale Restmasse bei 600 °C, prozentualer Nickelanteil des Komplexes) der NHC-stabilisierten Nickelalkyl- und -cyanidokomplexe. Die Komplexe sind nach steigender Molmasse sortiert.

	T _{Zers} ^a [°C]	T _{Sub} ^b [°C]	m _{Rest} [%] (600 °C)	m _{Ni} [%]	M [g/mol]
<i>trans</i> -[Ni(Me ₂ Im) ₂ (CN) ₂] 28	330 (405)	180	32.0	19.4	303
<i>trans</i> -[Ni(<i>i</i> Pr ₂ Im) ₂ (Me) ₂] 23	152 (169)	50	20.2	14.9	393
<i>trans</i> -[Ni(<i>i</i> Pr ₂ Im) ₂ (Me)(CN)] 27	200 (337)	150	21.4	14.5	404
<i>trans</i> -[Ni(<i>i</i> Pr ₂ Im) ₂ (CN) ₂] 29	332	175	19.2	14.1	415
<i>trans</i> -[Ni(<i>i</i> Pr ₂ Im ^{Me}) ₂ (Me) ₂] 24	185 (225)	100	19.0	13.1	449

a) Werte aus DTA-Kurve (endotherm), Werte in Klammern = zweiter Zersetzungspunkt; b) Druck: 1 · 10⁻² mbar.

Für NHC-stabilisierte Nickelalkylkomplexe werden keine Schmelzpunkte und ausschließlich endotherme Zersetzungsprozesse in den DTA/TG-Graphen beobachtet (Abb. 3.96).

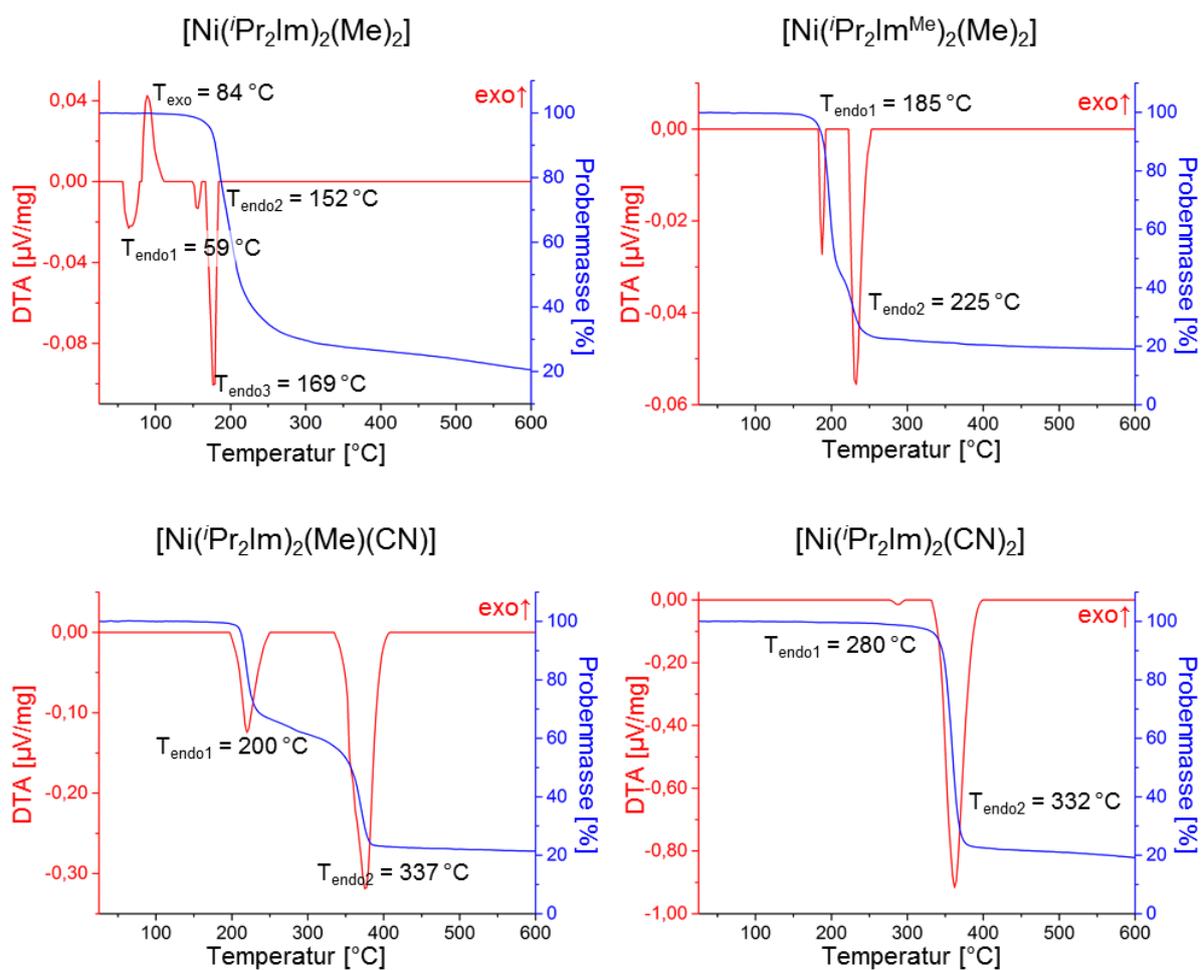


Abb. 3.96 DTA/TG-Graphen der Komplexe *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Me})_2]$ **23** (oben links), *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{Me})_2]$ **24** (oben rechts), *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Me})(\text{CN})]$ **27** (unten links) und *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CN})_2]$ **29** (unten rechts).

Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Nickelalkylkomplexe, mit Ausnahme der Biscyanidokomplexe **28** und **29**, besitzen einen zweistufigen Zersetzungsprozess, der gekoppelt ist mit zwei endothermen Signalen in der DTA-Kurve (**23**: 152 °C, 169 °C; **24**: 185 °C, 225 °C; **27**: 200 °C, 337 °C). Im Fall von *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Me})_2]$ **23** ist dem Zersetzungsprozess ein endothermes (59 °C) und ein exothermes Signal (84 °C) vorgelagert. Hierbei könnte es sich um einen Umlagerungsprozess handeln, wie etwa der in Kapitel 3.3.3 diskutierten *cis/trans*-Isomerisierung von **23/cis-23**. Die höchsten Zersetzungstemperaturen besitzen die Biscyanidokomplexe (**28**: 330 °C, **29**: 332 °C; Abb. 3.97).

Ein Vergleich der Komplexe *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Me})_2]$ **23**, *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Me})(\text{CN})]$ **27** und *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CN})_2]$ **29** zeigt, dass die Sublimations- und Zersetzungstemperaturen mit steigendem Anteil der Cyanidoliganden im Komplex zunehmen (T_{Subl} : 50 °C **23**, 150 °C **27**, 175 °C **29**; T_{Zers} : **23** 152 °C, **27** 200 °C, **29** 332 °C; Abb. 3.97;

Tabelle 3.19). Außerdem wird bei der Betrachtung der DTA/TG-Untersuchungen der Komplexe *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Me)₂] **23** und *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(Me)₂] **24** ersichtlich, dass auch die Einführung von Methylsubstituenten im Rückgrat des NHCs zur Erhöhung der Sublimations- bzw. Zersetzungstemperatur führt (T_{Subl.}: **23** 50 °C, **24** 100 °C; T_{Zers.}: **23** 152 °C, **24** 185 °C).

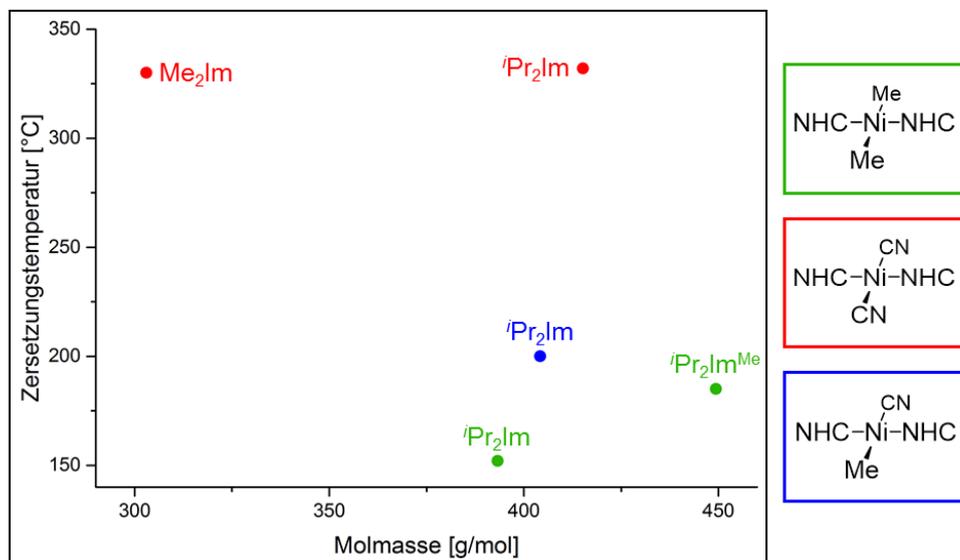


Abb. 3.97 Graphische Auftragung der aus den DTA-Kurven ermittelten Zersetzungspunkte der NHC-stabilisierten Nickelalkyl- und -cyanidokomplexe gegen die jeweilige Molmasse.

3.6.4 Thermische Eigenschaften NHC-stabilisierter Nickelallylkomplexe

Die DTA/TG-Untersuchungen der NHC-stabilisierten Nickelallylkomplexe zeigen im Allgemeinen sehr ähnliche Kurvenverläufe. Die charakteristischen Parameter aller untersuchten Allylkomplexe (Schmelz-, Sublimations- und Zersetzungstemperatur, prozentuale Restmasse nach 600 °C) sind in Tabelle 3.20 zusammengefasst.

Tabelle 3.20 Charakteristische Parameter der thermischen Eigenschaften (von links nach rechts: Schmelz-, Zersetzungs- und Sublimationspunkt, prozentuale Restmasse bei 600 °C, prozentualer Nickelanteil des Komplexes) der NHC-stabilisierten Nickelallylkomplexe. Die Komplexe sind nach steigender Molmasse sortiert.

$[\text{Ni}(\text{NHC})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{R})]$	$T_{\text{Schmelz}}^{\text{a}}$ [°C]	$T_{\text{Zers}}^{\text{a}}$ [°C]	$T_{\text{Sub}}^{\text{b}}$ [°C]	m_{Rest} [%] (600 °C)	m_{Ni} [%]	M [g/mol]
NHC: <i>i</i> Pr ₂ Im, R: Me 42	36	146 (196)	20	34.6	20.9	281
NHC: <i>i</i> Pr ₂ Im, R: Me 43^c	<20 ^d	136 (158) (198)	50	30.9	19.9	295
NHC: <i>i</i> Pr ₂ Im, R: Cl 36	---	97 (267) (345)	--- ^e	24.3	19.5	301
NHC: <i>t</i> Bu ₂ Im, R: Me 44	76	118	35	26.0	19.0	309
NHC: <i>i</i> Pr ₂ Im ^{Me} , R: Me 45	69	139	40	34.3	19.0	309
NHC: <i>i</i> Pr ₂ Im ^{Me} , R: Cl 35	114	205 (360)	--- ^e	26.5	17.8	330
NHC: <i>i</i> Pr ₂ Im ^{Me} , R: Ph 49	92	134	--- ^e	28.0	15.8	371

a) Werte aus DTA-Kurve, Schmelzpunkt: endotherm, Zersetzungspunkt: exotherm, Werte in Klammern: weitere Zersetzungspunkte; b) Druck: $1 \cdot 10^{-2}$ mbar; c) Allylligand: H₂C-C(H)-CMe₂; d) bei Raumtemperatur flüssig; e) nicht gemessen.

Die thermischen Eigenschaften dieser Substanzklasse werden im Folgenden am Beispiel der Verbindung $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Me})]$ **42** diskutiert (Abb. 3.98).

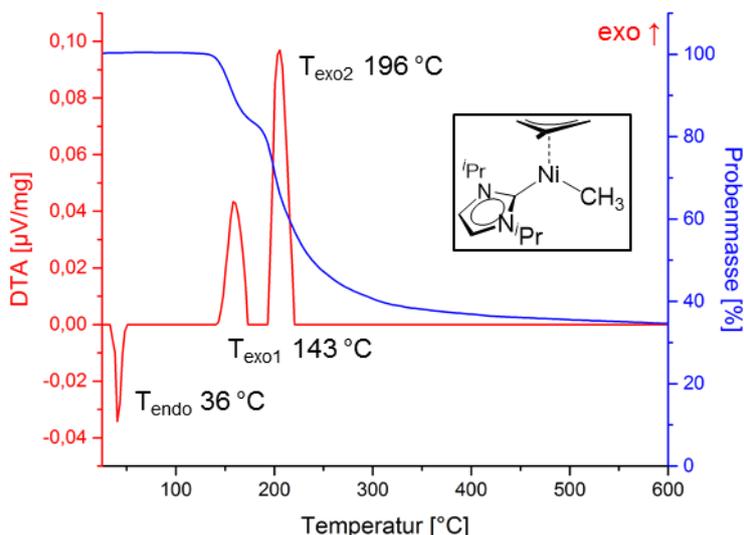


Abb. 3.98 DTA/TG von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C=C(Me)-CH}_2)(\text{Me})]$ **42**.

In der DTA-Kurve von **42** wird bei 36 °C ein endothermes Signal detektiert, welches dem Schmelzpunkt des Komplexes entspricht. Durch weitere Temperaturerhöhung folgt ein zweistufiger, exothermer Zersetzungsprozess (143 °C und 196 °C). Der Massenverlust beträgt bei 143 °C etwa 16% und könnte der Abspaltung einer *iso*-Propyleinheit des NHC-Liganden entsprechen (15.3%).

Zur Veranschaulichung, sind in den Abbildungen Abb. 3.99 und Abb. 3.100 die Schmelz- und Zersetzungstemperaturen der Allylkomplexe gegen ihre jeweilige Molmasse aufgetragen.

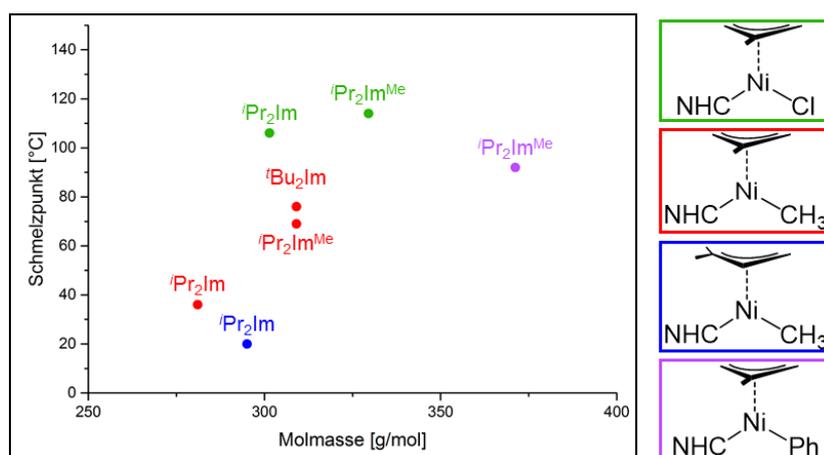


Abb. 3.99 Graphische Auftragung der aus den DTA-Kurven ermittelten Schmelzpunkte der NHC-stabilisierten Nickelallylkomplexe gegen die jeweilige Molmasse.

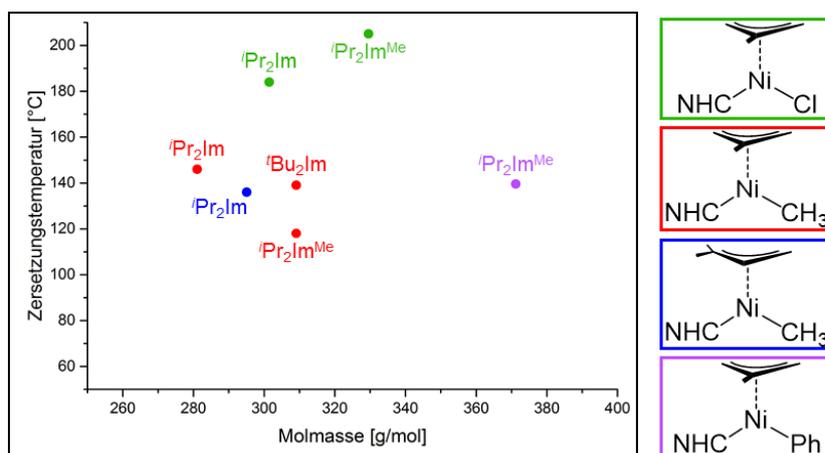
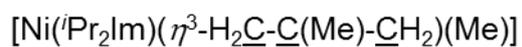


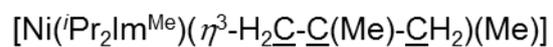
Abb. 3.100 Graphische Auftragung der aus den DTA-Kurven ermittelten Zersetzungspunkte der NHC-stabilisierten Nickelallylkomplexe gegen die jeweilige Molmasse.

Es wird deutlich, dass die chlosubstituierten Verbindungen $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C(Me)-CH}_2)(\text{Cl})]$ **36** und $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C(Me)-CH}_2)(\text{Cl})]$ **35** (grün) sowohl die höchsten Schmelz- als auch Zersetzungstemperaturen besitzen. Aus Abb. 3.99 geht zudem hervor, dass die Schmelzpunkte der methylsubstituierten Allylkomplexe (rot, blau) mit steigender Molmasse zunehmen. Diese Tendenz zeigt sich auch hinsichtlich der Größe der Alkylsubstituenten des NHCs, der Stickstoffatome (${}^i\text{Pr} < {}^t\text{Bu}$) oder der Kohlenstoffatome des Rückgrats ($\text{H} < \text{Me}$), sowie der Alkylsubstituenten des Nickels ($\text{Me} < \text{Ph}$). Eine vergleichbare Tendenz wird für die Zersetzungspunkte dagegen nicht beobachtet (Abb. 3.100). Alle Verbindungen zersetzen sich unabhängig vom eingesetzten NHC bzw. von der eingesetzten Alkylgruppe in einem Temperaturbereich zwischen 100 °C und 130 °C.

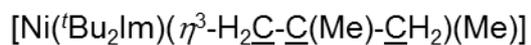
Aus Sublimations- und Stabilitätstests geht hervor, dass die alkylierten, NHC-stabilisierten Allylkomplexe unzersetzt sublimierbar sind (20 °C bis 50 °C; Tabelle 3.20) und thermische Beständigkeit bis etwa 70 °C aufweisen (Abb. 3.101).



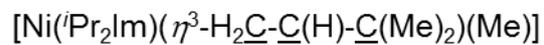
25 °C 50 °C 75 °C



70 °C 80 °C



60 °C 70 °C 80 °C



50 °C 75 °C

Abb. 3.101 Stabilitätstests der Verbindungen $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Me})]$ **42** (oben links), $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Me})]$ **45** (oben rechts), $[\text{Ni}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Me})]$ **44** (unten links) und $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{H})\text{-C}(\text{Me})_2)(\text{Me})]$ **43** (unten rechts) bei verschiedenen Temperaturen.

3.6.5 Vergleich der thermischen Eigenschaften NHC-stabilisierter Nickelkomplexe

Für den Einsatz von Übergangsmetallkomplexen in Abscheidungsexperimenten müssen die Verbindungen bestimmte thermische Eigenschaften wie niedrige Schmelz- bzw. Sublimationstemperaturen und hohe Zersetzungspunkte aufweisen. In der vorliegenden Arbeit wurden NHC-stabilisierte Nickelkomplexe synthetisiert, wobei durch Variation der Liganden die thermischen Eigenschaften variiert werden sollten.

NHC-stabilisierte Nickelcarbonylkomplexe der allgemeinen Zusammensetzungen $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_2]$, $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_3]$ bzw. $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{CO})_2]$ zeigten in Abhängigkeit des eingesetzten NHCs sehr unterschiedliche Schmelz-, Sublimations- und Zersetzungstemperaturen. Für Komplexe mit niedrigen Molmassen bzw. *n*-propylsubstituierten NHC-Liganden werden tendenziell niedrigere Schmelz- und Sublimationspunkte beobachtet, wobei die Zersetzungspunkte alle in einem hohen Temperaturbereich von 220 °C bis 254 °C liegen. Darüber hinaus weisen die Verbindungen generell eine gute thermische Beständigkeit auf.

Die NHC-stabilisierten Nickelolefin- und Nickelalkin Komplexe zeigen dagegen wesentlich unbeständigere thermische Eigenschaften auf. Vor dem Beginn der Schmelze wird die Zersetzung der untersuchten Komplexe, oft bei sehr niedrigen Temperaturen, beobachtet, wobei diese häufig unkontrolliert und unvollständig abläuft. Zudem lassen sich diese Verbindungen nur schwer sublimieren.

Im Fall der NHC-stabilisierten Nickelalkyl- bzw. -cyanidokomplexe werden in Abhängigkeit der Anzahl koordinierter Methyl- bzw. Cyanidoliganden über ein großes Temperaturfenster gestreute Sublimations- und Zersetzungspunkte beobachtet. Dabei weisen diese Verbindungen gute thermische Beständigkeit auf.

Für die NHC-stabilisierten Nickelallylkomplexe ergibt sich eine Abhängigkeit der Schmelz- und Sublimationspunkte von den eingesetzten NHCs bzw. Alkylsubstituenten. Diese liegen prinzipiell bei niedrigen Temperaturen (<100 °C), wobei das Temperaturfenster bis zur beginnenden Zersetzung relativ gering ist. Auch gegenüber thermischer Belastung werden nur mäßig gute Beständigkeiten beobachtet.

Vor allem die NHC-stabilisierten Nickelkomplexe mit Carbonyl- und Alkyl-liganden, aber auch ausgewählte allyl- und olefinsubstituierte Komplexe weisen gute thermische Eigenschaften für den Einsatz in der Gasphasenabscheidung auf. In ersten Abscheidungsexperimenten hat sich gezeigt, dass einige der hier vorgestellten Komplexe, wie beispielsweise $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **2**, $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **18** oder auch *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Me})_2]$ **23**, zur Abscheidung von elementarem Nickel in CVD-Prozessen geeignet sind.

4 Experimentaltteil

4.1 Allgemeine Anmerkungen

Arbeitstechnik

Alle Arbeitsschritte wurden falls nicht anders in der Versuchsvorschrift vermerkt, bei Raumtemperatur durchgeführt. Mit hydrolyse- oder oxidationsempfindlichen Stoffen wurde unter Luftausschluss gearbeitet, indem sämtliche Reaktions- und Aufbewahrungsgefäße über Schlauchverbindungen an eine Hochvakuumapparatur angeschlossen, dreimal bis zu einem Druck von etwa $1 \cdot 10^{-2}$ mbar evakuiert und unter Argonatmosphäre (Reinheitsstufe 5.0) gesetzt worden sind. Die Einwaage, Aufbewahrung und Probenvorbereitung für spektroskopische Analysen hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Substanzen erfolgte in Gloveboxen der Firma Braun (Uni Lab MB 150B-G-I und Uni Lab MB 20G) und der Firma Innovative Technology (Pure Lab HE-2GB) unter nachgereinigter Argonatmosphäre oder mittels klassischer Schlenktechnik.

Zum Umgang mit $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ [65,66,302,303]

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ist ein entzündliches, flüchtiges (Siedepunkt: 43 °C) und toxisches Reagenz. Der Umgang mit $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ erfolgt ausschließlich in einem gut belüfteten Abzug mit geeigneter Schutzkleidung (Laborkittel, Neoprenhandschuhe als kurzzeitiger Spritzschutz, Schutzbrille). Vor dem Arbeiten mit $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ wird eine halbkonzentrierte Salpetersäurelösung bereitgestellt, um überschüssiges $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ zu Nickel(II)-nitrat umzusetzen. Außerdem werden alle verwendeten Überführungsgeräte, wie Spritzen und Kanülen, sowie Kühlfallen, mit der halbkonzentrierten Salpetersäurelösung gewaschen.

Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt und getrocknet, vor ihrer Verwendung frisch destilliert und in Schlenkgefäßen unter Argonatmosphäre aufbewahrt.^[304] THF, Diethylether, Toluol und Benzol wurden hierzu über Natrium und Benzophenon, *n*-Pentan und *n*-Hexan über Lithiumaluminiumhydrid getrocknet. Die Trocknung von Chloroform und Dichlormethan erfolgte über Phosphor-pentoxid. Deuterierte Lösungsmittel wurden in handelsüblichen Glasampullen

erworben, nach Standardverfahren getrocknet,^[304] durch Destillation gereinigt und unter einer trockenen Argonatmosphäre aufbewahrt.

Startmaterialien

Die Startmaterialien wurden von kommerziellen Quellen (abcr GmbH, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Chemikalien- und Materialausgabe der Universität Würzburg) bezogen und falls nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt.

Analytische Methoden

Mikroelementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden durch Verbrennungsanalyse mit dem Gerät Elementar Vario Micro Cube (C, H, N, S) bestimmt. Dazu wurden 0.5 mg bis 3.0 mg der zu untersuchenden Substanz in einem Aluminiumschiffchen eingewogen und analysiert. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit den Geräten Nicolet 380 FT-IR der Firma Thermo Electron Corporation und Alpha FT-IR der Firma Bruker als Feststoff oder Flüssigkeit auf einer ATR-Einheit und mit dem Gerät Jasco FT/IR-6200 als Lösung in Dichlormethan aufgenommen. Bei den Angaben wurden folgende Zuordnungen gewählt: sehr stark (vs), stark (s), mittel (m), schwach (w), breit (br). Die Zuordnung charakteristischer Schwingungen erfolgte mit Hilfe tabellierter Werte, wobei die folgenden Abkürzungen verwendet wurden: ν_{ij} Streckschwingung der Atome i und j, bend: Biegeschwingungen („bending“), str: Streckschwingungen („stretching“), roc: Schaukelschwingungen („rocking“); ip: Schwingungen in der Ebene („in plane“), oop: Schwingungen aus der Ebene („out of plane“).^[305-308]

UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem UV-VIS-Spektrometer UV-1650PC der Firma Shimadzu als Lösung in THF aufgenommen. Die Angaben erfolgen in Nanometer.

Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit den Geräten Bruker Avance 200 (^1H 199.9 MHz, ^{11}B 64.1 MHz, ^{13}C 50.3 MHz, ^{19}F 188.1 MHz, ^{31}P 80.9 MHz), Bruker DRX-300 (^1H 300.2 MHz, ^{13}C 75.5 MHz, ^{19}F 281.8 MHz, ^{31}P 122.0 MHz), Bruker Avance 400 (^1H 400.4 MHz, ^{11}B 128.5 MHz, ^{13}C 100.7 MHz, ^{19}F 376.8 MHz, ^{31}P 162.1 MHz) und Bruker Avance 500 (^1H 500.1 MHz, ^{11}B 160.2 MHz, ^{13}C 125.8 MHz, ^{15}N 50.7 MHz, ^{19}F 471.2 MHz, ^{31}P 201.9 MHz) aufgenommen. Die Zuordnung der Protonenresonanzen wurde mit Hilfe von $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-, $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY- und $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -COSY-Korrelationsexperimenten durchgeführt. Alle ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektren wurden Protonen breitbandentkoppelt aufgenommen ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$). Die Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen wurde mit Hilfe von DEPT-90-, DEPT-135- und $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -COSY-Experimenten durchgeführt. Die Zuordnung der ^{15}N -Resonanzen wurde mit Hilfe von $^{15}\text{N}, ^1\text{H}$ -COSY-Experimenten durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen δ der einzelnen Resonanzen sind in „parts per million“ (ppm) angegeben und beziehen sich auf das interne Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittels $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ (^1H , $\delta = 7.16$ ppm, C_6D_6), d_5 -DMSO (^1H , $\delta = 2.50$ ppm, d_6 -DMSO), CHCl_3 (^1H , $\delta = 7.26$ ppm, CDCl_3), CDHCl_2 (^1H , $\delta = 5.32$ ppm, CD_2Cl_2), d_7 -THF (^1H , $\delta = 1.72$ ppm, 3.58 ppm, d_8 -THF), HDO (^1H , $\delta = 4.79$ ppm, D_2O) und die Resonanzen des natürlich auftretenden ^{13}C -Isotops des deuterierten Lösungsmittels C_6D_6 (^{13}C , $\delta = 128.06$ ppm), d_6 -DMSO (^{13}C , $\delta = 39.52$ ppm), CDCl_3 (^{13}C , $\delta = 77.16$ ppm), CD_2Cl_2 (^{13}C , $\delta = 53.84$ ppm), d_8 -THF (^{13}C , $\delta = 25.31$ ppm, 67.21 ppm).^[309-311] Als externe Referenzen für die Heterokernspektren dienen LiCl 1 mol/L in D_2O (^7Li , $\delta = 0$ ppm), 90%ige $\text{H}_2\text{NC(O)H}$ -Lösung in d_6 -DMSO (^{15}N , $\delta = 268.0$ ppm), Cl_3CF (^{19}F , $\delta = 0$ ppm) und 85%ige H_3PO_4 (^{31}P , $\delta = 0$ ppm). Alle Kopplungskonstanten (J) werden in Hertz (Hz) ohne Berücksichtigung des Vorzeichens angegeben.

Für die Angabe der Multiplizitäten wurden folgende Abkürzungen getroffen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, sext = Sextett, sept = Septett, m = Multiplett, br = breit. Proben hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Verbindungen wurden grundsätzlich unter Inertgasbedingungen abgefüllt und die NMR-Rohre unter Vakuum abgeschmolzen. Sofern es die Multiplizität und Intensitätsverteilung (nach Binomialverteilung) der Signale zuließen, wurde für Spektren höherer Ordnung (z. B. die AA'BB'-Spinsysteme von Arylsubstituenten) eine Auswertung erster Ordnung vorgenommen. Waren diese Kriterien nicht erfüllt, wurden die entsprechenden Signale als Multipletts aufgeführt oder die virtuellen Multiplizitäten mit den zugehörigen Summen

der heteronuklearen Kopplungskonstanten im Betrag angegeben.^[312,313] Die Resonanzen der Methinprotonen der *iso*-Propylgruppe, die in der Regel als virtuelle Septetts vorliegen, was gegeben ist, falls die Methylprotonen als Kopplungspartner magnetisch inäquivalent sind, wurden grundsätzlich als Septetts aufgeführt. Bei temperaturabhängigen NMR-Experimenten (VT-NMR) wurde der Probenkopf auf die der Probe entsprechenden Temperatur gebracht und das Experiment erst nach Erreichen der Temperaturkonstanz gestartet. Das für die VT-NMR-Experimente verwendete Thermoelement wurde für Tieftemperaturmessungen mit einer 4%igen Lösung aus Methanol in d₄-Methanol kalibriert. Für Hochtemperaturmessungen erfolgte die Kalibrierung mit einer 80%igen Lösung aus 1,2-Ethandiol in d₆-DMSO.^[314]

Hochaufgelöste Massenspektrometrie (HRMS)

Die HRMS-Analysen wurden mit einem Exactive Plus Massenspektrometer der Firma ThermoFisher Scientific, ausgestattet mit einem Orbitrap Massenanalysator, aufgenommen. Hierfür wurden die zu untersuchenden Substanzen mit einer ASAP/APCI-Quelle bei 400 °C im Gasstrom (N₂) verdampft und mit einer Koronanadel ionisiert.

Differenzthermoanalyse/Thermogravimetrie (DTA/TG)

Die kombinierten Analyseverfahren Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie, kurz DTA/TG, wurden mit einer kombinierten DTA/TG-Thermowaage der Firma Netzsch (STA 490 C/CD) durchgeführt. Hierzu wurden etwa 25 mg bis 30 mg der zu untersuchenden Probe in einen Korundtiegel eingewogen und die Probe in einem Ofenrohr unter Ar/N₂-Atmosphäre (Volumenverhältnis 1:1; Durchflussrate 40 mL/min) erhitzt. Beginnend bei 20 °C wurde die Probe mit einer Heizrate von 10 K/min bis auf etwa 800 °C geheizt.^[315]

Sublimationstest

Sublimationstests wurden im dynamischen Vakuum mit einem Sublimationsfinger durchgeführt. Hierzu wurden etwa 50 mg der zu untersuchenden Probe unter dynamischem Vakuum (circa 1·10⁻² mbar) ab 25 °C in 10 °C-Schritten bis zum ersten erkennbaren Sublimat am Sublimationsfinger erhitzt und für eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Das Sublimat am Sublimationsfinger und der Sublimationsrückstand wurden NMR-spektroskopisch analysiert.

Stabilitätstest

Von der zu untersuchenden Substanz wurden in einer Glovebox etwa 50 mg in einen Edel-stahl Tiegel der Firma Swagelok (SS-4-VCR-P) eingewogen, mit einer nickel-beschichteten Dichtscheibe (Swagelok, NI-4-VCR-2-VS-BL) abgedeckt und mit einer Verschlusskappe (Swagelok, SS-4-VCR-CP) luftdicht verschlossen. Die verschlossenen Tiegel wurden in einem Trockenschrank der Firma Memmert GmbH (Tv30u) 16 Stunden bei konstanter Temperatur geheizt. Es wurde ein Temperaturfenster von 30 °C bis 200 °C gewählt, wobei die Temperatur nach jedem Heizvorgang um 5 °C, 10 °C oder 25 °C erhöht wurde. Außerdem wurde nach jedem Heizvorgang die Probe in der Glovebox analysiert (Sichtkontrolle, NMR-Spektroskopie).

Magnetisches Moment nach Evans

Durch die Evans-Methode kann das magnetische Moment einer Substanz in Lösung bei Raumtemperatur bestimmt werden.^[316-318] Dafür wird eine definierte Menge der Substanz in einer bestimmten Menge deuteriertem Lösungsmittel gelöst und in einem Hochfeld-FT-NMR-Spektrometer vermessen (64 Scans, Offset OP1 = 0 ppm, Sweepweite SW = 200 ppm). Der Probe wird zur Referenzierung eine abgeschmolzene Kapillare mit dem gleichen deuterierten Lösungsmittel zugegeben. Die magnetische Suszeptibilität wird anschließend aus der Verschiebung des Restprotonensignals des Lösungsmittels gegenüber dem Referenzsignal der Kapillare (paramagnetische Verschiebung ($\Delta\nu$) ins Tieffeld) und der Konzentration der Lösung ermittelt. Über diese lässt sich das magnetische Moment nach Evans der Verbindung wie folgt errechnen:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{\chi_{\text{para}}^{\text{M}} \cdot 3k_{\text{B}}T}{\mu_{\text{B}}^2 \cdot \mu_0 \cdot N_{\text{A}}}}$$

μ_{eff} : effektives magnetisches Moment [μ_{B}]

$\chi_{\text{eff}}^{\text{M}}$: molare paramagnetische Suszeptibilität $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

k_{B} : $1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

T: Temperatur [K]

μ_{B} : $9.27402 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$ (Bohrsches Magneton)

μ_0 : $4\pi \cdot 10^{-7} \text{ T}^2\text{m}^3\text{J}^{-1}$ (magnetische Feldkonstante)

N_{A} : $6.02213 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Die Anzahl der ungepaarten Elektronen wird nun über folgende Gleichung ermittelt:

$$\mu_F = \sqrt{\frac{\chi_{\text{para}}^M \cdot 3k_B T}{\mu_B^2 \cdot \mu_0 \cdot N_A} + 1} - 1$$

Die Temperatur im Probenraum wurde mit der Temperatureinheit des Spektrometers bestimmt.

4.2 Darstellung *N*-Heterozyklischer Carbene

1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden, Me_2Im ^[41,44]

1,3-Dimethylimidazoliumiodid

1-Methylimidazol (610 mmol, 50.0 g, 48.5 mL) und Methyljodid (610 mmol, 86.5 g, 38.1 mL) werden zusammengegeben und 16 Stunden in Toluol (240 mL) bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der anfallende Rückstand im Ultraschallbad suspendiert, filtriert, mit Hexan (60 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 136 g (99%) eines hellgelben Feststoffes.

¹H-NMR (199.9 MHz, 23 °C, D₂O): δ [ppm] = 3.89 (s, 6H, NCH₃), 7.42 (s, 2H, NCHCHN), 8.65 (s, 1H, NCHN).

¹³C{¹H}-NMR (50.3 MHz, 23 °C, D₂O): δ [ppm] = 36.0 (NCH₃), 123.5 (NCCN), 136.6 (NCN).

1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden

Zu einer Suspension von 1,3-Dimethylimidazoliumiodid (543 mmol, 122 g) in THF (500 mL) wird bei 0 °C portionsweise ein Gemisch aus Natriumhydrid (597 mmol, 14.4 g) und Kalium-*tert*-butanolat (29.8 mmol, 3.34 g) gegeben und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden destillativ entfernt, der Rückstand zunächst bei 120 °C und die erhaltene zähe Flüssigkeit anschließend bei 50 °C in ein mit Stickstoff gekühltes Schlenkrohr destilliert. Ausbeute: 24.3 g (40%) einer gelben Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 3.40 (s, 6H, NCH_3), 6.45 (s, 2H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 37.4 (NCH_3), 120.2 (NCCN), 214.6 (NCN).

1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden, $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ ^[41,44]

1,3-Di-iso-propylimidazoliumchlorid

Paraformaldehyd (710 mmol, 21.6 g) suspendiert in Toluol (120 mL) wird tropfenweise mit 2-Propylamin (721 mmol, 42.6 g, 61.8 mL) versetzt, wobei die Temperatur der Reaktionslösung unterhalb von 40 °C gehalten wird. Nach vollendeter Zugabe wird 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und das Reaktionsgemisch dann auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird nacheinander 2-Propylamin (721 mmol, 42.6 g, 61.8 mL), Salzsäure (720 mmol, 120 mL, 6N wässrige Lösung) und bei Raumtemperatur Glyoxal (720 mmol, 65.1 g, 82.8 mL, 40%ige wässrige Lösung) zugetropft. Nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur werden die flüchtigen Bestandteile destillativ entfernt und der Rückstand 6 Stunden bei 150 °C getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (400.4 MHz, 23 °C, D_2O): δ [ppm] = 1.44 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 4.53 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 7.49 (s, 2H, NCHCHN), 8.75 (s, 1H, NCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.7 MHz, 23 °C, D_2O): δ [ppm] = 22.1 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 53.0 ($^i\text{Pr-CH}$), 120.5 (NCCN), 132.5 (NCN).

1,3-Di-iso-propylimidazolin-2-yliden

Der im vorigen Schritt hergestellte Feststoff (113 g, 600 mmol) wird in THF (600 mL) im Ultraschallbad suspendiert und portionsweise mit einem Gemisch aus Natriumhydrid (605 mmol, 15.7 g) und Kalium-*tert*-butanolat (29.4 mmol, 3.30 g) versetzt. Nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Produkt bei 150 °C in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenkrohr destilliert. Bei 60 °C bis 95 °C wird das erhaltene Rohprodukt unter vermindertem Druck fein destilliert. Ausbeute: 80.4 g (88%) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 1.27 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 4.40 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $i\text{Pr-CH}$), 6.63 (s, 2H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 24.3 ($i\text{Pr-CH}_3$), 52.1 ($i\text{Pr-CH}$), 115.7 (NCCN), 211.9 (NCN).

1,3-Di-*tert*-butylimidazolin-2-yliden, $t\text{Bu}_2\text{Im}$ ^[77,319]

*1,3-Di-*tert*-butylimidazolium-Tetrafluoroborat*

Paraformaldehyd (500 mmol, 15.0 g) suspendiert in Toluol (500 mL) wird tropfenweise innerhalb von 30 Minuten mit *tert*-Butylamin (500 mmol, 36.6 g, 52.5 mL) versetzt, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Dieser wird durch Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 50 °C gelöst. Nach Abkühlen auf 0 °C wird die Reaktionsmischung innerhalb von 15 Minuten erneut mit *tert*-Butylamin (500 mmol, 36.6 g, 52.5 mL) versetzt. Anschließend wird innerhalb von 20 Minuten Tetrafluorborsäure (500 mmol, 43.9 g, 62.3 mL, 50%ige wässrige Lösung) gegeben und auf Raumtemperatur erwärmt. Nun wird Glyoxal (500 mmol, 29.0 g, 57.1 mL, 40%ige wässrige Lösung) über einen Zeitraum von 20 Minuten hinzugegeben und anschließend 16 Stunden bei 50 °C gerührt. Der anfallende Niederschlag wird abgetrennt, mit Wasser (zweimal 150 mL) und Diethylether (viermal 200 mL) gewaschen und *in vacuo* bei 50 °C getrocknet. Ausbeute: 80.7 g (60%) eines farblosen Feststoffes. Der erhaltene Feststoff wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, 23 °C, CDCl_3): δ [ppm] = 1.70 (s, 18H, $t\text{Bu-CH}_3$), 7.48 (d, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, NCHCHN), 8.82 (t, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, 23 °C, CDCl_3): δ [ppm] = 30.0 ($t\text{Bu-CH}_3$), 61.0 ($t\text{Bu-C}_q$), 120.3 (NCCN), 132.3 (NCN).

*1,3-Di-*tert*-butylimidazolin-2-yliden*

1,3-Di-*tert*-butylimidazolium-Tetrafluoroborat (301 mmol, 80.7 g) wird in THF (250 mL) suspendiert und portionsweise mit einem Gemisch aus Natriumhydrid (450 mmol, 10.8 g) und Kalium-*tert*-butanolat (13.5 mmol, 1.52 g) versetzt. Nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird die Suspension über Celite filtriert, die flüchtigen Bestandteile des Filtrats destillativ entfernt und der Rückstand bei 70 °C in ein mit

flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenkrohr unter vermindertem Druck destilliert. Ausbeute: 39.5 g (73%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 1.51 (s, 18H, $^t\text{Bu-CH}_3$), 6.78 (s, 2H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 32.0 ($^t\text{Bu-CH}_3$), 56.4 ($^t\text{Bu-C}_q$), 115.6 (NCCN), 213.3 (NCN).

1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-imidazolin-2-yliden, Dipp₂Im^[320]

*1,4-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-1,4-diazabutadien*

2,6-Di-*iso*-propylanilin (1.00 mol, 197 g, 210 mL) gelöst in Methanol (250 mL) wird mit Glyoxal (500 mmol, 29.0 g, 57.4 mL, 40%ige wässrige Lösung) und drei Tropfen Ameisensäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden gerührt, der Niederschlag filtriert, mit Methanol (fünfmal 40 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 165 g (87%) eines gelben Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, 23 °C, CDCl_3): δ [ppm] = 1.21 (d, 24H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 2.93 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 7.18 (m, 6H, aryl-CH), 8.10 (s, 2H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, 23 °C, CDCl_3): δ [ppm] = 23.4 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 28.1 ($^i\text{Pr-CH}$), 123.2 (aryl-CH), 125.2 (aryl-CH), 136.8 (aryl-C), 148.0 (aryl-C), 163.0 (NCCN).

*1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-imidazoliumchlorid*

1,4-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-1,4-diazabutadien (398 mmol, 150 g) wird zusammen mit Paraformaldehyd (398 mmol, 12.0 g) in 50 °C warmem Essigester (3 L) gelöst und innerhalb von einer Stunde tropfenweise mit Trimethylchlorsilan (398 mmol, 43.3 g, 50.6 mL) gelöst in Essigester (50 mL) versetzt. Der resultierende Feststoff wird abfiltriert, mit Essigester (fünfmal 40 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 129 g (76%) eines hellbraunen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, 23 °C, CDCl_3): δ [ppm] = 1.25 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.29 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 2.45 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 7.35 (m, 4H, aryl-CH), 7.55 (m, 2H, aryl-CH), 8.14 (s, 2H, NCHCHN), 9.90 (s, 1H, NCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, 23 °C, CDCl_3): δ [ppm] = 23.6 ($i\text{Pr-CH}_3$), 24.7 ($i\text{Pr-CH}_3$), 29.6 ($i\text{Pr-CH}$), 124.9 (NCCN), 125.8 (aryl-CH), 130.8 (aryl-CH), 132.5 (aryl-C), 141.4 (aryl-C), 145.6 (NCN).

1,3-Bis-(2,6-di-iso-propylphenyl)-imidazolium-Tetrafluoroborat

1,3-Bis-(2,6-di-iso-propylphenyl)-imidazoliumchlorid (117 mmol, 50.0 g) wird in so wenig Wasser wie möglich gelöst (hier 1.1 L) und mit Tetrafluorborsäure (130 mmol, 11.4 g, 17.0 mL, 48%ige wässrige Lösung) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird mit Dichlormethan (300 mL) versetzt, wodurch sich der gebildete Niederschlag löst. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase mit Dichlormethan (dreimal 300 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Gemisch wird filtriert und die flüchtigen Bestandteile des Filtrats im Vakuum entfernt. Ausbeute: 46.3 g (83%) eines farblosen Feststoffes.

^1H -NMR (199.9 MHz, 23 °C, CDCl_3): δ [ppm] = 1.22 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.28 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 2.41 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $i\text{Pr-CH}$), 7.35 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, aryl-CH), 7.54 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, aryl-CH), 8.16 (s, 2H, NCHCHN), 9.88 (s, 1H, NCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, 23 °C, CDCl_3): δ [ppm] = 23.7 ($i\text{Pr-CH}_3$), 24.3 ($i\text{Pr-CH}_3$), 28.4 ($i\text{Pr-CH}$), 123.1 (NCCN), 123.5 (aryl-CH), 129.4 (aryl-CH), 132.4 (aryl-C), 140.1 (aryl-C), 145.6 (NCN).

1,3-Bis-(2,6-di-iso-propylphenyl)-imidazolin-2-yliden

1,3-Bis-(2,6-di-iso-propylphenyl)-imidazolium-Tetrafluoroborat (97.2 mmol, 40.0 g) wird in THF (250 mL) suspendiert und portionsweise mit einem Gemisch aus Natriumhydrid (117 mmol, 2.80 g) und Kalium-*tert*-butanolat (5.85 mmol, 656 mg) versetzt. Nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird die Suspension über Celite filtriert, der Filterkuchen mit THF (100 mL) gewaschen und die flüchtigen Bestandteile des Filtrats destillativ entfernt. Der Rückstand wird in 200 mL Pentan suspendiert, der Feststoff filtriert und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 30.0 g (82%) eines farblosen Feststoffes.

^1H -NMR (199.9 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 1.20 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.29 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 2.96 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $i\text{Pr-CH}$), 6.63 (s, 2H, NCHCHN), 7.27 (m, 6H, aryl-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 23.7 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 24.9 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 28.9 ($^i\text{Pr-CH}$), 121.8 (NCCN), 123.6 (aryl-CH), 129.2 (aryl-CH), 139.2 (aryl-C), 145.6 (NCCN), 220.1 (NCN).

1-Methyl-3-*tert*-butylimidazolin-2-yliden, Me^tBulm

1-*tert*-Butylimidazol^[321]

In einem 1L-Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler wird destilliertes Wasser (100 mL) vorgelegt und auf 100 °C erwärmt. Über zwei Tropftrichter werden gleichzeitig zwei Gemische (Tropftrichter 1: Glyoxal (1.01 mol, 58.5 g, 115 mL, 40%ige wässrige Lösung), Formaldehyd (1.18 mol, 35.3 g, 81.0 mL, 40%ige wässrige Lösung); Tropftrichter 2: *tert*-Butylamin (1.01 mol, 74.2 g, 106 mL), Ammoniak (908 mmol, 15.5 g, 68.0 mL, 25%ige wässrige Lösung)) über einen Zeitraum von 45 Minuten zugegeben. Nach vollendeter Zugabe wird für eine weitere Stunde refluxiert und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf etwa 150-200 mL eingengt und portionsweise (100 mL Kolben) bei 100 °C Ölbadtemperatur mit einer Mikrodestille fraktionierend destilliert. Zunächst erfolgt eine Grobdestillation bei etwa 10 mbar, um dem Gemisch vorhandenes Wasser zu entziehen. Die Temperatur fällt auf unter 30 °C sobald die Grobdestillation beendet ist. Dann wird das Produkt feindestilliert: mehrere Fraktionen bei etwa $2.0 \cdot 10^{-1}$ mbar bis $2.3 \cdot 10^{-1}$ mbar und 57 °C bis 66 °C. Ausbeute: 56.4 g (50%) einer gelben Flüssigkeit.

Achtung: Die Mikrodestille sollte keinen geraden Zugang zum Kolben haben, sondern an der Verbindungsstelle zum Reaktionsgemisch einen 90°-Knick als Spritzschutz aufweisen.

IR (ATR [cm^{-1}]): 664 (vs, $\nu\text{-C-H,oop}$), 729 (m), 810 (m), 906 (m), 1007 (m), 1036 (w), 1112 (m), 1175 (w), 1236 (vs, $\nu\text{-C-N,str}$), 1275 (m), 1323 (w), 1339 (w), 1373 (m), 1407 (w), 1465 (m), 1490 (m), 1675 (w, $\nu\text{-C=N}$), 2878 (w, aryl- $\nu\text{-C-H,str}$), 2976 (m, aryl- $\nu\text{-C-H,str}$), 3107 (w, aryl- $\nu\text{-C-H,str}$).

^1H -NMR (199.9 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 0.91 (s, 9H, $^t\text{Bu-CH}_3$), 6.61 (s, 1H, NCHCHN), 7.33 (s, 1H, NCHCHN), 7.46 (s, 1H, NCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 30.3 ($^t\text{Bu-CH}_3$), 54.4 ($^t\text{Bu-C}_q$), 116.1 (NCCN), 128.7 (NCCN), 134.1 (NCN).

1-Methyl-3-tert-butylimidazoliumiodid^[41,44]

Zu 1-*tert*-Butylimidazol (375 mmol, 46.6 g) suspendiert in Toluol (50 mL) wird Iodmethan (375 mmol, 53.2 g, 23.5 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch 16 Stunden bei 50 °C gerührt. Der anfallende Niederschlag wird filtriert, portionsweise mit Hexan (120 mL) und Aceton (40 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Aus der Mutterlauge kann durch versetzen mit Hexan (200 mL) weiteres Produkt gefällt werden. Ausbeute: 89.7 g (89%) eines farblosen Feststoffes.

IR (ATR [cm⁻¹]): 653 (s, *v*-C-H,*oop*), 684 (m), 753 (s), 827 (s), 944 (w), 1029 (w)1049 (w), 1094 (w), 1120 (m), 1143 (s, *v*-C-C,*roc*), 1208 (vs, *v*-C-N,*str*), 1238 (m), 1288 (w), 1317 (m), 1372 (m), 1381 (m), 1407 (m), 1467 (w), 1483 (w), 1556 (s, aryl-*v*-C=C,*str*), 1570 (m), 1621 (w), 1733 (w), 2873 (w, aryl-*v*-C-H,*str*), 2968 (w, aryl-*v*-C-H,*str*), 3065 (s, aryl-*v*-C-H,*str*), 3109 (w, aryl-*v*-C-H,*str*), 3140 (w, aryl-*v*-C-H,*str*).

¹H-NMR (199.9 MHz, 23 °C, d₆-DMSO): δ [ppm] = 1.57 (s, 9H, ^tBu-CH₃), 3.84 (s, 3H, NCH₃), 7.75 (s, 1H, NCHCHN), 7.99 (s, 1H, NCHCHN), 9.24 (s, 1H, NCHN).

¹³C{¹H}-NMR (50.3 MHz, 23 °C, d₆-DMSO): δ [ppm] = 29.0 (^tBu-CH₃), 35.7 (NCH₃), 59.3 (^tBu-C_q), 120.1 (NCCN), 123.7 (NCCN), 134.9 (NCN).

1-Methyl-3-tert-butylimidazolin-2-yliden^[41,44]

1-Methyl-3-*tert*-butylimidazoliumiodid (337 mmol, 89.7 g) wird in Toluol (300 mL) suspendiert, portionsweise mit einem Gemisch aus Natriumhydrid (373 mmol, 8.96 g) und Kalium-*tert*-butanolat (16.8 mmol, 1.89 g) versetzt und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden destillativ entfernt und der Rückstand im statischen Vakuum (circa 5.0 · 10⁻² mbar) bei 140 °C in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenkrohr destilliert. Ausbeute: 40.0 g (86%) eines hellgelben Feststoffes.

¹H-NMR (199.9 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 1.48 (s, 9H, ^tBu-CH₃), 3.43 (s, 3H, NCH₃), 6.36 (s, 1H, NCHCHN), 6.68 (s, 1H, NCHCHN).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 31.4 (^tBu-CH₃), 37.9 (NCH₃), 55.7 (^tBu-C_q), 115.8 (NCCN), 119.0 (NCCN), 214.3 (NCN).

1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden, Me₂Im^{Me}

1,4,5-Trimethylimidazo^[64]

In einem 1L-Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler wird 1-Propanol (100 mL) vorgelegt und auf 70 °C erwärmt. Über zwei Tropftrichter werden gleichzeitig zwei Gemische (Tropftrichter 1: Diacetyl (1.16 mol, 101 g, 102 mL), Formaldehyd (1.00 mol, 75.2 g, 68.8 mL, 40%ige wässrige Lösung), 1-Propanol (50 mL); Tropftrichter 2: Methylamin (1.04 mol, 80.4 g, 89.2 mL, 40%ige wässrige Lösung), Ammoniak (2.28 mol, 154 g, 170 mL, 25%ige wässrige Lösung)) über einen Zeitraum von 1.5 Stunden zugegeben. Nach vollendeter Zugabe wird 2 Stunden bei 70 °C und weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf etwa 150 mL bis 200 mL eingengt und kleine Portionen (100 mL Kolben) bei 125 °C Ölbadtemperatur mit einer Mikrodestille fraktionierend destilliert. Zunächst erfolgt eine Grobdestillation bei etwa 10 mbar, um dem Gemisch noch vorhandenes Wasser zu entziehen. Dann wird das Produkt feindestilliert: Fraktion 1 bei 27 mbar bis 200 mbar und 103 °C bis 106 °C, Fraktion 2 bei 7 mbar bis 50 mbar und 85 °C bis 95 °C. Ausbeute: 73.4 g (67%) einer gelben Flüssigkeit.

Anmerkung: Die Brücke der Destille muss auch mit Warmwasser gespeist werden können, da der Schmelzpunkt von 1,4,5-Trimethylimidazol unterhalb von 15 °C liegt. Alternativ kann auch die Kühlwasserversorgung abgebaut und partiell erwärmt werden. Außerdem sollte die Mikrodestille keinen geraden Zugang zum Kolben haben, sondern einen 90°-Knick aufweisen, damit der Destillationsrückstand nicht überspritzen kann.

¹H-NMR (300.2 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 1.59 (s, 3H, NC(CH₃)), 2.28 (s, 3H, NC(CH₃)), 2.43 (s, 3H, NCH₃), 6.99 (s, 1H, NCHN).

¹H-NMR (199.9 MHz, 23 °C, D₂O): δ [ppm] = 2.05 (s, 6H, NC(CH₃)), 3.48 (s, 3H, NCH₃), 7.44 (s, 1H, NCHN).

¹H-NMR (199.9 MHz, 23 °C, CD₃CN): δ [ppm] = 1.78 (s, 3H, NC(CH₃)), 1.81 (s, 3H, NC(CH₃)), 3.19 (s, 3H, NCH₃), 6.96 (s, 1H, NCHN).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 8.1 (NC(CH₃)), 12.5 (NC(CH₃)), 31.3 (NCH₃), 122.1 (NCCN), 133.7 (NCCN), 135.1 (NCN).

1,3,4,5-Tetramethylimidazoliumiodid^[60]

1,4,5-Trimethylimidazol (302 mmol, 33.3 g) wird in Toluol (300 mL) gelöst, mit Iodmethan (302 mmol, 42.9 g, 18.8 mL) versetzt und 16 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wird der entstandene Niederschlag filtriert, mit Toluol und Hexan (jeweils 100 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 68.4 g (90%) eines farblosen Feststoffes.

Anmerkung: Wenn der Feststoff braun verfärbt ist, kann er mit wenig Aceton gewaschen werden.

¹H-NMR (199.9 MHz, 23 °C, D₂O): δ [ppm] = 2.22 (s, 6H, NC(CH₃)), 3.71 (s, 6H, NCH₃), 8.45 (s, 1H, NCHN).

¹³C{¹H}-NMR (50.3 MHz, 23 °C, D₂O): δ [ppm] = 9.1 (NC(CH₃)), 31.3 (NCH₃), 122.8 (NCCN), 138.7 (NCN).

1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden^[62]

1,3,4,5-Tetramethylimidazoliumiodid (306 mmol, 77.1 g), Natriumhydrid (350 mmol, 8.40 g) und Kalium-*tert*-butanolat (17.0 mmol, 1.91 g) werden vorgelegt, mit THF (450 mL) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt und der Feststoff in einen kleinen Stickstoffkolben überführt. Auf den Kolben wird ein Sublimationsfinger gebaut und dieser auf –78 °C gekühlt. Das Ölbad wird auf 50 °C erwärmt und etwa 3 bis 5 Minuten Vollvakuum angelegt. Ein gelblicher, zähflüssiger Rückstand kann so dem Gemisch entzogen werden. Sobald sich erste farblose Kristalle am Sublimationsfinger bilden, wird dieser entfernt, die Ölbadtemperatur auf 120 °C erhöht und das Produkt über ein Knie in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenkrohr umkondensiert. Durch Erhöhen der Ölbadtemperatur auf 160 °C kann weiteres Carben isoliert werden. Ausbeute (Rohprodukt): 34.2 g (90%) eines farblosen Feststoffes.

Das Rohprodukt wird in THF (40 mL) gelöst und 3 Tage bei –30 °C gelagert. Mit einer Spritze wird das überstehende Lösungsmittel vom kristallinen Feststoff abgetrennt und dieser im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 32.3 g (85%) eines farblosen Feststoffes.

Anmerkung: Das Carben ist bei 120 °C bereits flüssig! Spritzgefahr beim Anlegen des Vakuums!

Elementaranalyse für C₇H₁₂N₂ [124.15 g · mol⁻¹]: Ber. (Gef.) C 67.70 (68.24), H 9.74 (10.08), N 22.56 (22.48).

¹H-NMR (199.9 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 1.59 (s, 6H, NC(CH₃)), 3.37 (s, 6H, NCH₃).

¹H-NMR (199.9 MHz, 23 °C, d₈-THF): δ [ppm] = 2.01 (s, 6H, NC(CH₃)), 3.48 (s, 6H, NCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (50.3 MHz, 23 °C, d₈-THF): δ [ppm] = 8.8 (NC(CH₃)), 35.1 (NCH₃), 122.9 (NCCN), 213.4 (NCN).

1,3-Di-*iso*-propyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden, ⁱPr₂Im^{Me}

1-iso-Propyl-4,5-dimethylimidazol^[64]

In einem 1L-Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler wird 1-Propanol (100 mL) vorgelegt und auf 70 °C erwärmt. Über zwei Tropftrichter werden gleichzeitig zwei Gemische (Tropftrichter 1: Diacetyl (1.16 mol, 101 g, 102 mL), Formaldehyd (1.00 mol, 30.0 g, 68.8 mL, 40%ige wässrige Lösung), 1-Propanol (50 mL); Tropftrichter 2: (1.04 mol, 61.6 g, 88.8 mL) 2-Propylamin gelöst in destilliertem Wasser (92.4 mL), Ammoniak (2.27 mol, 38.7 g, 170 mL, 25%ige wässrige Lösung)) über einen Zeitraum von 1.5 Stunden zugegeben. Nach vollendeter Zugabe wird 2 Stunden bei 70 °C und weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf etwa 150 mL bis 200 mL eingeeengt und portionsweise (100 mL Kolben) bei 125 °C Ölbadtemperatur mit einer Mikrodestille fraktionierend destilliert. Zunächst erfolgt eine Grobdestillation bei etwa 10 mbar, um dem Gemisch vorhandenes Wasser zu entziehen. Anschließend wird das Produkt feindestilliert: mehrere Fraktionen bei etwa 3.1 · 10⁻¹ mbar bis 4.8 · 10⁻¹ mbar und 68 °C bis 77 °C. Ausbeute: 75.1 g (54%) einer gelben Flüssigkeit.

Anmerkung: Die Mikrodestille sollte keinen geraden Zugang zum Kolben haben, sondern an der Verbindungsstelle zum Reaktionsgemisch einen 90°-Knick als Spritzschutz aufweisen.

IR (ATR [cm^{-1}]): 657 (s, $\nu_{\text{C-H,oop}}$), 733 (w), 774 (w), 849 (m), 898 (w), 941 (w), 1048 (w), 1084 (w), 1114 (vs), 1142 (s, $\nu_{\text{C-C,roc}}$), 1189 (vs), 1229 (vs, $\nu_{\text{C-N, str}}$), 1289 (w), 1338 (m), 1354 (w), 1376 (m), 1394 (w), 1404 (m), 1423 (w), 1443 (s), 1460 (m), 1550 (s, $\nu_{\text{C=N}}$), 1631 (m), 1690 (w), 2775 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$), 2874 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$), 2945 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$), 2976 (m, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$), 3009 (m, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$), 3107 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 0.82 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.71 (s, 3H, $\text{NC}(\text{CH}_3)$), 2.31 (s, 3H, $\text{NC}(\text{CH}_3)$), 3.40 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 7.32 (s, 1H, NCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50.3 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 8.3 ($\text{NC}(\text{CH}_3)$), 13.7 ($\text{NC}(\text{CH}_3)$), 23.9 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 31.3 (NCH_3), 49.2 ($^i\text{Pr-CH}$), 122.4 (NCCN), 131.9 (NCCN), 137.8 (NCN).

1,3-Di-iso-propyl-4,5-dimethylimidazoliumiodid^[60]

1-iso-Propyl-4,5-dimethylimidazol (440 mmol, 60.8 g) wird in Toluol (300 mL) gelöst, mit 2-Iodpropan (440 mmol, 74.8 g, 43.9 mL) versetzt und 16 Stunden refluxiert. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wird der entstandene orangefarbene Niederschlag filtriert, mit Toluol und Hexan (jeweils 100 mL) sowie mit Aceton (dreimal mit 20 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 86.6 g (64%) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 23 °C, D_2O): δ [ppm] = 1.52 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 2.29 (s, 6H, $\text{NC}(\text{CH}_3)$), 4.56 (sept, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 8.62 (s, 1H, NCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, 23 °C, D_2O): δ [ppm] = 7.6 ($\text{NC}(\text{CH}_3)$), 21.8 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 49.9 ($^i\text{Pr-CH}$), 126.5 (NCCN), 128.6 (NCHN).

1,3-Di-iso-propyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden^[62]

1,3-Di-iso-propyl-4,5-dimethylimidazoliumiodid (280 mmol, 86.6 g) wird in THF (450 mL) suspendiert, portionsweise mit einem Gemisch aus Natriumhydrid (308 mmol, 7.39 g) und Kalium-*tert*-butanolat (15.4 mmol, 1.73 g) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt und der Feststoff in einen kleinen Stickstoffkolben überführt. Auf den Kolben wird ein Sublimationsfinger gebaut und dieser auf -78 °C gekühlt. Das Ölbad wird auf 50 °C erwärmt und etwa 5 Minuten Vollvakuum angelegt. Ein gelblicher, zähflüssiger Rückstand kann so dem Gemisch

entzogen werden. Sobald sich erste farblose Kristalle am Sublimationsfinger bilden wird dieser entfernt, die Ölbadtemperatur auf 100 °C erhöht und das Carben über ein Knie in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenkrohr umkondensiert. Durch Erhöhen der Ölbadtemperatur auf 140 °C kann weiteres Produkt isoliert werden. Ausbeute: 48.8 g (96%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse für C₁₁H₂₀N₂ [180.29 g · mol⁻¹]: Ber. (Gef.) C 73.28 (73.35), H 11.18 (11.23), N 15.54 (15.51).

¹H-NMR (300.2 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 1.51 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, ⁱPr-CH₃) 1.73 (s, 6 H, NC(CH₃)), 3.95 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, ⁱPr-CH).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 8.9 (C(CH₃)), 24.7 (ⁱPr-CH₃), 48.5 (ⁱPr-CH), 121.5 (NCCN), 207.6 (NCN).

1,3-Di-*n*-propyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden, ⁿPr₂Im^{Me}

1-n-Propyl-4,5-dimethylimidazol^[64]

In einem 1L-Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler wird 1-Propanol (100 mL) vorgelegt und auf 70 °C erwärmt. Über zwei Tropftrichter werden gleichzeitig zwei Gemische (Tropftrichter 1: Diacetyl (1.14 mol, 98.0 g, 100 mL), Formaldehyd (1.00 mol, 30.0 g, 68.8 mL, 40%ige wässrige Lösung), 1-Propanol (180 mL); Tropftrichter 2: *n*-Propylamin (1.08 mol, 63.9 g, 88.8 mL) gelöst in destilliertem Wasser (92.4 mL), Ammoniak (2.27 mol, 38.7 g, 170 mL, 25%ige wässrige Lösung)) über einen Zeitraum von 1.5 Stunden zugegeben. Nach vollendeter Zugabe wird 2 Stunden bei 70 °C und weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Wasser und 1-Propanol werden destillativ entfernt und der verbleibende zähflüssige braune Rückstand wird portionsweise (100 mL Kolben) bei 100 °C Ölbadtemperatur fraktionierend destilliert (9.2 · 10⁻² mbar bis 9.7 · 10⁻¹ mbar und 56 °C bis 80 °C). Ausbeute: 91.9 g (66%) einer gelben Flüssigkeit.

Anmerkung: Die Mikrodestille sollte keinen geraden Zugang zum Kolben haben, sondern an der Verbindungsstelle zum Reaktionsgemisch einen 90°-Knick als Spritzschutz aufweisen.

IR (ATR [cm⁻¹]): 670 (vs, $\nu_{C-H,oop}$), 773 (s $\nu_{C-H,oop}$), 803 (s, $\nu_{C-H,oop}$), 865 (w), 897 (w), 962 (w), 966 (w), 1081 (w), 1100 (w), 1183 (m), 1211 (m), 1241 (m), 1306 (m), 1372 (m), 1388 (s), 1448 (s), 1500 (vs, $\nu_{C=C, str}$), 1590 (w), 1669 (s), 2876 (w, aryl- $\nu_{C-H, str}$), 2928 (m, aryl- $\nu_{C-H, str}$), 2966 (m, aryl- $\nu_{C-H, str}$).

¹H-NMR (300.2 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 0.46 (t, 3H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ⁿPr-CH₃), 1.10 (tq, 2H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ³J_{HH} = 7.4 Hz, NCH₂CH₂), 1.67 (q, 3H, ⁵J_{HH} = 0.6 Hz, NC(CH₃)), 2.30 (q, 3H, ⁵J_{HH} = 0.6 Hz, NC(CH₃)), 2.93 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, NCH₂CH₂), 7.15 (s, 1H, NCHN).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 8.2 (NC(CH₃)), 10.9 (ⁿPr-CH₃), 13.2 (NC(CH₃)), 24.0 (NCH₂CH₂), 46.0 (NCH₂CH₂), 121.2 (NCCN), 134.3 (NCCN), 135.1 (NCN).

1,3-Di-n-propyl-4,5-dimethylimidazolium-Hexafluorophosphat^[60]

1-*n*-Propyl-4,5-dimethylimidazol (402 mmol, 55.6 g) wird in Toluol (400 mL) gelöst, mit 1-Brompropan (402 mmol, 49.4 g, 36.6 mL) versetzt und 16 Stunden refluxiert. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wird die braune ölige Phase abgetrennt, in 1.5 L destilliertem Wasser gelöst und mit Ammoniumhexafluorophosphat (405 mmol, 66.0 g) versetzt. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird der Niederschlag filtriert und in Methanol (200 mL) umkristallisiert. Nach erneutem filtrieren und waschen mit -80 °C kaltem Methanol (40 mL) wird der Rückstand *in vacuo* getrocknet. Durch Lagerung der Mutterlauge bei -30 °C kann weiteres Produkt gefällt werden. Ausbeute: 90.9 g (69%) eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR (199.9 MHz, 23 °C, d₆-DMSO): δ [ppm] = 0.87 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ⁿPr-CH₃), 1.75 (tq, 4H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ³J_{HH} = 7.4 Hz, NCH₂CH₂), 2.24 (s, 6H, NC(CH₃)), 4.04 (t, 4H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, NCH₂CH₂), 9.02 (s, 1H, NCHN).

¹³C{¹H}-NMR (50.3 MHz, 23 °C, d₆-DMSO): δ [ppm] = 7.8 (NC(CH₃)), 10.5 (ⁿPr-CH₃), 22.2 (NCH₂CH₂), 47.7 (NCH₂CH₂), 126.5 (NCCN), 134.4 (NCHN).

¹⁹F{¹H}-NMR (188.1 MHz, 23 °C, d₆-DMSO): δ [ppm] = -70.2 (d, 6F, ¹J_{FP} = 711 Hz, PF₆).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.1 MHz, 23 °C, d_6 -DMSO): δ [ppm] = -144.2 (sept, 1P, $^1J_{\text{PF}_6} = 711$ Hz, PF_6).

*1,3-Di-*n*-propyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden*^[62]

1,3-Di-*n*-propyl-4,5-dimethylimidazolium-Hexafluorophosphat (31.0 mmol, 10.1 g) wird in THF (60 mL) gelöst, portionsweise mit einem Gemisch aus Natriumhydrid (34.2 mmol, 810 mg) und Kalium-*tert*-butanolat (1.69 mmol, 190 mg) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt und der Rückstand über ein Knie in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenkrohr im statischen Vakuum umkondensiert (Ölbadtemperatur 140 °C). Ausbeute: 4.04 g (72%) einer farblosen Flüssigkeit.

^1H -NMR (500.1 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 0.81 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^n\text{Pr-CH}_3$), 1.69 (tq, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, NCH_2CH_2), 1.72 (s, 3H, $\text{NC}(\text{CH}_3)$), 1.73 (s, 3H, $\text{NC}(\text{CH}_3)$), 3.77 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, NCH_2CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 9.0 ($\text{NC}(\text{CH}_3)$), 11.4 ($^n\text{Pr-CH}_3$), 25.3 (NCH_2CH_2), 50.0 (NCH_2CH_2), 122.1 (NCCN), 212.6 (NCN).

1-Ethyl-3,4,5-trimethylimidazolin-2-yliden, EtMelm^{Me}

1-Ethyl-3,4,5-trimethylimidazoliumiodid

Zu 1,4,5-Trimethylimidazol (163 mmol, 18.0 g) suspendiert in Toluol (100 mL) wird (163 mmol, 25.5 g, 13.2 mL) Iodethan gegeben und das Reaktionsgemisch 16 Stunden bei 50 °C gerührt. Der anfallende Niederschlag wird filtriert, portionsweise mit Toluol (40 mL) und Hexan (80 mL) gewaschen und in Ethanol (40 mL) gelöst. Durch Zugabe von Hexan (160 mL) fällt ein farbloser Feststoff aus, der filtriert, mit wenig Aceton gewaschen (bis die Waschlösung farblos ist) und *in vacuo* getrocknet wird. Ausbeute: 23.7 g (56%) eines farblosen Feststoffes.

^1H -NMR (300.2 MHz, 23 °C, D_2O): δ [ppm] = 1.45 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, Et-CH_3), 2.24 (s, 3H, $\text{NC}(\text{CH}_3)$), 2.26 (s, 3H, $\text{NC}(\text{CH}_3)$), 3.73 (s, 3H, NCH_3), 4.10 (q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, Et-CH_2), 8.52 (s, 1H, NCHN).

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, 23 °C, d_6 -DMSO): δ [ppm] = 1.36 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, Et- CH_3), 2.22 (s, 3H, NC(CH_3)), 2.24 (s, 3H, NC(CH_3)), 3.72 (s, 3H, N CH_3), 4.10 (q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, Et- CH_2), 9.00 (s, 1H, NCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, 23 °C, D_2O): δ [ppm] = 7.3 (NC(CH_3)), 7.4 (NC(CH_3)), 14.1 (Et- CH_3), 33.0 (N CH_3), 41.9 (Et- CH_2), 126.6 (NCCN), 127.5 (NCCN), 132.9 (NCHN).

1-Ethyl-3,4,5-trimethylimidazolin-2-yliden

1-Ethyl-3,4,5-trimethylimidazoliumiodid (33.7 mmol, 8.97 g) wird zusammen mit Natriumhydrid (37.1 mmol, 890 mg) und Kalium-*tert*-butanolat (1.85 mmol, 208 mg) in THF (60 mL) suspendiert und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden destillativ entfernt. Der Rückstand wird mittels Feindestillation bei 100 °C bis 120 °C im statischen Vakuum (circa $5.0 \cdot 10^{-2}$ mbar) in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenkrohr destilliert. Ausbeute: 4.36 g (94%) einer leicht gelblichen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 1.22 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, Et- CH_3), 1.59 (d, 3H, $^4J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, NC(CH_3)), 1.65 (d, 3H, $^4J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, NC(CH_3)), 3.37 (s, 3H, N CH_3), 3.81 (q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, Et- CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 8.8 (NC(CH_3)), 8.8 (NC(CH_3)), 17.5 (Et- CH_3), 35.3 (N CH_3), 43.0 (Et- CH_2), 121.8 (NCCN), 122.7 (NCCN), 212.3 (NCN).

1-*iso*-Propyl-3,4,5-trimethylimidazolin-2-yliden, $^i\text{PrMelm}^{\text{Me}}$

1-iso-Propyl-3,4,5-trimethylimidazoliumiodid

Zu 1,4,5-Trimethylimidazol (114 mmol, 12.5 g) suspendiert in Toluol (100 mL) wird 2-Iodpropan (114 mmol, 19.3 g, 11.3 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch 16 Stunden bei 50 °C gerührt. Der anfallende Niederschlag wird filtriert, portionsweise mit Toluol (40 mL) und Hexan (40 mL) gewaschen und in Ethanol (40 mL) gelöst. Durch Zugabe von Hexan (160 mL) fällt ein farbloser Feststoff aus, der filtriert, mit wenig Aceton gewaschen (bis die Waschlösung farblos ist) und *in vacuo* getrocknet wird. Ausbeute: 2.40 g (8%) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (300.2 MHz, 23 °C, D_2O): δ [ppm] = 1.49 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 2.22 (s, 3H, $\text{NC}(\text{CH}_3)$), 2.27 (s, 3H, $\text{NC}(\text{CH}_3)$), 3.72 (s, 3H, NCH_3), 4.52 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 8.58 (s, 1H, NCHN).

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, 23 °C, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): δ [ppm] = 1.44 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 2.21 (s, 3H, $\text{NC}(\text{CH}_3)$), 2.26 (s, 3H, $\text{NC}(\text{CH}_3)$), 3.71 (s, 3H, NCH_3), 4.52 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 9.09 (s, 1H, NCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, 23 °C, D_2O): δ [ppm] = 7.1 ($\text{NC}(\text{CH}_3)$), 7.5 ($\text{NC}(\text{CH}_3)$), 21.7 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 32.9 (NCH_3), 49.6 ($^i\text{Pr-CH}$), 127.4 (NCCN), 128.5 (NCCN), 131.5 (NCHN).

1-iso-Propyl-3,4,5-trimethylimidazolin-2-yliden

1-iso-Propyl-3,4,5-trimethylimidazoliumiodid (8.42 mmol, 2.36 g) wird zusammen mit Natriumhydrid (10.1 mmol, 243 mg) und Kalium-*tert*-butanolat (505 μmol , 57.0 mg) in THF (40 mL) suspendiert und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden destillativ entfernt und der Rückstand mittels Feindestillation bei 100 °C im statischen Vakuum (circa $5.0 \cdot 10^{-2}$ mbar) in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenkrohr destilliert. Ausbeute: 1.14 g (89%) einer farblosen, leicht gelblichen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 1.51 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.59 (s, 3H, $\text{NC}(\text{CH}_3)$), 1.68 (s, 3H, $\text{NC}(\text{CH}_3)$), 3.39 (s, 3H, NCH_3), 3.91 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 8.7 ($\text{NC}(\text{CH}_3)$), 8.9 ($\text{NC}(\text{CH}_3)$), 24.7 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 35.6 (NCH_3), 48.3 ($^i\text{Pr-CH}$), 121.8 (NCCN), 122.2 (NCCN), 210.0 (NCN).

1-Ethyl-3-iso-propyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden, EtⁱPrIm^{Me}

1-Ethyl-3-iso-propyl-4,5-dimethylimidazoliumbromid

Zu 1-iso-Propyl-4,5-dimethylimidazol (28.2 mmol, 3.90 g) suspendiert in Toluol (50 mL) wird Bromethan (28.2 mmol, 3.07 g, 2.13 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch 16 Stunden refluxiert. Der anfallende Niederschlag wird filtriert, portionsweise mit Aceton (20 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 4.86 g (70%) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 23 °C, d_6 -DMSO): δ [ppm] = 1.38 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, Et- CH_3), 1.45 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 2.25 (d, 3H, $^4J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, NC(CH_3)), 2.27 (d, 3H, $^4J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, NC(CH_3)), 4.13 (q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, Et- CH_2), 4.55 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $i\text{Pr-CH}$), 9.31 (s, 1H, NCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, d_6 -DMSO): δ [ppm] = 7.7 (NC(CH_3)), 8.0 (NC(CH_3)), 14.8 (Et- CH_3), 22.3 ($i\text{Pr-CH}_3$), 41.8 (Et- CH_2), 49.4 ($i\text{Pr-CH}$), 126.0 (NCCN), 126.1 (NCCN), 132.3 (NCHN).

1-Ethyl-3-iso-propyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden

1-Ethyl-3-iso-propyl-4,5-dimethylimidazoliumbromid (19.1 mmol, 4.71 g) wird zusammen mit Natriumhydrid (21.0 mmol, 503 mg) und Kalium-*tert*-butanolat (1.05 mmol, 118 mg) in THF (40 mL) suspendiert und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden destillativ entfernt, wobei ein flüssiger Rückstand zurückbleibt. Dieser wird mittels Feindestillation bei 80 °C im statischen Vakuum (circa $5.0 \cdot 10^{-2}$ mbar) in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenkrohr destilliert. Zur Vervollständigung der Destillation wird die Temperatur des Ölbad bis auf 100 °C erhöht. Ausbeute: 3.10 g (98%) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 1.22 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, Et- CH_3), 1.51 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.68 (s, 3H, NC(CH_3)), 1.70 (s, 3H, NC(CH_3)), 3.83 (q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, Et- CH_2), 3.92 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $i\text{Pr-CH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 8.7 (NC(CH_3)), 8.9 (NC(CH_3)), 17.4 (Et- CH_3), 24.7 ($i\text{Pr-CH}_3$), 43.4 (Et- CH_2), 48.4 ($i\text{Pr-CH}$), 121.4 (NCCN), 121.9 (NCCN), 209.6 (NCN).

4.3 Darstellung von Aminocarbenen

1-*tert*-Butyl-3-(2-*tert*-butylaminoethyl)-imidazolin-2-yliden

N-(2-Chlorethyl)-*tert*-butyl-2-amin-Hydrochlorid^[322]

2-*tert*-Butylaminoethanol (200 mmol, 23.4 g, 27.0 mL) gelöst in Chloroform (150 mL) wird auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit Thionylchlorid (400 mmol, 47.6 g, 29.2 mL) versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 3 Stunden refluxiert und die

Suspension mit Diethylether (80 mL) überschichtet. Nach Lagern bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 16 Stunden wird der resultierende Feststoff abfiltriert, mit Diethylether (viermal 50 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 20.9 g (68%) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (300.2 MHz, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, D_2O): δ [ppm] = 1.32 (s, 9H, $^t\text{Bu-CH}_3$), 3.35 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5.5\text{ Hz}$, CH_2CH_2), 3.78 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5.5\text{ Hz}$, CH_2CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, D_2O): δ [ppm] = 24.6 ($^t\text{Bu-CH}_3$), 39.8 (CH_2CH_2), 43.0 (CH_2CH_2), 57.9 ($^t\text{Bu-C}_q$).

1-tert-Butyl-3-(2-tert-butylaminoethyl)-imidazoliumchlorid-Hydrochlorid^[278]

N-(2-Chlorethyl)-*tert*-butyl-2-amin-Hydrochlorid (52.1 mmol, 8.00 g) gelöst in Acetonitril (160 mL) wird mit *tert*-Butylimidazol (52.1 mmol, 6.50 g) versetzt und 3 Tage refluxiert. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wird der erhaltene Feststoff filtriert, mit Acetonitril (zweimal 20 mL) und Diethylether (dreimal 40 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 11.6 g (75%) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): δ [ppm] = 1.33 (s, 9H, $^t\text{Bu-CH}_3$), 1.59 (s, 9H, $^t\text{Bu-CH}_3$), 3.42 (m, 2H, CH_2CH_2), 4.64 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5.9\text{ Hz}$, CH_2CH_2), 7.96 (m, 1H, NCHCHN), 8.01 (m, 1H, NCHCHN), 9.52 (t, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 1.4\text{ Hz}$, NCHN), 9.86 (br s, 2H, NH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.7 MHz, $23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): δ [ppm] = 24.9 ($^t\text{Bu-CH}_3$), 28.9 ($^t\text{Bu-CH}_3$), 40.2 (CH_2CH_2), 45.4 (CH_2CH_2), 56.9 ($^t\text{Bu-C}_q$), 59.4 ($^t\text{Bu-C}_q$), 120.1 (NCCN), 123.0 (NCCN), 135.4 (NCHN).

1-tert-Butyl-3-(2-tert-butylaminoethyl)-imidazolin-2-yliden^[278]

1-tert-Butyl-3-(2-*tert*-butylaminoethyl)-imidazoliumchlorid-Hydrochlorid (33.8 mmol, 10.0 g) suspendiert in THF (160 mL) wird portionsweise mit einem Gemisch aus Natriumhydrid (77.0 mmol, 3.09 g) und Kalium-*tert*-butanolat (3.85 mmol, 432 mg) versetzt und nach beendeter Zusammengabe 3 Stunden refluxiert. Die Suspension wird über Celite filtriert, das Lösungsmittel der Mutterlauge destillativ entfernt und der resultierende zähflüssige Rückstand im statischen Vakuum bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ in ein mit

flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenkrohr destilliert. Ausbeute: 5.73 g (76%) einer farblosen, leicht gelblichen öligen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 0.96 (s, 9H, $^t\text{Bu-CH}_3$), 1.26 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, NH), 1.48 (s, 9H, $^t\text{Bu-CH}_3$), 2.82 (dt, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, CH_2CH_2), 3.98 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, CH_2CH_2), 6.59 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, NCHCHN), 6.68 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.7 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 29.2 ($^t\text{Bu-CH}_3$), 31.4 ($^t\text{Bu-CH}_3$), 44.3 (CH_2CH_2), 50.0 (CH_2CH_2), 52.6 ($^t\text{Bu-C}_q$), 55.8 ($^t\text{Bu-C}_q$), 115.3 (NCCN), 118.9 (NCCN), 212.0 (NCN).

1-iso-Propyl-3-(2-di-iso-propylaminoethyl)-imidazolin-2-yliden

N-(2-Chlorethyl)-di-iso-propyl-2-amin-Hydrochlorid^[322]

2-Di-iso-propylaminoethanol (171 mmol, 24.8 g, 30.0 mL) gelöst in Chloroform (120 mL) wird auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit Thionylchlorid (341 mmol, 40.6 g, 24.8 mL) versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch fünf Stunden refluxiert und die flüchtigen Bestandteile der orangefarbenen Lösung destillativ entfernt. Der gelbe Rückstand wird mit Aceton (80 mL) refluxiert und nach Abkühlen auf circa 40 °C mit Diethylether (80 mL) versetzt. Die erhaltene Suspension wird warm filtriert und der Rückstand *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 32.8 g (96%) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 1.41 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.50 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 3.20-3.24 (m, 2H, CH_2CH_2), 3.57-3.65 (m, 2H, $^i\text{Pr-CH}$), 4.08-4.12 (m, 2H, CH_2CH_2), 12.02 (br s, 1H, NH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 17.1 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 18.6 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 38.9 (CH_2CH_2), 48.5 (CH_2CH_2), 55.3 ($^i\text{Pr-CH}$).

1-iso-Propyl-3-(2-di-iso-propylaminoethyl)-imidazoliumchlorid-Hydrochlorid^[278]

N-(2-Chlorethyl)-di-iso-propyl-2-amin-Hydrochlorid (41.1 mmol, 8.23 g) gelöst in Acetonitril (120 mL) wird mit *iso*-Propylimidazol (41.1 mmol, 4.53 g, 3.84 mL) versetzt und 7 Tage refluxiert. Das Reaktionsgemisch wird heiß über Celite filtriert und die Mutterlauge 3 Tage bei -30 °C gelagert. Der resultierende Feststoff wird filtriert, mit Diethyl-

ether (zweimal 15 mL) und Hexan (20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 7.10 g (56%) eines farblosen, hygroskopischen Pulvers.

$^1\text{H-NMR}$ (400.4 MHz, 24 °C, CDCl_3): δ [ppm] = 1.38 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.43 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.58 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 3.60 (m, 2H, $i\text{Pr-CH}$), 3.92 (dt, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, CH_2CH_2), 4.60 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $i\text{Pr-CH}$), 5.17 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, CH_2CH_2), 7.42 (m, 1H, NCHCHN), 8.67 (m, 1H, NCHCHN), 10.8 (m, 1H, NCHN), 11.35 (br s, 1H, NH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.7 MHz, 23 °C, CDCl_3): δ [ppm] = 17.0 ($i\text{Pr-CH}_3$), 18.5 ($i\text{Pr-CH}_3$), 23.1 ($i\text{Pr-CH}_3$), 46.2 (CH_2CH_2), 48.5 (CH_2CH_2), 53.7 ($i\text{Pr-CH}$), 55.8 ($i\text{Pr-CH}$), 119.6 (NCCN), 124.8 (NCCN), 136.9 (NCHN).

1-iso-Propyl-3-(2-di-iso-propylaminoethyl)-imidazolin-2-yliden^[278]

1-iso-Propyl-3-(2-di-iso-propylaminoethyl)-imidazoliumchlorid-Hydrochlorid (16.1 mmol, 5.00 g) suspendiert in THF (60 mL) wird mit einem Gemisch aus Natriumhydrid (32.2 mmol, 773 mg) und Kalium-*tert*-butanolat (1.61 mmol, 180 mg) versetzt, nach beendeter Zusammengabe 3 Stunden refluxiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird über Celite filtriert, der Filterkuchen mit THF (20 mL) nachgewaschen, das Lösungsmittel der Mutterlauge destillativ entfernt und der resultierende zähflüssige Rückstand im dynamischen Vakuum bei 100 °C in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenkrohr destilliert. Ausbeute: 2.27 g (59%) einer farblosen, leicht gelblichen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, 22 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 0.87 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.30 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 2.81 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_2CH_2), 2.83 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $i\text{Pr-CH}$), 3.99 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_2CH_2), 4.42 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $i\text{Pr-CH}$), 6.50 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, NCHCHN), 6.62 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.7 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 20.9 ($i\text{Pr-CH}_3$), 24.3 ($i\text{Pr-CH}_3$), 47.8 ($i\text{Pr-CH}$), 49.0 ($i\text{Pr-CH}$), 52.1 (CH_2CH_2), 52.9 (CH_2CH_2), 115.2 (NCCN), 119.5 (NCCN), 213.5 (NCN).

4.4 Darstellung literaturbekannter Ausgangsverbindungen des Nickels

[NiBr₂(DME)]^[323]

Achtung: Wird Brom zu DME gegeben entsteht Mischwärme! Vorsorglich im gekühlten Kolben mischen, dann in den Tropftrichter überführen. Mit THF reagiert Brom stark exotherm! Das THF-Addukt ist auf diesem Weg nicht darstellbar.

Nickelpulver (341 mmol, 20.0 g) wird in DME (80 mL) suspendiert und innerhalb einer Stunde bei 0 °C mit einer Lösung von Brom (349 mmol, 55.8 g, 18.0 mL) in DME (120 mL) versetzt und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wird filtriert, mit DME (20 mL) gewaschen und in einer Soxhlet-Apparatur mit DME extrahiert. Ausbeute: 68.5 g (65%) eines orangefarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse für C₇H₁₂N₂ [180.29 g · mol⁻¹]: Ber. (Gef.) C 73.28 (73. 35), H 11.18 (11. 23), N 15.54 (15.51).

IR (ATR [cm⁻¹]): 831 (m), 868 (vs, *ν*-C-O,*str*), 1021 (s), 1053 (vs, *ν*-C-O,*str*), 1091 (s), 1113 (w), 1190 (m), 1233 (m), 1275 (m), 1361 (m), 1443 (s, *ν*-C-H,*bend*), 1466 (s, *ν*-C-H,*bend*), 2831 (w, aryl-*ν*-C-H,*str*), 2935 (m, aryl-*ν*-C-H,*str*), 2965 (m, aryl-*ν*-C-H,*str*), 3388 (w, aryl-*ν*-C-H,*str*).

[[Ni(ⁱPr₂Im)₂]₂(COD)]^[215]

trans-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(Br)₂] **11** (7.65 mmol, 4.00 g) wird in THF (80 mL) suspendiert, mit 1,5-Cyclooctadien (8.54 mmol, 924 mg, 1.05 mL) sowie Natriumsand (74.9 mmol, 1.72 g) versetzt und 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Celite filtriert und der Filterkuchen mit Toluol gewaschen, bis die Lösung farblos ist. Die flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden entfernt, der Rückstand in Hexan (60 mL) suspendiert, filtriert, portionsweise mit Hexan (60 mL) gewaschen und der Rückstand *in vacuo* getrocknet. Man erhält 1.00 g (33%) eines gelben Feststoffes.

¹H-NMR (500.1 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 1.20 (d, 48H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁱPr-CH₃), 2.22 (m, 4H, COD-CH₂), 2.43 (d, 4H, ³J_{HH} = 10.5 Hz, COD-CH₂), 2.90 (d, 4H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, COD-CH), 5.52 (sept, 8H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁱPr-CH), 6.51 (s, 4H, NCHCHN).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 23.8 (ⁱPr-CH₃), 32.0 (COD-CH₂), 38.6 (COD-CH), 50.6 (ⁱPr-CH), 54.6 (COD-CH), 113.9 (NCCN), 204.2 (NCN).

Als Nebenprodukt ist die mononukleare Verbindung $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-COD})]$ detektierbar:

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 1.19 (d, 24H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 2.43 (s, 8H, COD- CH_2), 4.42 (s, 4H, COD- CH), 5.41 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 6.49 (s, 4H, NCHCHN).

4.5 Darstellung von NHC-stabilisierten Nickelcarbonylkomplexen

$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **1**

Synthese ausgehend von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ^[70]

Me_2Im (23.2 mmol, 2.23 g, 2.23 mL) gelöst in Toluol (20 mL) wird zu einer Lösung aus $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (7.73 mmol, 1.32 g, 1.00 mL) in Toluol (10 mL) getropft. Nach beendeter Gasentwicklung wird für weitere 1.5 Stunden gerührt und anschließend das Lösungsmittel und überschüssiges $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ destillativ entfernt. Der ölige orangefarbene Rückstand wird in Diethylether (30 mL) gelöst und 2 Tage bei -80 °C gelagert. Der entstehende gelbe, kristalline Feststoff wird abfiltriert und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 900 mg (38%) eines gelben Feststoffes.

Synthese ausgehend von $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ ^[41]

$[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ (29.0 mmol, 8.00 g) wird in zwei Portionen in -78 °C kaltem Toluol (jeweils 60 mL) suspendiert und jeweils tropfenweise mit einer Lösung aus Me_2Im (47.9 mmol, 4.60 g, 4.60 mL) in Toluol (60 mL) versetzt. Die beiden Reaktionsansätze werden 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend über Celite filtriert, vereinigt und unter CO-Atmosphäre (1 bar) gesetzt. Die CO-Atmosphäre wird zweimal erneuert (nach einer und 16 Stunden) und das Lösungsmittel nach weiteren 3 Stunden Rühren destillativ entfernt. Der gelbe Rückstand wird in Hexan (40 mL) suspendiert, filtriert, zweimal mit Hexan (10 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 4.70 g (53%) eines gelben Feststoffes.

*Synthese ausgehend von $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\text{l})_2]$ **10***

$\text{trans-}[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\text{l})_2]$ **10** (1.00 mmol, 500 mg) wird zusammen mit Kaliumgraphit (3.18 mmol, 430 mg) in THF (20 mL) suspendiert und sofort unter CO-Atmosphäre gesetzt (1 bar). Nach einer Stunde wird die CO-Atmosphäre erneuert und das Reaktionsgemisch 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird über

Celite filtriert, portionsweise mit THF (15 mL) gewaschen und vom Filtrat alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der Rückstand wird in Toluol (20 mL) aufgenommen, über Celite filtriert, vom Filtrat die flüchtigen Bestandteile entfernt und der erhaltene Rückstand in Hexan (5 mL) suspendiert. Nach Filtration wird dieser *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 204 mg (66%) eines gelben Feststoffes.

Elementaranalyse für $C_{12}H_{16}N_4NiO_2$ [$306.98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$]: Ber. (Gef.) C 46.95 (47.13), H 5.25 (5.27), N 18.25 (18.64).

IR (ATR [cm^{-1}]): 714 (m), 1072 (w), 1109 (w), 1222 (s, $\nu_{C-N, str}$), 1348 (w), 1364 (w), 1395 (m), 1420 (w), 1448 (m), 1852 (vs, $\nu_{CO, str}$), 1936 (vs, $\nu_{CO, str}$), 2946 (w, aryl- $\nu_{C-H, str}$), 3130 (w, aryl- $\nu_{C-H, str}$).

IR (CH_2Cl_2 [cm^{-1}]): 1873 (vs, $\nu_{CO, str}$), 1947 (vs, $\nu_{CO, str}$).

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, 23°C , C_6D_6): δ [ppm] = 3.22 (s, 12H, NCH_3), 6.14 (s, 4H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, 23°C , C_6D_6): δ [ppm] = 37.8 (NCH_3), 120.1 (NCCN), 200.2 (NCN), 205.6 (CO).

$[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **2**

Synthese ausgehend von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (9.84 mmol, 1.27 mL, 1.68 g) gelöst in Hexan (10 mL) wird tropfenweise mit einer Lösung aus $\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im}$ (16.4 mmol, 2.50 g, 2.50 mL) in Hexan (10 mL) versetzt. Dabei ändert sich die Farbe von farblos über pink zu rot, orange und schließlich gelb. Nach Ende der Gasentwicklung wird für weitere 30 Minuten gerührt, das Lösungsmittel destillativ entfernt, der Rückstand in Hexan (5 mL) suspendiert und für 16 Stunden bei -30°C gelagert. Nach Filtrieren und Trocknen des Rückstands *in vacuo* erhält man einen gelben Feststoff. Ausbeute: 860 mg (25%) eines gelben Feststoffes.

*Synthese ausgehend von \textit{trans} - $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})_2]$ **11***

\textit{trans} - $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})_2]$ **11** (6.90 mmol, 3.61 g) wird in THF (60 mL) suspendiert und unter CO -Atmosphäre (1 bar) gesetzt. Über ein Knie werden drei Äquivalente Kaliumgraphit

(20.7 mmol, 2.80 g) zugegeben und 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach 24 Stunden Rühren wird die CO-Atmosphäre erneuert. Die gelbe Lösung wird vom Graphit durch Filtration über Celite abgetrennt, zweimal mit THF (20 mL) nachgewaschen und das Lösungsmittel des Filtrats destillativ entfernt. Der Rückstand wird in Toluol (20 mL) gelöst, erneut über Celite filtriert und zweimal mit Toluol (10 mL) nachgewaschen. Nach destillativem Trocknen der Mutterlauge wird der gelbe Rückstand in Hexan (20 mL) suspendiert, abfiltriert, mit Hexan (5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 2.47 g (85%) eines gelben Feststoffes.

Elementaranalyse für $C_{20}H_{32}N_4NiO_2$ [$419.20 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$]: Ber. (Gef.) C 58.31 (58.52), H 7.69 (8.05), N 13.37 (13.17).

IR (ATR [cm^{-1}]): 712 (m), 725 (w), 801 (w), 882 (w), 989 (m), 1016 (w), 1080 (w), 1135 (w), 1214 (vs, $\nu_{C-H, str}$), 1250 (w), 1284 (m), 1367 (m), 1398 (m), 1414 (m), 1437 (w), 1448 (w), 1457 (m), 1465 (w), 1472 (w), 1847 (vs, $\nu_{CO, str}$), 1924 (vs, $\nu_{CO, str}$), 2873 (w, aryl- $\nu_{C-H, str}$), 2938 (w, aryl- $\nu_{C-H, str}$), 2980 (m, aryl- $\nu_{C-H, str}$), 3108 (w, aryl- $\nu_{C-H, str}$), 3145 (w, aryl- $\nu_{C-H, str}$), 3175 (w, aryl- $\nu_{C-H, str}$).

IR (CH_2Cl_2 [cm^{-1}]): 1863 (vs, $\nu_{CO, str}$), 1941 (vs, $\nu_{CO, str}$).

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 1.05 (d, 24H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}_3$), 5.39 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}$), 6.48 (s, 4H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 23.0 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 51.0 ($^i\text{Pr-CH}$), 115.5 (NCCN), 197.5 (NCN), 205.1 (CO).

[Ni($^n\text{Pr}_2\text{Im}$) $_2$ (CO) $_2$] 3

Zu $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (14.7 mmol, 2.51 g, 1.90 mL) gelöst in Hexan (10 mL) wird eine Lösung aus $^n\text{Pr}_2\text{Im}$ (28.0 mmol, 4.30 g, 4.30 mL) in Hexan (20 mL) getropft. Nach einer Stunde Rühren unter Gasentwicklung werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in Hexan (20 mL) suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 4.30 g (70%) eines gelben Feststoffes.

Elementaranalyse für $C_{20}H_{32}N_4NiO_2$ [$419.20 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$]: Ber. (Gef.) C 57.31 (57.34), H 7.69 (7.66), N 13.37 (13.38).

IR (ATR [cm^{-1}]): 712 (m), 726 (m), 748 (w), 901 (w), 1021 (w), 1108 (w), 1203 (m), 1230 (s, $\nu_{\text{C-H, str}}$), 1300 (w), 1382 (m), 1411 (m), 1449 (m), 1465 (w), 1568 (w), 1853 (vs, $\nu_{\text{CO, str}}$), 1933 (vs, $\nu_{\text{CO, str}}$), 2876 (m, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$), 2936 (m, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$), 2962 (m, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$), 3140 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$), 3173 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$), 3773 (w).

IR (CH_2Cl_2 [cm^{-1}]): 1864 (vs, $\nu_{\text{CO, str}}$), 1943 (vs, $\nu_{\text{CO, str}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 0.76 (t, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^n\text{Pr-CH}_3$), 1.56 (m, 8H, $^n\text{Pr-CH}_2$), 3.87 (m, 8H, $^n\text{Pr-CH}_2$), 6.33 (s, 4H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 11.3 ($^n\text{Pr-CH}_3$), 24.4 ($^n\text{Pr-CH}_2$), 52.4 ($^n\text{Pr-CH}_2$), 119.2 (NCCN), 199.0 (NCN), 205.4 (CO).

[Ni($^t\text{Bu}_2\text{Im}$)(CO) $_2$] 4

Synthese ausgehend von [Ni(CO) $_4$]^[72]

Zu [Ni(CO) $_4$] (64.9 mmol, 11.1 g, 8.39 mL) gelöst in Hexan (60 mL), wird eine Lösung aus $^t\text{Bu}_2\text{Im}$ (55.5 mmol, 10.0 g) in Hexan (120 mL) getropft. Nach 5 Stunden Rühren unter Gasentwicklung werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in THF (40 mL) aufgenommen und portionsweise mit THF (50 mL) über Celite filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird destillativ entfernt, der Rückstand in Hexan (10 mL) suspendiert und 16 Stunden bei -80 °C gelagert. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der Rückstand *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 15.8 g (96%) eines roten Feststoffes.

Synthese ausgehend von [Ni($^t\text{Bu}_2\text{Im}$)($\eta^2\text{-H}_2\text{CCHPh}$) $_2$] 22

[Ni($^t\text{Bu}_2\text{Im}$)($\eta^2\text{-H}_2\text{CCHPh}$) $_2$] 22 (894 μmol , 400 mg), gelöst in Hexan (20 mL), wird unter CO-Atmosphäre (1 bar) gesetzt und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird über Celite filtriert, mit Hexan (20 mL) gewaschen, auf etwa 5 mL eingengt und für 16 Stunden bei -80 °C gelagert. Die überstehende Lösung wird mit einer Spritze abgenommen und die flüchtigen Bestandteile des Rückstands im Vakuum entfernt. Ausbeute: 80.0 mg (30%) eines roten, kristallinen Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{NiO}_2$ [295.01 g \cdot mol $^{-1}$]: Ber. (Gef.) C 52.93 (52.95), H 6.83 (6.83), N 9.50 (9.63).

IR (ATR [cm^{-1}]): 710 (w), 826 (w), 972 (w), 1010 (w), 1035 (w), 1145 (w), 1196 (m), 1225 (m), 1288 (w), 1347 (m), 1362 (m), 1371 (m), 1397 (w), 1468 (w), 1897 (vs, $\nu_{\text{CO},str}$), 1997 (s, $\nu_{\text{CO},str}$), 2946 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H},str}$), 2978 (m, aryl- $\nu_{\text{C-H},str}$), 3161 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H},str}$), 3186 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H},str}$), 3885 (w).

IR (CH_2Cl_2 [cm^{-1}]): 1912 (vs, $\nu_{\text{CO},str}$), 2001 (s, $\nu_{\text{CO},str}$).

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 1.41 (s, 18H, $^t\text{Bu-CH}_3$), 6.56 (s, 2H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 29.9 ($^t\text{Bu-CH}_3$), 56.8 ($^t\text{Bu-C}_q$), 116.9 (NCCN), 189.4 (NCN), 197.8 (CO).

[Ni(Dipp₂Im)(CO)₃] 5^[73]

Dipp₂Im (2.57 mmol, 1.00 g) wird in Hexan (20 mL) suspendiert und tropfenweise mit einer Lösung aus $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (5.86 mmol, 1.00 g, 760 μL) in Hexan (20 mL) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird für weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel der klaren, gelben Lösung destillativ entfernt. Der Rückstand wird auf eine Fritte gegeben, zweimal mit Hexan (5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 950 mg (74%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{NiO}_3$ [$531.32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$]: Ber. (Gef.) C 67.79 (67.79), H 6.83 (7.12), N 5.27 (5.40).

IR (ATR [cm^{-1}]): 731 (m), 753 (m), 797 (w), 944 (m), 1061 (w), 1078 (w), 1116 (w), 1266 (w), 1312 (m), 1362 (w), 1385 (m), 1399 (m), 1419 (w), 1467 (m), 1954 (vs, $\nu_{\text{CO},str}$), 2045 (s, $\nu_{\text{CO},str}$), 2871 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H},str}$), 2931 (m, aryl- $\nu_{\text{C-H},str}$), 2967 (s, aryl- $\nu_{\text{C-H},str}$).

IR (CH_2Cl_2 [cm^{-1}]): 1961 (vs, $\nu_{\text{CO},str}$), 1972 (vs, $\nu_{\text{CO},str}$), 2050 (s, $\nu_{\text{CO},str}$).

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 1.04 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.35 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}_3$), 2.77 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}$), 6.62 (s, 2H, NCHCHN), 7.13 (m, 1H, aryl-H), 7.28 (m, 2H, aryl-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 22.8 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 25.5 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 28.8 ($^i\text{Pr-CH}$), 123.4 (NCCN), 124.3 (aryl-C), 130.2 (aryl-C), 137.8 (aryl-C), 146.0 (aryl-C), 197.3 (NCN), 197.9 (CO).

[Ni(Me₂Im^{Me})₂(CO)₂] 6

Synthese ausgehend von [Ni(CO)₄]

Zu [Ni(CO)₄] (11.1 mmol, 1.90 g, 1.44 mL) gelöst in Hexan (40 mL) wird eine Lösung aus Me₂Im^{Me} (22.5 mmol, 2.80 g) in THF (40 mL) getropft. Dabei ändert sich die Farbe von farblos über rot und orangefarben zu gelb. Nach einer Stunde Rühren unter Gasentwicklung werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der gelbe Rückstand in Diethylether (20 mL) suspendiert, filtriert, mit Diethylether (20 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 2.20 g (55%) eines gelben Feststoffes.

Synthese ausgehend von trans-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(Br)₂] 12

trans-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(Br)₂] **12** (428 μmol , 200 mg) wird zusammen mit Kaliumgraphit (1.70 mmol, 230 mg) in THF (20 mL) suspendiert und sofort unter CO-Atmosphäre gesetzt (1 bar). Nach einer Stunde Rühren wird die CO-Atmosphäre erneuert und das Reaktionsgemisch 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird über Celite filtriert, mit THF (10 mL) gewaschen und vom Filtrat alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der Rückstand wird in Pentan (10 mL) suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 140 mg (90%) eines gelben Feststoffes.

Durch Lagern einer gesättigten Diethyletherlösung bei -30 °C, konnten für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle erhalten werden.

Elementaranalyse für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{NiO}_2$ [$363.09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$]: Ber. (Gef.) C 52.93 (53.11), H 6.66 (6.71), N 15.43 (15.36).

IR (ATR [cm^{-1}]): 849 (w), 1077 (m), 1351 (s $\nu_{\text{N-C}}$), 1368 (s $\nu_{\text{N-C}}$), 1397 (m), 1421 (s, $\nu_{\text{NC-H, bend}}$), 1437 (m), 1453 (m), 1475 (w), 1853 (vs, $\nu_{\text{CO, str}}$), 1937 (vs, $\nu_{\text{CO, str}}$), 2893 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$), 2924 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$), 2948 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$), 2974 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$), 3777 (w).

IR (CH_2Cl_2 [cm^{-1}]): 1862 (vs, $\nu_{\text{CO, str}}$), 1959 (vs, $\nu_{\text{CO, str}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 1.51 (s, 12H, CCH_3), 3.40 (s, 12H, NCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 9.1 (CCH_3), 34.9 (NCH_3), 123.2 (NCCN), 197.7 (CO), 206.0 (NCN).

$[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CO})_2]$ 7

Zu $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (2.74 mmol, 468 mg, 355 μL) gelöst in THF (20 mL) wird eine Lösung aus $\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ (5.55 mmol, 1.00 g) in THF (20 mL) getropft. Dabei ändert sich die Farbe von farblos über violett zu gelb. Nach einer Stunde Rühren unter Gasentwicklung werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der rote Rückstand wird in Hexan (20 mL) suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 743 mg (57%) eines gelben Feststoffes.

Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels einer Benzollösung bei Raumtemperatur, konnten für röntgenographische Untersuchungen geeignete Kristalle erhalten werden.

Elementaranalyse für $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{NiO}_2$ [$475.30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$]: Ber. (Gef.) C 60.65 (60.30), H 8.48 (8.32), N 11.79 (11.58).

IR (ATR [cm^{-1}]): 1101 (w), 1135 (w), 1165 (w), 1207 (w), 1273 (m), 1280 (m), 1307 (w), 1340 (m), 1368 (w), 1461(w), 1854 (vs, $\nu_{\text{CO},\text{str}}$), 1932 (vs, $\nu_{\text{CO},\text{str}}$), 2876 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H},\text{str}}$), 2935 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H},\text{str}}$), 2959 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H},\text{str}}$), 2980 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H},\text{str}}$).

IR (CH_2Cl_2 [cm^{-1}]): 1858 (vs, $\nu_{\text{CO},\text{str}}$), 1957 (vs, $\nu_{\text{CO},\text{str}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 1.20 (d, 24H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, iPr-CH_3), 1.82 (s, 12H, CCH_3), 6.06 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, iPr-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 10.5 (CCH_3), 21.5 (iPr-CH_3), 52.7 (iPr-CH), 124.1 (NCCN), 198.8 (NCN), 204.7 (CO).

[Ni(ⁱPr₂Im^{Me})(CO)₃] 8

Zu [Ni(CO)₄] (6.38 mmol, 1.09 g, 830 μL) gelöst in THF (20 mL) wird eine Lösung aus ⁱPr₂Im^{Me} (5.55 mmol, 1.00 g) in THF (20 mL) getropft. Dabei ändert sich die Farbe von farblos über violett zu gelb. Nach einer Stunde Rühren unter Gasentwicklung werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der rote Rückstand wird in Hexan (20 mL) aufgenommen, über Celite filtriert und mit Hexan (10 mL) gewaschen. Die rote Hexanlösung wird 2 Tage bei –30 °C gelagert, das überstehende Lösungsmittel mit einer Spritze abgenommen und der Rückstand *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 1.03 g (57%) eines orangeroten, kristallinen Feststoffes.

Die durch Lagern der Hexanlösung bei –30 °C erhaltenen Einkristalle konnten röntgenographisch untersucht werden.

Elementaranalyse für C₁₄H₂₀N₂NiO₃ [323.02 g · mol⁻¹]: Ber. (Gef.) C 52.06 (52.60), H 6.24 (6.41), N 8.67 (8.77).

IR (ATR [cm⁻¹]): 428 (s, ν_{C=C}), 447 (vs, ν_{C=C, str}), 485 (m), 508 (w), 547 (w), 683 (w), 753 (w), 904 (w), 967 (w), 1020 (w), 1105 (m), 1136 (w), 1167 (w), 1209 (m), 1289 (s, ν_{C-H, bend}), 1350 (s, ν_{C=C-H, ip}), 1368 (m), 1401 (w), 1462 (m), 1640 (w), 1934 (vs, ν_{CO, str}), 1966 (vs, ν_{CO, str}), 2040 (s, ν_{CO, str}), 2937 (w, aryl-ν_{C-H, str}), 2964 (w, aryl-ν_{C-H, str}), 2982 (m, aryl-ν_{C-H, str}).

IR (CH₂Cl₂ [cm⁻¹]): 1958 (vs, ν_{CO, str}), 2047 (s, ν_{CO, str}).

¹H-NMR (199.9 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 1.09 (d, 12H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ⁱPr-CH₃), 1.67 (s, 6H, CCH₃), 5.43 (sept, 2H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ⁱPr-CH).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 10.3 (CCH₃), 21.4 (ⁱPr-CH₃), 53.5 (ⁱPr-CH), 125.4 (NCCN), 187.7 (NCN), 198.9 (CO).

[Ni₃(ⁱPr₂Im)₃(μ²-CO)₃(μ³-CO)] 9

[Ni(CO)₄] (3.28 mmol, 560 mg, 420 μL), gelöst in Hexan (10 mL) wird tropfenweise mit einer Lösung aus ⁱPr₂Im (2.98 mmol, 460 mg, 460 μL) in Hexan (10 mL) versetzt. Dabei ist ein Farbumschlag von farblos zu blassgelb über rot zu beobachten. Nach Ende der

Gasentwicklung wird für weitere 30 Minuten gerührt, das Lösungsmittel destillativ entfernt, der tiefrote Rückstand in Diethylether (10 mL) gelöst und mit Diethylether (10 mL) über Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in Hexan (5 mL) suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 260 mg (35%) eines tiefroten Feststoffes.

Durch Lagerung einer gesättigten Lösung in Diethylether bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, konnten zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

Elementaranalyse für $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{Ni}_3\text{O}_4$ [$744.84\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$]: Ber. (Gef.) C 49.99 (49.78), H 6.50 (6.48), N 11.28 (11.24).

IR (ATR [cm^{-1}]): 494 (m), 571 (w), 626 (w), 685 (s, $\nu_{\text{C-H,oop}}$), 716 (m), 879 (w), 993 (w), 1024 (m), 1081 (w), 1107 (w), 1132 (w), 1171 (w), 1214 (s, $\nu_{\text{C-H,str}}$), 1260 (w), 1297 (s), 1326 (w), 1367 (s, $\nu_{\text{NC-H,bend}}$), 1389 (m), 1401 (m), 1440 (w), 1464 (w), 1542 (w), 1560 (w), 1650 (w), 1746 (vs, br, $\nu_{\text{CO,str}}$), 1966 (w), 2872 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$), 2935 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$), 2972 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$), 3135 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$), 3163 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$).

UV/Vis (THF, [nm]): 222, 258, 343, 389, 556.

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, $23\text{ }^{\circ}\text{C}$, C_6D_6): δ [ppm] = 1.28 (d, 36H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}_3$), 5.44 (sept, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}$), 6.56 (s, 6H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50.3 MHz, $23\text{ }^{\circ}\text{C}$, C_6D_6): δ [ppm] = 23.4 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 51.8 ($^i\text{Pr-CH}$), 116.2 (NCCN), 194.6 (NCN), 241.9 ($\mu^2\text{-CO}$), 252.5 ($\mu^3\text{-CO}$).

4.6 Darstellung von NHC-stabilisierten Nickelhalogenidkomplexen

***trans*-[Ni(Me₂Im)₂(I)₂] 10^[219]**

Wasserfreies Nickel(II)-acetat (35.8 mmol, 6.32 g) wird zusammen mit 1,3-Dimethylimidazoliumiodid (71.5 mmol, 16.0 g) in zwei Portionen unter Vakuum auf $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ für eine Dauer von 5 Stunden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird destilliertes Wasser (jeweils 50 mL) zugegeben, die Reaktionsgemische suspendiert und mit Dichlormethan (jeweils zehnmal 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen

Phasen werden auf etwa 40 mL eingeeengt und mit Diethylether (40 mL) versetzt. Durch Lagerung des Reaktionsgemisches bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 2 Stunden erhält man einen roten Feststoff, der filtriert und *in vacuo* getrocknet wird. Dies wird wiederholt, bis das Filtrat farblos ist. Ausbeute: 6.50 g (36%) eines roten, kristallinen Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{I}_2\text{Ni}$ [$504.77\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$]: Ber. (Gef.) C 23.80 (23.55), H 3.20 (3.19), N 11.10 (10.61).

IR (ATR [cm^{-1}]): 745 (s, $\nu\text{-C-H,oop}$), 804 (vs $\nu\text{-C-H,oop}$), 846 (w), 1008 (w), 1075 (m), 1123 (w), 1221 (s, $\nu\text{-C-N,str}$), 1261 (m), 1322 (w), 1351 (w), 1372 (m), 1399 (s $\nu\text{-NC-H,bend}$), 1419 (w), 1462 (s, $\nu\text{-NC-H,bend}$), 1567 (w), 1592 (w), 2931 (w, aryl- $\nu\text{-C-H,str}$), 2968 (w, aryl- $\nu\text{-C-H,str}$), 3116 (s, aryl- $\nu\text{-C-H,str}$), 3151 (s, aryl- $\nu\text{-C-H,str}$).

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, $23\text{ }^{\circ}\text{C}$, CDCl_3): δ [ppm] = 4.25 (s, 12H, NCH_3), 6.75 (s, 4H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, $23\text{ }^{\circ}\text{C}$, CDCl_3): δ [ppm] = 37.9 (NCH_3), 123.1 (NCCN), 174.1 (NCN).

***trans*-[Ni($^i\text{Pr}_2\text{Im}$) $_2$ (Br) $_2$] **11**^[215]**

[NiBr $_2$ (DME)] (32.4 mmol, 10.0 g) wird in THF gelöst (100 mL; Farbänderung von orangefarben zu rosarot), auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und über einen Tropftrichter innerhalb von einer Stunde mit einer $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ kühlen Lösung von $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ (65.4 mmol, 9.95 g, 9.95 mL) in THF (50 mL) versetzt (Farbänderung von rosarot zu tiefrot). Das Eisbad wird nach etwa 10 Minuten entfernt und nur noch die Lösung im Tropftrichter vorgekühlt. Das Reaktionsgemisch wird nach beendeter Zugabe über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand in Hexan (100 mL) suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 16.0 g (94%) eines roten Feststoffes (Rohprodukt).

Braune Verunreinigungen werden mit destilliertem Wasser und einmaligem Waschen mit Aceton (20 mL) beseitigt und der Rückstand *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 12.5 g (74%) eines roten Feststoffes.

IR (ATR [cm^{-1}]): 708 (s, $\nu_{\text{C-H,oop}}$), 736 (m), 883 (w), 1005 (w), 1030 (w), 1136 (m), 1177 (w), 1213 (vs, $\nu_{\text{C-N,str}}$), 1307 (m), 1371 (m), 1395 (m), 1417 (m), 1428 (s), 1457 (m), 1465 (m), 1473 (m), 1566 (w), 2876 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$), 2934 (m, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$), 2972 (s, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$), 3091 (m, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$), 3121 (m, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$), 3158 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 1.52 (d, 24H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 6.26 (s, 4H, NCHCHN), 6.94 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.7 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 23.9 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 53.2 ($^i\text{Pr-CH}$), 117.2 (NCCN), 171.2 (NCN).

***trans*-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(Br)₂] 12**

[NiBr₂(DME)] (16.2 mmol, 5.00 g) wird in THF (60 mL; Farbänderung von orangefarben zu rosarot) auf 0 °C gekühlt und über einen Tropftrichter innerhalb von einer Stunde mit einer Lösung von Me₂Im^{Me} (32.4 mmol, 4.03 g) in THF (60 mL) versetzt (Farbänderung von rosarot über grün, grau, braun zu rot). Das Eisbad wird zu Beginn des Zutropfens entfernt und das Reaktionsgemisch nach beendeter Zugabe über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird filtriert, der Rückstand mit THF (10 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 6.90 g (91%) eines roten Feststoffes. Aus der Mutterlauge können weitere 290 mg Produkt isoliert werden. Gesamtausbeute: 7.19 g (95%) eines roten Feststoffes.

Falls das Produkt nicht sauber vorliegen sollte, kann dieses durch Lösen in wenig Dichlormethan, Zugabe der vierfachen Menge Hexan und anschließendem Filtrieren gereinigt werden.

Durch Lagern einer gesättigten THF-Lösung bei Raumtemperatur, konnten für röntgenographische Untersuchungen geeignete Kristalle erhalten werden. Deren Ergebnis bestätigt das grundlegende Strukturmotiv eines quadratisch-planaren, vierfach substituierten Komplexes der Zusammensetzung *trans*-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(Br)₂]. Die Qualität der Strukturanalyse eignet sich jedoch nicht für eine qualifizierte Diskussion der Bindungsparameter.

Elementaranalyse für C₁₄H₂₄N₄Br₂Ni [466.88 g · mol⁻¹]: Ber. (Gef.) C 36.02 (36.10), H 5.18 (5.50), N 12.00 (11.26).

IR (ATR [cm^{-1}]): 745 (w), 801 (w), 856 (m), 917 (w), 1076 (m), 1095 (m), 1233 (w), 1262 (w), 1339 (w), 1369 (s), 1391 (vs, $\nu_{\text{NC-H,bend}}$), 1419 (m), 1439 (vs $\nu_{\text{NC-H,bend}}$), 1473 (s), 1658 (m), 2864 (m, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$), 2939 (s, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$), 2980 (m, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 1.30 (s, 12H, CCH_3), 4.25 (s, 12H, NCH_3).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 23 °C, CDCl_3): δ [ppm] = 2.00 (s, 12H, CCH_3), 4.36 (s, 12H, NCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, CDCl_3): δ [ppm] = 8.9 (CCH_3), 34.7 (NCH_3), 125.6 (NCCN), 165.6 (NCN).

***trans*-[Ni($^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$) $_2$ (Br) $_2$] 13**

[NiBr $_2$ (DME)] (13.0 mmol, 4.00 g) wird in THF gelöst (60 mL; Farbänderung von orange-farben zu rosarot), auf 0 °C gekühlt und über einen Tropftrichter innerhalb von 20 Minuten mit einer Lösung von $^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ (26.0 mmol, 4.68 g) in THF (40 mL) versetzt (Farbänderung von rosarot zu rot). Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, der entstandene Feststoff abfiltriert, mit THF (10 mL) und wenig Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.60 g (35%) eines rosaroten Feststoffes. Die flüchtigen Bestandteile der Mutterlauge werden destillativ entfernt, der Rückstand in Hexan (80 mL) suspendiert, abfiltriert und *in vacuo* getrocknet. Gesamtausbeute: 6.30 g (84%) eines rosaroten Feststoffes.

Durch Lagern einer gesättigten THF-Lösung bei Raumtemperatur, konnten für röntgenographische Untersuchungen geeignete Kristalle erhalten werden.

Elementaranalyse für $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Br}_2\text{Ni}$ [$579.09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$]: Ber. (Gef.) C 45.47 (45.51), H 7.29 (6.92), N 9.64 (9.76).

IR (ATR [cm^{-1}]): 718 (m), 757 (w), 911 (w), 1025 (w), 1109 (m), 1143 (m), 1173 (w), 1202 (w), 1228 (s, $\nu_{\text{C-N,str}}$), 1300 (m), 1311 (m), 1339 (w), 1367 (vs $\nu_{\text{NC-H,bend}}$), 1385 (s), 1398 (vs $\nu_{\text{NC-H,bend}}$), 1429 (m), 1448 (m), 1458 (m), 1464 (m), 1472 (m), 2878 (m, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$), 2937 (s, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$), 2976 (s, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 1.65 (s, 12H, CCH_3), 1.76 (d, 24H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}_3$), 7.53 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 9.9 (CCH₃), 22.1 (*i*Pr-CH₃), 53.6 (*i*Pr-CH), 125.1 (NCCN), 169.3 (NCN).

4.7 Darstellung von NHC-stabilisierten Nickelolefin- und Nickelalkin-komplexen

[Ni(Me₂Im)₂(η^2 -C₂H₄)] 14

trans-[Ni(Me₂Im)₂(I)₂] **10** (1.00 mmol, 500 mg) wird zusammen mit Kaliumgraphit (3.18 mmol, 430 mg) in THF (20 mL) suspendiert, sofort unter Ethenatmosphäre (1 bar) gesetzt, diese nach 3 Stunden Rühren erneuert und für weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird über Celite filtriert, vom Filtrat alle flüchtigen Bestandteile entfernt, der Rückstand in Toluol (20 mL) aufgenommen und die Lösung über Celite filtriert. Das Filtrat wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gelagert, wobei sich ein feiner, schwarzer Niederschlag absetzt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Hexan (10 mL) suspendiert, bei 0 °C filtriert und *in vacuo* getrocknet. 140 mg (50%) eines gelben Feststoffes.

Durch Lagern einer gesättigten Hexanlösung bei -30 °C, konnten für röntgenographische Untersuchungen geeignete Kristalle erhalten werden.

IR (ATR [cm⁻¹]): 713 (s, $\nu_{\text{C-H, str}}$), 747 (m), 779 (w), 836 (m), 996 (m), 1070 (s, $\nu_{\text{C-H, ip}}$), 1094 (m), 1107 (m), 1142 (m), 1221 (vs), 1337 (s, $\nu_{\text{C=C-H, ip}}$), 1366 (s, $\nu_{\text{C=C-H, ip}}$), 1391 (m), 1441 (m), 1457 (m), 1567 (w), 1678 (w), 2924 (s, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$), 2980 (m, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$), 3095 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$), 3123 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$), 3157 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$).

^1H -NMR (199.9 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 1.99 (s, 4H, C₂H₄), 3.41 (s, 12H, NCH₃), 6.22 (s, 4H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 25.1 (C₂H₄), 36.8 (NCH₃), 119.4 (NCCN), 207.9 (NCN).

[Ni(Me₂Im)₂(η^2 -C₂Me₂)] 15

trans-[Ni(Me₂Im)₂(I)₂] **10** (991 μ mol, 500 mg) wird in THF (15 mL) suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Dazu wird 2-Butin (1.49 mmol, 80.4 mg, 116 μ L) und Kaliumgraphit (3.18 mmol, 430 mg) gegeben. Nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch über Celite filtriert und mit THF (20 mL) gewaschen. Die flüchtigen Bestandteile werden destillativ entfernt, der Rückstand in Toluol (20 mL) aufgenommen, erneut über Celite filtriert und mit Toluol (10 mL) gewaschen. Nach Trocknen der Mutterlauge *in vacuo* wird der braune Rückstand in Hexan (20 mL) suspendiert und 16 Stunden bei –80 °C gelagert. Der entstandene Niederschlag wird filtriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 200 mg (66%) eines gelben (leicht bräunlichen) Feststoffes.

Elementaranalyse für C₂₂H₃₈N₄Ni [417.27 g · mol⁻¹]: Ber. (Gef.) C 65.33 (65.98), H 9.18 (9.66), N 13.43 (13.87).

IR (ATR [cm⁻¹]): 703 (s, $\nu_{C-H,oop}$), 721 (vs, $\nu_{C-H,oop}$), 733 (w), 738 (m), 1029 (w), 1075 (m), 1224 (vs, $\nu_{C-N, str}$), 1342 (m), 1362 (m), 1393 (w), 1442 (s, $\nu_{NC-H, bend}$), 1457 (m), 1472 (w), 1774 (w, $\nu_{C=C, str}$), 2827 (s, aryl- $\nu_{C-H, str}$), 2885 (s, aryl- $\nu_{C-H, str}$).

¹H-NMR (300.2 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 2.70 (s, 6H, alkin-CH₃), 3.45 (s, 12H, NCH₃), 6.24 (s, 4H, NCHCHN).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 13.9 (alkin-CH₃), 36.7 (NCH₃), 119.1 (NCCN), 121.8 (alkin-C_q), 207.0 (NCN).

[Ni(Me₂Im)₂(η^2 -COE)] 16

trans-[Ni(Me₂Im)₂(I)₂] **10** (1.00 mmol, 500 mg), gelöst in THF (20 mL), wird auf 0 °C gekühlt und nacheinander mit Cycloocten (1.20 mmol, 1.02 mg, 160 μ L) und Kaliumgraphit (3.18 mmol, 430 mg) versetzt. Nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird die Suspension über Celite filtriert, mit THF (viermal 5 mL) gewaschen und vom Filtrat alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der Rückstand wird in Toluol (20 mL) gelöst, über Celite filtriert, *in vacuo* getrocknet und in Hexan (20 mL) suspendiert. Die Suspension wird 16 Stunden bei 0 °C gelagert, filtriert, der Rückstand mit Hexan (5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 170 mg (47%) eines gelben Feststoffes.

Durch Lagern einer gesättigten Hexanlösung bei 6 °C, konnten für röntgenographische Untersuchungen geeignete Kristalle erhalten werden.

Elementaranalyse für C₁₈H₃₀N₄Ni [361.15 g · mol⁻¹]: Ber. (Gef.) C 59.86 (59.26), H 8.37 (8.27), N 15.51 (15.88).

IR (ATR [cm⁻¹]): 747 (w), 787 (w), 1062 (s, *ν*-C-C,*str*), 1096 (w), 1111 (w), 1197 (w), 1210 (w), 1225 (s, *ν*-C-N,*str*), 1319 (m), 1333 (s, *ν*-C=N,*str*), 1364 (m), 1392 (w), 1434 (m), 1459 (m), 2837 (s, aryl-*ν*-C-H,*str*), 2904 (vs, aryl-*ν*-C-H,*str*), 2927 (s, aryl-*ν*-C-H,*str*), 3076 (w, aryl-*ν*-C-H,*str*), 3114 (w, aryl-*ν*-C-H,*str*).

¹H-NMR (500.1 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 1.73 (m, 4H, COE-CH₂), 1.90 (m, 2H, COE-CH₂), 2.10 (m, 4H, COE-CH₂), 2.29 (m, 2H, COE-CH₂), 2.54 (m, 2H, COE-CH), 3.43 (s, 12H, NCH₃), 6.24 (s, 4H, NCHCHN).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 27.7 (COE-CH₂), 30.6 (COE-CH₂), 33.5 (COE-CH₂), 36.8 (NCH₃), 48.3 (COE-CH), 119.1 (NCCN), 208.6 (NCN).

[Ni(Me₂Im^{Me})₂(*η*²-COE)] 17

trans-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(Br)₂] **12** (430 μmol, 200 mg), vermennt mit Kaliumgraphit (1.41 mmol, 190 mg), wird mit -78 °C kaltem Toluol (20 mL) und anschließend Cycloocten (770 μmol, 85.0 mg, 100 μL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt, über Celite filtriert, der Filterkuchen mit Toluol (20 mL) gewaschen und das Filtrat *in vacuo* getrocknet. Der Rückstand wird in Hexan (20 mL) suspendiert, filtriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 45.0 mg (30%) eines gelben Feststoffes.

Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten Benzollösung bei Raumtemperatur, konnten für röntgenographische Untersuchungen geeignete Kristalle erhalten werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 1.63 (s, 12H, CCH₃), 1.79 (m, 4H, COE-CH₂), 1.96 (m, 2H, COE-CH₂), 2.21 (m, 2H, COE-CH₂), 2.29 (m, 2H, COE-CH₂), 2.36 (m, 2H, COE-CH₂), 2.60 (m, 2H, COE-CH), 3.56 (s, 12H, NCH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 8.97 (CCH₃), 27.8 (COE-CH₂), 31.0 (COE-CH₂), 33.7 (COE-CH₂), 34.4 (NCH₃), 47.2 (COE-CH), 121.7 (NCCN), 206.3 (NCN).

[Ni(*i*Pr₂Im)₂(η^2 -C₂H₄)] 18

trans-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Br)₂] **11** (7.40 mmol, 3.87 g) wird zusammen mit Kaliumgraphit (22.2 mmol, 3.00 g) in Toluol (60 mL) suspendiert und unter Ethenatmosphäre (1 bar) gesetzt. Nach 3 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird die Ethenatmosphäre erneuert und für weitere 16 Stunden gerührt. Anschließend wird die gelbgraue Suspension über Celite filtriert, portionsweise mit Toluol (40 mL) gewaschen, das Filtrat zur Trockne eingeeengt und der Rückstand in Hexan (40 mL) suspendiert. Nach Abfiltrieren wird der gelbe Rückstand *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 2.46 g (85%) eines gelben Feststoffes.

IR (ATR [cm⁻¹]): 708 (m), 726 (w), 770 (s, $\nu_{\text{C-H, str}}$), 789 (m), 916 (s), 956 (s), 1001 (s, $\nu_{\text{C-C, str}}$), 1133 (w), 1211 (vs $\nu_{\text{C-N, str}}$), 1228 (m), 1304 (w), 1372 (w), 1393 (m), 1411 (m), 1423 (m), 1458 (w), 2895 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$), 2952 (m, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$), 2978 (m, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$).

^1H -NMR (199.9 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 1.13 (d, 24H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, *i*Pr-CH₃), 1.94 (s, 4H, C₂H₄), 5.41 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, *i*Pr-CH), 6.49 (s, 4H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 23.3 (*i*Pr-CH₃), 26.1 (C₂H₄), 50.8 (*i*Pr-CH), 114.5 (NCCN), 204.2 (NCN).

[Ni(*i*Pr₂Im)₂(η^2 -COE)] 19^[215]

trans-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Br)₂] **11** (19.3 mmol, 10.1 g) wird in THF (150 mL) suspendiert und auf -78 °C gekühlt. Dazu wird Cycloocten (23.1 mmol, 2.55 g, 3.00 mL) und anschließend Kaliumgraphit (48.8 mmol, 6.60 g) gegeben. Nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch über Celite filtriert und dreimal mit THF (20 mL) gewaschen. Die flüchtigen Bestandteile werden destillativ entfernt, der Rückstand in Toluol (60 mL) aufgenommen und erneut über Celite filtriert. Es wird solange nachgewaschen, bis die Waschlösung farblos ist (circa 150 mL). Nach Trocknen der Mutterlauge *in vacuo* wird der Rückstand in Hexan (40 mL) suspendiert, filtriert, zweimal

mit Hexan (20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 6.62 g (73%) eines gelben Feststoffes.

Elementaranalyse für $C_{26}H_{46}N_4Ni$ [$473.37 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$]: Ber. (Gef.) C 65.76 (65.97), H 9.91 (9.79), N 11.92 (11.84).

IR (ATR [cm^{-1}]): 734 (w), 789 (w), 840 (w), 877 (w), 983 (w), 1006 (m), 1085 (w), 1130 (w), 1215 (vs, $\nu_{C-N, str}$), 1286 (m), 1281 (w), 1301 (w), 1366 (m), 1392 (s, $\nu_{C=N, str}$), 1410 (m), 1464 (w), 1472 (w), 2905 (s, aryl- $\nu_{C-H, str}$), 2924 (s, aryl- $\nu_{C-H, str}$), 2965 (m, aryl- $\nu_{C-H, str}$).

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 1.20 (m, 24H, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.61-2.50 (m, 14H, COE- CH_2 und COE- CH), 5.42 (sept, 4H, $^3J_{HH} = 6.8 \text{ Hz}$, $i\text{Pr-CH}$), 6.50 (s, 4H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 23.8 ($i\text{Pr-CH}_3$), 23.9 ($i\text{Pr-CH}_3$), 27.6 (COE- CH_2), 30.7 (COE- CH_2), 33.7 (COE- CH_2), 48.7 (COE- CH), 50.7 ($i\text{Pr-CH}$), 114.3 (NCCN), 204.7 (NCN).

[Ni($i\text{Pr}_2\text{Im}$) $_2$ ($\eta^2\text{-C}_2\text{Me}_2$)] 20

trans-[Ni($i\text{Pr}_2\text{Im}$) $_2$ (Br) $_2$] **11** (11.5 mmol, 6.00 g) wird in THF (50 mL) suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Dazu wird 2-Butin (19.1 mmol, 1.04 g, 1.50 mL) und Kaliumgraphit (34.8 mmol, 4.70 g) gegeben. Nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch über Celite filtriert und dreimal mit THF (20 mL) gewaschen. Die flüchtigen Bestandteile werden destillativ entfernt, der Rückstand in Toluol (100 mL) aufgenommen und erneut über Celite filtriert. Nach Trocknen der Mutterlauge *in vacuo* wird der braune Rückstand in Hexan (60 mL) suspendiert und 16 Stunden bei -80 °C gelagert. Der entstandene Niederschlag wird filtriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 3.65 g (76%) eines dunkelgelben Feststoffes.

Elementaranalyse für $C_{22}H_{38}N_4Ni$ [$417.27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$]: Gef. (Ber.) C 62.83 (62.20), H 9.18 (9.13), N 13.43 (13.15).

IR (ATR [cm^{-1}]): 707 (w), 737 (w), 1133 (w), 1215 (vs, $\nu_{C-N, str}$), 1303 (w), 1371 (m), 1393 (m), 1413 (w), 1426 (w), 1464 (w), 1658 (w, $\nu_{C=C, str}$), 2872 (w, aryl- $\nu_{C-H, str}$), 2931 (w, aryl-

ν -C-H, str), 2975 (m, aryl- ν -C-H, str), 3064 (w, aryl- ν =C-H, str).

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 1.21 (d, 24H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 2.69 (s, 6H, alkin- CH_3), 5.63 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $i\text{Pr-CH}$), 6.52 (s, 4H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 23.8 ($i\text{Pr-CH}_3$), 25.0 (alkin- CH_3), 50.8 ($i\text{Pr-CH}$), 114.6 (NCCN), 122.0 (alkin- C_q), 204.0 (NCN).

[Ni($i\text{Pr}_2\text{Im}$) $_2$ (η^2 - H_2CCHPh)] 21^[221]

[Ni(COD) $_2$] (717 μmol , 200 mg) wird in THF (10 mL) gelöst, mit Styrol (717 μmol , 74.6 mg, 82.0 μL) und nach 5 Minuten mit $i\text{Pr}_2\text{Im}$ (1.43 μmol , 218 mg, 218 μL) versetzt. Nach 30 Minuten Rühren wird das Lösungsmittel destillativ entfernt, der Rückstand in Hexan (10 mL) gelöst und über Nacht bei -80 °C gelagert. Der erhaltene Rückstand wird durch Filtration abgetrennt und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 250 mg (75%) eines gelben Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Ni}$ [466.26 g · mol $^{-1}$]: Ber. (Gef.) C 66.82 (66.28), H 8.63 (8.71), N 11.99 (11.93).

IR (ATR [cm $^{-1}$]): 754 (m), 845 (w), 879 (w), 987 (m), 1011 (m), 1077 (w), 1088 (w), 1097 (m), 1131 (m), 1173 (w), 1212 (vs, ν -C-N, str), 1270 (s, ν -C-N, str), 1288 (s), 1319 (w), 1339 (w), 1366 (s, ν -C-N, str), 1394 (s, ν -C=N, str), 1411 (s, ν -NC-H, bend), 1436 (w), 1457 (s, ν -NC-H, bend), 1464 (m), 1485 (m), 1590 (m), 1659 (w), 2870 (m, aryl- ν -C-H, str), 2934 (m, aryl- ν -C-H, str), 2969 (s, aryl- ν -C-H, str), 3060 (w, aryl- ν =C-H, str).

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 0.93 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.08 (m, 12H, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.21 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 2.11 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.9$ Hz, CHCH $_2$), 3.75 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.9$ Hz, CHCH $_2$), 5.31 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $i\text{Pr-CH}$), 5.51 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $i\text{Pr-CH}$), 6.36 (s, 2H, NCHCHN), 6.47 (s, 2H, NCHCHN), 6.87 (m, 1H, aryl-H), 7.09-7.30 (m, 4H, aryl-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 22.8 ($i\text{Pr-CH}_3$), 23.1 ($i\text{Pr-CH}_3$), 23.4 ($i\text{Pr-CH}_3$), 23.7 ($i\text{Pr-CH}_3$), 24.6 (CHCH $_2$), 45.7 (CHCH $_2$), 51.0 ($i\text{Pr-CH}$), 51.2 ($i\text{Pr-CH}$), 114.7 (NCCN), 114.8 (NCCN), 118.6 (aryl-C), 123.6 (aryl-C), 128.2 (aryl-C), 153.3 (aryl- C_q), 200.8 (NCN), 202.9 (NCN).

[Ni(^tBu₂Im)(η^2 -H₂CCHPh)₂] 22^[324]

[Ni(COD)₂] (3.64 mmol, 1.00 g) wird in THF (20 mL) suspendiert und bei Raumtemperatur tropfenweise mit Styrol (29.1 mmol, 3.03 g, 3.33 mL) versetzt. Nach 30 Minuten Rühren wird zur orangefarbenen Suspension tropfenweise eine Lösung aus ^tBu₂Im (3.64 mmol, 655 mg) in THF (20 mL) gegeben und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Celite filtriert, der Filterkuchen mit THF (20 mL) gewaschen und alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats entfernt. Der Rückstand wird in Hexan (20 mL) gelöst und 2 Tage bei -30 °C gelagert, wodurch ein orangefarbener Feststoff ausfällt. Die überstehende farblose Lösung wird mit einer Spritze abgenommen und der Rückstand *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 991 mg (61%) eines orangefarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse für C₂₇H₃₆N₂Ni [447.28 g · mol⁻¹]: Ber. (Gef.) C 72.50 (72.03), H 8.26 (8.21), N 6.26 (6.22).

Aufgrund der räumlichen Ausrichtung der Styrolliganden in Lösung werden zwei Isomere (*exo,exo* und *exo,endo*) in einem Verhältnis *exo,exo:exo,endo* von 1.00:0.96 beobachtet.

exo,exo-Isomer:

¹H-NMR (199.9 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 1.15 (s, 18H, ^tBu-CH₃), 2.92 (dd, 2H, ²J_{HH} = 3.1 Hz, ³J_{HH} = 13.3 Hz, CHCH₂), 3.01 (dd, 2H, ²J_{HH} = 3.1 Hz, ³J_{HH} = 9.4 Hz, CHCH₂), 4.27 (dd, 2H, ³J_{HH} = 9.4 Hz, ³J_{HH} = 13.3 Hz, CHCH₂), 6.67 (s, 2H, NCHCHN), 6.90 bis 7.24 (m, 10H, aryl-CH).

¹³C{¹H}-NMR (50.3 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 31.4 (^tBu-CH₃), 48.9 (CHCH₂), 57.1 (^tBu-C_q), 67.0 (CHCH₂), 119.0 (NCCN), 123.3 (aryl-CH), 125.7 (aryl-CH), 125.8 (aryl-CH), 128.4 (aryl-CH), 147.1 (aryl-C), 195.8 (NCN).

exo,endo-Isomer:

¹H-NMR (199.9 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 0.91 (s, 9H, ^tBu-CH₃), 1.37 (s, 9H, ^tBu-CH₃), 2.41 (dd, 2H, ²J_{HH} = 3.2 Hz, ³J_{HH} = 9.5 Hz, CHCH₂), 3.24 (dd, 2H, ²J_{HH} = 3.2 Hz, ³J_{HH} = 13.4 Hz, CHCH₂), 4.40 (dd, 2H, ³J_{HH} = 9.5 Hz, ³J_{HH} = 13.4 Hz, CHCH₂), 6.61 (d, 1H, ³J_{HH} = 2.1 Hz, NCHCHN), 6.72 (d, 1H, ³J_{HH} = 2.1 Hz, NCHCHN), 6.90 bis 7.24 (m, 10H, aryl-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 31.1 ($t\text{Bu-CH}_3$), 31.8 ($t\text{Bu-CH}_3$), 50.2 (CHCH_2), 57.1 ($t\text{Bu-C}_q$), 67.0 (CHCH_2), 118.8 (NCCN), 119.5 (NCCN), 123.3 (aryl-CH), 125.7 (aryl-CH), 125.8 (aryl-CH), 128.4 (aryl-CH), 147.1 (aryl-C), 195.5 (NCN).

4.8 Darstellung von NHC-stabilisierten Nickelalkylkomplexen

trans*-[Ni($i\text{Pr}_2\text{Im}$)₂(Me)₂] **23*^[215]

trans-[Ni($i\text{Pr}_2\text{Im}$)₂(Br)₂] **11** (9.56 mmol, 5.00 g) wird in Diethylether (80 mL) suspendiert, bei 0 °C mit MeMgCl (23.9 mmol, 8.00 mL, 3 M Lösung in THF) versetzt und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die nun gelbe Suspension (gelbe Lösung, farbloser Rückstand) wird über Celite filtriert, portionsweise mit Diethylether (70 mL) gewaschen und die flüchtigen Bestandteile der erhaltenen Mutterlauge destillativ entfernt. Der Rückstand wird in Toluol (60 mL) aufgenommen über Celite filtriert, mit Toluol nachgewaschen bis die Waschlösung farblos ist und auf etwa 10 mL bis 20 mL eingeeengt. Durch Lagerung bei –80 °C für 2 Tage kann ein gelber Feststoff erhalten werden, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 2.33 g (87%) eines gelben Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{Ni}$ [$281.03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$]: Ber. (Gef.) C 61.09 (61.00), H 9.74 (9.79), N 14.25 (14.22).

IR (ATR [cm^{-1}]): 729 (w), 879 (w), 998 (w), 1022 (m), 1079 (w), 1137 (m), 1170 (w), 1215 (vs, $\nu\text{-C-N, str}$), 1293 (s, $\nu\text{-C-N, str}$), 1328 (w), 1339 (w), 1366 (s, $\nu\text{-C=N, str}$), 1402 (s), 1418 (s, $\nu\text{-NC-H, bend}$), 1464 (w), 1472 (w), 2788 (m, aryl- $\nu\text{-C-H, str}$), 2871 (s, aryl- $\nu\text{-C-H, str}$), 2929 (m, aryl- $\nu\text{-C-H, str}$), 2970 (s, aryl- $\nu\text{-C-H, str}$), 3130 (w, aryl- $\nu\text{-C-H, str}$).

^1H -NMR (500.1 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = –0.64 (s, 6H, Ni- CH_3), 1.40 (d, 24H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 6.07 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, $i\text{Pr-CH}$), 6.45 (s, 4H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = –11.0 (Ni- CH_3), 23.5 ($i\text{Pr-CH}_3$), 51.1 ($i\text{Pr-CH}$), 114.8 (NCCN), 203.4 (NCN).

Wird das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt, kann als Nebenprodukt (etwa 18%) die *cis*-konfigurierte Verbindung *cis*-[Ni($i\text{Pr}_2\text{Im}$)₂(Me)₂] *cis*-**23** detektiert werden:

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 0.16 (s, 6H, Ni- CH_3), 0.88 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.30 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 5.73 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 6.36 (s, 4H, NCHCHN).

***trans*-[Ni($^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$) $_2$ (Me) $_2$] 24**

trans-[Ni($^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$) $_2$ (Br) $_2$] **13** (590 μmol , 340 mg) wird in Diethylether (20 mL) suspendiert, bei 0 °C mit MeMgCl (1.40 mmol, 470 μL , 3 M Lösung in THF) versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der gelben Suspension wird 1,4-Dioxan (2 mL) gegeben und für eine weitere Stunde gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Celite filtriert, dreimal mit Diethylether (10 mL) gewaschen und die flüchtigen Bestandteile des Filtrats destillativ entfernt. Der Rückstand wird in Hexan (10 mL) suspendiert, 16 Stunden bei -30 °C gelagert, die überstehende Lösung mit einer Spritze abgenommen und der Rückstand *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 200 mg (75%) eines gelben Feststoffes.

Durch Lagern einer gesättigten Hexanlösung bei -30 °C, konnten für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle erhalten werden.

Elementaranalyse für $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{Ni}$ [449.35 g \cdot mol $^{-1}$]: Ber. (Gef.) C 64.15 (63.46), H 10.32 (10.10), N 12.47 (12.30).

IR (ATR [cm $^{-1}$]): 724 (m), 908 (w), 1023 (w), 1072 (w), 1105 (m), 1141 (m), 1169 (m), 1198 (w), 1224 (m), 1289 (vs, $\nu_{\text{C-N, str}}$), 1301 (s), 1366 (vs, $\nu_{\text{C=N, str}}$), 1407 (s, $\nu_{\text{NC-H, bend}}$), 1437 (m), 1459 (m), 1472 (m), 2794 (s, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$), 2873 (s, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$), 2932 (s, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$), 2972 (s, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = -0.61 (s, 6H, Ni- CH_3), 1.58 (d, 24H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.81 (s, 12H, CCH $_3$), 6.55 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz, $^i\text{Pr-CH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = -10.8 (Ni- CH_3), 10.1 (CCH $_3$), 22.5 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 52.2 ($^i\text{Pr-CH}$), 122.8 (NCCN), 203.5 (NCN).

***trans*-[Ni(ⁱPr₂Im^{Me})₂(ⁿBu)₂] 25**

trans-[Ni(ⁱPr₂Im^{Me})₂(Br)₂] **13** (604 μmol, 350 mg) suspendiert in Diethylether (20 mL) wird bei –10 °C mit ⁿBuLi (1.33 mmol, 530 μL, 2.5 M Lösung in Hexan) versetzt und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt, der Rückstand in Pentan (10 mL) gelöst und mit weiterem Pentan (10 mL) über Celite filtriert. Die Mutterlauge wird auf etwa 5 mL eingeeengt und 16 Stunden bei –30 °C gelagert. Die überstehende Lösung wird mit einer Spritze abgenommen und die verbleibenden gelben Kristalle *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 200 mg (75%) eines gelben, kristallinen Feststoffes.

Die durch Lagern der Pentan-Mutterlauge bei –30 °C erhaltenen Kristalle konnten röntgenographisch untersucht werden.

Elementaranalyse für C₃₀H₅₈N₄Ni [533.52 g · mol⁻¹]: Ber. (Gef.) C 67.54 (67.23), H 10.96 (10.99), N 10.50 (10.49).

¹H-NMR (400.4 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 0.20 (m, 4H, Ni-CH₂), 1.07 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁿBu-CH₃) 1.28 (m, 4H, ⁿBu-CH₂), 1.55 (m, 4H, ⁿBu-CH₂), 1.58 (d, 24H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, ⁱPr-CH₃), 1.80 (s, 12H, CCH₃), 6.55 (sept, 4H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, ⁱPr-CH).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 10.2 (CCH₃), 12.3 (Ni-CH₂), 14.6 (ⁿBu-CH₃), 22.7 (ⁱPr-CH₃), 31.2 (ⁿBu-CH₂), 39.1 (ⁿBu-CH₂), 52.3 (ⁱPr-CH), 122.9 (NCCN), 203.5 (NCN).

[Ni(ⁱPr₂Im^{Me})₂(η^2 -H₂CCHMe)] 26

trans-[Ni(ⁱPr₂Im^{Me})₂(Br)₂] **13** (350 μmol, 200 mg) wird in Diethylether (20 mL) suspendiert, bei 0 °C mit ⁱPrMgBr (900 μmol, 1.00 mL, 0.9 M Lösung in Diethylether) versetzt und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dazu wird 1,4-Dioxan (1 mL) gegeben und weitere 16 Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch (gelbe Lösung, farbloser und schwarzer Rückstand) wird über Celite filtriert, mit Diethylether (20 mL) gewaschen und die flüchtigen Bestandteile des Filtrats destillativ entfernt. Der Rückstand wird in Hexan (10 mL) suspendiert und 16 Stunden bei –30 °C gelagert, wodurch für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle erhalten werden konnten. Deren Ergebnis bestätigte das grundlegende Strukturmotiv des Komplexes der

Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\eta^2\text{-H}_2\text{CCHMe})]$. Eine eindeutige Charakterisierung der Verbindung über IR- und NMR-Spektroskopie war jedoch nicht möglich.

***trans*-[Ni(iPr₂Im)₂(Me)(CN)] 27^[205]**

$[\{\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\}_2(\text{COD})]$ (500 μmol , 420 mg), gelöst in Toluol (20 mL), wird mit Acetonitril (1.00 mmol, 41.3 mg, 53.0 μL) versetzt. Nach 7 Tagen Rühren bei Raumtemperatur wird ein farbloser Feststoff durch Filtration und anschließender Trocknung *in vacuo* erhalten. Ausbeute: 230 mg (57%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{Ni}$ [$404.23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$]: Ber. (Gef.) C 59.43 (58.57), H 8.73 (8.69), N 17.33 (17.11).

IR (ATR [cm^{-1}]): 709 (s, $\nu_{\text{C-H,oop}}$), 735 (w), 880 (w), 1003 (w), 1026 (w), 1133 (w), 1178 (w), 1220 (vs, $\nu_{\text{C-N,str}}$), 1272 (w), 1302 (m), 1320 (w), 1339 (w), 1371 (s, $\nu_{\text{C=N,str}}$), 1394 (m), 1406 (s), 1425 (s, $\nu_{\text{NC-H,bend}}$), 1457 (m), 1464 (w), 1473 (w), 2093 (s, $\nu_{\text{CN,str}}$), 2878 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$), 2934 (m, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$), 2973 (s, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$), 3083 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$), 3124 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$), 3159 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = -0.47 (s, 3H, Ni-CH₃), 1.27 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, iPr-CH₃), 1.48 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, iPr-CH₃), 5.81 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, iPr-CH), 6.38 (s, 4H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = -9.2 (Ni-CH₃), 23.0 (iPr-CH₃), 23.3 (iPr-CH₃), 52.0 (iPr-CH), 115.9 (NCCN), 140.4 (Ni-CN), 189.8 (NCN).

***trans*-[Ni(Me₂Im)₂(CN)₂] 28**

Eine Lösung von *trans*-[Ni(Me₂Im)₂(I)₂] **10** (660 μmol , 333 mg) in THF (20 mL) wird mit Trimethylsilylcyanid (1.65 mmol, 164 mg, 210 μL) versetzt und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene farblose Suspension wird filtriert, der Rückstand portionsweise mit THF (20 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 198 mg (99%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{Ni}$ [$303.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$]: Ber. (Gef.) C 47.37 (46.57), H 5.32 (5.29), N 27.24 (26.89).

IR (ATR [cm^{-1}]): 702 (s, $\nu_{\text{C-H,oop}}$), 743 (m), 761 (s, $\nu_{\text{C-H,oop}}$), 860 (w), 1010 (w), 1079 (m), 1130 (w), 1220 (s, $\nu_{\text{C-N,str}}$), 1269 (w), 1350 (w), 1362 (w), 1374 (w), 1388 (m), 1405 (s, $\nu_{\text{NC-H,bend}}$), 1418 (m), 1430 (w), 1437 (m), 1458 (m), 1471 (s), 1568 (w), 1610 (w), 2102 (vs, $\nu_{\text{CN,str}}$), 2946 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$), 3110 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$), 3130 (s, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$), 3160 (m, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, 23 °C, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 4.10 (s, 12H, NCH_3), 6.95 (s, 4H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 38.0 (NCH_3), 123.2 (NCCN), 131.9 (Ni-CN), 173.6 (NCN).

***trans*-[Ni($^i\text{Pr}_2\text{Im}$) $_2$ (CN) $_2$] 29**

trans-[Ni($^i\text{Pr}_2\text{Im}$) $_2$ (Br) $_2$] **11** (1.01 mmol, 530 mg) wird in THF (40 mL) suspendiert und mit Trimethylsilylcyanid (4.79 mmol, 476 mg, 600 μL) versetzt. Nach 16 Stunden Rühren wird der fast farblose Feststoff abfiltriert, portionsweise mit THF (20 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 390 mg (93%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{Ni}$ [$415.21 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$]: Ber. (Gef.) C 57.85 (57.07), H 7.77 (8.22), N 20.24 (20.25).

IR (ATR [cm^{-1}]): 712 (s, $\nu_{\text{C-H,oop}}$), 750 (m), 883 (w), 1032 (w), 1135 (w), 1184 (w), 1222 (vs, $\nu_{\text{C-N,str}}$), 1306 (w), 1376 (s, $\nu_{\text{C=N,str}}$), 1396 (m), 1409 (m), 1434 (s, $\nu_{\text{NC-H,bend}}$), 1463 (w), 1472 (w), 1566 (w), 2108 (vs, $\nu_{\text{CN,str}}$), 2882 (w), 2918 (w), 2938 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$), 2977 (m, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$), 3093 (m, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$), 3124 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$), 3164 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 23 °C, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 1.62 (d, 24H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}_3$), 5.44 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}$), 7.06 (s, 4H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 23.2 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 53.0 ($^i\text{Pr-CH}$), 118.0 (NCCN), 132.7 (Ni-CN), 171.5 (NCN).

trans*-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(CN)₂] **30*

trans-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(Br)₂] **12** (670 μmol, 313 mg), gelöst in THF (20 mL), wird mit Trimethylsilylcyanid (1.68 mmol, 167 mg, 210 μL) versetzt und über Nacht gerührt. Die Suspension wird filtriert, der Niederschlag dreimal mit THF (5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 218 mg (91%) eines farblosen Feststoffs.

Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten THF-Lösung bei Raumtemperatur, konnten für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle erhalten werden.

HRMS (ASAP) [C₁₆H₂₅N₆Ni]⁺: Ber. 359.1489, Gef. 359.1490.

IR (ATR [cm⁻¹]): 747 (w), 849 (w), 1066 (w), 1085 (w), 1361 (m), 1394 (s), 1418 (w), 1441 (s, *ν*-NC-H,*bend*), 1458 (m), 1472 (m), 2107 (vs, *ν*_{CN,*str*}), 2911 (w), 2934 (w, aryl-*ν*-C-H,*str*), 2951 (w, aryl-*ν*-C-H,*str*).

¹H-NMR (400.4 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 2.11 (s, 12H, CCH₃), 3.95 (s, 12H, NCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, 25 °C, CD₃CN): δ [ppm] = 9.1 (CCH₃), 35.1 (NCH₃), 126.5 (NCCN), 133.1 (Ni-CN), 170.2 (NCN).

trans*-[Ni(ⁱPr₂Im^{Me})₂(CN)₂] **31*

trans-[Ni(ⁱPr₂Im^{Me})₂(Br)₂] **13** (522 μmol, 302 mg), gelöst in THF (20 mL), wird mit Trimethylsilylcyanid (1.30 mmol, 129 mg, 163 μL) versetzt und über Nacht gerührt. Die Suspension wird filtriert, der Niederschlag zweimal mit THF (5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 94.0 mg (38%) eines farblosen Feststoffs.

Aus der Mutterlauge konnten durch Lagerung bei Raumtemperatur für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle erhalten werden.

HRMS (ASAP) [C₂₄H₄₁N₆Ni]⁺: Ber. 471.2741, Gef. 471.2738.

IR (ATR [cm⁻¹]): 723 (w), 756 (w), 874 (w), 1112 (m), 1145 (w), 1194 (w), 1204 (w), 1228 (m), 1301 (s, $\nu_{C-N, str}$), 1370 (vs, $\nu_{C=N, str}$), 1386 (vs, $\nu_{C=N, str}$), 1402 (vs, $\nu_{NC-H, bend}$), 1435 (m), 1447 (m), 1465 (w), 1474 (w), 2104 (vs, $\nu_{CN, str}$), 2863 (w), 2884 (w), 2911 (w, aryl- $\nu_{C-H, str}$), 2941 (m, aryl- $\nu_{C-H, str}$), 2982 (vs, aryl- $\nu_{C-H, str}$), 3024 (w, aryl- $\nu_{C-H, str}$).

¹H-NMR (400.4 MHz, 25 °C, CD₃CN): δ [ppm] = 1.68 (d, 24H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, ⁱPr-CH₃), 2.22 (s, 12H, CCH₃), 5.77 (sept, 4H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, ⁱPr-CH).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, 25 °C, CD₃CN): δ [ppm] = 10.4 (CCH₃), 21.9 (ⁱPr-CH₃), 54.2 (ⁱPr-CH), 127.4 (NCCN), 133.7 (Ni-CN), 170.4 (NCN).

4.9 Darstellung von NHC-stabilisierten Nickelallylkomplexen

[Ni(η^3 -H₂C=C(Me)-CH₂)(μ^2 -Cl)]₂ 32

Synthese ausgehend von [Ni(CO)₄]^[65]

Zu [Ni(CO)₄] (138 mmol, 23.6 g, 17.8 mL), gelöst in Benzol (200 mL), wird bei 50 °C tropfenweise Methallylchlorid (100 mmol, 9.06 g, 9.88 mL) innerhalb von 10 min zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde bei 70 °C gerührt. Sobald keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist werden die leichtflüchtigen Bestandteile destillativ entfernt und der Rückstand in Diethylether (100 mL) aufgenommen. Die Lösung wird über Celite filtriert, viermal mit Diethylether (20 mL) gewaschen, auf etwa 20 mL eingengt und über Nacht bei -80 °C ein roter Feststoff auskristallisiert. Die überstehende Lösung wird mithilfe einer Spritze entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.98 g (10%) eines roten Feststoffes.

Synthese ausgehend von [Ni(COD)₂]^[275]

[Ni(COD)₂] (3.64 mmol, 1.00 g) wird in THF (20 mL) gelöst und tropfenweise mit Methallylchlorid (5.47 mmol, 495 mg, 540 μ L) versetzt. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird über Celite filtriert, zweimal mit Diethylether (10 mL) nachgewaschen und die Mutterlauge auf 10 mL eingengt. Durch Lagerung des Filtrats bei -80 °C für 2 Tage fällt ein Niederschlag aus. Nach Filtration und anschließender Trocknung im Vakuum wird ein roter, kristalliner Feststoff isoliert. Ausbeute: 230 mg (21%) eines roten, kristallinen Feststoffes.

Elementaranalyse für $C_8H_{14}Cl_2Ni_2$ [$298.49 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$]: Ber. (Gef.) C 32.19 (31.59), H 4.73 (4.67).

1H -NMR (300.2 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 1.62 (s, 2H, *allyl-CH*₂), 1.89 (s, 3H, *allyl-CH*₃), 2.52 (s, 2H, *allyl-CH*₂).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75.5 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 22.2 (*allyl-CH*₃), 54.3 (*allyl-CH*₂), 120.1 (*allyl-C*_q).

[Ni(Me₂Im)(η^3 -H₂C=C(Me)-CH₂)(Cl)] 33^[258]

[Ni(COD)₂] (7.56 mmol, 2.08 g) gelöst in THF (40 mL) wird tropfenweise mit Methallylchlorid (11.1 mmol, 1.01 g, 1.10 mL) und nach 15 Minuten Rühren mit Me₂Im (9.10 mmol, 900 mg, 900 μ L) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und der anfallende grüne Niederschlag mit THF (10 mL) abfiltriert. Vom Filtrat werden die flüchtigen Bestandteile destillativ entfernt, der Rückstand in Hexan (20 mL) suspendiert, der Feststoff filtriert und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 730 mg (40%) eines gelben Feststoffes.

Elementaranalyse für $C_9H_{15}ClN_2Ni$ [$245.38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$]: Ber. (Gef.) C 44.05 (43.64), H 6.16 (6.08), N 11.43 (11.42).

IR (ATR [cm^{-1}]): 726 (m), 743 (m), 766 (s, *v-C-H,oop*), 838 (m), 857 (w), 879 (w), 930 (m), 1028 (m), 1090 (w), 1136 (w), 1236 (vs, *v-C-N,str*), 1319 (w), 1362 (w), 1379 (m), 1399 (s, *v-NC-H,bend*), 1420 (m), 1437 (m), 1462 (m), 1570 (w), 2940 (m, *aryl-v-C-H,str*), 2970 (m, *aryl-v-C-H,str*), 3023 (m, *aryl-v=C-H,str*), 3098 (vs, *aryl-v=C-H,str*), 3146 (m, *aryl-v=C-H,str*).

1H -NMR (500.1 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 1.41 (dd, 1H, $^4J_{HH} = 0.8 \text{ Hz}$, $^2J_{HH} = 1.9 \text{ Hz}$, *allyl-CH*₂), 1.83 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 1.9 \text{ Hz}$, $^4J_{HH} = 3.6 \text{ Hz}$, *allyl-CH*₂), 1.93 (s, 3H, *allyl-CH*₃), 2.88 (t, 1H, $^4J_{HH} = 0.9 \text{ Hz}$, *allyl-CH*₂), 3.40 (br s, 6H, NCH₃), 3.62 (d, 1H, $^4J_{HH} = 3.6 \text{ Hz}$, *allyl-CH*₂), 5.92 (s, 2H, NCHCHN).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 23.4 (*allyl-CH*₃), 37.1 (NCH₃), 43.0 (*allyl-CH*₂), 68.3 (*allyl-CH*₂), 119.4 (*allyl-C*_q), 121.6 (NCCN), 184.3 (NCN).

[Ni(^tBu₂Im)(η^3 -H₂C-C(Me)-CH₂)(Cl)] 34

Synthese ausgehend von [Ni(^tBu₂Im)(CO)₂] 4^[73]

[Ni(^tBu₂Im)(CO)₂] **4** (340 μ mol, 100 mg) wird in Hexan (10 mL) gelöst und tropfenweise mit Methallylchlorid (1.02 mmol, 92.1 mg, 100 μ L) gelöst in Hexan (10 mL) versetzt. Nach 5 Minuten Rühren wird ein starker Argonstrom durch die Reaktionslösung geleitet, bis sich kein erkennbarer Niederschlag mehr bildet. Das Reaktionsgemisch wird für 16 Stunden gerührt, in flüssigem Stickstoff abgekühlt, der ausfallende Feststoff abfiltriert und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 80.0 mg (71%) eines gelben Feststoffes.

Synthese ausgehend von [Ni(CO)₄]

[Ni(CO)₄] (20.7 mmol, 2.67 mL, 3.53 g) gelöst in THF (40 mL) wird über einen Tropftrichter mit ^tBu₂Im (20.7 mmol, 37.3 mL, 0.56 M Lösung in THF) unter Gasentwicklung versetzt und eine Stunde gerührt. Zur roten Lösung wird tropfenweise eine Lösung aus Methallylchlorid (60.8 mmol, 5.50 g, 6.00 mL) in THF (60 mL) gegeben und anschließend ein starker Argonstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Nach 2 Stunden wird nochmals Methallylchlorid (60.8 mmol, 5.50 g, 6.00 mL) gelöst in Hexan (60 mL) zugegeben und über Nacht gerührt. Nachdem für 30 Minuten ein Argonstrom durch das Reaktionsgemisch geleitet wurde, wird dieses filtriert, der Rückstand mit Hexan (20 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 4.73 g (72%) eines orangegelben Feststoffes.

Durch Lagern einer gesättigten Benzollösung bei Raumtemperatur, konnten für röntgenographische Untersuchungen geeignete Kristalle erhalten werden.

Elementaranalyse für C₁₅H₂₇ClN₂Ni [329.54 g · mol⁻¹]: Ber. (Gef.) C 54.67 (55.04), H 8.26 (8.30), N 8.50 (8.62).

IR (ATR [cm⁻¹]): 721 (m), 834 (w), 868 (w), 1023 (w), 1132 (w), 1149 (w), 1194 (s, ν -C-N, str), 1230 (vs, ν -C-N, str), 1289 (w), 1346 (s, ν -C-N, str), 1368 (s, ν -C=N, str), 1375 (s, ν -C=N, str), 1399 (m), 1419 (w), 1435 (w), 1474 (m), 2868 (w), 2967 (s, aryl- ν -C-H, str), 3024 (w, aryl- ν -C-H, str), 3036 (w, aryl- ν -C-H, str), 3107 (s, aryl- ν -C-H, str), 3149 (w, aryl- ν -C-H, str).

¹H-NMR (500.1 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 1.36 (s, 1H, allyl-CH₂), 1.73 (br s, 9H, ^tBu-CH₃), 1.96 (s, 9H, ^tBu-CH₃), 2.02 (s, 3H, allyl-CH₃), 2.11 (t, 1H, ⁴J_{HH} = 2.5 Hz, allyl-CH₂),

3.13 (s, 1H, *allyl-CH₂*), 3.54 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, *allyl-CH₂*), 6.57 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, NCHCHN), 6.64 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 23.4 (*allyl-CH₃*), 31.9 (*t*Bu-CH₃), 32.3 (*t*Bu-CH₃), 44.3 (*allyl-CH₂*), 57.7 (*t*Bu-C_q), 58.8 (*t*Bu-C_q), 65.9 (*allyl-CH₂*), 118.6 (NCCN), 118.8 (*allyl-C_q*), 119.1 (NCCN), 180.0 (NCN).

[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})(η^3 -H₂C-C(Me)-CH₂)(Cl)] 35

*Synthese ausgehend von [Ni(*i*Pr₂Im^{Me})(CO)₃] 8*

[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})(CO)₃] **8** (310 μmol , 100 mg), gelöst in Hexan (10 mL), wird mit Methallylchlorid (930 μmol , 84.1 mg, 91.7 μL) gelöst in Hexan (10 mL) versetzt. Nach 5 Minuten Rühren wird ein starker Argonstrom durch die Reaktionslösung geleitet, bis sich kein erkennbarer Niederschlag mehr bildet. Das Reaktionsgemisch wird für 16 Stunden gerührt und in flüssigem Stickstoff abgekühlt, wodurch ein gelber Feststoff ausfällt. Der Feststoff wird abfiltriert und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 80.0 mg (78%) eines gelben Feststoffes.

Synthese ausgehend von [Ni(CO)₄]

[Ni(CO)₄] (28.4 mmol, 4.85 g, 3.67 mL), gelöst in THF (60 mL), wird mit *i*Pr₂Im^{Me} (28.4 mmol, 51.2 mL, 0.56 M Lösung in THF) versetzt und 1.5 Stunden gerührt. Zur orangeroten Lösung wird tropfenweise eine Lösung aus Methallylchlorid (91.1 mmol, 8.25 g, 9.00 mL) in THF (60 mL) gegeben und anschließend 2 Stunden lang ein starker Argonstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Die flüchtigen Bestandteile werden destillativ entfernt, der Rückstand in Hexan (80 mL) suspendiert und 16 Stunden bei –30 °C gelagert. Die kalte Suspension wird filtriert, der Filterkuchen portionsweise mit Hexan (40 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 7.32 g (79%) eines gelben Feststoffes.

Elementaranalyse für C₁₅H₂₇ClN₂Ni [329.54 g · mol⁻¹]: Ber. (Gef.) C 54.67 (54.34), H 8.26 (8.20), N 8.50 (8.28).

IR (ATR [cm⁻¹]): 836 (w), 900 (w), 1026 (w), 1063 (w), 1086 (w), 1091 (w), 1107 (m), 1136 (w), 1226 (w), 1302 (m), 1366 (vs, *v*-C-N,*str*), 1381 (vs, *v*-C-N,*str*), 1395 (m), 1418 (m), 1436 (m), 1464 (m), 2933 (m, aryl-*v*-C-H,*str*), 2970 (vs, aryl-*v*-C-H,*str*), 3066 (w, aryl-*v*-C-H,*str*).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 1.27 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.36 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.47 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.51 (dd, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, *allyl-CH*₂), 1.55 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.58 (s, 3H, CCH_3), 1.59 (s, 3H, CCH_3), 2.02 (s, 3H, *allyl-CH*₃), 2.08 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, *allyl-CH*₂), 2.95 (t, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, *allyl-CH*₂), 3.57 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, *allyl-CH*₂), 5.54 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $i\text{Pr-CH}$), 5.81 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $i\text{Pr-CH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 9.6 (CCH_3), 9.7 (CCH_3), 22.2 ($i\text{Pr-CH}_3$), 22.3 ($i\text{Pr-CH}_3$), 22.6 ($i\text{Pr-CH}_3$), 22.8 ($i\text{Pr-CH}_3$), 23.3 (*allyl-CH*₃), 43.6 (*allyl-CH*₂), 53.1 ($i\text{Pr-CH}$), 53.2 ($i\text{Pr-CH}$), 67.0 (*allyl-CH*₂), 118.8 (*allyl-C*_q), 124.9 (NCCN), 125.5 (NCCN), 180.2 (NCN).

[Ni($i\text{Pr}_2\text{Im}$)($\eta^3\text{-H}_2\text{C-C(Me)-CH}_2$)(Cl)] 36

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (26.3 mmol, 4.49 g, 3.40 mL) gelöst in THF (20 mL) wird über einen Tropftrichter mit $i\text{Pr}_2\text{Im}$ (26.3 mmol, 4.00 g, 42.1 mL, 0.62 M Lösung in THF) unter Gasentwicklung versetzt und 10 min gerührt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird zur orangefarbenen Lösung tropfenweise eine Lösung aus Methallylchlorid (81.0 mmol, 7.34 g, 8.00 mL) in Hexan (60 mL) gegeben und anschließend ein starker Argonstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Nach 2 Stunden wird nochmals Hexan (60 mL) zugegeben und über Nacht gerührt. Die orangefarbene Suspension wird filtriert, der Rückstand mit Hexan (10 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 5.20 g (66%) eines orangebraunen Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{Ni}$ [$301.48 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$]: Ber. (Gef.) C 52.79 (53.25), H 7.69 (7.68), N 9.29 (9.88).

IR (ATR [cm^{-1}]): 728 (m), 835 (w), 858 (w), 882 (w), 905 (w), 1022 (w), 1135 (m), 1217 (vs, $\nu\text{-C-N, str}$), 1307 (w), 1371 (m), 1393 (m), 1413 (s, $\nu\text{-NC-H, bend}$), 1424 (s, $\nu\text{-NC-H, bend}$), 1436 (m), 1457 (m), 1465 (m), 1472 (m), 2877 (w), 2935 (m, $\text{aryl-}\nu\text{-C-H, str}$), 2972 (s, $\text{aryl-}\nu\text{-C-H, str}$), 3047 (w, $\text{aryl-}\nu\text{-C-H, str}$), 3090 (w, $\text{aryl-}\nu\text{-C-H, str}$), 3120 (w, $\text{aryl-}\nu\text{-C-H, str}$), 3155 (w, $\text{aryl-}\nu\text{-C-H, str}$).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 1.00 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.07 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.20 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.36 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.51 (dd, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, *allyl-CH*₂), 1.98 (s, 3H, *allyl-*

CH_3), 1.99 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 2.0$ Hz, $^4J_{HH} = 3.6$ Hz, *allyl-CH₂*), 2.92 (d, 1H, $^4J_{HH} = 0.8$ Hz, *allyl-CH₂*), 3.61 (d, 1H, $^4J_{HH} = 3.6$ Hz, *allyl-CH₂*), 5.28 (sept, 1H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, *iPr-CH*), 5.76 (sept, 1H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, *iPr-CH*), 6.32 (s, 2H, NCHCHN).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 23.0 (*iPr-CH₃*), 23.2 (*iPr-CH₃*), 23.4 (*iPr-CH₃*), 23.4 (*allyl-CH₃*), 23.7 (*iPr-CH₃*), 43.4 (*allyl-CH₂*), 52.4 (*iPr-CH*), 52.7 (*iPr-CH*), 68.2 (*allyl-CH₂*), 116.8 (NCCN), 117.2 (NCCN), 119.3 (*allyl-C_q*), 181.7 (NCN).

[Ni(*iPr*₂Im)(η^3 -H₂C-C(H)-C(Me)₂)(Br)] 37

[Ni(CO)₄] (12.9 mmol, 2.21 g, 1.67 mL) gelöst in THF (20 mL) wird über einen Tropftrichter mit *iPr*₂Im (12.9 mmol, 19.5 mL, 0.66 M Lösung in THF) unter Gasentwicklung versetzt und 15 min gerührt. Zur orangefarbenen Lösung wird anschließend tropfenweise eine Lösung aus 1-Brom-3-methylbut-2-en (33.8 mmol, 5.08 g, 4.00 mL) in Hexan (60 mL) gegeben und anschließend 2 Stunden lang ein starker Argonstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Nach Zugabe von Hexan (60 mL) wird der Feststoff abfiltriert und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 2.00 g (43%) eines gelben Feststoffes.

Elementaranalyse für C₁₄H₂₅BrN₂Ni [359.97 g · mol⁻¹]: Ber. (Gef.) C 46.71 (47.65), H 7.00 (7.05), N 7.78 (8.18).

IR (ATR [cm⁻¹]): 730 (m), 748 (w), 769 (w), 881 (w), 898 (w), 1003 (w), 1030 (m), 1057 (m), 1123 (m), 1215 (vs, *v-C-N, str*), 1239 (w), 1308 (m), 1338 (m), 1368 (s, *v-C=N, str*), 1394 (m), 1423 (s, *v-NC-H, bend*), 1447 (m), 1474 (m), 1531 (w), 1563 (w), 1607 (w), 1730 (m, *v-C=C, str*), 1898 (vs, *v-C=C, str*), 2018 (s, *v-C=C, str*), 2932 (w, *aryl-v-C-H, str*), 2974 (s, *aryl-v-C-H, str*), 3058 (w, *aryl-v=C-H, str*), 3089 (w, *aryl-v=C-H, str*), 3119 (w, *aryl-v=C-H, str*), 3158 (w, *aryl-v=C-H, str*).

In den NMR-Spektren können zwei Diastereomere von **37** detektiert und getrennt zugeordnet werden (Diastereomerenverhältnis A:A' = 10.0:0.4). Aufgrund des geringen Anteils von A' werden nicht alle Signale beobachtet.

Diastereomer A (Hauptprodukt)

1H -NMR (500.1 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 0.98 (d, 3H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, *iPr-CH₃*), 1.10 (d, 3H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, *iPr-CH₃*), 1.15 (d, 3H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, *iPr-CH₃*), 1.34 (s, 3H, *allyl-CH₃*), 1.36 (d, 3H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, *iPr-CH₃*), 1.56 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 3.2$ Hz, $^3J_{HH} = 12.9$ Hz, *allyl-CH₂*), 1.78 (s, 3H, *allyl-CH₃*), 2.27 (dd, 1H, $^2J_{HH} =$

3.2 Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, *allyl-CH₂*), 4.80 (m, 1H, *allyl-CH*), 5.06 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, *iPr-CH*), 5.76 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, *iPr-CH*), 6.27 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, NCHCHN), 6.35 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 20.8 (*allyl-CH₃*), 22.8 (*iPr-CH₃*), 23.2 (*iPr-CH₃*), 23.2 (*iPr-CH₃*), 23.3 (*iPr-CH₃*), 27.1 (*allyl-CH₃*), 36.1 (*allyl-CH₂*), 52.2 (*iPr-CH*), 53.0 (*iPr-CH*), 95.5 (*allyl-C_q*), 103.5 (*allyl-CH*), 117.1 (NCCN), 117.1 (NCCN), 182.0 (NCN).

Diastereomer A' (Nebenprodukt)

^1H -NMR (500.1 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 0.74 (s, 3H, *allyl-CH₃*), 0.77 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, *iPr-CH₃*), 0.85 (s, 3H, *allyl-CH₃*), 1.25 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, *iPr-CH₃*), 1.45 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, *iPr-CH₃*), 1.52 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, *iPr-CH₃*), 2.73 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 14.3$ Hz, *allyl-CH₂*), 3.63 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, *allyl-CH₂*), 5.10 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, *iPr-CH*), 6.94 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, *iPr-CH*), 6.32 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 21.3 (*allyl-CH₃*), 22.5 (*iPr-CH₃*), 23.2 (*iPr-CH₃*), 24.1 (*iPr-CH₃*), 24.2 (*iPr-CH₃*), 27.8 (*allyl-CH₃*), 58.4 (*allyl-CH₂*), 51.9 (*iPr-CH*), 52.3 (*iPr-CH*), 72.8 (*allyl-C_q*), 106.3 (*allyl-CH*), 116.8 (NCCN), 117.0 (NCCN), 184.5 (NCN).

[Ni(Me₂Im^{Me})(η^3 -H₂C-C(Me)-CH₂)(Cl)] 38

[Ni(CO)₄] (18.7 mmol, 3.20 g, 2.42 mL) gelöst in THF (20 mL) wird über einen Tropftrichter mit Me₂Im^{Me} (18.9 mmol, 2.35 g, 46.9 mL, 0.40 M Lösung in THF) unter Gasentwicklung versetzt und 10 Minuten gerührt. Zur gelben Lösung wird tropfenweise eine Lösung aus Methallylchlorid (56.7 mmol, 5.14 g, 5.60 mL) in Hexan (60 mL) gegeben und anschließend eine Stunde ein starker Argonstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Die resultierende orangefarbene Suspension wird filtriert und der Rückstand *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 3.75 g (73%) eines gelben Feststoffes.

Elementaranalyse für C₁₁H₁₉ClNi [273.43 g · mol⁻¹]: Ber. (Gef.) C 48.32 (48.98), H 7.00 (7.24), N 10.25 (10.51).

IR (ATR [cm^{-1}]): 806 (w), 842 (m), 858 (w), 892 (w), 928 (w), 1029 (m), 1096 (m), 1115 (w), 1163 (w), 1219 (w), 1268 (w), 1364 (s, $\nu_{\text{C}=\text{N},\text{str}}$), 1377 (vs, $\nu_{\text{C}=\text{N},\text{str}}$), 1436 (s, $\nu_{\text{NC-H},\text{bend}}$), 1473 (m), 1582 (m), 1640 (w), 1657 (w), 1719 (w, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 2792 (w), 2846 (m), 2941 (s, aryl- $\nu_{\text{C-H},\text{str}}$), 2967 (s, aryl- $\nu_{\text{C-H},\text{str}}$), 3069 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H},\text{str}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 1.31 (s, 6H, CCH_3), 1.51 (br d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, *allyl-CH₂*), 1.92 (br d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, *allyl-CH₂*), 2.02 (s, 3H, *allyl-CH₃*), 2.94 (br s, 1H, *allyl-CH₂*), 3.34 (br s, 3H, NCH_3), 3.56 (br s, 3H, NCH_3), 3.64 (br d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, *allyl-CH₂*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 8.3 (CCH_3), 23.5 (*allyl-CH₃*), 34.6 (NCH_3), 42.9 (*allyl-CH₂*), 68.0 (*allyl-CH₂*), 119.1 (*allyl-C_q*), 124.9 (NCCN), 180.6 (NCN).

[Ni(Et^tPrIm^{Me})($\eta^3\text{-H}_2\text{C-C(Me)-CH}_2$)(Cl)] 39

[Ni(CO)₄] (10.8 mmol, 1.85 g, 1.40 mL), gelöst in THF (20 mL), wird über einen Tropftrichter mit Et^tPrIm^{Me} (10.8 mmol, 17.7 mL, 0.61 M Lösung in THF) und 15 Minuten gerührt. Zur purpurfarbenen Lösung wird tropfenweise eine Lösung aus Methallylchlorid (43.2 mmol, 3.91 g, 4.23 mL) in Hexan (60 mL) gegeben und anschließend eine Stunde lang ein starker Argonstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Das Reaktionsgemisch wird mit Hexan (60 mL) versetzt, 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und die Suspension filtriert. Der Rückstand wird mit Hexan (10 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 2.16 g (63%) eines gelben Feststoffes.

Durch Lagern einer gesättigten Hexanlösung bei -30 °C, konnten für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle erhalten werden.

Elementaranalyse für $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{Ni}$ [315.51 g · mol⁻¹]: Ber. (Gef.) C 53.30 (53.14), H 7.99 (7.99), N 8.88 (8.57).

IR (ATR [cm^{-1}]): 798 (w), 835 (m), 851 (w), 895 (m), 1022 (w), 1101 (vs), 1135 (w), 1193 (w), 1265 (m), 1329 (vs, $\nu_{\text{C}=\text{N},\text{str}}$), 1341 (vs, $\nu_{\text{C}=\text{N},\text{str}}$), 1363 (m), 1379 (vs, $\nu_{\text{C}=\text{N},\text{str}}$), 1396 (s), 1411 (m), 1429 (s, $\nu_{\text{NC-H},\text{bend}}$), 1452 (s, $\nu_{\text{NC-H},\text{bend}}$), 1494 (w), 1657 (w), 2932 (s, aryl- $\nu_{\text{C-H},\text{str}}$), 2949 (s, aryl- $\nu_{\text{C-H},\text{str}}$), 2979 (vs, aryl- $\nu_{\text{C-H},\text{str}}$), 3048 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H},\text{str}}$), 3072 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H},\text{str}}$).

In den NMR-Spektren können zwei Diastereomere detektiert und getrennt zugeordnet werden (Diastereomerenverhältnis B:B' = 1.00:0.94).

Diastereomer B (Hauptprodukt)

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 1.14 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, Et- CH_3), 1.40 (q, 3H, $^5J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, CCH₃), 1.51 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, allyl- CH_2), 1.53 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *i*Pr- CH_3), 1.57 (q, 3H, $^5J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, CCH₃), 1.59 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *i*Pr- CH_3), 2.04 (s, 3H, allyl- CH_3), 2.04 (m, 1H, allyl- CH_2), 2.96 (m, 1H, allyl- CH_2), 3.60 (m, 1H, allyl- CH_2), 3.88 (dq, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 14.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, Et- CH_2), 4.15 (dq, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 14.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, Et- CH_2), 5.55 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *i*Pr- CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 8.1 (CCH₃), 9.8 (CCH₃), 16.2 (Et- CH_3), 22.8 (*i*Pr- CH_3), 23.0 (*i*Pr- CH_3), 23.2 (allyl- CH_3), 43.3 (Et- CH_2), 43.4 (allyl- CH_2), 52.7 (*i*Pr- CH), 67.7 (allyl- CH_2), 118.8 (allyl- C_q), 124.1 (NCCN), 125.2 (NCCN), 180.1 (NCN).

Diastereomer B' (Nebenprodukt)

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 1.31 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, Et- CH_3), 1.33 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *i*Pr- CH_3), 1.37 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *i*Pr- CH_3), 1.43 (q, 3H, $^5J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, CCH₃), 1.51 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, allyl- CH_2), 1.59 (q, 3H, $^5J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, CCH₃), 2.00 (s, 3H, allyl- CH_3), 2.04 (m, 1H, allyl- CH_2), 2.96 (m, 1H, allyl- CH_2), 3.60 (m, 1H, allyl- CH_2), 4.25 (dq, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 14.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, Et- CH_2), 4.48 (dq, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 14.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, Et- CH_2), 5.23 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *i*Pr- CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 8.1 (CCH₃), 9.9 (CCH₃), 16.5 (Et- CH_3), 22.4 (*i*Pr- CH_3), 22.5 (*i*Pr- CH_3), 23.4 (allyl- CH_3), 43.4 (allyl- CH_2), 43.5 (Et- CH_2), 52.6 (*i*Pr- CH), 67.8 (allyl- CH_2), 119.0 (allyl- C_q), 124.5 (NCCN), 125.6 (NCCN), 180.0 (NCN).

[Ni(Me'Bulm)($\eta^3\text{-H}_2\text{C-C(Me)-CH}_2$)(Cl)] 40

[Ni(CO)₄] (18.8 mmol, 3.02 g, 2.43 mL) gelöst in Hexan (20 mL) wird über einen Tropftrichter mit Me'Bulm (18.8 mmol, 50.5 mL, 0.37 M Lösung in THF) unter Gasentwicklung versetzt und 15 Minuten gerührt. Zur gelben Lösung wird tropfenweise eine Lösung aus

Methallylchlorid (56.7 mmol, 5.14 g, 5.60 mL) in Hexan (60 mL) gegeben und anschließend 2 Stunden lang ein starker Argonstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Das Reaktionsgemisch wird mit Hexan (60 mL) und THF (25 mL) versetzt, 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Der Rückstand wird mit Hexan (10 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Der gelbe Feststoff wird in THF (140 mL) suspendiert, filtriert und die Mutterlauge bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, wodurch für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle erhalten werden konnten. Eine eindeutige Charakterisierung der Verbindung über IR- und NMR-Spektroskopie war jedoch nicht möglich.

4.10 Darstellung von NHC-stabilisierten, alkylierten Nickelallylkomplexen

[Ni(Me₂Im)(η^3 -H₂C=C(Me)-CH₂)(Me)] 41

[Ni(Me₂Im)(η^3 -H₂C=C(Me)-CH₂)(Cl)] **33** (611 μmol , 150 mg) wird in Diethylether (20 mL) suspendiert und bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit MeMgCl (734 μmol , 250 μL , 3 M Lösung in THF) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird sofort heller in der Farbe. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird 1,4-Dioxan (2 mL) hinzugegeben und eine weitere Stunde gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Celite filtriert, mit Diethylether (20 mL) gewaschen und das Lösungsmittel destillativ entfernt. (Anmerkung: Das Produkt ist bei Raumtemperatur flüssig!) Die verbleibende schwerflüchtige Flüssigkeit wird in Hexan (10 mL) gelöst und 16 Stunden bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Die überstehende Lösung des Zweiphasengemischs wird mit einer Spritze abgenommen und der Rückstand kurz im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 120 mg (87%) einer rotbraunen, viskosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (500.1 MHz, $23\text{ }^{\circ}\text{C}$, C₆D₆): δ [ppm] = 0.15 (s, 3H, Ni-CH₃), 1.80 (br s, 1H, *allyl*-CH₂), 1.89 (s, 3H, *allyl*-CH₃), 2.45 (br d, 1H, ⁴J_{HH} = 0.9 Hz, *allyl*-CH₂), 2.48 (d, 1H, ⁴J_{HH} = 3.6 Hz, *allyl*-CH₂), 2.96 (dd, 1H, ²J_{HH} = 1.7 Hz, ⁴J_{HH} = 3.6 Hz, *allyl*-CH₂), 3.15 (br s, 3H, NCH₃), 3.30 (br s, 3H, NCH₃), 6.05 (s, 2H, NCHCHN).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, $23\text{ }^{\circ}\text{C}$, C₆D₆): δ [ppm] = -18.3 (Ni-CH₃), 25.0 (*allyl*-CH₃), 36.7 (NCH₃), 49.9 (*allyl*-CH₂), 55.6 (*allyl*-CH₂), 118.1 (*allyl*-C_q), 121.1 (NCCN), 197.5 (NCN).

[Ni(ⁱPr₂Im)(η^3 -H₂C-C(Me)-CH₂)(Me)] 42

[Ni(ⁱPr₂Im)(η^3 -H₂C-C(Me)-CH₂)(Cl)] **36** (6.62 mmol, 2.00 g) wird in Diethylether (60 mL) suspendiert und bei 0 °C mit MeLi (7.94 mmol, 5.29 mL, 1.9 M Lösung in Diethylether) versetzt. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel destillativ entfernt, der Rückstand in Pentan (60 mL) suspendiert und über Celite filtriert. Der Filterkuchen wird mit Pentan (20 mL) gewaschen und die Mutterlauge *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 1.47 g (80%) eines gelben Feststoffes.

Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten Benzollösung bei Raumtemperatur, konnten für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle erhalten werden.

Elementaranalyse für C₁₄H₂₆N₂Ni [281.07 g · mol⁻¹]: Ber. (Gef.) C 59.08 (58.64), H 9.32 (9.37), N 9.97 (9.86).

IR (ATR [cm⁻¹]): 414 (w), 438 (w), 504 (s, *v*-C-C), 567 (s, *v*-C-C), 627 (m), 663 (s, *v*-C-H,*oop*), 687 (vs, *v*-C-H,*oop*), 716 (m), 793 (m), 829 (s, *v*-C-H,*oop*), 860 (m), 879 (m), 992 (m), 1019 (s, *v*-C-H,*bend*), 1056 (w), 1135 (s), 1212 (vs, *v*-C-N,*str*), 1262 (w), 1305 (s), 1371 (s, *v*-C=N,*str*), 1418 (vs, *v*-NC-H,*bend*), 1457 (m), 1537 (w), 1641 (w), 2806 (w), 2876 (m, aryl-*v*-C-H,*str*), 2933 (m, aryl-*v*-C-H,*str*), 2973 (s, aryl-*v*-C-H,*str*), 3039 (m, aryl-*v*=C-H,*str*), 3093 (w, aryl-*v*=C-H,*str*), 3122 (w, aryl-*v*=C-H,*str*), 3162 (w, aryl-*v*=C-H,*str*).

¹H-NMR (500.1 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 0.07 (s, 3H, Ni-CH₃), 1.05 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁱPr-CH₃), 1.06 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁱPr-CH₃), 1.08 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁱPr-CH₃), 1.18 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁱPr-CH₃), 1.77 (s, 1H, *allyl*-CH₂), 1.88 (s, 3H, *allyl*-CH₃), 2.39 (d, 1H, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, *allyl*-CH₂), 2.51 (d, 1H, ²J_{HH} = 3.7 Hz, *allyl*-CH₂), 2.85 (dd, 1H, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, ²J_{HH} = 3.7 Hz, *allyl*-CH₂), 4.89 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁱPr-CH), 5.22 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁱPr-CH), 6.45 (d, 1H, ³J_{HH} = 2.0 Hz, NCHCHN), 6.47 (d, 1H, ³J_{HH} = 2.0 Hz, NCHCHN).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = -17.8 (Ni-CH₃), 23.0 (ⁱPr-CH₃), 23.2 (ⁱPr-CH₃), 23.3 (ⁱPr-CH₃), 23.3 (ⁱPr-CH₃), 25.0 (*allyl*-CH₃), 50.9 (*allyl*-CH₂), 51.7 (ⁱPr-CH), 51.9 (ⁱPr-CH), 55.0 (*allyl*-CH₂), 116.4 (NCCN), 116.4 (*allyl*-C_q), 117.8 (NCCN), 194.0 (NCN).

[Ni(ⁱPr₂Im)(η^3 -H₂C-C(H)-C(Me)₂)(Me)] 43

[Ni(ⁱPr₂Im)(η^3 -H₂C-C(H)-C(Me)₂)(Br)] **37** (1.39 mmol, 500 mg) suspendiert in Diethylether (40 mL) wird bei 0 °C mit MeMgCl (1.80 mmol, 600 μ L, 3 M Lösung in THF) versetzt. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird 1,4-Dioxan (0.5 mL) hinzugegeben und für weitere 30 Minuten gerührt. Die Suspension wird über Celite filtriert, der Filterkuchen zweimal mit Diethylether (10 mL) gewaschen und das Filtrat *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 381 mg (92%) einer orangefarbenen, viskosen Flüssigkeit.

Elementaranalyse für C₁₅H₂₈N₂Ni [295.10 g · mol⁻¹]: Ber. (Gef.) C 61.05 (60.2), H 9.56 (9.40), N 9.49 (9.62).

IR (ATR [cm⁻¹]): 481 (m), 514 (s, ν_{C-C}), 551 (m), 574 (m), 630 (w), 690 (vs, $\nu_{C-H,oop}$), 716 (m), 757 (w), 810 (m), 843 (m), 882 (w), 906 (w), 929 (w), 963 (w), 992 (w), 1022 (m), 1062 (s), 1135 (m), 1212 (vs, $\nu_{C-N, str}$), 1262 (w), 1308 (s, $\nu_{C=N, str}$), 1365 (s, $\nu_{C=N, str}$), 1411 (vs, $\nu_{NC-H, bend}$), 1461 (m), 1511 (w), 2710 (w), 2803 (w), 2843 (m), 2873 (m), 2926 (m, aryl- $\nu_{C-H, str}$), 2969 (s, aryl- $\nu_{C-H, str}$), 3049 (w, aryl- $\nu_{C-H, str}$), 3132 (w, aryl- $\nu_{C-H, str}$).

In den NMR-Spektren können zwei Diastereomere detektiert und getrennt zugeordnet werden (Diastereomerenverhältnis A:A' = 1.00:0.13).

Diastereomer A (Hauptprodukt)

¹H-NMR (500.1 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = -0.14 (s, 3H, Ni-CH₃), 0.99 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁱPr-CH₃), 1.01 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁱPr-CH₃), 1.08 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁱPr-CH₃), 1.17 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁱPr-CH₃), 1.39 (s, 3H, allyl-CH₃), 1.75 (d, 1H, ²J_{HH} = 2.1 Hz, allyl-CH₂), 1.80 (s, 3H, allyl-CH₃), 2.65 (dd, 1H, ²J_{HH} = 2.1 Hz, ³J_{HH} = 7.9 Hz, allyl-CH₂), 4.74 (m, 2H, allyl-CH und ⁱPr-CH), 5.20 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁱPr-CH), 6.34 (d, 1H, ³J_{HH} = 2.0 Hz, NCHCHN), 6.38 (d, 1H, ³J_{HH} = 2.0 Hz, NCHCHN).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = -5.0 (Ni-CH₃), 20.3 (allyl-CH₃), 23.0 (ⁱPr-CH₃), 23.1 (ⁱPr-CH₃), 23.2 (ⁱPr-CH₃), 23.3 (ⁱPr-CH₃), 25.6 (allyl-CH₃), 42.7 (allyl-CH₂), 51.6 (ⁱPr-CH), 52.2 (ⁱPr-CH), 75.6 (allyl-CH), 105.5 (allyl-C_q), 116.1 (NCCN), 116.5 (NCCN), 194.6 (NCN).

Diastereomer A' (Nebenprodukt)

¹H-NMR (500.1 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 0.06 (s, 3H, Ni-CH₃), 1.04 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ⁱPr-CH₃), 1.05 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ⁱPr-CH₃), 1.09 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ⁱPr-CH₃), 1.18 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ⁱPr-CH₃), 1.27 (s, 3H, *allyl*-CH₃), 1.43 (s, 3H, *allyl*-CH₃), 2.29 (dd, 1H, ²J_{HH} = 3.0 Hz, ³J_{HH} = 13.4 Hz, *allyl*-CH₂), 2.95 (dd, 1H, ²J_{HH} = 3.0 Hz, ³J_{HH} = 7.7 Hz, *allyl*-CH₂), 4.85 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ³J_{HH} = 13.4 Hz, *allyl*-CH), 4.93 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ⁱPr-CH), 5.4 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ⁱPr-CH), 6.33 (d, 1H, ³J_{HH} = 2.1 Hz, NCHCHN), 6.34 (d, 1H, ³J_{HH} = 2.1 Hz, NCHCHN).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = -18.7 (Ni-CH₃), 20.9 (*allyl*-CH₃), 22.5 (ⁱPr-CH₃), 23.7 (ⁱPr-CH₃), 24.1 (ⁱPr-CH₃), 24.1 (ⁱPr-CH₃), 27.8 (*allyl*-CH₃), 45.4 (*allyl*-CH₂), 51.2 (ⁱPr-CH), 51.4 (ⁱPr-CH), 76.9 (*allyl*-CH), 105.8 (*allyl*-C_q), 116.2 (NCCN), 116.2 (NCCN), 195.9 (NCN).

[Ni(^tBu₂Im)(η^3 -H₂C-C(Me)-CH₂)(Me)] 44

[Ni(^tBu₂Im)(η^3 -H₂C-C(Me)-CH₂)(Cl)] **34** (9.10 mmol, 3.00 g) suspendiert in Diethylether (100 mL) wird bei 0 °C tropfenweise mit MeMgCl (22.8 mmol, 7.60 mL, 3 M Lösung in THF) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, mit 1,4-Dioxan (3 mL) versetzt und für weitere 2 Stunden gerührt. Die gelbe Suspension wird über Celite filtriert, der Rückstand viermal mit Diethylether (20 mL) gewaschen und vom Filtrat alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der verbleibende Rückstand wird in Hexan (50 ml) aufgenommen, filtriert und das Filtrat 16 Stunden bei -60 °C gelagert. Der sich bildende Niederschlag wird durch Abdekantieren der überstehenden Lösung und anschließender Trocknung *in vacuo* isoliert. Ausbeute: 2.24 g (79%) eines gelben Feststoffes.

Elementaranalyse für C₁₆H₃₀N₂Ni [309.12 g · mol⁻¹]: Ber. (Gef.) C 62.17 (61.86), H 9.78 (9.62), N 9.06 (8.80).

IR (ATR [cm⁻¹]): 712 (w), 835 (m), 871 (w), 965 (m), 1011 (w), 1028 (w), 1119 (w), 1134 (w), 1144 (m), 1195 (s, ν -C-N, *str*), 1221 (vs, ν -C-N, *str*), 1260 (w), 1277 (w), 1343 (vs, ν -C=N, *str*), 1365 (s, ν -C=N, *str*), 1391 (m), 1457 (w), 1473 (m), 2915 (s, aryl- ν -C-H, *str*), 2967 (s, aryl- ν -C-H, *str*), 3052 (w, aryl- ν -C-H, *str*), 3165 (w, aryl- ν -C-H, *str*).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 0.04 (s, 3H, Ni- CH_3), 1.56 (d, 9H, $^5J_{\text{HH}} = 0.3$ Hz, $^t\text{Bu-CH}_3$), 1.68 (d, 9H, $^5J_{\text{HH}} = 0.3$ Hz, $^t\text{Bu-CH}_3$), 1.80 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, *allyl-CH*₂), 2.01 (br s, 3H, *allyl-CH*₃), 2.53 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, *allyl-CH*₂), 2.62 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, *allyl-CH*₂), 2.79 (dd, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, *allyl-CH*₂), 6.67 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 0.3$ Hz, NCHCHN), 6.67 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 0.3$ Hz, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = -14.8 (Ni- CH_3), 25.1 (*allyl-CH*₃), 31.2 ($^t\text{Bu-CH}_3$), 31.6 ($^t\text{Bu-CH}_3$), 51.7 (*allyl-CH*₂), 54.2 (*allyl-CH*₂), 57.1 ($^t\text{Bu-C}_q$), 57.8 ($^t\text{Bu-C}_q$), 117.3 (*allyl-C}_q*), 117.8 (NCCN), 117.9 (NCCN), 193.2 (NCN).

[Ni($^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$)($\eta^3\text{-H}_2\text{C=C(Me)-CH}_2$)(Me)] 45

[Ni($^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$)($\eta^3\text{-H}_2\text{C=C(Me)-CH}_2$)(Cl)] **35** (10.6 mmol, 3.50 g) suspendiert in Diethylether (100 mL) wird bei 0 °C tropfenweise mit MeMgCl (27.0 mmol, 9.00 mL, 3 M Lösung in THF) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, mit 1,4-Dioxan (2 mL) versetzt und für weitere 16 Stunden gerührt. Die gelbe Suspension wird über Celite filtriert, der Rückstand fünfmal mit Diethylether (20 mL) gewaschen und vom Filtrat alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der verbleibende Rückstand wird in Hexan (140 ml) aufgenommen, filtriert und der Rückstand portionsweise mit Diethylether (30 mL) gewaschen. Vom Filtrat werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt, der Feststoff in Hexan (30 mL) aufgenommen und 16 Stunden bei -60 °C gelagert. Der sich bildende Niederschlag wird durch Abdekantieren der überstehenden Lösung und Trocknung *in vacuo* isoliert. Ausbeute: 3.03 g (92%) eines gelben Feststoffes.

Durch Lagern einer gesättigten Hexanlösung bei -30 °C, konnten für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle erhalten werden.

Elementaranalyse für $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Ni}$ [309.12 g · mol⁻¹]: Ber. (Gef.) C 62.17 (61.74), H 9.78 (9.73), N 9.06 (8.95).

IR (ATR [cm⁻¹]): 412 (w), 44p (m), 508 (m), 547 (m), 573 (w), 614 (m), 679 (w), 698 (s, $\nu_{\text{C-H,oop}}$), 751 (m), 834 (vs, $\nu_{\text{C-H,oop}}$), 855 (m), 904 (m), 942 (m), 1024 (m), 1073 (w), 1103 (m), 1136 (m), 1163 (w), 1195 (m), 1220 (m), 1248 (m), 1307 (s, $\nu_{\text{C=N, str}}$), 1364 (vs, $\nu_{\text{C=N, str}}$), 1411 (m), 1438 (m), 1458 (m), 1485 (w), 1622 (s, $\nu_{\text{C=C}}$), 2804 (w), 2868 (m), 2904 (m), 2935 (m, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$), 2970 (m, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$), 3043 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 0.23 (s, 3H, Ni- CH_3), 1.22 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.24 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.28 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.33 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.65 (m, 3H, CCH₃), 1.67 (m, 3H, CCH₃), 1.85 (br s, 1H, *allyl-CH*₂), 1.97 (s, 3H, *allyl-CH*₃), 2.50 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, *allyl-CH*₂), 2.61 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz, *allyl-CH*₂), 2.92 (dd, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz, *allyl-CH*₂), 5.14 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $i\text{Pr-CH}$), 5.47 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $i\text{Pr-CH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = -17.5 (Ni- CH_3), 9.8 (CCH₃), 9.8 (CCH₃), 22.1 ($i\text{Pr-CH}_3$), 22.2 ($i\text{Pr-CH}_3$), 22.3 ($i\text{Pr-CH}_3$), 22.4 ($i\text{Pr-CH}_3$), 24.9 (*allyl-CH*₃), 51.1 (*allyl-CH*₂), 52.4 ($i\text{Pr-CH}$), 52.7 ($i\text{Pr-CH}$), 54.5 (*allyl-CH*₂), 117.5 (*allyl-C*_q), 124.5 (NCCN), 124.5 (NCCN), 193.1 (NCN).

[Ni(Et^{*i*}PrIm^{Me})($\eta^3\text{-H}_2\text{C-C(Me)-CH}_2$)(Me)] 46

[Ni(Et^{*i*}PrIm)($\eta^3\text{-H}_2\text{C-C(Me)-CH}_2$)(Cl)] **39** (475 μmol , 150 mg) wird in Diethylether (20 mL) suspendiert und bei 0 °C mit MeMgCl (523 μmol , 174 μL , 3 M Lösung in THF) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, mit 1,4-Dioxan (180 μL) versetzt und für weitere 30 Minuten gerührt. Die gelbe Suspension wird über Celite filtriert, der Rückstand mit Diethylether (10 mL) gewaschen und vom Filtrat alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der verbleibende Rückstand wird in Pentan (10 ml) aufgenommen, filtriert und das Filtrat im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 63.0 mg (45%) eines gelben Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Ni}$ [295.10 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]: Ber. (Gef.) C 61.05 (60.73), H 9.56 (9.81), N 9.49 (9.22).

In den NMR-Spektren können zwei Diastereomere beobachtet und getrennt zugeordnet werden (Diastereomerenverhältnis B:B' = 1.00:0.94).

Diastereomer B (Hauptprodukt)

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 0.21 (s, 3H, Ni- CH_3), 1.02 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, Et- CH_3), 1.31 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.35 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.49 (d, 3H, $^5J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, CCH₃), 1.66 (d, 3H, $^5J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, CCH₃), 1.82 (s, 1H, *allyl-CH*₂), 1.98 (s, 3H, *allyl-CH*₃), 2.52 (m, 1H, *allyl-CH*₂), 2.59 (m, 1H, *allyl-CH*₂), 2.93 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz, *allyl-CH*₂), 3.71 (dq, 1H,

$^2J_{\text{HH}} = 14.2 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$, Et-CH₂), 3.97 (m, 1H, Et-CH₂), 5.28 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$, *i*Pr-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = -17.1 (Ni-CH₃), 8.3 (CCH₃), 10.0 (CCH₃), 16.1 (Et-CH₃), 22.4 (*i*Pr-CH₃), 22.5 (*i*Pr-CH₃), 24.8 (*allyl*-CH₃), 42.8 (Et-CH₂), 51.0 (*allyl*-CH₂), 52.3 (*i*Pr-CH), 55.0 (*allyl*-CH₂), 117.6 (*allyl*-C_q), 123.6 (NCCN), 124.7 (NCCN), 193.2 (NCN).

Diastereomer B' (Nebenprodukt)

^1H -NMR (500.1 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 0.23 (s, 3H, Ni-CH₃), 1.10 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$, Et-CH₃), 1.24 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$, *i*Pr-CH₃), 1.26 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$, *i*Pr-CH₃), 1.50 (d, 3H, $^5J_{\text{HH}} = 0.7 \text{ Hz}$, CCH₃), 1.65 (d, 3H, $^5J_{\text{HH}} = 0.7 \text{ Hz}$, CCH₃), 1.87 (s, 1H, *allyl*-CH₂), 1.97 (s, 3H, *allyl*-CH₃), 2.51 (m, 1H, *allyl*-CH₂), 2.59 (m, 1H, *allyl*-CH₂), 2.95 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 1.6 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{HH}} = 3.6 \text{ Hz}$, *allyl*-CH₂), 3.97 (m, 1H, Et-CH₂), 4.17 (dq, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 14.2 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$, Et-CH₂), 4.97 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$, *i*Pr-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = -17.1 (Ni-CH₃), 8.2 (CCH₃), 10.0 (CCH₃), 16.2 (Et-CH₃), 22.2 (*i*Pr-CH₃), 22.3 (*i*Pr-CH₃), 25.0 (*allyl*-CH₃), 43.0 (Et-CH₂), 51.2 (*allyl*-CH₂), 52.0 (*i*Pr-CH), 55.1 (*allyl*-CH₂), 117.7 (*allyl*-C_q), 123.5 (NCCN), 124.7 (NCCN), 192.9 (NCN).

[Ni(*i*Pr₂Im)(η^3 -H₂C-C(Me)-CH₂)(Ph)] 47

[Ni(*i*Pr₂Im)(η^3 -H₂C-C(Me)-CH₂)(Cl)] **36** (995 μmol , 300 mg) wird in Diethylether (20 mL) suspendiert und bei 0 °C mit PhLi (1.32 mmol, 1.00 mL, 1.9 M Lösung in Di-*n*-butylether) versetzt. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird die bernsteinfarbene Lösung vom zähen schwarzen Rückstand abdekantiert und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der Rückstand wird in Pentan (10 mL) suspendiert, filtriert, mit Toluol (10 mL) gewaschen und die Mutterlauge *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 46.0 mg (13%) eines beigefarbenen Feststoffes.

IR (ATR [cm⁻¹]): 441 (m), 477 (w), 567 (m), 644 (m), 683 (vs, $\nu_{\text{C-H,oop}}$), 730 (vs, $\nu_{\text{C-H,oop}}$), 829 (s, $\nu_{\text{C-H,oop}}$), 869 (m), 1016 (s), 1056 (w), 1099 (w), 1129 (w), 1208 (vs, $\nu_{\text{C-N, str}}$), 1241 (w), 1262 (w), 1308 (m), 1322 (m), 1368 (s), 1418 (vs, $\nu_{\text{NC-H, bend}}$), 1461 (s, $\nu_{\text{NC-H, bend}}$),

1564 (m), 2873 (w), 2930 (w, aryl- ν -C-H,*str*), 2969 (m, aryl- ν -C-H,*str*), 3039 (w, aryl- ν -C-H,*str*), 3132 (w, aryl- ν -C-H,*str*).

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 0.92 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, *i*Pr- CH_3), 1.00 (d, 9H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, *i*Pr- CH_3), 1.85 (br s, 1H, *allyl*- CH_2), 1.92 (s, 3H, *allyl*- CH_3), 2.54 (m, 2H, *allyl*- CH_2), 3.08 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz, *allyl*- CH_2), 5.00 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, *i*Pr- CH), 5.30 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, *i*Pr- CH), 6.28 (br s, 2H, NCHCHN), 7.03 (m, 1H, aryl- H_p), 7.21 (m, 2H, aryl- H_m), 7.70 (m, 2H, aryl- H_o).

[Ni(*i*Pr₂Im)(η^3 -H₂C-C(Me)-CH₂)(CH₂Ph)] 48

[Ni(*i*Pr₂Im)(η^3 -H₂C-C(Me)-CH₂)(Cl)] **36** (498 μmol , 150 mg) wird in Diethylether (20 mL) suspendiert und bei 0 °C mit PhCH₂MgBr (1.30 mmol, 6.50 mL, 0.20 M Lösung in Diethylether) versetzt. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird die bernsteinfarbene Lösung mit 1,4-Dioxan (0.5 mL) versetzt und nach weiteren 15 Minuten Rühren über Celite filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird destillativ entfernt, wodurch ein zähflüssiger, orangefarbener Rückstand erhalten wird. Durch Lagern dieses Rückstands bei Raumtemperatur für 30 Tage, konnten für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle erhalten werden. Eine eindeutige Charakterisierung der Verbindung über IR- und NMR-Spektroskopie war jedoch nicht möglich.

[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})(η^3 -H₂C-C(Me)-CH₂)(Ph)] 49

[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})(η^3 -H₂C-C(Me)-CH₂)(Cl)] **35** (3.03 mmol, 1.00 g) wird in Diethylether (60 mL) suspendiert und bei 0 °C tropfenweise mit PhLi (2.94 mmol, 1.55 mL, 1.9 M Lösung in Di-*n*-butylether) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 30 Minuten bei 0 °C gerührt und von der erhaltenen dunkelorange-farbenen Suspension werden die flüchtigen Bestandteile destillativ entfernt. Der Rückstand wird in Pentan (20 mL) suspendiert, über Celite filtriert, der Filterkuchen mit Pentan (10 mL) gewaschen und die Mutterlauge 16 Stunden bei -60 °C gelagert, wobei ein Feststoff ausfällt. Der erhaltene Feststoff wird filtriert und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 177 mg (15%) eines braunen Feststoffes.

Durch Lagern einer gesättigten Pentanlösung bei -80 °C, konnten für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle erhalten werden.

Elementaranalyse für C₂₁H₃₂N₂Ni [371.19 g · mol⁻¹]: Ber. (Gef.) C 67.95 (68.17), H 8.69 (8.74), N 7.55 (7.35).

IR (ATR [cm⁻¹]): 726 (m), 837 (w), 875 (w), 1019 (m), 1106 (w), 1134 (w), 1134 (w), 1223 (m), 1311 (s, $\nu_{C=N, str}$), 1368 (vs, $\nu_{C=N, str}$), 1395 (w), 1415 (m), 1437 (m), 1458 (m), 1464 (s, $\nu_{NC-H, bend}$), 1473 (m), 1564 (w), 2877 (w), 2934 (m, aryl- $\nu_{C-H, str}$), 2977 (s, aryl- $\nu_{C-H, str}$), 3039 (m, aryl- $\nu_{C-H, str}$).

¹H-NMR (500.1 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 1.11 (d, 3H, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, *i*Pr-CH₃), 1.13 (d, 3H, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, *i*Pr-CH₃), 1.13 (d, 3H, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, *i*Pr-CH₃), 1.25 (d, 3H, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, *i*Pr-CH₃), 1.58 (d, 3H, $^5J_{HH} = 0.6$ Hz, CCH₃), 1.58 (d, 3H, $^5J_{HH} = 0.6$ Hz, CCH₃), 1.88 (d, 1H, $^2J_{HH} = 0.6$ Hz, *allyl*-CH₂), 1.96 (s, 3H, *allyl*-CH₃), 2.57 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 0.6$ Hz, $^4J_{HH} = 2.0$ Hz, *allyl*-CH₂), 2.59 (d, 1H, $^2J_{HH} = 3.6$ Hz, *allyl*-CH₂), 3.10 (dd, 1H, $^4J_{HH} = 2.0$ Hz, $^2J_{HH} = 3.6$ Hz, *allyl*-CH₂), 5.38 (sept, 1H, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, *i*Pr-CH), 5.65 (sept, 1H, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, *i*Pr-CH), 7.11 (m, 1H, aryl-H_p), 7.29 (m, 2H, aryl-H_m), 7.82 (m, 2H, aryl-H_o).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 9.8 (CCH₃), 9.9 (CCH₃), 21.8 (*i*Pr-CH₃), 22.0 (*i*Pr-CH₃), 22.2 (*i*Pr-CH₃), 22.4 (*i*Pr-CH₃), 24.5 (*allyl*-CH₃), 51.4 (*allyl*-CH₂), 53.0 (*i*Pr-CH), 53.2 (*i*Pr-CH), 60.4 (*allyl*-CH₂), 120.0 (*allyl*-C_q), 121.3 (aryl-C_o), 124.8 (NCCN), 124.9 (NCCN), 126.2 (aryl-C_p), 140.8 (aryl-C_m), 165.6 (aryl-C_i), 189.5 (NCN).

4.11 Darstellung von Aminocarben-stabilisierten Nickelkomplexen

***trans*-[Ni(*i*Bulm-C₂H₄-NH*i*Bu)₂(Br)₂] 50**

Eine Suspension von [NiBr₂(DME)] (2.07 mmol, 640 mg) in THF (10 mL) wird tropfenweise mit einer Lösung von *i*Bulm-C₂H₄-NH*i*Bu (4.15 mmol, 926 mg, 900 μ L) in THF (10 mL) versetzt und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der violette Rückstand in Hexan (10 mL) suspendiert. Das Gemisch wird filtriert, der Rückstand mit Hexan (10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.28 g (81%) eines violetten Feststoffes.

Durch Verdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten THF-Lösung bei Raumtemperatur, konnten für röntgenographische Untersuchungen geeignete Kristalle erhalten werden.

Elementaranalyse für C₂₆H₅₀Br₂N₆Ni [665.23 g · mol⁻¹]: Ber. (Gef.) C 46.94 (46.91), H 7.58 (7.43), N 12.63 (12.78).

IR (ATR [cm⁻¹]): 719 (w), 1081 (w), 1115 (w), 1154 (m), 1183 (w), 1216 (s, *v*-C-N,*str*), 1229 (vs, *v*-C-N,*str*), 1251 (w), 1305 (w), 1317 (w), 1359 (m), 1370 (m), 1380 (m), 1395 (m), 1415 (m), 1437 (w), 1457 (w), 1477 (w), 2830 (w), 2958 (vs, aryl-*v*-C-H,*str*), 3145 (w, aryl-*v*-C-H,*str*), 3290 (w, *v*-N-H,*str*).

In den NMR-Spektren können zwei Diastereomere beobachtet und getrennt zugeordnet werden (Diastereomerenverhältnis *syn:anti* = 2:1).

Diastereomer *syn*-**50** (Hauptprodukt)

¹H-NMR (500.1 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 1.16 (s, 9H, ^tBu-CH₃), 1.35 (m, 2H, NH), 2.16 (s, 9H, ^tBu-CH₃), 3.58 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, NHCH₂), 5.90 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, NCH₂), 6.38 (d, 2H, ³J_{HH} = 1.9 Hz, NCHCHN), 6.59 (d, 2H, ³J_{HH} = 1.9 Hz, NCHCHN).

¹H-NMR (500.1 MHz, 23 °C, d₈-Toluol): δ [ppm] = 1.14 (s, 9H, ^tBu-CH₃), 1.26 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, NH), 2.14 (s, 9H, ^tBu-CH₃), 3.52 (dt, 2H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, ³J_{HH} = 7.9 Hz, NHCH₂), 5.80 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, CH₂), 6.37 (d, 2H, ³J_{HH} = 2.0 Hz, NCHCHN), 6.55 (d, 2H, ³J_{HH} = 2.0 Hz, NCHCHN).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 29.4 (^tBu-CH₃), 32.5 (^tBu-CH₃), 43.6 (CH₂), 50.7 (^tBu-C_q), 53.4 (CH₂), 57.8 (^tBu-C_q), 118.8 (NCCN), 120.9 (NCCN), 165.3 (NCN).

¹⁵N-¹H-COSY-NMR (50.7 MHz, 23 °C, d₈-Toluol): δ [ppm] = -174.6 (N-^tBu), -195.7 (N), -319.6 (NH).

Diastereomer *anti*-**50** (Nebenprodukt)

¹H-NMR (500.1 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 0.78 (m, 2H, NH), 1.04 (s, 9H, ^tBu-CH₃), 2.31 (s, 9H, ^tBu-CH₃), 3.42 (m, 2H, NHCH₂), 5.64 (m, 2H, NCH₂), 6.40 (d, 2H, ³J_{HH} = 1.9 Hz, NCHCHN), 6.75 (d, 2H, ³J_{HH} = 1.9 Hz, NCHCHN).

¹H-NMR (500.1 MHz, 23 °C, d₈-Toluol): δ [ppm] = 0.70 (t, 2H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, NH), 1.03 (s, 9H, ^tBu-CH₃), 2.27 (s, 9H, ^tBu-CH₃), 3.37 (dt, 2H, ³J_{HH} = 6.1 Hz, ³J_{HH} = 8.1 Hz,

NHCH₂), 5.55 (t, 2H, ³J_{HH} = 6.1 Hz, NCH₂), 6.38 (d, 2H, ³J_{HH} = 2.0 Hz, NCHCHN), 6.71 (d, 2H, ³J_{HH} = 2.0 Hz, NCHCHN).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 29.3 (^tBu-CH₃), 32.8 (^tBu-CH₃), 43.4 (CH₂), 50.5 (^tBu-C_q), 53.2 (CH₂), 58.0 (^tBu-C_q), 118.9 (NCCN), 122.0 (NCCN), 164.6 (NCN).

¹⁵N-¹H-COSY-NMR (50.7 MHz, 23 °C, d₈-Toluol): δ [ppm] = -174.6 (N-^tBu), -197.3 (N), -319.6 (NH).

[Ni(^tBulm-C₂H₄-NH^tBu)(Br)₂] 51

Eine Suspension von [NiBr₂(DME)] (2.24 mmol, 691 mg) in THF (10 mL) wird innerhalb von 2 Stunden tropfenweise mit einer Lösung von ^tBulm-C₂H₄-NH^tBu (2.24 mmol, 500 mg, 500 μL) in THF (50 mL) versetzt und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der lilafarbene Rückstand in Benzol (10 mL) suspendiert. Der Feststoff wird abfiltriert, mit Benzol (viermal 5 mL) und Pentan (20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 730 mg (74%) eines lilafarbenen Feststoffes.

Durch Lagern einer gesättigten Benzollösung bei Raumtemperatur, konnten für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle erhalten werden.

Elementaranalyse für C₁₃H₂₅Br₂N₃Ni [441.87 g · mol⁻¹]: Ber. (Gef.) C 35.34 (35.91), H 5.70 (5.73), N 9.51 (9.58).

IR (ATR [cm⁻¹]): 705 (w), 746 (vs, ν_{C-H,oop}), 824 (w), 852 (w), 999 (m), 1083 (w), 1114 (m), 1197 (vs, ν_{C-N,str}), 1240 (s, ν_{C-N,str}), 1307 (w), 1373 (s, ν_{C=N,str}), 1398 (m), 1462 (w), 1480 (w), 2901 (w), 2970 (s, aryl-ν_{C-H,str}), 3140 (w, aryl-ν_{C-H,str}), 3233 (w, ν_{N-H,str}).

Magnetisches Moment nach Evans: 2.96 μ_B

trans-[Ni(ⁱPrIm-C₂H₄-NⁱPr₂)₂(Br)₂] 52

Eine Suspension von [NiBr₂(DME)] (907 μmol, 280 mg) in Benzol (10 mL) wird mit ⁱPrIm-C₂H₄-NⁱPr₂ (835 μmol, 200 mg, 200 μL) versetzt und 16 Stunden bei Raum-

temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Celite filtriert, der Filterkuchen mit Benzol gewaschen (zweimal 10 mL) und das Lösungsmittel des Filtrats destillativ entfernt. Der Rückstand wird in Hexan (20 mL) suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 330 mg (99%) eines roten Feststoffes.

Durch Lagern einer gesättigten Benzollösung bei Raumtemperatur, konnten für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle erhalten werden. Deren Ergebnis bestätigt das grundlegende Strukturmotiv eines quadratisch-planaren, vierfach substituierten Komplexes der Zusammensetzung *trans*-[Ni(*i*PrIm-C₂H₄-N^{*i*}Pr₂)₂(Br)₂]. Die Qualität der Strukturanalyse eignet sich jedoch nicht für eine qualifizierte Diskussion der Bindungsparameter.

Elementaranalyse für C₂₈H₅₄Br₂N₆Ni [693.28 g · mol⁻¹]: Ber. (Gef.) C 48.51 (48.65), H 7.85 (7.99), N 12.12 (12.15).

IR (ATR [cm⁻¹]): 1069 (w), 1121 (w), 1134 (w), 1164 (w), 1213 (s, *ν*-C-N,*str*), 1240 (w), 1304 (w), 1361 (m), 1370 (m), 1406 (m), 1422 (w), 1452 (w), 2874 (w), 2966 (vs, aryl-*ν*-C-H,*str*), 3128 (w, aryl-*ν*-C-H,*str*).

Im ¹H-NMR-Spektrum können zwei Diastereomere beobachtet und getrennt zugeordnet werden (Diastereomerenverhältnis *syn:anti* = 1.0:0.7). Teilweise können die Signale nicht getrennt voneinander wahrgenommen werden.

¹H-NMR (400.4 MHz, 23 °C, C₆D₆): δ [ppm] = 1.01 (d, 24H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, *i*Pr-CH₃), 1.54 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, *i*Pr-CH₃), 2.98 (m, 4H, *i*Pr-CH), 3.31 (t, 2H, ³J_{HH} = 6.5 Hz, *i*Pr₂NCH₂, *syn*), 3.34 (t, 2H, ³J_{HH} = 6.3 Hz, *i*Pr₂NCH₂, *anti*), 5.02 (t, 2H, ³J_{HH} = 6.5 Hz, NCH₂, *syn*), 5.03 (t, 2H, ³J_{HH} = 6.3 Hz, NCH₂, *anti*), 6.26 (s, 2H, NCHCHN), 6.45 (s, 1H, NCHCHN, *syn*), 6.52 (s, 1H, NCHCHN, *anti*), 7.04 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, *i*Pr-CH, *syn*), 7.06 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, *i*Pr-CH, *anti*).

Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum können zwei Diastereomere beobachtet und getrennt zugeordnet werden (Diastereomerenverhältnis 1.0:0.7).

Diastereomer *syn*-**52** (Hauptprodukt)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.7 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 21.1 (*i*Pr-CH₃), 23.3 (*i*Pr-CH₃), 46.3 (CH₂), 48.9 (*i*Pr-CH), 51.9 (CH₂), 52.3 (*i*Pr-CH), 115.4 (NCCN), 122.6 (NCCN), 170.5 (NCN).

Diastereomer *anti*-**52** (Nebenprodukt)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.7 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 21.1 (*i*Pr-CH₃), 23.2 (*i*Pr-CH₃), 46.3 (CH₂), 48.8 (*i*Pr-CH), 51.7 (CH₂), 52.3 (*i*Pr-CH), 115.3 (NCCN), 122.7 (NCCN), 170.5 (NCN).

[Ni(*i*PrIm-C₂H₄-N*i*Pr₂)(CO)₃] 53

Zu einer Lösung von [Ni(CO)₄] (17.8 mmol, 3.04 g, 2.30 mL) in Hexan (60 mL) wird tropfenweise eine Lösung von *i*PrIm-C₂H₄-N*i*Pr₂ (4.14 mmol, 990 mg, 990 μL) in Hexan (20 mL) gegeben und eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt, der ölige Rückstand mit Hexan (15 mL) versetzt und filtriert. Das Filtrat wird *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 1.24 g (79%) einer rotbraunen Flüssigkeit.

Elementaranalyse für C₁₇H₂₇N₃NiO₃ [380.11 g · mol⁻¹]: Ber. (Gef.) C 53.72 (54.66), H 7.16 (7.56), N 11.05 (11.35).

IR (ATR [cm⁻¹]): 445 (s, $\nu_{\text{C-C}}$), 491 (w), 567 (w), 677 (m), 714 (m), 924 (w), 999 (w), 1062 (w), 1117 (w), 1134 (w), 1160 (w), 1205 (m), 1276 (w), 1370 (w), 1397 (w), 1448 (w), 1943 (vs, $\nu_{\text{CO, str}}$), 2047 (s, $\nu_{\text{CO, str}}$), 2873 (w), 2934 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$), 2964 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$).

IR (CH₂Cl₂ [cm⁻¹]): 1951 (vs, $\nu_{\text{CO, str}}$), 1977 (vs, $\nu_{\text{CO, str}}$), 2048 (s, $\nu_{\text{CO, str}}$).

^1H -NMR (400.4 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 0.78 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, *i*Pr-CH₃), 1.01 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, *i*Pr-CH₃), 2.63 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, *i*Pr₂NCH₂) 2.74 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, *i*Pr-CH), 3.78 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, NCH₂), 4.90 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, *i*Pr-CH), 6.36 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, NCHCHN), 6.54 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.7 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ [ppm] = 20.7 (*i*Pr-CH₃), 22.9 (*i*Pr-CH₃), 45.8 (CH₂), 48.5 (*i*Pr-CH), 51.6 (CH₂), 52.1 (*i*Pr-CH), 115.0 (NCCN), 123.5 (NCCN), 186.8 (NCN), 199.2 (CO).

5 Kristallographischer Teil

5.1 Allgemeine Bemerkungen

Die röntgenographischen Untersuchungen wurden an zwei Bruker X8 APEX-II Geräten (ausgestattet mit einem CCD-Detektor und einer Oxford Cryosystem-Kühleinheit) durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente eine Röntgenröhre mit Drehanode mit Mo-K α -Strahlung (0.71073 Å) und nachgeschaltetem Graphit- bzw. Multilayer-Monochromator. Die Einkristalle wurden mit perfluoriertem Polyalkylether an einem Micro Mount auf dem Goniometerkopf befestigt.

5.2 Einkristallstrukturanalysen

Die Einkristallstrukturanalysen lassen sich wie folgt gliedern:

1. Bestimmung der Orientierungsmatrix und der Gitterkonstanten anhand der Orientierungsparameter
 - a) Von 25 - 30 Reflexen mit $10^\circ < 2\theta < 25^\circ$.
 - b) Von 500 - 1500 Reflexen im gesamten Messbereich aus mehreren Aufnahmen bei verschiedenen Drehwinkeln φ .
2. Bestimmung der Reflexintensitäten durch Anpassung der Integrationsbedingungen an das gemittelte Reflexprofil und anschließendes Auslesen aller Aufnahmen.
3. Datenreduktion: Umrechnung der Reflexintensitäten durch Anwendung einer Lorentz- bzw. Polarisationskorrektur.
4. Die Strukturlösung und Verfeinerung erfolgte mit Hilfe des Programmpakets ShelXTL.^[325,326] Die Lösung der Kristallstruktur erfolgte mittels direkter Methoden und anschließender Differenz-Fourier-Synthese; Optimierung der Atomparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_0^2 für die gesamte Matrix. Zur Lösung wurde die graphische Oberfläche ShelXle genutzt.^[327]

Die angegebenen Gütefaktoren R_1 (für die beobachteten Daten) und wR_2 (für alle Daten) lassen sich mithilfe der nachfolgenden Gleichungen berechnen:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_0| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_0|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_0^2)^2}}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}}$$

Wobei m für die Anzahl der Reflexe und n für die Anzahl der Parameter steht. Die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Atomfaktors f_0 wurde durch die Arbeiten von Debye und Waller eingeführt.^[328,329] Mit dem Debye-Waller-Korrekturfaktor B ergibt sich für den temperaturabhängigen Atomfaktor f:

$$f = f_0 \cdot e^{\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)}$$

Dabei gilt $B = 8\pi^2 \bar{u}^2 = 8\pi^2 U$, wobei \bar{u} die mittlere quadratische Auslenkung des Atoms senkrecht zur Netzebene ist. Das anisotrope Schwingungsverhalten eines Atoms im Kristall wird mit Hilfe eines Schwingungsellipsoids beschrieben, dessen räumliche Lage durch die sechs Koeffizienten U_{ij} des Schwingungstensors angegeben wird. Der äquivalente Temperaturfaktor U_{eq} bzw. U_{iso} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

a_{ij} steht für die Gitterkonstanten und a_{ij}^* für die reziproken Gitterkonstanten. Die R_1 - und wR_2 -Werte beziehen sich jeweils auf beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$) bzw. auf alle Daten. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Sofern nicht anders vermerkt, wurden den Wasserstoffatomen idealisierte Positionen zugewiesen.

5.3 Kristallographische Daten

 Tabelle 5.1 Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CO})_2]$ **6**.

Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{NiO}_2$
Molekülmasse $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	363.10
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a [Å]	8.803(5)
b [Å]	14.426(6)
c [Å]	13.850(5)
α [°]	90
β [°]	94.830(19)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	1752.5(13)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$	1.376
Absorptionskoeffizient $\left[\frac{1}{\text{mm}}\right]$	1.121
F(000)	768
Messbereich ϑ [°]	2.718 bis 26.804
	$-11 \leq h \leq 11$
Indexbereich	$-18 \leq k \leq 18$
	$-17 \leq l \leq 17$
gemessene Reflexe	11592
unabhängige Reflexe	1876
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	1765
R_{int}	0.0177
zur Verfeinerung benutzt	1876
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	109
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0276/0.0704
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für alle Daten	0.0298/0.0723
Restelektronendichte [eÅ^{-3}]	0.871/−0.198
Goof	1.106

Tabelle 5.2 Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CO})_2]$ 7.

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{NiO}_2$
Molekülmasse $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	475.31
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [Å]	11.183(4)
b [Å]	14.755(4)
c [Å]	15.413(6)
α [°]	90
β [°]	92.993(12)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	2539.7(14)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$	1.243
Absorptionskoeffizient $\left[\frac{1}{\text{mm}}\right]$	0.790
F(000)	1024
Messbereich ϑ [°]	1.912 bis 26.789
	$-14 \leq h \leq 14$
Indexbereich	$-18 \leq k \leq 18$
	$-19 \leq l \leq 19$
gemessene Reflexe	33543
unabhängige Reflexe	5414
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4624
R_{int}	0.0348
zur Verfeinerung benutzt	5414
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	303
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0285/0.0688
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für alle Daten	0.0369/0.0732
Restelektronendichte [$\text{e}\text{Å}^{-3}$]	0.278/−0.251
Goof	1.034

Tabelle 5.3 Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_3] \mathbf{8}$.

Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{NiO}_3$
Molekülmasse $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	323.03
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	8.702(3)
b [Å]	9.316(3)
c [Å]	11.372(6)
α [°]	69.870(13)
β [°]	77.985(17)
γ [°]	64.222(13)
Volumen [Å ³]	777.6(6)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$	1.380
Absorptionskoeffizient $\left[\frac{1}{\text{mm}}\right]$	1.255
F(000)	340
Messbereich ϑ [°]	1.912 bis 26.734
	$-11 \leq h \leq 11$
Indexbereich	$-11 \leq k \leq 11$
	$-14 \leq l \leq 14$
gemessene Reflexe	10785
unabhängige Reflexe	3294
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3109
R_{int}	0.0180
zur Verfeinerung benutzt	3294
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	187
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0230/0.0564
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für alle Daten	0.0248/0.0573
Restelektronendichte [$\text{e}\text{Å}^{-3}$]	0.369/−0.202
Goof	1.061

Tabelle 5.4 Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}_3(\text{Pr}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3(\mu^3\text{-CO})] \mathbf{9}$.

Summenformel	$\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{Ni}_3\text{O}_4$
Molekülmasse $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	744.88
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	17.527(3)
b [Å]	11.701(3)
c [Å]	17.614(3)
α [°]	90
β [°]	97.316(8)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	3583.2(13)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$	1.381
Absorptionskoeffizient $\left[\frac{1}{\text{mm}}\right]$	1.601
F(000)	1568
Messbereich ϑ [°]	2.740 bis 26.856
	$-22 \leq h \leq 22$
Indexbereich	$-14 \leq k \leq 14$
	$-22 \leq l \leq 22$
gemessene Reflexe	47772
unabhängige Reflexe	7615
beobachtete Reflexe [$ I > 2\sigma(I)$]	6646
R_{int}	0.0340
zur Verfeinerung benutzt	7615
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	409
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für [$ I > 2\sigma(I)$]	0.0243/0.0565
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für alle Daten	0.0311/0.0590
Restelektronendichte [eÅ^{-3}]	0.477/-0.279
Goof	1.022

Tabelle 5.5 Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im^{Me})₂(Br)₂] **13**.

Summenformel	C ₂₂ H ₄₀ Br ₂ N ₄ Ni
Molekülmasse $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	579.11
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a [Å]	10.021(3)
b [Å]	11.274(4)
c [Å]	11.657(4)
α [°]	90.00(3)
β [°]	89.99(3)
γ [°]	90.006(15)
Volumen [Å ³]	1317.0(8)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$	1.460
Absorptionskoeffizient $\left[\frac{1}{\text{mm}}\right]$	3.785
F(000)	596
Messbereich ϑ [°]	2.032 bis 27.617
	-12 ≤ h ≤ 12
Indexbereich	-14 ≤ k ≤ 14
	-14 ≤ l ≤ 14
gemessene Reflexe	17855
unabhängige Reflexe	2801
beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	2630
R _{int}	0.0215
zur Verfeinerung benutzt	2801
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	139
Gütefaktoren R ₁ und wR ₂ für [I > 2σ(I)]	0.0192/0.0473
Gütefaktoren R ₁ und wR ₂ für alle Daten	0.0211/0.0481
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.733/-0.303
Goof	1.074

Tabelle 5.6 Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ 14.

Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Ni}$
Molekülmasse $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	279.03
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	8.2012(6)
b [Å]	12.8441(9)
c [Å]	15.5239(9)
α [°]	90
β [°]	119.617(3)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	1421.59(17)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$	1.304
Absorptionskoeffizient $\left[\frac{1}{\text{mm}}\right]$	1.350
F(000)	592
Messbereich ϑ [°]	2.189 bis 26.814
	$-10 \leq h \leq 10$
Indexbereich	$-16 \leq k \leq 16$
	$-19 \leq l \leq 17$
gemessene Reflexe	14176
unabhängige Reflexe	3033
beobachtete Reflexe [$ I > 2\sigma(I)$]	2574
R_{int}	0.02865
zur Verfeinerung benutzt	3033
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	158
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für [$ I > 2\sigma(I)$]	0.0305/0.0730
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für alle Daten	0.0396/0.0772
Restelektronendichte [eÅ^{-3}]	0.611/−0.230
Goof	1.038

Tabelle 5.7 Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-COE})]$ **16.**

Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Ni}$
Molekülmasse $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	361.17
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	12.274(6)
b [Å]	18.491(5)
c [Å]	8.595(4)
α [°]	90
β [°]	108.51(3)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	1849.9(13)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$	1.297
Absorptionskoeffizient $\left[\frac{1}{\text{mm}}\right]$	1.054
F(000)	776
Messbereich ϑ [°]	1.750 bis 26.821
	$-12 \leq h \leq 15$
Indexbereich	$-21 \leq k \leq 22$
	$-8 \leq l \leq 10$
gemessene Reflexe	8188
unabhängige Reflexe	3886
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2871
R_{int}	0.0340
zur Verfeinerung benutzt	3886
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	249
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0439/0.1031
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für alle Daten	0.0690/0.1233
Restelektronendichte [eÅ^{-3}]	0.718/−0.422
Goof	1.041

Tabelle 5.8 Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\eta^2\text{-COE})]$ 17.

Summenformel	$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{Ni}$
Molekülmasse $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	417.27
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	15.922(5)
b [Å]	8.681(2)
c [Å]	16.201(5)
α [°]	90
β [°]	100.671(17)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	2200.5(12)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$	1.260
Absorptionskoeffizient $\left[\frac{1}{\text{mm}}\right]$	0.895
F(000)	904
Messbereich ϑ [°]	1.301 bis 26.774
	$-20 \leq h \leq 20$
Indexbereich	$-10 \leq k \leq 10$
	$-20 \leq l \leq 20$
gemessene Reflexe	28071
unabhängige Reflexe	4681
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4084
R_{int}	0.0285
zur Verfeinerung benutzt	4681
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	252
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0344/0.0815
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für alle Daten	0.0412/0.0855
Restelektronendichte [eÅ^{-3}]	1.417/−0.595
Goof	1.042

Tabelle 5.9 Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*-[Ni(^{Me}Pr₂Im)₂(Me)₂] **24**.

Summenformel	C ₂₄ H ₄₆ N ₄ Ni
Molekülmasse $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	449.36
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a [Å]	8.970(3)
b [Å]	10.399(3)
c [Å]	14.353(4)
α [°]	90
β [°]	102.05(3)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	1309.2(7)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$	1.140
Absorptionskoeffizient $\left[\frac{1}{\text{mm}}\right]$	0.757
F(000)	492
Messbereich ϑ [°]	2.438 bis 26.777
	-11 ≤ h ≤ 11
Indexbereich	-13 ≤ k ≤ 13
	-18 ≤ l ≤ 18
gemessene Reflexe	17760
unabhängige Reflexe	2799
beobachtete Reflexe [<i>l</i> > 2σ(<i>l</i>)]	2504
R _{int}	0.0214
zur Verfeinerung benutzt	2799
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	170
Gütefaktoren R ₁ und wR ₂ für [<i>l</i> > 2σ(<i>l</i>)]	0.0274/0.0711
Gütefaktoren R ₁ und wR ₂ für alle Daten	0.0316/0.0740
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.274/-0.275
Goof	1.033

Tabelle 5.10 Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*-[Ni(^{Me}Pr₂Im)₂(ⁿBu)₂] **25**.

Summenformel	C ₃₀ H ₅₈ N ₄ Ni
Molekülmasse $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	533.51
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	9.865(3)
b [Å]	9.897(2)
c [Å]	17.935(4)
α [°]	79.730(11)
β [°]	88.367(13)
γ [°]	67.14(2)
Volumen [Å ³]	1586.0(8)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$	1.117
Absorptionskoeffizient $\left[\frac{1}{\text{mm}}\right]$	0.634
F(000)	588
Messbereich ϑ [°]	1.155 bis 26.815
	$-8 \leq h \leq 12$
Indexbereich	$-10 \leq k \leq 12$
	$-22 \leq l \leq 22$
gemessene Reflexe	11423
unabhängige Reflexe	6727
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4661
R _{int}	0.0388
zur Verfeinerung benutzt	6727
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	371
Gütefaktoren R ₁ und wR ₂ für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0516/0.1020
Gütefaktoren R ₁ und wR ₂ für alle Daten	0.0830/0.1148
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.447/-0.416
Goof	1.042

Tabelle 5.11 Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\eta^2\text{-H}_2\text{CCHMe})]$ **26**.

Summenformel	$\text{C}_{25}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{Ni}$
Molekülmasse $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	461.37
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [Å]	9.4611(18)
b [Å]	17.393(4)
c [Å]	16.208(4)
α [°]	90
β [°]	94.872(10)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	2657.6(10)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$	1.153
Absorptionskoeffizient $\left[\frac{1}{\text{mm}}\right]$	0.747
F(000)	1008
Messbereich ϑ [°]	1.721 bis 26.850
	$-11 \leq h \leq 11$
Indexbereich	$-21 \leq k \leq 20$
	$-20 \leq l \leq 20$
gemessene Reflexe	28216
unabhängige Reflexe	5648
beobachtete Reflexe [$ I > 2\sigma(I)$]	4300
R_{int}	0.0563
zur Verfeinerung benutzt	5648
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	295
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für [$ I > 2\sigma(I)$]	0.0508/0.1186
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für alle Daten	0.0719/0.1311
Restelektronendichte [eÅ^{-3}]	1.483/−0.899
Goof	1.045

Tabelle 5.12 Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*- $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CN})_2]$ **30**.

Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Ni}$
Molekülmasse $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	359.12
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a [Å]	17.151(4)
b [Å]	7.417(2)
c [Å]	16.543(4)
α [°]	90
β [°]	90.799(10)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	2104.3(9)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$	1.134
Absorptionskoeffizient $\left[\frac{1}{\text{mm}}\right]$	0.929
F(000)	760
Messbereich ϑ [°]	2.375 bis 26.774
	$-21 \leq h \leq 21$
Indexbereich	$-9 \leq k \leq 9$
	$-20 \leq l \leq 20$
gemessene Reflexe	13088
unabhängige Reflexe	2239
beobachtete Reflexe [$ I > 2\sigma(I)$]	1870
R_{int}	0.0437
zur Verfeinerung benutzt	2239
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	110
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für [$ I > 2\sigma(I)$]	0.0533/0.1441
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für alle Daten	0.0625/0.1492
Restelektronendichte [eÅ^{-3}]	1.191/−0.410
Goof	1.064

Tabelle 5.13 Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*-[Ni(^{Me}Pr₂Im)₂(CN)₂] **31**.

Summenformel	C ₂₄ H ₄₀ N ₆ Ni
Molekülmasse $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	471.33
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a [Å]	21.812(4)
b [Å]	11.3290(18)
c [Å]	11.4518(18)
α [°]	90
β [°]	100.891(17)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	2778.9(8)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$	1.127
Absorptionskoeffizient $\left[\frac{1}{\text{mm}}\right]$	0.718
F(000)	1016
Messbereich ϑ [°]	1.901 bis 26.779
	-27 ≤ h ≤ 27
Indexbereich	-14 ≤ k ≤ 14
	-14 ≤ l ≤ 14
gemessene Reflexe	34512
unabhängige Reflexe	5922
beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	4628
R _{int}	0.0503
zur Verfeinerung benutzt	5922
Einschränkungen	6
verfeinerte Parameter	312
Gütefaktoren R ₁ und wR ₂ für [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0477/0.1258
Gütefaktoren R ₁ und wR ₂ für alle Daten	0.0637/0.1333
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	1.632/-0.377
Goof	1.070

Tabelle 5.14 Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{tBu}_2\text{Im})(17^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **34**.

Summenformel	$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{ClN}_2\text{Ni}$
Molekülmasse $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	329.54
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	10.698(3)
b [Å]	9.931(3)
c [Å]	15.336(6)
α [°]	90
β [°]	100.061(17)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	1604.3(9)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$	1.364
Absorptionskoeffizient $\left[\frac{1}{\text{mm}}\right]$	1.365
F(000)	704
Messbereich ϑ [°]	1.933 bis 26.785
	$-13 \leq h \leq 13$
Indexbereich	$-12 \leq k \leq 12$
	$-19 \leq l \leq 19$
gemessene Reflexe	21255
unabhängige Reflexe	3427
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3099
R_{int}	0.0278
zur Verfeinerung benutzt	3427
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	179
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0232/0.0559
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für alle Daten	0.0273/0.0576
Restelektronendichte [eÅ^{-3}]	0.580/−0.523
Goof	1.036

Tabelle 5.15 Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{Et}^i\text{PrIm}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **39**.

Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{Ni}$
Molekülmasse $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	315.52
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	12.506(4)
b [Å]	9.767(3)
c [Å]	12.770(5)
α [°]	90
β [°]	96.357(15)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	1550.1(9)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$	1.352
Absorptionskoeffizient $\left[\frac{1}{\text{mm}}\right]$	1.410
F(000)	672
Messbereich ϑ [°]	1.638 bis 27.451
	$-16 \leq h \leq 16$
Indexbereich	$-12 \leq k \leq 12$
	$-15 \leq l \leq 15$
gemessene Reflexe	11619
unabhängige Reflexe	3296
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2478
R_{int}	0.0607
zur Verfeinerung benutzt	3296
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	169
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0850/0.2063
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für alle Daten	0.1091/0.2218
Restelektronendichte [eÅ^{-3}]	2.076/−2.082
Goof	1.045

Tabelle 5.16 Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{Me}^t\text{Bulm})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **40**.

Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{Ni}$
Molekülmasse $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	287.47
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	13.363(5)
b [Å]	12.321(5)
c [Å]	14.042(5)
α [°]	90
β [°]	142.188(16)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	1417.3(9)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$	1.347
Absorptionskoeffizient $\left[\frac{1}{\text{mm}}\right]$	1.535
F(000)	608
Messbereich ϑ [°]	2.284 bis 26.797
	$-16 \leq h \leq 16$
Indexbereich	$-14 \leq k \leq 15$
	$-17 \leq l \leq 17$
gemessene Reflexe	16419
unabhängige Reflexe	3031
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2484
R_{int}	0.0554
zur Verfeinerung benutzt	3031
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	150
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0463/0.1259
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für alle Daten	0.0579/0.1319
Restelektronendichte [eÅ^{-3}]	1.546/−0.980
Goof	1.090

Tabelle 5.17 Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [Ni(¹⁷³Pr₂Im)(¹⁷³H₂C-C(Me)-CH₂)(Me)] **42**.

Summenformel	C ₁₄ H ₂₆ N ₂ Ni
Molekülmasse $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	281.08
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
a [Å]	11.757(2)
b [Å]	12.389(5)
c [Å]	21.210(4)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	21.210(4)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$	1.209
Absorptionskoeffizient $\left[\frac{1}{\text{mm}}\right]$	1.239
F(000)	1216
Messbereich ϑ [°]	1.920 bis 26.771
	$-14 \leq h \leq 14$
Indexbereich	$-15 \leq k \leq 15$
	$-25 \leq l \leq 26$
gemessene Reflexe	22586
unabhängige Reflexe	3292
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2516
R _{int}	0.0526
zur Verfeinerung benutzt	3292
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	160
Gütefaktoren R ₁ und wR ₂ für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0333/0.0737
Gütefaktoren R ₁ und wR ₂ für alle Daten	0.0524/0.0816
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.467/-0.371
Goof	1.027

Tabelle 5.18 Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(17^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Me})]$ **45**.

Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Ni}$
Molekülmasse $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	309.13
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	12.239(4)
b [Å]	9.739(3)
c [Å]	14.908(9)
α [°]	90
β [°]	106.58(3)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	1702.9(13)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$	1.206
Absorptionskoeffizient $\left[\frac{1}{\text{mm}}\right]$	1.130
F(000)	672
Messbereich ϑ [°]	1.736 bis 26.754
	$-15 \leq h \leq 13$
Indexbereich	$-12 \leq k \leq 12$
	$-18 \leq l \leq 18$
gemessene Reflexe	15081
unabhängige Reflexe	3632
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3250
R_{int}	0.0280
zur Verfeinerung benutzt	3632
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	180
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0277/0.0691
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für alle Daten	0.0320/0.0710
Restelektronendichte [eÅ^{-3}]	0.537/−0.396
Goof	1.037

Tabelle 5.19 Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{CH}_2\text{Ph})]$ **48**.

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Ni}$
Molekülmasse $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	357.17
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
a [Å]	9.277(2)
b [Å]	9.400(2)
c [Å]	22.181(9)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	1934.2(10)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$	1.227
Absorptionskoeffizient $\left[\frac{1}{\text{mm}}\right]$	1.005
F(000)	768
Messbereich ϑ [°]	1.836 bis 26.812
	$-11 \leq h \leq 11$
Indexbereich	$-11 \leq k \leq 11$
	$-28 \leq l \leq 18$
gemessene Reflexe	16427
unabhängige Reflexe	4145
beobachtete Reflexe [$ I > 2\sigma(I)$]	3883
R_{int}	0.0346
zur Verfeinerung benutzt	4145
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	214
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für [$ I > 2\sigma(I)$]	0.0262/0.0565
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für alle Daten	0.0293/0.0578
Restelektronendichte [eÅ^{-3}]	0.306/−0.236
Goof	1.032

Tabelle 5.20 Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Ph})]$ **49**.

Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{Ni}$
Molekülmasse $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	370.19
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	9.170(2)
b [Å]	14.544(3)
c [Å]	15.068(3)
α [°]	90
β [°]	97.097(10)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	1994.1(8)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$	1.233
Absorptionskoeffizient $\left[\frac{1}{\text{mm}}\right]$	0.977
F(000)	796
Messbereich ϑ [°]	1.953 bis 26.785
	$-11 \leq h \leq 11$
Indexbereich	$-16 \leq k \leq 18$
	$-19 \leq l \leq 19$
gemessene Reflexe	21994
unabhängige Reflexe	4251
beobachtete Reflexe [$ I > 2\sigma(I)$]	3478
R_{int}	0.0399
zur Verfeinerung benutzt	4251
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	224
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für [$ I > 2\sigma(I)$]	0.0542/0.1323
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für alle Daten	0.0679/0.1411
Restelektronendichte [eÅ^{-3}]	2.549/−1.316
Goof	1.043

Tabelle 5.21 Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*-[Ni(^tBulm-C₂H₄-NH^tBu)₂(Br)₂] **50**.

Summenformel	C ₂₆ H ₅₀ Br ₂ N ₆ Ni
Molekülmasse $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	665.25
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	7.5460(15)
b [Å]	8.2255(11)
c [Å]	13.603(4)
α [°]	95.354(18)
β [°]	105.936(9)
γ [°]	93.105(9)
Volumen [Å ³]	805.5(3)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	1
Röntgenographische Dichte $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$	1.371
Absorptionskoeffizient $\left[\frac{1}{\text{mm}}\right]$	3.106
F(000)	346
Messbereich ϑ [°]	1.567 bis 26.754
	$-9 \leq h \leq 9$
Indexbereich	$-10 \leq k \leq 10$
	$-16 \leq l \leq 17$
gemessene Reflexe	11030
unabhängige Reflexe	3411
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2806
R _{int}	0.0394
zur Verfeinerung benutzt	3411
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	166
Gütefaktoren R ₁ und wR ₂ für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0322/0.0695
Gütefaktoren R ₁ und wR ₂ für alle Daten	0.0456/0.0741
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.655/-0.754
Goof	1.027

Tabelle 5.22 Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{tBuIm-C}_2\text{H}_4\text{-NHtBu})(\text{Br})_2]$ **51**.

Summenformel	$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{Br}_2\text{N}_3\text{Ni}$
Molekülmasse $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	441.89
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [Å]	9.916(3)
b [Å]	14.251(3)
c [Å]	12.263(3)
α [°]	90
β [°]	94.700(13)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	1727.2(8)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$	1.699
Absorptionskoeffizient $\left[\frac{1}{\text{mm}}\right]$	5.742
F(000)	888
Messbereich ϑ [°]	2.195 bis 26.808
	$-12 \leq h \leq 12$
Indexbereich	$-18 \leq k \leq 18$
	$-15 \leq l \leq 15$
gemessene Reflexe	21551
unabhängige Reflexe	3691
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3166
R_{int}	0.0309
zur Verfeinerung benutzt	3691
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	178
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0197/0.0427
Gütefaktoren R_1 und wR_2 für alle Daten	0.0277/0.0448
Restelektronendichte [eÅ^{-3}]	0.540/−0.395
Goof	1.021

6 Informationen zu den quantenmechanischen Berechnungen

6.1 Allgemeine Anmerkungen

Die theoretischen Analysen wurden mit der DFT-Implementierung des Programmpakets Turbomole 7.01 angefertigt.^[120-123] Die Berechnungen wurden mit dem Funktional BP86^[124,125] in Kombination mit den Basissätzen SV(P), TZVP und TZVPP sowie der RI-J-Näherung durchgeführt.^[126-134] Die Schwingungsfrequenzen wurden mit dem implementierten Programm Aoforce und der RI-J-Näherung berechnet, womit sich zudem die optimierten Strukturen bezüglich der Einnahme eines Energieminimums auf der Hyperfläche überprüfen lassen. Die graphische Bildgebung der in Kapitel 3.2.3 dargestellten Orbitale erfolgte mit dem Programm TmoleX (Version 4.2) der Firma COSMO/logic GmbH & Co. KG.^[330]

Thermodynamische Abschätzungen wurden mit dem Modul freeh des Programmpakets Turbomole durchgeführt. Als Standardbedingungen wurden hierfür $T = 298.15 \text{ K}$ und $p = 0.100 \text{ MPa}$ gewählt. In den nachfolgenden Tabellen sind die für Kapitel 3.2.2 berechneten Energien ΔE [kJ/mol], die Enthalpien ΔH [kJ/mol], die Entropien ΔS [kJ/mol·K] und die freien Enthalpien ΔG [kJ/mol], jeweils als Korrektursumme für die erhaltenen Nullpunktenergien der entsprechenden Verbindungen angegeben.

6.2 Tabellarische Übersicht berechneter Energien zu Kapitel 3.2.2

Tabelle 6.1 Bildungsenergien von Komplexen der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_2]$ aus $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ und NHC.

SV(P)	ΔE [kJ/mol]	ΔH [kJ/mol]	ΔS [kJ/mol·K]	ΔG [kJ/mol]
Me ₂ Im	101.79	97.04	0.13	57.54
Me ₂ Im ^{Me}	98.82	94.06	0.13	54.28
ⁱ Pr ₂ Im	98.29	93.18	0.14	50.67
ⁱ Pr ₂ Im ^{Me}	94.64	88.86	0.14	46.99
^t Bu ₂ Im	100.31	94.63	0.10	64.93
TZVP				
Me ₂ Im	82.69	78.00	0.14	36.52
Me ₂ Im ^{Me}	79.19	74.48	0.14	32.57
ⁱ Pr ₂ Im	80.09	75.37	0.14	32.39
ⁱ Pr ₂ Im ^{Me}	76.82	71.46	0.13	31.63
^t Bu ₂ Im	89.38	84.15	0.09	56.48

Tabelle 6.2 Bildungsenergien von Komplexen der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_3]$ aus $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ und NHC.

SV(P)	ΔE [kJ/mol]	ΔH [kJ/mol]	ΔS [kJ/mol·K]	ΔG [kJ/mol]
Me ₂ Im	-36.21	-33.89	-0.02	-28.22
Me ₂ Im ^{Me}	-36.61	-34.45	-0.01	-31.15
ⁱ Pr ₂ Im	-34.24	-32.22	-0.02	-27.51
ⁱ Pr ₂ Im ^{Me}	-32.00	-30.73	-0.02	-23.79
^t Bu ₂ Im	26.37	28.94	-0.05	45.31
TZVP				
Me ₂ Im	-27.51	-25.74	0.00	-24.37
Me ₂ Im ^{Me*}	-29.86	-30.42	-0.04	-17.01
ⁱ Pr ₂ Im*	-26.59	-27.29	-0.06	-9.70
ⁱ Pr ₂ Im ^{Me}	-23.96	-22.77	-0.02	-17.74
^t Bu ₂ Im	32.40	35.15	-0.06	53.40

* In der optimierten Struktur liegt noch eine imaginäre Frequenz vor.

Tabelle 6.3 Bildungsenergien von Komplexen der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{CO})_2]$ aus $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ und NHC.

SV(P)	ΔE [kJ/mol]	ΔH [kJ/mol]	ΔS [kJ/mol·K]	ΔG [kJ/mol]
Me ₂ Im	-28.77	-26.81	-0.04	-15.13
Me ₂ Im ^{Me}	-28.57	-27.36	-0.04	-15.96
<i>i</i> Pr ₂ Im	-26.39	-24.78	-0.08	-2.33
<i>i</i> Pr ₂ Im ^{Me}	-28.34	-27.03	-0.08	-2.90
^t Bu ₂ Im	120.66	124.58	-0.12	161.19
TZVP				
Me ₂ Im*	-12.53	-13.57	-0.05	1.72
Me ₂ Im ^{Me}	-14.56	-13.57	-0.03	-4.96
<i>i</i> Pr ₂ Im*	-6.27	-8.01	-0.07	12.98
<i>i</i> Pr ₂ Im ^{Me}	-0.24	0.02	-0.07	19.51
^t Bu ₂ Im	133.84	137.68	-0.13	175.84

* In der optimierten Struktur liegt noch eine imaginäre Frequenz vor.

Tabelle 6.4 Bindungsdissoziationsenergien von CO von $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_3]$ zu $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_2]$.

SV(P)	ΔE [kJ/mol]	ΔH [kJ/mol]	ΔS [kJ/mol·K]	ΔG [kJ/mol]
Me ₂ Im	138.00	130.93	0.15	85.76
Me ₂ Im ^{Me}	135.43	128.51	0.14	85.43
<i>i</i> Pr ₂ Im	132.53	125.40	0.16	78.18
<i>i</i> Pr ₂ Im ^{Me}	126.64	119.59	0.16	70.78
^t Bu ₂ Im	73.95	65.70	0.15	19.61
TZVP				
Me ₂ Im	110.20	103.74	0.14	60.89
Me ₂ Im ^{Me*}	109.05	104.90	0.19	49.58
<i>i</i> Pr ₂ Im*	106.68	102.66	0.20	42.09
<i>i</i> Pr ₂ Im ^{Me}	100.79	94.24	0.15	49.37
^t Bu ₂ Im	56.97	48.99	0.15	3.08

* In der optimierten Struktur liegt noch eine imaginäre Frequenz vor.

Tabelle 6.5 Kombinierte Bindungsdissoziationsenergien von CO und Bindungsbildungsenergien von NHC von $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_3]$ zu $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{CO})_2]$.

SV(P)	ΔE [kJ/mol]	ΔH [kJ/mol]	ΔS [kJ/mol·K]	ΔG [kJ/mol]
Me ₂ Im	7.44	7.08	-0.02	13.09
Me ₂ Im ^{Me}	8.04	7.09	-0.03	15.19
ⁱ Pr ₂ Im	7.85	7.44	-0.06	25.18
ⁱ Pr ₂ Im ^{Me}	3.67	3.71	-0.06	20.89
^t Bu ₂ Im	94.30	95.65	-0.07	115.87
TZVP				
Me ₂ Im*	14.98	12.17	-0.05	26.08
Me ₂ Im ^{Me*}	15.30	16.85	0.02	12.05
ⁱ Pr ₂ Im*	20.31	19.27	-0.01	22.68
ⁱ Pr ₂ Im ^{Me}	23.72	22.79	-0.05	37.25
^t Bu ₂ Im	101.44	102.53	-0.07	122.44

* In der optimierten Struktur liegt noch eine imaginäre Frequenz vor.

6.3 Tabellarische Übersicht der ν_{CO} -Schwingungsfrequenzen zu Kapitel 3.2.2

Tabelle 6.6 Vergleich der ν_{CO} -Schwingungsfrequenzen berechneter Strukturen mit den experimentellen Daten der vorliegenden Arbeit und der Literatur der Komplexzusammensetzung $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_2]$.

	ν_{CO} [cm^{-1}] (Werte dieser Arbeit)		ν_{CO} [cm^{-1}] (Werte der Literatur)				ν_{CO} [cm^{-1}] (Werte aus DFT-Rechnungen)	
	ATR	DCM	KBr	DCM	Hexan	THF	SV(P)	TZVP
Me_2Im	/	/	/	/	/	/	1988, 2042	1959, 2009
$\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$	/	/	/	/	/	/	1985, 2038	1955, 2005
$^i\text{Pr}_2\text{Im}$	/	/	/	/	/	/	1986, 2040	1956, 2007
$^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$	/	/	/	/	/	/	1985, 2038	1954, 2004
$^t\text{Bu}_2\text{Im}$	1897, 1997	1912, 2001	/	/	1929, 2010 ^[72]	/	1987, 2038	1954, 2004
Ad_2Im	/	/	/	/	1926, 2007 ^[72]	/	1983, 2034	1950, 1999

Tabelle 6.7 Vergleich der ν_{CO} -Schwingungsfrequenzen berechneter Strukturen mit den experimentellen Daten der vorliegenden Arbeit und der Literatur der Komplexzusammensetzung $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_3]$.

	ν_{CO} [cm^{-1}] (Werte dieser Arbeit)		ν_{CO} [cm^{-1}] (Werte der Literatur)				ν_{CO} [cm^{-1}] (Werte aus DFT-Rechnungen)	
	ATR	DCM	KBr	DCM	Hexan	THF	SV(P)	TZVP
Me_2Im	/	/	/	/	1974, 2055 ^[70]	/	2007, 2012, 2068	1976, 1981, 2035
$\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$	/	/	/	/	/	/	2006, 2010, 2066	1971, 1978, 2032
$^i\text{Pr}_2\text{Im}$	/	/	/	/	/	/	2003, 2010, 2065	1972, 1977, 2032
$^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$	1943, 1966, 2040	1950, 1975, 2046	/	/	/	/	2001, 2007, 2062	1969, 1975, 2029
$^t\text{Bu}_2\text{Im}$	/	/	/	/	/	/	1997, 2006, 2061	1966, 1975, 2030
Dipp_2Im	1954, 2045	1961, 1972, 2050		1970, 2052 ^[73]	1972, 1980, 2055 ^[73]	/	1999, 2005, 2061	1971, 1977, 2030

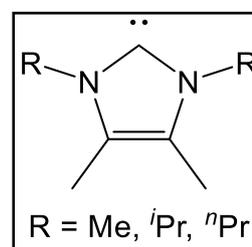
Tabelle 6.8 Vergleich der ν_{CO} -Schwingungsfrequenzen berechneter Strukturen mit den experimentellen Daten der vorliegenden Arbeit und der Literatur der Komplexzusammensetzung $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{CO})_2]$.

NHC	ν_{CO} [cm^{-1}] (Werte dieser Arbeit)		ν_{CO} [cm^{-1}] (Werte der Literatur)				ν_{CO} [cm^{-1}] (Werte aus DFT-Rechnungen)	
	ATR	DCM	KBr	DCM	Hexan	THF	SV(P)	TZVP
Me_2Im	1852, 1936	1873, 1947	1851, 1935 ^[41]	/	/	1873, 1946 ^[70]	1956, 1995	1919, 1958
$\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$	1853, 1937	1862, 1959	/	/	/	/	1949, 1988	1911, 1951
$i\text{Pr}_2\text{Im}$	1847, 1924	1863, 1941	1847, 1927 ^[41]	/	/	/	1943, 1982	1908, 1948
$i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$	1854, 1932	1858, 1957	/	/	/	/	1939, 1978	1903, 1943
$t\text{Bu}_2\text{Im}$	/	/	/	/	/	/	1932, 1974	1898, 1942

7 Zusammenfassung

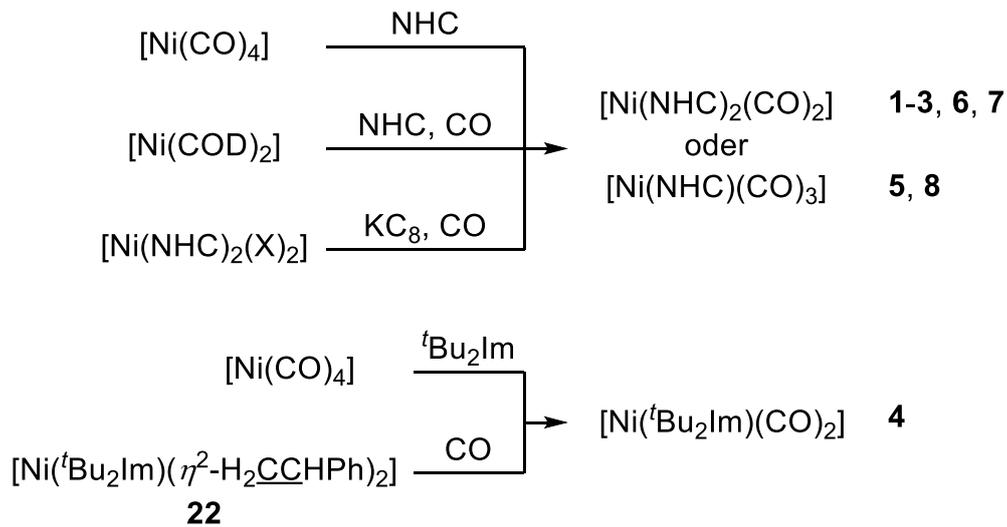
Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese von Nickelkomplexen, welche zur Abscheidung von elementarem Nickel in CVD- oder ALD-Prozessen geeignet sind. Dabei sollten NHC-stabilisierte Nickelkomplexe verschiedener Substanzklassen synthetisiert werden, die sich in die Carbonyl-, Olefin-, Alkin-, Alkyl- und Allylkomplexe sowie die Aminocarben-stabilisierten Nickelkomplexe unterteilen lassen. Diese wurden auf ihre thermischen Eigenschaften hin untersucht, wobei Informationen über die jeweiligen Schmelz-, Sublimations- und Zersetzungstemperaturen gesammelt wurden. Aus diesen Daten lässt sich das Potenzial des jeweiligen Nickelkomplexes für den Einsatz als Präkursor zur Abscheidung von elementarem Metall ableiten.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde zunächst ein neues Verfahren zur Synthese von im Rückgrat methylsubstituierter NHCs ($\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$, ${}^n\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ und ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$) entwickelt. Dabei konnten einzelne Syntheseschritte optimiert bzw. neu entwickelt und auf große Maßstäbe übertragen werden, sodass Ausbeuten von bis zu



100 g für einzelne NHCs ermöglicht werden konnten. Zudem ist erstmals die Isolierung der asymmetrischen NHCs $\text{EtMeIm}^{\text{Me}}$, ${}^i\text{PrMeIm}^{\text{Me}}$ und $\text{Et}{}^i\text{PrIm}^{\text{Me}}$ gelungen. Die so gewonnenen *N*-Heterozyklischen Carbene wurden, zusammen mit den im Arbeitskreis etablierten Vertretern (Me_2Im , ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$, ${}^t\text{Bu}_2\text{Im}$, Dipp_2Im , $\text{Me}{}^t\text{Bu}_2\text{Im}$), für die Synthese von Nickelkomplexen verschiedener Substanzklassen verwendet.

Die Synthese NHC-stablierter Nickelcarbonylkomplexe lieferte erste Einblicke bezüglich des Einflusses eines jeden NHCs auf die thermischen Eigenschaften der synthetisierten Komplexe. Die Darstellung solcher Carbonylkomplexe gelang sowohl durch Reduktion von *trans*-konfigurierten Ni(II)-Komplexen der Zusammensetzung *trans*- $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{X})_2]$ (X = Br, I) als auch durch Substitutionsreaktionen, beispielsweise ausgehend von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ oder auch $[\text{Ni}({}^t\text{Bu}_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{C=CPh})_2]$ **22** (Schema 7.1).



Schema 7.1 Darstellung der NHC-stabilisierten Nickelcarbonylkomplexe **1** bis **8**.

Dabei werden in Abhängigkeit des Reaktionsweges als auch des eingesetzten NHCs Komplexe unterschiedlicher Zusammensetzung (ein oder zwei NHC- bzw. zwei oder drei CO-Liganden) erhalten. Neben einigen schon literaturbekannten NHC-stabilisierten Nickelcarbonylkomplexen, deren Synthesewege zum Teil optimiert oder durch alternative Routen ersetzt werden konnten, ist es gelungen, die neuartigen Komplexe $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CO})_2]$ **6**, $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CO})_2]$ **7** und $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_3]$ **8** zu isolieren und strukturell zu charakterisieren.

Mit Komplex **8** konnte eine Verbindung aus der Reihe der Komplexe des Typs $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_3]$ synthetisiert werden, die sich zur Untersuchung der elektronischen (TEP) und sterischen Parameter ($\%V_{\text{bur}}$) der NHCs eignet. Hierfür wurden experimentell ermittelte Daten aus der Einkristallstrukturanalyse und der IR-Spektroskopie sowie aus DFT-Rechnungen herangezogen und mit Literaturdaten verglichen. Die theoretisch ermittelten Daten wurden zusätzlich mit selbst ermittelten bzw. berechneten Werten an Komplexen des Typs $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_2]$, $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_3]$ und $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{CO})_2]$ (NHC = Me_2Im , $\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$, $^i\text{Pr}_2\text{Im}$, $^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$, $^t\text{Bu}_2\text{Im}$) in Relation gesetzt. Dabei zeigte sich, dass die berechneten TEP-Werte nur geringfügig von den experimentellen Daten abweichen. Diesen Werten zufolge ist $^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ unter den oben aufgeführten Carbenen der beste Donorligand. Die sterischen Eigenschaften aus Experiment und Theorie stimmen ebenfalls sehr gut überein, wobei sich der Einfluss der Methylgruppen im Rückgrat der NHCs als vernachlässigbar gering herausstellte. Die Berechnung der Bindungsdissoziationsenergien und Bildungsenthalpien in diesen Komplexen lässt weiterhin vermuten, dass die Triebkraft der Synthese von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CO})_2]$ **7** ausgehend von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_3]$ **8** in der enthalpisch vorteilhaften CO-Extrusion liegt.

Des Weiteren wurde bei der Synthese von $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **2** mit dem trinuklearen Cluster $[\text{Ni}_3(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})(\mu^3\text{-CO})]$ **9** ein Zwischenprodukt isoliert, welches dann gezielt synthetisiert und vollständig charakterisiert werden konnte (Abb. 7.1). Dieser heteroleptische Cluster stellt eine Variante der sogenannten Chini-Cluster dar, dessen Bindungssituation mithilfe von DFT-Rechnungen aufgeklärt werden konnte. Vereinfacht dargestellt erfolgt der Aufbau des Nickel-Dreierings über die d_{z^2} -, d_{xz} -, d_{yz} - und d_{xy} -Orbitale der Nickelatome und die Koordination der CO-Liganden findet hauptsächlich über deren $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale statt.

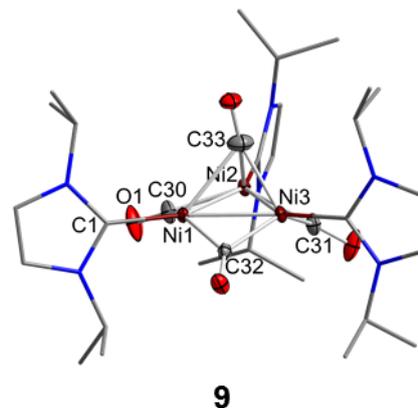
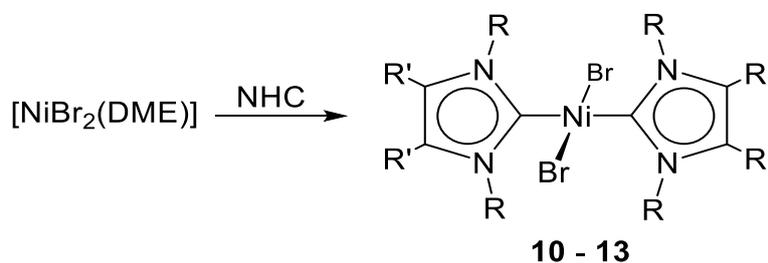


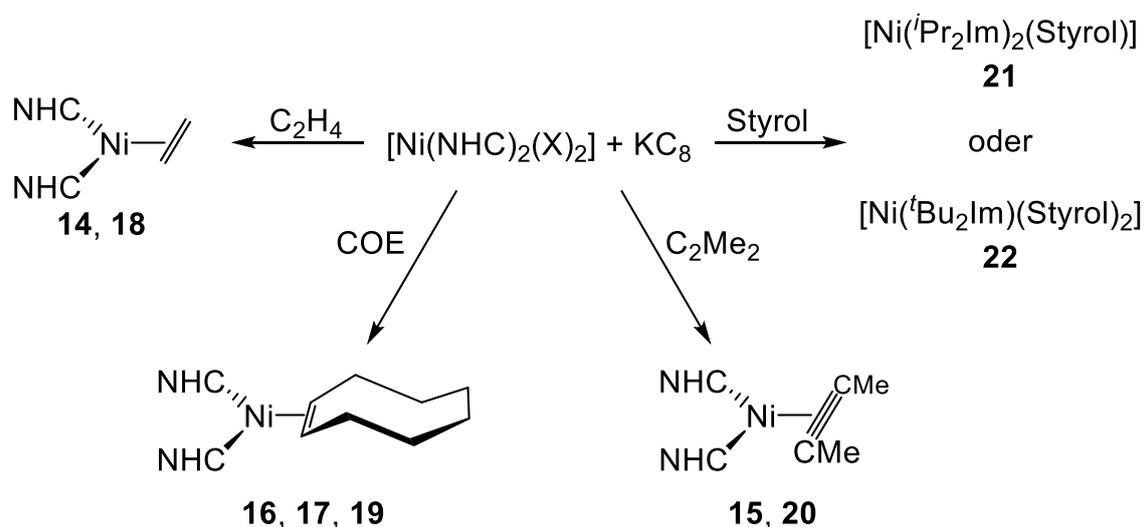
Abb. 7.1 Molekülstruktur von $[\text{Ni}_3(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3(\mu^3\text{-CO})]$ **9**

Ferner ist es gelungen, durch die Umsetzung von $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$ mit verschiedenen NHCs Ni(II)-halogenide des Typs $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{Br})_2]$ zu synthetisieren (Schema 7.2). Dabei wurden die Synthesen derart optimiert, dass die erhaltenen Komplexe in einer Größenordnung von bis zu 50 g darstellbar sind.

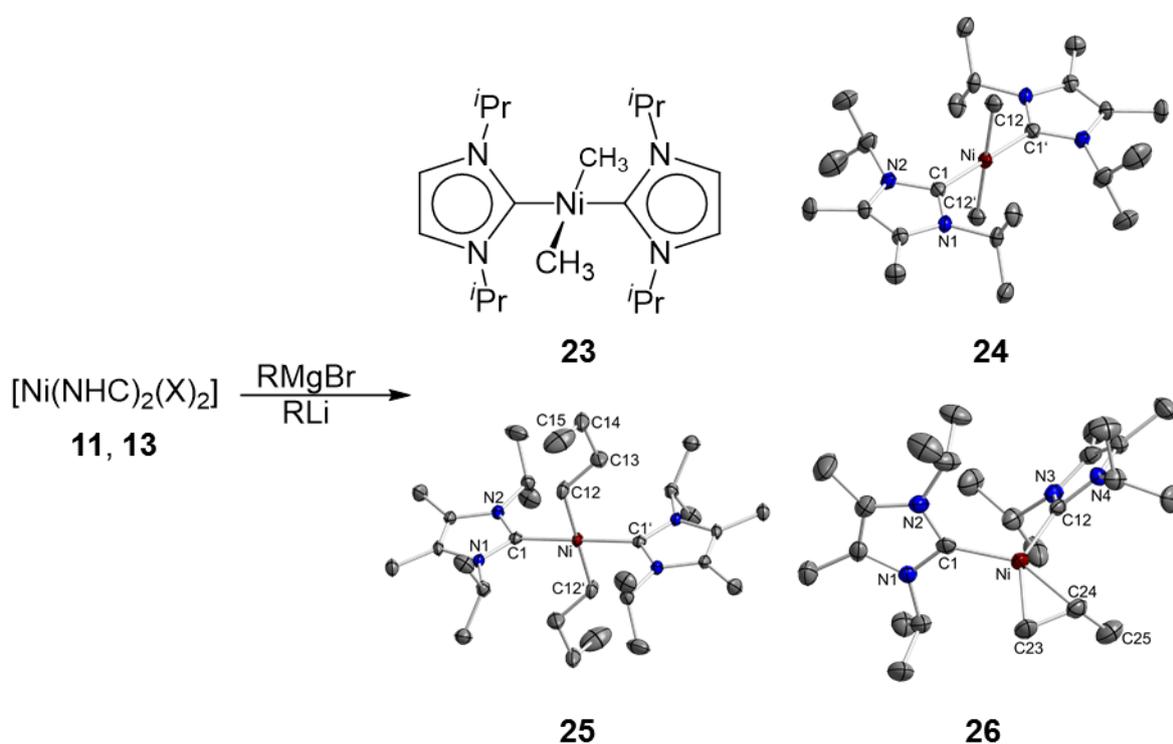


Schema 7.2 Darstellung der NHC-stabilisierten Ni(II)-halogenide **10** bis **13** ($R = \text{Me}$, ${}^i\text{Pr}$; $R' = \text{H}$, Me).

Durch metallische Reduktion dieser Nickel(II)-halogenide in Gegenwart möglichst kleiner, bei Raumtemperatur leichtflüchtiger Olefine bzw. Alkine, konnten NHC-stabilisierte Olefin- bzw. Alkinkomplexe des Nickels dargestellt werden (Schema 7.3). Die spektroskopischen Daten der erhaltenen Verbindungen belegen, dass diese formal nullwertigen Komplexe einen sehr hohen Rückbindungsanteil zum π -aciden Liganden aufweisen und wohl als Metallacyclopropane- bzw. -propene des zweiwertigen Nickels anzusehen sind.


 Schema 7.3 NHC-stabilisierte Nickelolefin- und Nickelalkinkomplexe **14** bis **22**.

Die Nickel(II)-halogenide wurden zusätzlich in Substitutionsreaktionen mit Grignardreagenzien und Lithiumorganyle zur Synthese von NHC-stabilisierten Alkylkomplexen eingesetzt. Hierbei gelang die Isolierung der Alkylkomplexe *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Me)₂] **23**, *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(Me)₂] **24** und *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(ⁿBu)₂] **25**, wovon die Zusammensetzung der beiden Verbindungen **24** und **25** strukturell belegt werden konnten (Schema 7.4).


 Schema 7.4 Darstellung der Alkylkomplexe **23** bis **25** und des Zerfallsprodukts **26** aus Ni(II)-halogeniden (R = Me, ⁿBu, *i*Pr).

Im Fall von **23** wurde zudem die Bildung eines *cis*-konfigurierten Nebenprodukts, *cis*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Me)₂] *cis*-**23**, beobachtet. Außerdem ist es gelungen aus der Umsetzung von **13** mit *i*PrMgCl ein Zerfallsprodukt des Primärproduktes *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(*i*Pr)₂], den Komplex [Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(η^2 -H₂C=CMe)] **26**, strukturell zu charakterisieren (Schema 7.4 unten rechts).

Die Umsetzung der Nickel(II)-halogenide mit Trimethylsilylcyanid führt in nahezu quantitativen Ausbeuten zu den thermisch stabilen Cyanidokomplexen *trans*-[Ni(Me₂Im)₂(CN)₂] **28**, *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(CN)₂] **29**, *trans*-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(CN)₂] **30** und *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(CN)₂] **31**, von denen die Vertreter **30** und **31** strukturell belegt wurden (Abb. 7.2).

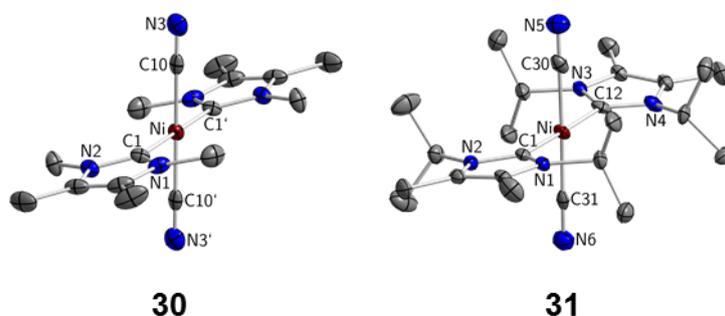
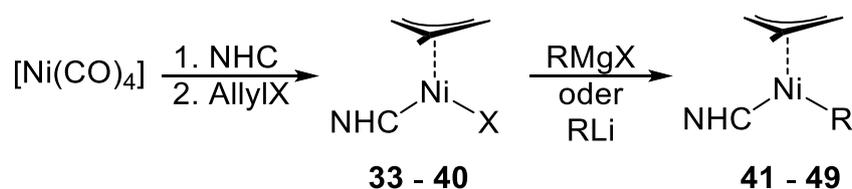


Abb. 7.2 Molekülstrukturen von *trans*-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(CN)₂] **30** und *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(CN)₂] **31**.

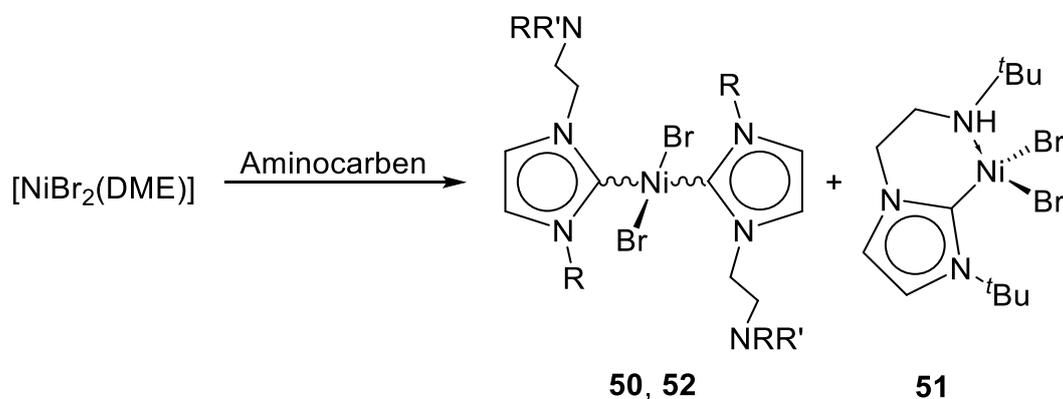
Der dritte Teil dieser Arbeit befasst sich eingehend mit der Synthese von NHC-stabilisierten Allylkomplexen des Nickels. Im Zuge dieser Arbeit konnte eine Eintopf-synthesestrategie für Allylkomplexe der Zusammensetzung [Ni(NHC)(μ^3 -allyl)(X)] (X = Cl, Br) ausgehend von [Ni(CO)₄] entwickelt werden, über welche die Verbindungen [Ni(*t*Bu₂Im)(η^3 -H₂C=C(Me)-CH₂)(Cl)] **34**, [Ni(*i*Pr₂Im^{Me})(η^3 -H₂C=C(Me)-CH₂)(Cl)] **35**, [Ni(*i*Pr₂Im)(η^3 -H₂C=C(Me)-CH₂)(Cl)] **36**, [Ni(*i*Pr₂Im)(η^3 -H₂C=C(H)-C(Me)₂)(Br)] **37**, [Ni(Me₂Im^{Me})(η^3 -H₂C=C(Me)-CH₂)(Cl)] **38** und [Ni(Et^tPrIm^{Me})(η^3 -H₂C=C(Me)-CH₂)(Cl)] **39** synthetisiert und charakterisiert werden konnten (Schema 7.5).



Schema 7.5 Eintopfsynthese für die Darstellung von Komplexen des Typs $[\text{Ni}(\text{NHC})(\eta^3\text{-allyl})(\text{X})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ausgehend von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ und anschließende Umsetzung mit Alkylierungsmitteln RMgX oder RLi ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{CH}_2\text{Ph}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

In einem weiteren Schritt wurden diese Komplexe mit Grignardreagenzien oder Lithiumorganylanen zu Alkyl-Allylkomplexen des Typs $[\text{Ni}(\text{NHC})(\mu^3\text{-allyl})(\text{R})]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{CH}_2\text{Ph}$) umgesetzt (Schema 7.5 rechts). Hierbei gelang die Isolierung der Komplexe $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}-\underline{\text{C}}(\text{Me})-\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{Me})]$ **41**, $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}-\underline{\text{C}}(\text{Me})-\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{Me})]$ **42**, $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}-\underline{\text{C}}(\text{H})-\underline{\text{C}}(\text{Me})_2)(\text{Me})]$ **43**, $[\text{Ni}(\textit{t}\text{Bu}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}-\underline{\text{C}}(\text{Me})-\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{Me})]$ **44**, $[\text{Ni}(\textit{P}\text{r}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}-\underline{\text{C}}(\text{Me})-\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{Me})]$ **45**, $[\text{Ni}(\text{Et}\textit{P}\text{rIm}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}-\underline{\text{C}}(\text{Me})-\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{Me})]$ **46**, $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}-\underline{\text{C}}(\text{Me})-\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{Ph})]$ **47**, $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}-\underline{\text{C}}(\text{Me})-\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{CH}_2\text{Ph})]$ **48** und $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}-\underline{\text{C}}(\text{Me})-\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{Ph})]$ **49**.

Ferner wurden erste Arbeiten zur Synthese von Nickelkomplexen mit chelatisierenden NHC-Liganden, im Speziellen Aminocarbene, durchgeführt. So wurde das Aminocarbon $\textit{P}\text{rIm}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}\textit{P}\text{r}_2$ synthetisiert und charakterisiert sowie die Synthese des bekannten Carbens $\textit{t}\text{BuIm}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}\textit{t}\text{Bu}$ optimiert. Durch Umsetzung dieser beiden Aminocarbene mit Nickelverbindungen wie $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$ und $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ist es gelungen die Komplexe *trans*- $[\text{Ni}(\textit{t}\text{BuIm}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}\textit{t}\text{Bu})_2(\text{Br})_2]$ **50**, $[\text{Ni}(\textit{t}\text{BuIm}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}\textit{t}\text{Bu})(\text{Br})_2]$ **51**, *trans*- $[\text{Ni}(\textit{P}\text{rIm}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}\textit{P}\text{r}_2)_2(\text{Br})_2]$ **52** und $[\text{Ni}(\textit{P}\text{rIm}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}\textit{P}\text{r}_2)(\text{CO})_3]$ **53** zu isolieren (Schema 7.6).



Schema 7.6 Darstellung der Aminocarbon-stabilisierten Nickelkomplexe **50** bis **52** ($\text{R} = \text{H}, \text{R}' = \textit{t}\text{Bu}$ oder $\text{R} = \text{R}' = \textit{i}\text{Pr}$).

Dabei fallen die Verbindungen **50** und **52** aufgrund eingeschränkter Rotation um die Ni-C_{Carben}-Achse als Gemisch von *syn*-bzw. *anti*-Diastereomeren an.

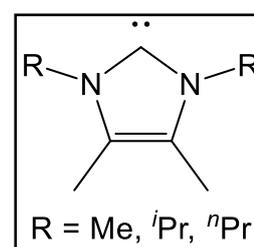
Von der Mehrzahl der im Zuge dieser Arbeit synthetisierten Komplexe wurden die thermischen Eigenschaften mittels DTA/TG sowie durch Sublimations- und Stabilitätstests untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die untersuchten Komplexe in Abhängigkeit der Substanzklasse eine große Varianz bezüglich ihrer thermischen Eigenschaften in einem Temperaturfenster von unter 20 °C bis über 300 °C aufweisen. Diese thermischen Eigenschaften sind nicht nur von der Substanzklasse, sondern auch von der Komplexzusammensetzung (z. B. Carbonylkomplexe: ein oder zwei NHCs bzw. zwei oder drei CO-Liganden) abhängig. So besitzen vor allem NHC-stabilisierte Nickelcarbonyl- und Alkylkomplexe, aber auch ausgewählte allyl- und olefinsubstituierte Komplexe gute thermische Eigenschaften, die diese Verbindungen für einen Einsatz in Experimenten zur Gasphasenabscheidung als gute Kandidaten erscheinen lassen. Aus ersten Abscheidungsexperimenten geht dabei hervor, dass einige der in dieser Arbeit vorgestellten Komplexe zur Abscheidung von elementarem Nickel in CVD-Prozessen eingesetzt werden können.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung NHC-stabilsierter Nickelkomplexe, die durch weitere Co-Liganden wie Carbonyle, Olefine, Alkine, Alkyle, Cyanide oder Allylliganden koordiniert sind. Ferner gibt diese Arbeit einen Überblick über die thermischen Eigenschaften dieser Verbindungen, um deren Potenzial für den Einsatz zur Abscheidung elementaren Nickels in CVD- bzw. ALD-Prozessen abschätzen zu können. Dabei konnten vor allem die Substanzklassen der Carbonyl- und Alkylkomplexe als geeignete Präkursoren für die Gasphasenabscheidung elementaren Nickels identifiziert werden, von denen einige ausgewählte Vertreter bereits erfolgreich in CVD-Prozessen getestet wurden.

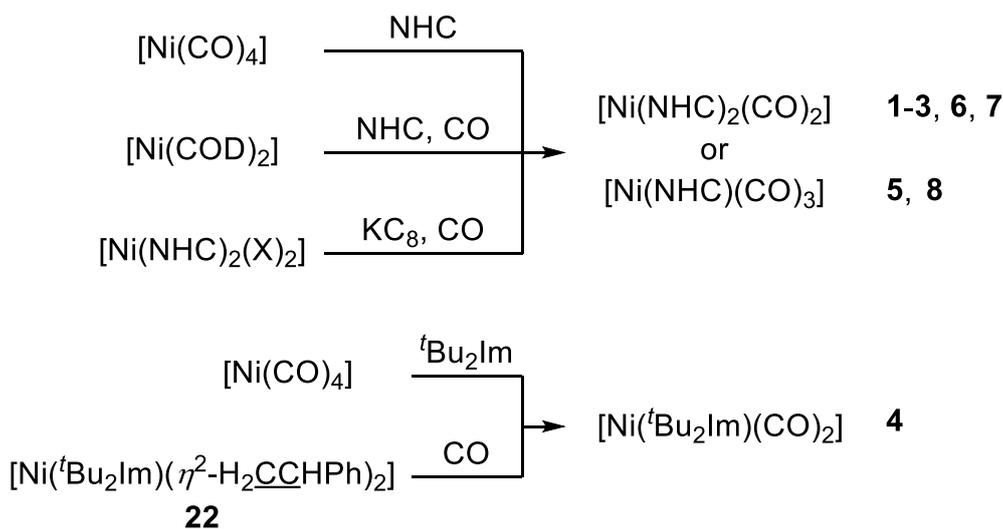
8 Summary

The present work focuses on the synthesis of nickel compounds suitable for depositing elemental nickel in CVD and ALD processes. For this, NHC-stabilized nickel complexes of different classes were synthesized. These can be divided into carbonyl, olefin, alkyne, alkyl- and allyl-substituted complexes as well as aminocarbene-stabilized nickel complexes. The thermal properties of these compounds were analyzed regarding their melting, sublimation and decomposition temperatures. This data gives a hint concerning the potential of each nickel complex as a precursor for depositing elemental nickel.

The first part of this work approaches the development of a new method for the synthesis of NHCs methylated in the backbone ($\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$, ${}^n\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ und ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$). The single steps of the synthesis were optimized or newly developed and an upscaling was implemented to gain yields up to 100 g. Moreover, the isolation of the asymmetric NHCs $\text{EtMeIm}^{\text{Me}}$, ${}^i\text{PrMeIm}^{\text{Me}}$ and $\text{Et}{}^i\text{PrIm}^{\text{Me}}$ was realized. These NHCs, as well as those in the own group established ones (Me_2Im , ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$, ${}^t\text{Bu}_2\text{Im}$, Dipp_2Im , $\text{Me}{}^t\text{Bu}_2\text{Im}$), were used for the synthesis of nickel complexes of different substance classes.



The synthesis of NHC-stabilized nickel carbonyl complexes enables first insights concerning the influence of each NHC to the thermal properties of the synthesized complexes. Such carbonyl complexes could be realized both by reduction of *trans*-configured Ni(II) complexes of the composition *trans*- $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{X})_2]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) and via substitution reactions starting from e. g. $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ or even $[\text{Ni}({}^t\text{Bu}_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{CCHPh})_2]$ **22** (Scheme 8.1).



Scheme 8.1 Synthesis of the NHC-stabilized nickel carbonyl complexes **1** to **8**.

Depending on the reaction pathway, as well as the NHCs used, complexes of different compositions were gained (e. g. one or two NHCs, two or three carbonyl ligands). In this context, some NHC-stabilized nickel carbonyl complexes known by the literature were synthesized, whereby their synthesis routes could be optimized partly or replaced by alternative routes. Additionally, it was possible to isolate the novel complexes $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CO})_2]$ **6**, $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CO})_2]$ **7**, and $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_3]$ **8** and to characterize their molecular structure.

Complex **8** provides a compound of the composition $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_3]$ suitable for analyzing the electronic (TEP) and steric parameters ($\%V_{\text{bur}}$) of the NHCs. For this experimental and theoretical acquired data were consulted, obtained from single crystal diffraction, IR spectroscopy and DFT calculations, and compared with literature values. Additionally, the theoretical investigated data was compared with own calculated values of the complex types $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_2]$, $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_3]$, and $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{CO})_2]$ (NHC = Me_2Im , $\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$, ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$, ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$, ${}^t\text{Bu}_2\text{Im}$). As a result of this examination, only a minor difference between the calculated and experimental TEP values was observed. Therefore, the NHC ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ presents the best donor of the analyzed carbenes. The sterical properties gained by experimental and theoretical investigations scarcely differ from one another. Also, the influence of the backbone methyl groups of the examined NHCs on the $\%V_{\text{bur}}$ -values is negligibly small. Calculating the bond dissociation energies and enthalpies of complex formation for the reaction $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_3]$ **8** forming $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CO})_2]$ **7**, the data suggests the driving force of the synthesis being up to the enthalpic favored extrusion of carbon monoxide.

Furthermore, the trinuclear cluster $[\text{Ni}_3(\text{Pr}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})(\mu^3\text{-CO})]$ **9**, an intermediate of the synthesis of $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ **2**, was isolated (Figure 8.1). This nickel cluster was also synthesized directly and was fully characterized. It represents a heteroleptic version of the so-called Chini clusters, whose bonding situation was enlightened via DFT calculations. In a simplified scheme, the structure of the nickel triangle is build up by the d_{z^2} -, d_{xz} -, d_{yz} -, and d_{xy} -orbitals of the nickel atoms, while the coordination of the carbon monoxide ligands occurs via their $d_{x^2-y^2}$ -orbitals.

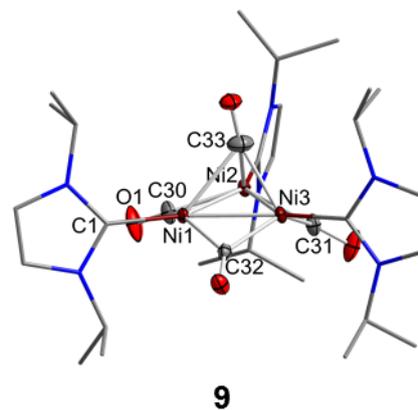
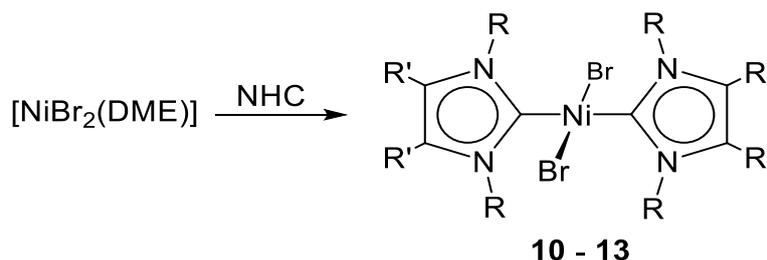


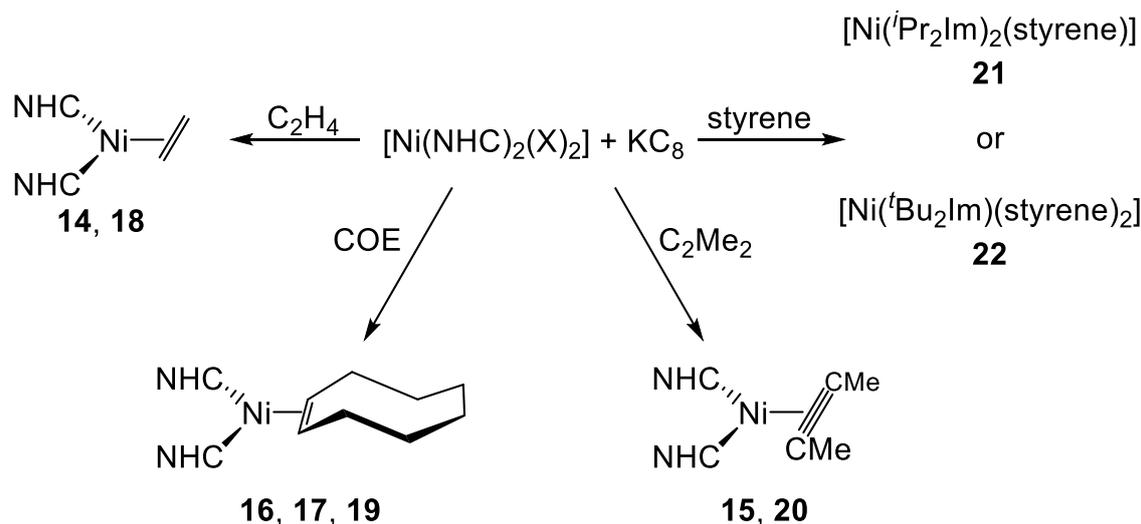
Figure 8.1 Molecular structure of $[\text{Ni}_3(\text{Pr}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3(\mu^3\text{-CO})]$ **9**.

In addition, it was possible to synthesize nickel(II) halides of the composition $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{Br})_2]$ by reacting $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$ with different NHCs (Scheme 8.2). Furthermore, the synthesis was optimized to realize yields up to 50g.



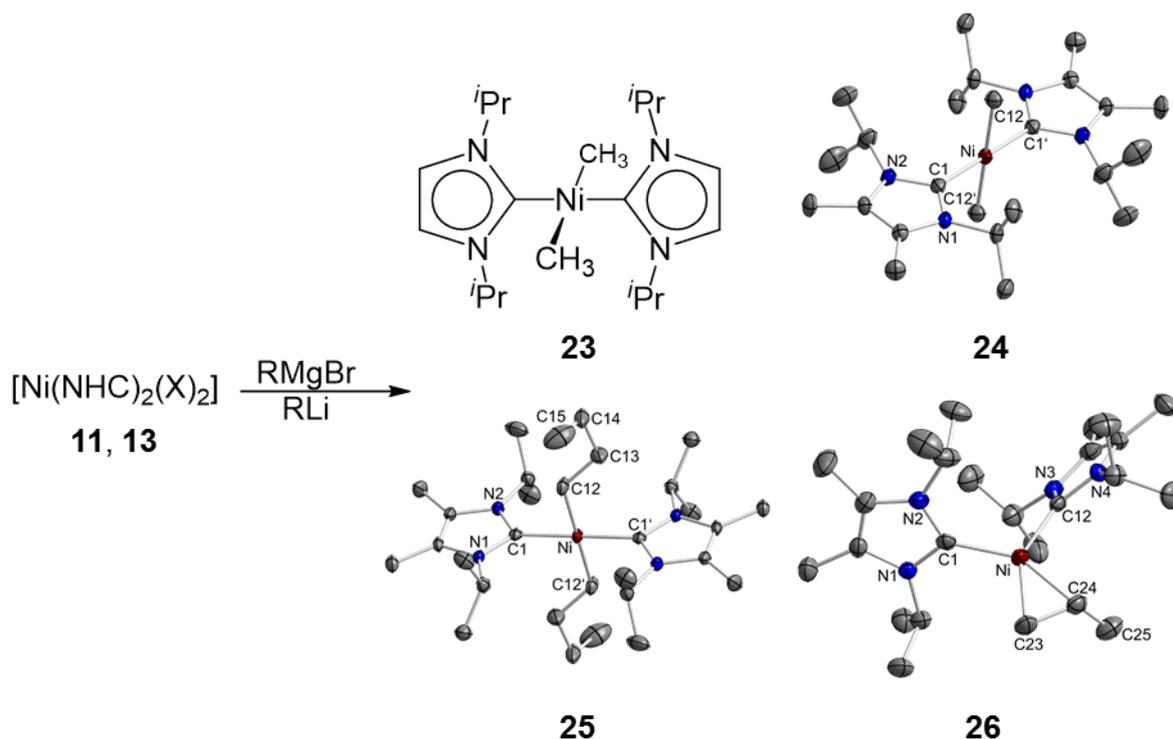
Scheme 8.2 Synthesis of NHC-stabilized nickel(II) halides **10** to **13** (R = Me, i Pr; R' = H, Me).

By metallic reduction of these nickel(II) halides in the presence of preferably small, at room temperature volatile olefins or alkynes, NHC-stabilized nickel complexes with olefin- and alkyne-ligands were synthesized (Scheme 8.3). The spectroscopic data give rise to the assumption, that the formally zero valent complexes show a huge amount of backbonding to the π -acidic ligands. Thus, these complexes have to be seen as metal cyclopropanes or -propenes of a divalent nickel.



Scheme 8.3 Synthesis of NHC-stabilized nickel olefin and alkyne complexes **14** to **22**.

The nickel(II) halides were also used in substitution reactions by reacting them with Grignard compounds or lithium organyls to form NHC-stabilized alkyl complexes. This led to the isolation of the complexes *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Me)₂] **23**, *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(Me)₂] **24**, and *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(ⁿBu)₂] **25** (Scheme 8.4). The compounds **24** and **25**, both were also proven structurally.



Scheme 8.4 Synthesis of NHC-stabilized nickel alkyl complexes **23** to **25** and the decomposition product **26** (R = Me, ⁿBu, *i*Pr).

In the case of **23**, the formation of a *cis*-configured side product, *cis*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Me)₂] *cis*-**23**, was observed. The reaction of **13** with ^tPrMgCl led to a decomposition product of the primary product *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(*i*Pr)₂]. The decomposition product, complex [Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(η^2 -H₂C=C^HMe)] **26**, was proven structurally (Scheme 8.4).

Further reaction of the nickel(II) halides with trimethylsilyl cyanide resulted in the almost quantitative isolation of the thermally stable cyanido complexes *trans*-[Ni(Me₂Im)₂(CN)₂] **28**, *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(CN)₂] **29**, *trans*-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(CN)₂] **30**, and *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(CN)₂] **31**, whereof complexes **30** and **31** were proven structurally (Figure 8.2).

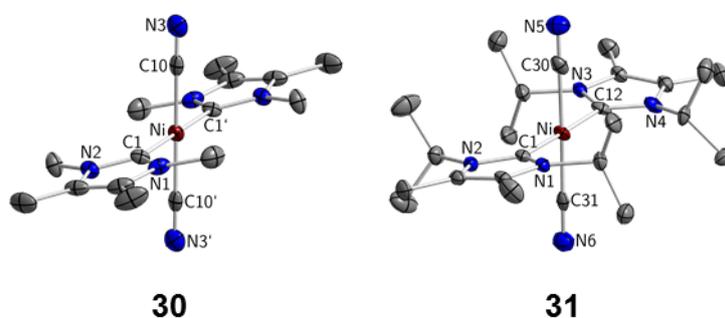
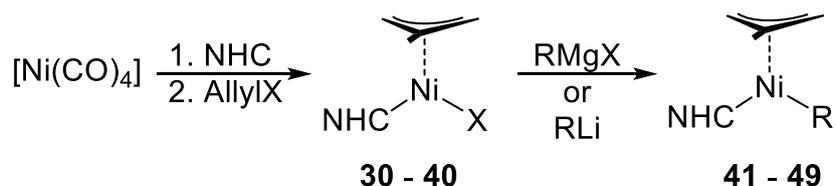


Figure 8.2 Molecular structures of *trans*-[Ni(Me₂Im^{Me})₂(CN)₂] **30** and *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(CN)₂] **31**.

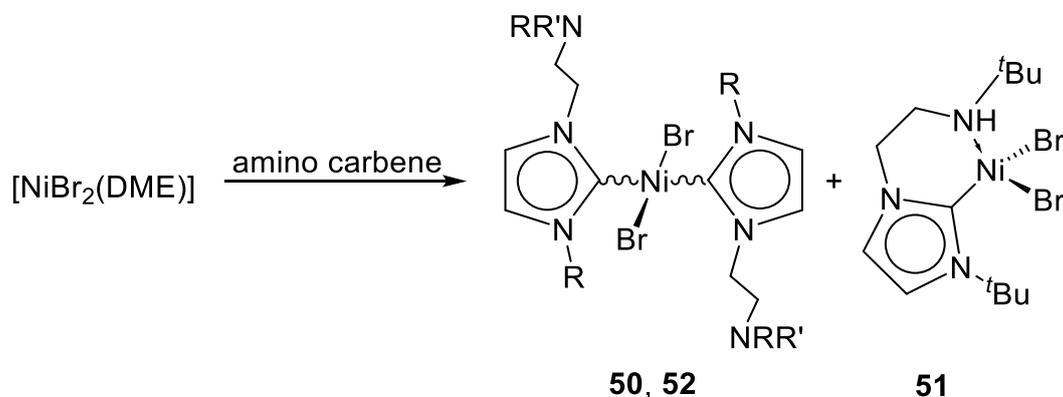
The third part of the present work deals with the synthesis of NHC-stabilized nickel allyl complexes. For complexes of the formula [Ni(NHC)(μ^3 -allyl)(X)] (X = Cl, Br), a one-pot synthesis was developed starting from [Ni(CO)₄]. Via this synthesis route the compounds [Ni(^tBu₂Im)(η^3 -H₂C=C(Me)-CH₂)(Cl)] **34**, [Ni(*i*Pr₂Im^{Me})(η^3 -H₂C=C(Me)-CH₂)(Cl)] **35**, [Ni(*i*Pr₂Im)(η^3 -H₂C=C(Me)-CH₂)(Cl)] **36**, [Ni(*i*Pr₂Im)(η^3 -H₂C=C(H)-C(Me)₂)(Br)] **37**, [Ni(Me₂Im^{Me})(η^3 -H₂C=C(Me)-CH₂)(Cl)] **38**, and [Ni(Et^tPrIm^{Me})(η^3 -H₂C=C(Me)-CH₂)(Cl)] **39** were isolated and characterized (Scheme 8.5).



Scheme 8.5 One-pot synthesis for isolating complexes of the composition [Ni(NHC)(η^3 -allyl)(X)] (X = Cl, Br) and their further reaction with alkylating agents, e. g. RMgX or RLi (R = Me, Ph, CH₂Ph; X = Cl, Br).

In further investigations these complexes were reacted with Grignard reagents or lithium organyls to form alkylated allyl complexes of the composition $[\text{Ni}(\text{NHC})(\mu^3\text{-allyl})(\text{R})]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{CH}_2\text{Ph}$) (Scheme 8.5 right). In doing so, the complexes $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Me})]$ **41**, $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Me})]$ **42**, $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{-C}(\text{Me})_2)(\text{Me})]$ **43**, $[\text{Ni}(\textit{t}\text{Bu}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Me})]$ **44**, $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Me})]$ **45**, $[\text{Ni}(\text{Et}\textit{t}\text{PrIm}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Me})]$ **46**, $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Ph})]$ **47**, $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{CH}_2\text{Ph})]$ **48**, and $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Ph})]$ **49** were isolated.

Also, first attempts for the synthesis of nickel compounds were made, including chelating NHC ligands, especially amino carbenes. For this, the aminocarbene $\textit{i}\text{PrIm-C}_2\text{H}_4\text{-N}\textit{i}\text{Pr}_2$ was synthesized and characterized, and the synthesis of the known carbene $\textit{t}\text{Bulm-C}_2\text{H}_4\text{-NH}\textit{t}\text{Bu}$ was optimized. By reacting these two amino carbenes with nickel compounds like $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$ and $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ the complexes \textit{trans} - $[\text{Ni}(\textit{t}\text{Bulm-C}_2\text{H}_4\text{-NH}\textit{t}\text{Bu})_2(\text{Br})_2]$ **50**, $[\text{Ni}(\textit{t}\text{Bulm-C}_2\text{H}_4\text{-NH}\textit{t}\text{Bu})(\text{Br})_2]$ **51**, \textit{trans} - $[\text{Ni}(\textit{i}\text{PrIm-C}_2\text{H}_4\text{-N}\textit{i}\text{Pr}_2)_2(\text{Br})_2]$ **52**, and $[\text{Ni}(\textit{i}\text{PrIm-C}_2\text{H}_4\text{-N}\textit{i}\text{Pr}_2)(\text{CO})_3]$ **53** were isolated (Scheme 8.6).



Scheme 8.6 Synthesis of the amino carbene stabilized nickel complexes **50** to **52** ($\text{R} = \text{H}, \text{R}' = \textit{t}\text{Bu}$ or $\text{R} = \text{R}' = \textit{i}\text{Pr}$).

The compounds **50** and **52** were characterized as a mixture of *syn*- and *anti*-diastereomers, because of a hindered rotation around the $\text{Ni-C}_{\text{Carben}}$ axis.

In the present work, the majority of the synthesized complexes were additionally analyzed concerning their thermal properties. This was realized through DTA/TG investigations, sublimation tests, and stability tests. As a result, it was found that the analyzed complexes show a wide range in their thermal properties with temperatures from under $20\text{ }^\circ\text{C}$ to over $300\text{ }^\circ\text{C}$. These properties depend on the substance class and

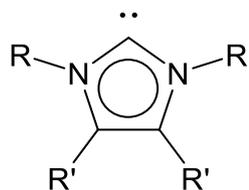
on the complex composition, too (e. g. carbonyl complexes: one or two NHCs, two or three CO ligands). NHC-stabilized nickel carbonyl and nickel alkyl complexes, as well as selected allyl and olefin substituted complexes, show good thermic properties to use these compounds for vapor deposition experiments. First investigations showed some of the presented complexes in this work can be used in CVD processes for depositing elemental nickel.

The present work is about the synthesis and characterization of NHC-stabilized nickel complexes, which are coordinated by further co-ligands like carbonyls, olefins, alkynes, alkyls, cyanides or allylic ligands. This work presents an overview of the thermal properties of these nickel compounds, which gives an insight in their potential for using them to deposit elemental nickel in CVD and ALD processes. It was found the carbonyl and alkyl complexes were identified as useful precursors for vapor depositing elemental nickel. Some of these compounds have already been tested successfully in CVD processes.

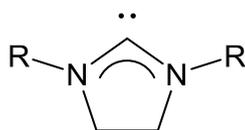
9 Anhang

9.1 Abkürzungsverzeichnis

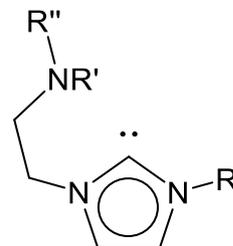
Benennung spezieller Liganden



Imidazol-2-yliden
 $R_2Im^{R'}$



Imidazolidin-2-yliden
 R_2SIm



Aminocarbon
 $RIm-C_2H_4-NR'R''$

Substituenten

Ad	Adamantyl
Ar	Aryl
Bn	Benzyl
Cy	Cyclohexyl
Et	Ethyl
Dipp	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
Me	Methyl
Mes	Mesityl
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>n</i> Pr	<i>n</i> -Propyl
Ph	Phenyl
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
OAc	Acetoxyl
<i>o</i> -Tol	<i>ortho</i> -Tolyl

Liganden und Verbindungen

acac	Acetylaceton
ADN	Adiponitril
COD	<i>cis,cis</i> -1,5-Cyclooctadien

COE	<i>cis</i> -Cycloocten
Cp	Cyclopentadienyl
DCM	Dichlormethan
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
Hex	Hexan
Im	Imidazolin-2-yliden
NHC	<i>N</i> -Heterozyklisches Carben
SIIm	Imidazolidin-2-yliden
THF	Tetrahydrofuran
tmeda	Tetramethylethylendiamin
TMSCN	Trimethylsilylcyanid
tripod	1,1,1-Tris(diphenylphosphino)-methan

Analytik

ν	Wellenzahl
ATR	„attenuated total reflection“ (abgeschwächte Totalreflexion)
bend	„bending“ (Biegeschwingung)
br	breit
COSY	„correlation spectroscopy“ (Korrelationsspektroskopie)
d	Dublett
DTA	Differenzthermoanalyse
EXSY	„EXchange SpectroscopY“
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
HMBC	„heteronuclear multiple bond correlation“ (Heteronukleare Korrelation über mehrere Bindungen)
HRMS	„high resolution mass spectrometry“ (hochaufgelöste Massenspektrometrie)
ip	„in plane“ (Schwingung innerhalb einer Ebene)
m	Multipllett
NMR	„nuclear magnetic resonance“ (Kernspinresonanz)
NOE	„Nuclear Overhauser Effect“
NOESY	„Nuclear Overhauser Effect SpectroscopY“
oop	„out of plane“ (Schwingung aus der Ebene)
ppm	„parts per million“

q	Quartett
quint	Quintett
roc	„rocking“ (Schaukelschwingung)
s	Singulett
sept	Septett
str	„stretching“ (Streckschwingung)
t	Triplett
TG	Thermogravimetrie

Sonstige Abkürzungen

% V_{bur}	„percent buried volume“ (prozentuales verdecktes Volumen)
Å	Ångström
Abb.	Abbildung
ALD	„atomic layer deposition“ (Atomlagenabscheidung)
ALE	„atomic layer epitaxy“ (Atomlagenepitaxie)
aq	„aqua“ (wässrig/flüssig)
av	„average“ (Durchschnitts-)
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
Ber.	Berechnet
bzw.	beziehungsweise
CVD	„chemical vapor deposition“ (Chemische Gasphasenabscheidung)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ΔG^\ddagger	freie Aktivierungsenthalpie
ESR	Elektronenspinresonanz
HOMO	„highest occupied molecular orbital“ (höchstes besetztes Molekülorbital)
Gef.	Gefunden
Gl.	Gleichung
GooF	„Goodness of Fit“
kat.	Katalysator/katalytisch
k_c	Geschwindigkeitskonstante bei T_c
kor.	korrigiert
LCAO	„linear combination of atomic orbitals“ (Linearkombination von Atomorbitalen)
Lit.	Literatur
LUMO	„lowest unoccupied molecular orbital“ (niedrigstes unbesetztes

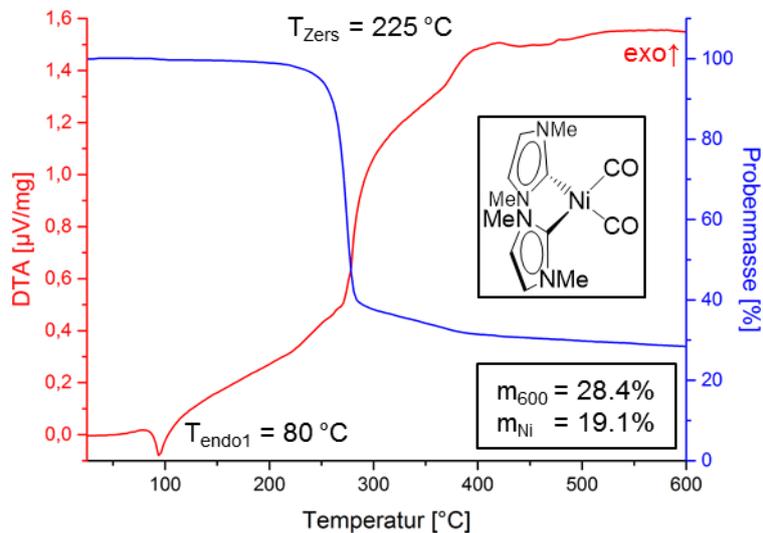
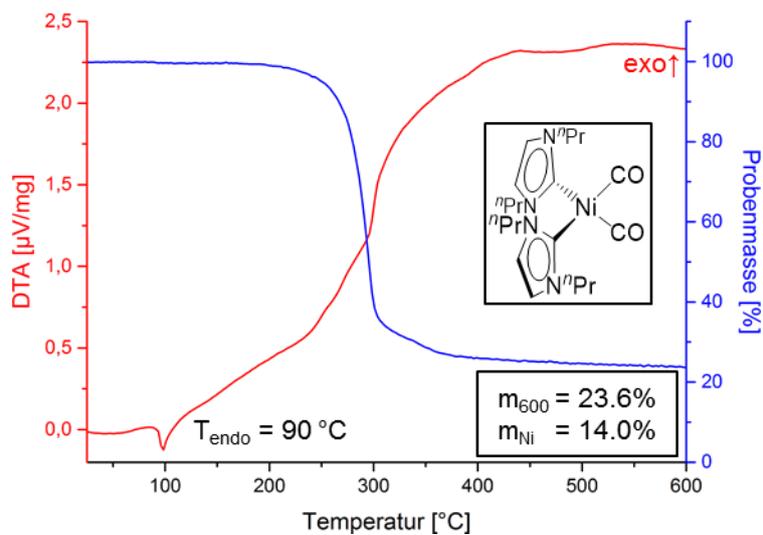
	Molekülorbital)
LXS	„liquid X-ray scattering“ (Röntgenstreuung an Flüssigkeiten)
m_{Rest}	Restmasse
MO	Molekülorbital
MOCVD	metallorganische CVD
PECVD	„plasma-enhanced CVD“ (plasmaverstärkte CVD)
PVD	„physical vapor deposition“ (Physikalische Gasphasenabscheidung)
RT	Raumtemperatur
SambVca	„Salerno molecular buried volume calculation“ (Programm zur Berechnung von % V_{bur})
SCF	„self-consistent field“ (selbstkonsistentes Feld)
T_c	Koaleszenztemperatur
TEP	„Tolman electronic parameter“
T_{Subl}	Sublimationstemperatur
T_{Zers}	Zersetzungstemperatur
unkor.	unkorrigiert
vgl.	vergleiche
z. B.	zum Beispiel

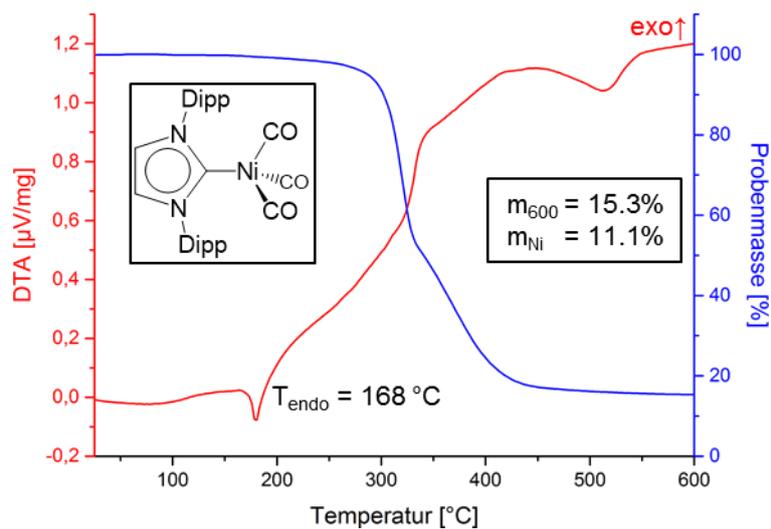
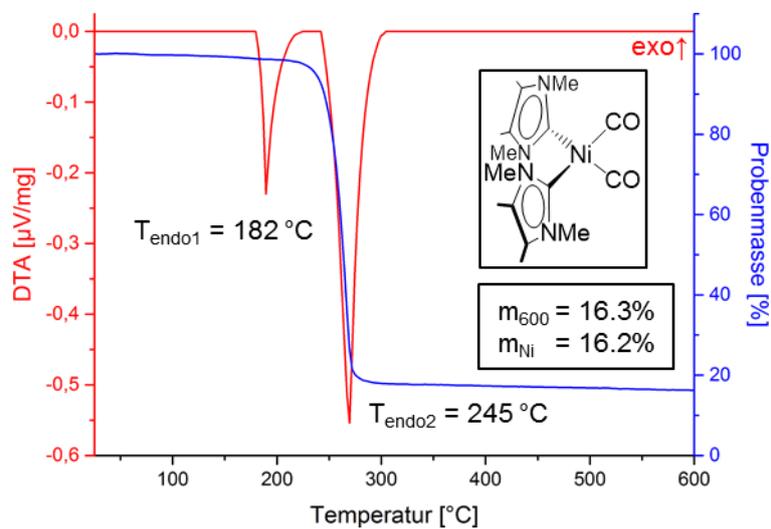
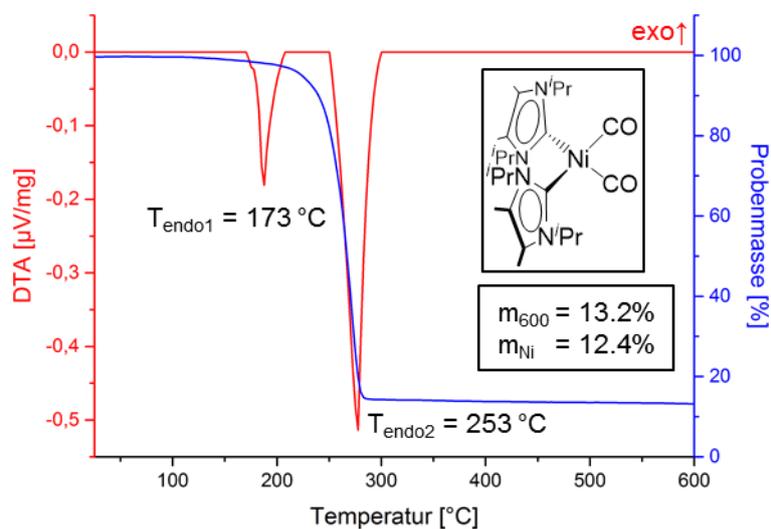
9.2 Liste nummerierter Verbindungen

- | | | | |
|------------------------|--|-----------|--|
| 1 | $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ | 27 | <i>trans</i> - $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Me})(\text{CN})]$ |
| 2 | $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ | 28 | <i>trans</i> - $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\text{CN})_2]$ |
| 3 | $[\text{Ni}(\textit{n}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ | 29 | <i>trans</i> - $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CN})_2]$ |
| 4 | $[\text{Ni}(\textit{t}\text{Bu}_2\text{Im})(\text{CO})_2]$ | 30 | <i>trans</i> - $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CN})_2]$ |
| 5 | $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{CO})_3]$ | 31 | <i>trans</i> - $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CN})_2]$ |
| 6 | $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CO})_2]$ | 32 | $[\text{Ni}(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{Me})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\mu^2\text{-Cl})_2]$ |
| 7 | $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{CO})_2]$ | 33 | $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{Me})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{Cl})]$ |
| 8 | $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\text{CO})_3]$ | 34 | $[\text{Ni}(\textit{t}\text{Bu}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{Me})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{Cl})]$ |
| 9 | $[\text{Ni}_3(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3(\mu^3\text{-CO})]$ | 35 | $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{Me})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{Cl})]$ |
| 10 | <i>trans</i> - $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\text{I})_2]$ | 36 | $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{Me})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{Cl})]$ |
| 11 | <i>trans</i> - $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})_2]$ | 37 | $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{Me}_2)(\text{Br})]$ |
| 12 | <i>trans</i> - $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{Br})_2]$ | 38 | $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{Me})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{Cl})]$ |
| 13 | <i>trans</i> - $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{Br})_2]$ | 39 | $[\text{Ni}(\text{Et}\textit{i}\text{PrIm}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{Me})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{Cl})]$ |
| 14 | $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ | 40 | $[\text{Ni}(\text{Me}\textit{t}\text{BuIm})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{Me})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{Cl})]$ |
| 15 | $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{Me}_2)]$ | 41 | $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{Me})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{Me})]$ |
| 16 | $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-COE})]$ | 42 | $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{Me})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{Me})]$ |
| 17 | $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\eta^2\text{-COE})]$ | 43 | $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{H})\text{-}\underline{\text{C}}\text{Me}_2)(\text{Me})]$ |
| 18 | $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ | 44 | $[\text{Ni}(\textit{t}\text{Bu}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{Me})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{Me})]$ |
| 19 | $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-COE})]$ | 45 | $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{Me})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{Me})]$ |
| 20 | $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{Me}_2)]$ | 46 | $[\text{Ni}(\text{Et}\textit{i}\text{PrIm})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{Me})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{Me})]$ |
| 21 | $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-H}_2\text{C}\underline{\text{C}}\text{HPh})]$ | 47 | $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{Me})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{Ph})]$ |
| 22 | $[\text{Ni}(\textit{t}\text{Bu}_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}\underline{\text{C}}\text{HPh})_2]$ | 48 | $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{Me})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{CH}_2\text{Ph})]$ |
| 23 | <i>trans</i> - $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Me})_2]$ | 49 | $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{Me})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{Ph})]$ |
| <i>cis</i> - 23 | <i>cis</i> - $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Me})_2]$ | 50 | <i>trans</i> - $[\text{Ni}(\textit{t}\text{BuIm-C}_2\text{H}_4\text{-NH}\textit{t}\text{Bu})_2(\text{Br})_2]$ |
| 24 | <i>trans</i> - $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\text{Me})_2]$ | 51 | $[\text{Ni}(\textit{t}\text{BuIm-C}_2\text{H}_4\text{-NH}\textit{t}\text{Bu})(\text{Br})_2]$ |
| 25 | <i>trans</i> - $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2(\textit{n}\text{Bu})_2]$ | 52 | <i>trans</i> - $[\text{Ni}(\textit{i}\text{PrIm-C}_2\text{H}_4\text{-N}\textit{Pr})_2(\text{Br})_2]$ |
| 26 | $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{ImMe})_2(\eta^2\text{-H}_2\text{C}\underline{\text{C}}\text{HMe})]$ | 53 | $[\text{Ni}(\textit{i}\text{PrIm-C}_2\text{H}_4\text{-N}\textit{Pr})(\text{CO})_3]$ |

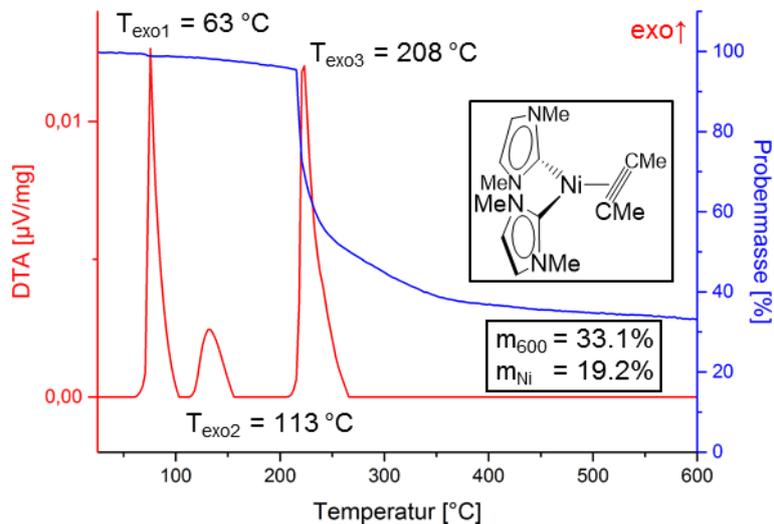
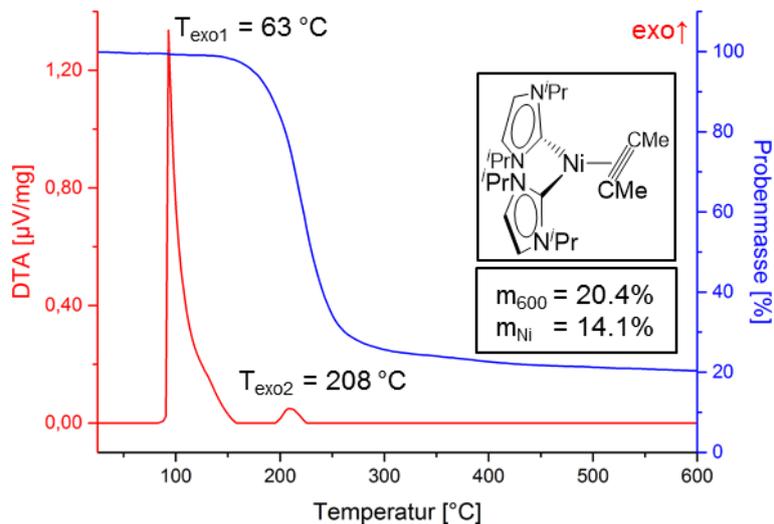
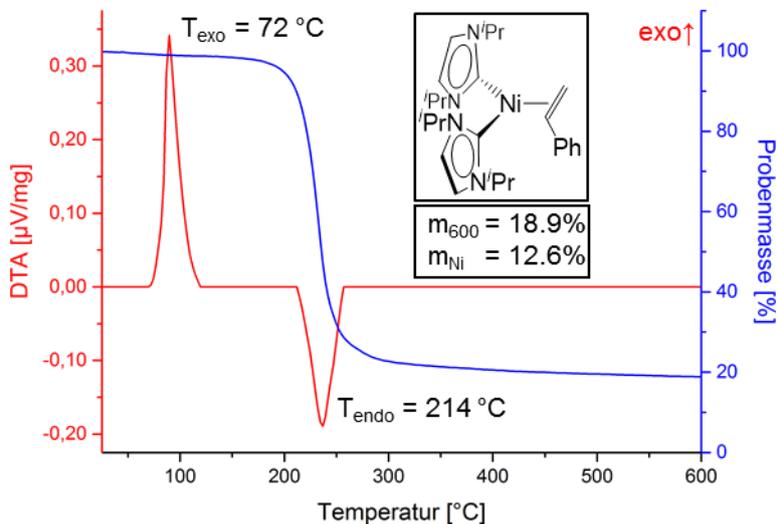
9.3 Liste weiterer DTA/TG-Graphen

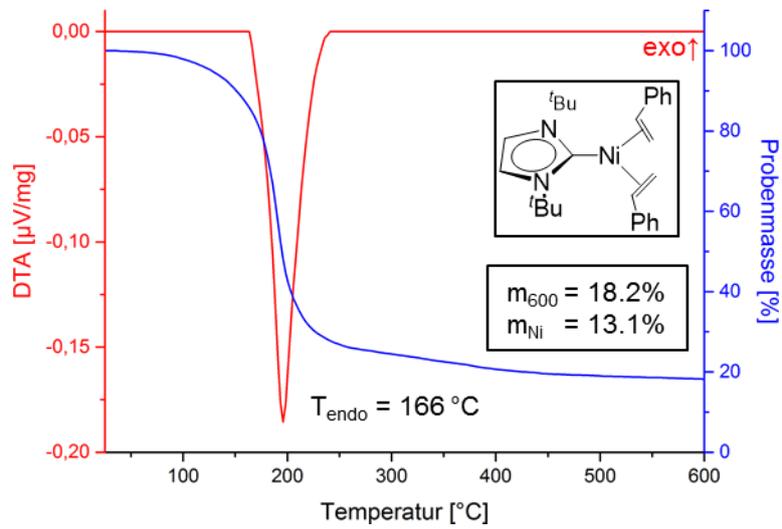
NHC-stabilisierte Nickelcarbonylkomplexe

Abb. 9.1 DTA/TG von $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ 1.Abb. 9.2 DTA/TG von $[\text{Ni}(n\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ 3.

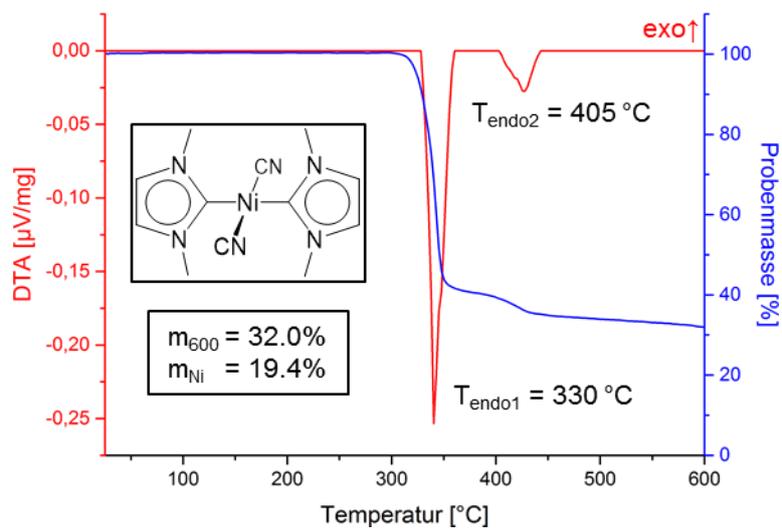
Abb. 9.3 DTA/TG von $[\text{Ni}(\text{Dipp})_2\text{Im}](\text{CO})_3$ **5**.Abb. 9.4 DTA/TG von $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2](\text{CO})_2$ **6**.Abb. 9.5 DTA/TG von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2](\text{CO})_2$ **7**.

NHC-stabilisierte Nickelolefin- und Alkinkomplexe

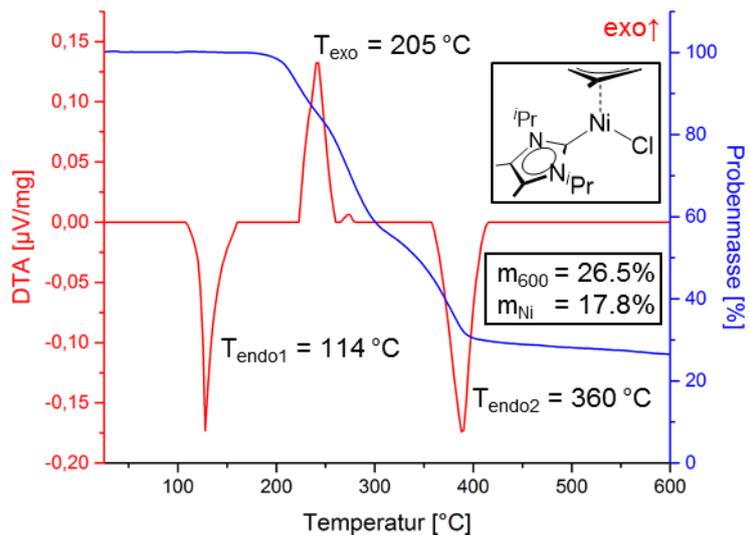
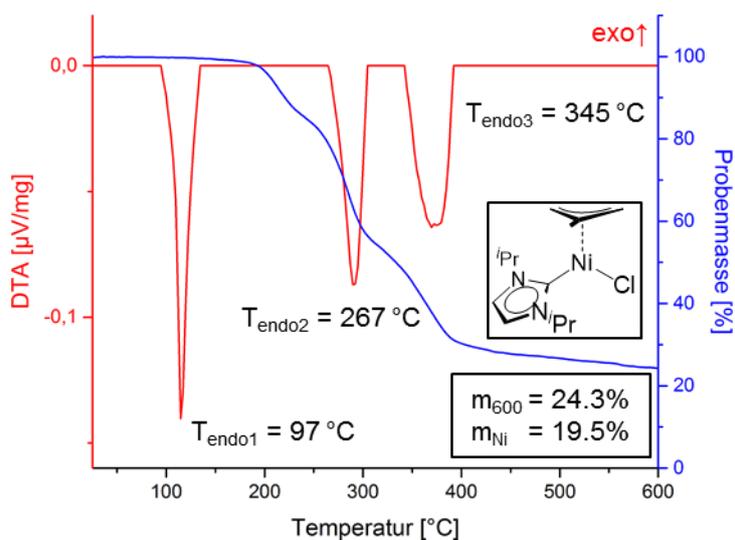
Abb. 9.6 DTA/TG von $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{Me}_2)]$ **15**.Abb. 9.7 DTA/TG von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{Me}_2)]$ **20**.Abb. 9.8 DTA/TG von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-H}_2\text{C=CPh})]$ **21**.

Abb. 9.9 DTA/TG von $[\text{Ni}(\text{tBu}_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{CCHPh})_2]$ **22**.

NHC-stabilisierte Nickelcyanidokomplexe

Abb. 9.10 DTA/TG von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-H}_2\text{CCHPh})]$ **28**.

NHC-stabilisierte Nickelallylkomplexe

Abb. 9.11 DTATG von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **35**.Abb. 9.12 DTATG von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Cl})]$ **36**.

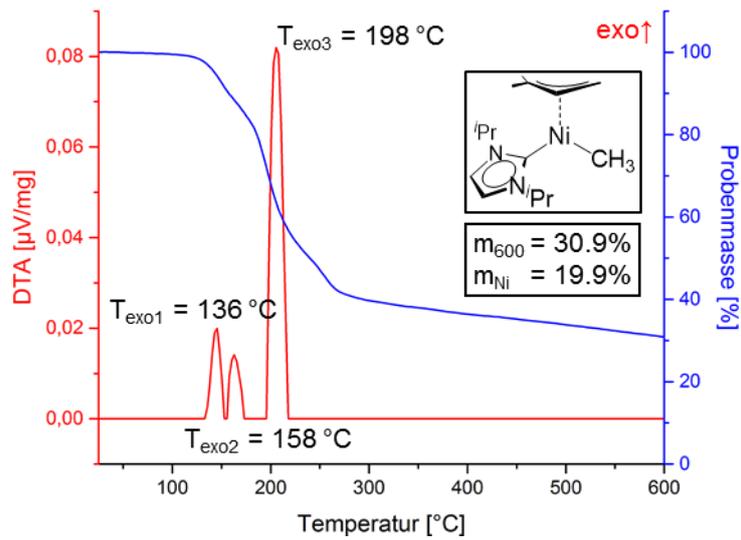


Abb. 9.13 DTA/TG von $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C(H)-CMe}_2)(\text{Me})]$ **43**.

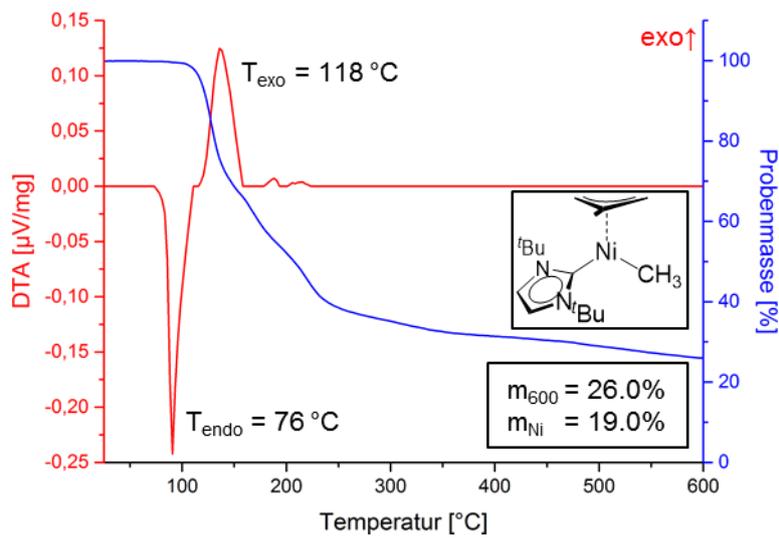


Abb. 9.14 DTA/TG von $[\text{Ni}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{Im})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C(Me)-CH}_2)(\text{Me})]$ **44**.

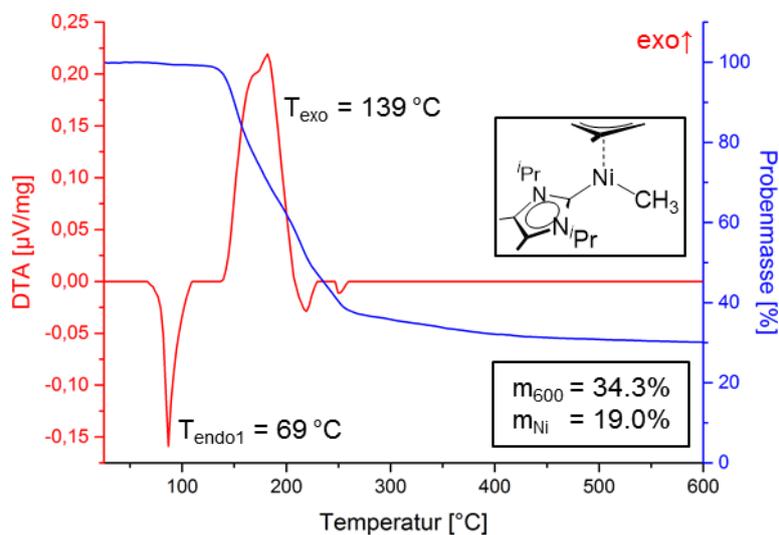


Abb. 9.15 DTA/TG von $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^3\text{-H}_2\text{C-C(Me)-CH}_2)(\text{Me})]$ **45**.

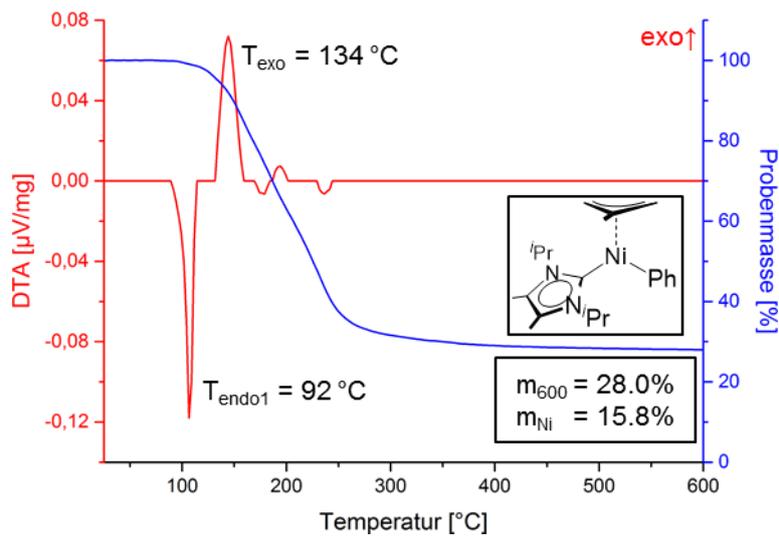


Abb. 9.16 DTA/TG von $[\text{Ni}(\text{iPr})_2\text{Im}^{\text{Me}}](17^3\text{-H}_2\text{C-C}(\text{Me})\text{-CH}_2)(\text{Ph})$ **49**.

Aminocarbon-stabilisierte Nickelkomplexe

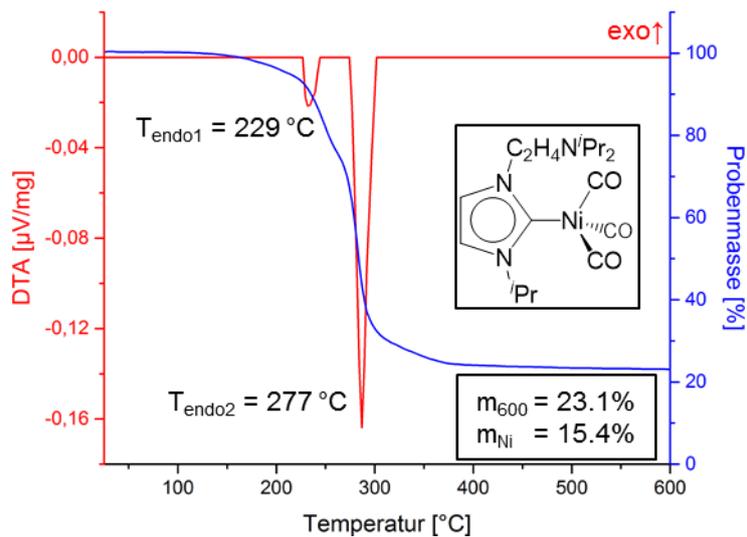


Abb. 9.17 DTA/TG von $[\text{Ni}(\text{iPrIm-C}_2\text{H}_4\text{-N}(\text{iPr})_2)(\text{CO})_3]$ **53**.

10 Literaturverzeichnis

- [1] H. Hofmann, J. Spindler, *Verfahren in der Beschichtungs- und Oberflächentechnik*, 2. Auflage, Fachbuchverlag Leipzig im Carl-Hanser-Verlag, München, **2010**.
- [2] C. F. Powell, J. H. Oxley, J. M. Blocher, J. Klerer, *J. Electrochem. Soc.* **1966**, *113*, 266C-269C.
- [3] G. Wahl, *Chem. Vap. Deposition* **2009**, *15*, 9.
- [4] N. J. Archer, *Phys. Technol.* **1979**, *10*, 152-161.
- [5] K. Choy, *Prog. Mater. Sci.* **2003**, *48*, 57-170.
- [6] A. C. Jones, M. L. Hitchman, *Chemical Vapour Deposition*, RSC, Cambridge, **2008**.
- [7] G. L. Doll, B. A. Mensah, H. Mohseni, T. W. Scharf, *J. Therm. Spray Techn.* **2010**, *19*, 510-516.
- [8] M. Allendorf, *Electrochem. Soc. Interface* **1998**, *7*, 36-39.
- [9] F. Wöhler, L. Uslar, *Ann. Chem. Pharm.* **1855**, *94*, 255-256.
- [10] A. de Lodyguine, *US575002*, **1897**.
- [11] A. de Lodyguine, *US575668*, **1897**.
- [12] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc., Trans.* **1890**, *57*, 749-753.
- [13] L. Mond, *US455230*, **1891**.
- [14] R. L. Mond, *J. Soc. Chem. Ind.* **1930**, *49*, T271-T278.
- [15] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/New York, **2008**, Teil C, Kap. XXXI-1.1, 1709-1712.
- [16] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 4. Auflage, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, **2012**, Kap. 2.1.4, 179-182.
- [17] J. N. Pring, W. Fielding, *J. Chem. Soc., Trans.* **1909**, *95*, 1497-1506.
- [18] G. K. Teal, J. R. Fisher, A. W. Treptow, *J. Appl. Phys.* **1946**, *17*, 879-886.
- [19] K. H. Storke, G. K. Teal, *US2441603*, **1948**.
- [20] M. L. Pearce, R. W. Marek, *J. Am. Ceram. Soc.* **1968**, *51*, 84-87.
- [21] J. R. Darnell, P. C. Goundry, G. F. Wakefield, *FR1535860*, **1968**.
- [22] A. Kato, N. Tamari, *J. Cryst. Growth* **1975**, *29*, 55-60.
- [23] S. Minagawa, T. Saito, T. Gejyo, *J. Am. Ceram. Soc.* **1968**, *51*, 532-533.
- [24] J. M. Blocher Jr., *Chem. Vap. Deposition* **1997**, *3*, 161-166.
- [25] A. C. Jones, M. L. Hitchman, *Chemical Vapour Deposition*, RSC, Cambridge, **2008**, Kap. 1, 1-36.
- [26] P. E. Romero, *Early Stage ALD Precursor R&D, International Conference on Atomic Layer Deposition*, Portland (Oregon, USA), **2015**.
- [27] E. Korczynski, *Extension Media*, <http://semimd.com/blog/tag/3d-nand/>, aufgerufen am 28.07.2016.
- [28] M. Leskelä, M. Ritala, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5706-5713; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5548-5554.
- [29] R. L. Puurunen, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 121301.
- [30] T. Suntola, J. Antson, *DE2553048A1*, **1976**.
- [31] T. Suntola, J. Antson, *US4058430*, **1977**.
- [32] T. Suntola, J. Hyvärinen, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1985**, *15*, 177-195.
- [33] M. Leskelä, W.-M. Li, M. Ritala, *Semicond. Semimetals* **1999**, *65*, 107-182.
- [34] M. Leskelä, M. Ritala, *Thin Solid Films* **2002**, *409*, 138-146.
- [35] M. Ritala, M. Leskelä, *Atomic layer deposition in Handbook of Thin Films*, Ed. H. S. Nalwa, Academic Press, Burlington, **2002**, Kap. 2, 103-159.
- [36] A. C. Jones, M. L. Hitchman, *Chemical Vapour Deposition*, RSC, Cambridge, **2008**, Kap. 4, 158-206.

- [37] R. Iyer, I. Vasilyeva, *US5733816A*, **1998**.
- [38] T. Zell, T. Schaub, K. Radacki, U. Radius, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1852-1854.
- [39] D. Schmidt, T. Zell, T. Schaub, U. Radius, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 10816-10827.
- [40] T. Schaub, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5024-5030.
- [41] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Organometallics* **2006**, *25*, 4196-4206.
- [42] T. Schaub, P. Fischer, A. Steffen, T. Braun, U. Radius, A. Mix, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9304-9317.
- [43] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 678-686.
- [44] T. Schaub, U. Radius, A. Brucks, M. P. Choules, M. T. Olsen, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Synth.* **2010**, *35*, 78-91.
- [45] P. Fischer, K. Götz, A. Eichhorn, U. Radius, *Organometallics* **2012**, *31*, 1374-1383.
- [46] S. Dürr, B. Zarzycki, D. Ertler, I. Ivanović-Burmazović, U. Radius, *Organometallics* **2012**, *31*, 1730-1742.
- [47] S. Dürr, D. Ertler, U. Radius, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3904-3909.
- [48] D. Schmidt, J. H. J. Berthel, S. Pietsch, U. Radius, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9011-9015; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8881-8885.
- [49] B. Zarzycki, T. Zell, D. Schmidt, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2051-2058.
- [50] C. Hauf, J. E. Barquera-Lozada, P. Meixner, G. Eickerling, S. Altmannshofer, D. Stalke, T. Zell, D. Schmidt, U. Radius, W. Scherer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1996-2004.
- [51] F. Hering, J. Nitsch, U. Paul, A. Steffen, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1426-1432.
- [52] P. Hemberger, A. Bodi, J. H. J. Berthel, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1434-1438.
- [53] H. Schneider, D. Schmidt, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2793-2797.
- [54] S. Pietsch, U. Paul, I. A. Cade, M. J. Ingleson, U. Radius, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9018-9021.
- [55] H. Schneider, D. Schmidt, U. Radius, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10138-10141.
- [56] F. Hering, U. Radius, *Organometallics* **2015**, *34*, 3236-3245.
- [57] S. Würtemberger-Pietsch, U. Radius, T. B. Marder, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 5880-5895.
- [58] J. Zhou, M. Kuntze-Fechner, R. Bertermann, U. S. D. Paul, J. H. J. Berthel, A. Friedrich, Z. Du, T. B. Marder, U. Radius, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5250-5253.
- [59] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, *1993*, 561-562.
- [60] A. J. Arduengo III, *US5077414*, **1991**.
- [61] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [62] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530-5534.
- [63] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, D. A. Dixon, R. L. Harlow, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6812-6822.
- [64] F. Graf, L. Hupfer, *DE2940709A1*, **1981**.
- [65] M. F. Semmelhack, P. M. Helquist, *Org. Synth.* **1972**, *52*, 115-120.
- [66] M. F. Semmelhack, *Org. React.* **1972**, *19*, 115-198.
- [67] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494.
- [68] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2389-2393.
- [69] M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2172-2180.
- [70] K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihaios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 177-184.
- [71] W. A. Herrmann, L. J. Goossen, G. R. J. Artus, C. Köcher, *Organometallics* **1997**, *16*, 2472-2477.
- [72] R. Dorta, E. D. Stevens, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10490-10491.

- [73] R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2485-2495.
- [74] N. M. Scott, S. P. Nolan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1815-1828.
- [75] N. M. Scott, H. Clavier, P. Mahjoor, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, *27*, 3181-3186.
- [76] T. Schaub, *Neuartige Nickel-Carbenkomplexe und deren Anwendung in Element-Element-Aktivierungsreaktionen*, Dissertation, Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH), Cuvillier Verlag, Göttingen, **2006**.
- [77] N. M. Scott, R. Dorta, E. D. Stevens, A. Correa, L. Cavallo, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3516-3526.
- [78] D. Schmidt, *N-Heterocyclische Carbene und NHC-stabilisierte Nickelkomplexe in der Aktivierung von Element-Element- und Element-Wasserstoff-Bindungen*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2013**.
- [79] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342-1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309.
- [80] S. P. Nolan, *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [81] F. Glorius, *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*, *Top. Organomet. Chem.*, Vol. 21, **2007**.
- [82] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166-3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3172.
- [83] S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676.
- [84] M. Poyatos, J. A. Mata, E. Peris, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3677-3707.
- [85] *N-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools*, S. Díez-González, *Catalysis Series No. 6*, RSC, Cambridge, **2010**.
- [86] V. Lavallo, Y. Canac, A. DeHope, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7402-7405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7236-7239.
- [87] E. Peris, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239-2246.
- [88] C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247-2273.
- [89] V. César, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 619-636.
- [90] D. Enders, T. Balensiefer, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 534-541.
- [91] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 841-861.
- [92] K. Bunten, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233-234*, 41-51.
- [93] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2953-2956.
- [94] C. A. Tolman, W. C. Seidel, L. W. Gosser, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 53-60.
- [95] E. C. Alyea, S. A. Dias, G. Ferguson, R. J. Restivo, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2329-2334.
- [96] G. Ferguson, P. J. Roberts, E. C. Alyea, M. Khan, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2965-2967.
- [97] E. C. Alyea, S. A. Dias, G. Ferguson, M. Parvez, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *37*, 45-52.
- [98] T. L. Brown, K. J. Lee, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *128*, 89-116.
- [99] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [100] A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 4322-4326.
- [101] A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1759-1766.
- [102] L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5407-5413.
- [103] S. Díez-González, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 874-883.
- [104] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094-7107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940-6952.
- [105] L. Cavallo, <https://www.molnac.unisa.it/OMtools/sambvca.php>.
- [106] W. Strohmeier, F.-J. Müller, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2812-2821.

- [107] G. Bouquet, A. Loutellier, M. Bigorgne, *J. Mol. Struct.* **1968**, *1*, 211-237.
- [108] A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, *22*, 1663-1667.
- [109] R. A. Kelly III, 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.
- [110] S. Wolf, H. Plenio, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1487-1492.
- [111] D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6723-6753.
- [112] U. S. D. Paul, C. Sieck, M. Haehnel, K. Hammond, T. B. Marder, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11005-11014.
- [113] O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3011-3015; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939-2943.
- [114] R. R. Rodrigues, C. L. Dorsey, C. A. Arceneaux, T. W. Hudnall, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 162-164.
- [115] A. Liske, K. Verlinden, H. Buhl, K. Schaper, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, *32*, 5269-5272.
- [116] K. Verlinden, H. Buhl, W. Frank, C. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2416-2425.
- [117] D. J. Nelson, A. Collado, S. Manzini, S. Meiries, A. M. Z. Slawin, D. B. Cordes, S. P. Nolan, *Organometallics* **2014**, *33*, 2048-2058.
- [118] D. J. Nelson, F. Nahra, S. R. Patrick, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Organometallics* **2014**, *33*, 3640-3645.
- [119] S. V. C. Vummaleti, D. J. Nelson, A. Poater, A. Gómez-Suárez, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, L. Cavallo, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1895-1904.
- [120] M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 104-111.
- [121] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165-169.
- [122] M. von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1746-1757.
- [123] F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 91-100.
- [124] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824; *Erratum: J. P. Perdew, Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406.
- [125] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [126] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577.
- [127] F. Haase, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 907-912.
- [128] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346-354.
- [129] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283-290.
- [130] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652-660.
- [131] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119-124.
- [132] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331-340.
- [133] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143-152.
- [134] M. von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9183-9190.
- [135] D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 6458-6461.
- [136] R. Tonner, G. Frenking, *Organometallics* **2009**, *28*, 3901-3905.
- [137] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502-16513.
- [138] M. K. Assefa, J. L. Devera, A. D. Brathwaite, J. D. Mosley, M. A. Duncan, *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *640*, 175-179.
- [139] F. A. Cotton, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 713-720.
- [140] C. Elschenbroich, *Organometallicchemie*, 6. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**, Kap. 16.1, 541-546.

- [141] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 5. Auflage, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, **2014**, Kap. 16.7, 1036-1051.
- [142] J. A. Bertrand, F. A. Cotton, W. A. Dollase, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1349-1350.
- [143] Y. Kim, K. Seff, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7055-7057.
- [144] P. J. Dyson, J. S. McIndoe, *Transition Metal Carbonyl Cluster Chemistry, Vol. 2*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, **2000**, Kap. 1, 1-5.
- [145] P. Jena, A. W. Castleman Jr., *Introduction to Atomic Clusters in Nanoclusters: A Bridge across Disciplines*, Elsevier, Amsterdam/Oxford, **2010**, Kap. 1.
- [146] W. Krätschmer, *Nanostruct. Mater.* **1995**, *6*, 65-72.
- [147] N. T. Tran, D. R. Powell, L. F. Dahl, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4287-4291; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4121-4125.
- [148] P. Greco, M. Cavallini, P. Stoliar, S. D. Quiroga, S. Dutta, S. Zacchini, M. C. Iapalucci, V. Morandi, S. Milita, P. G. Merli, F. Biscarini, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1177-1182.
- [149] D. A. Serban, P. Greco, S. Melinte, A. Vlad, C. A. Dutu, S. Zacchini, M. C. Iapalucci, F. Biscarini, M. Cavallini, *Small* **2009**, *5*, 1117-1122.
- [150] S. Zacchini, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4125-4145.
- [151] E. O. Fischer, C. Palm, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1725-1731.
- [152] H. C. Longuet-Higgins, A. J. Stone, *Mol. Phys.* **1962**, *5*, 417-424.
- [153] W. Hieber, W. Kroder, E. Zahn, *Z. Naturforsch.* **1960**, *15b*, 325-326.
- [154] H. W. Sternberg, R. Markby, I. Wender, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3638-3640.
- [155] L. Bengtsson-Kloo, C. M. Iapalucci, G. Longoni, S. Ulvenlund, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4335-4343.
- [156] W. Hieber, J. Ellermann, E. Zahn, *Z. Naturforsch.* **1963**, *18b*, 589-594.
- [157] W. Hieber, J. Ellermann, *Z. Naturforsch.* **1963**, *18b*, 595-600.
- [158] L. F. Dahl, J. K. Ruff, R. P. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2159-2176.
- [159] J. C. Calabrese, L. F. Dahl, A. Cavalieri, P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2616-2618.
- [160] G. Longoni, P. Chini, L. D. Lower, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5034-5036.
- [161] G. Longoni, P. Chini, A. Cavalieri, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 3025-3029.
- [162] G. Longoni, P. Chini, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 3029-3031.
- [163] W. Petz, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2274-2280.
- [164] C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, P. H. Svensson, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *330*, 111-117.
- [165] D. A. Nagaki, L. D. Lower, G. Longoni, P. Chini, L. F. Dahl, *Organometallics* **1986**, *5*, 1764-1771.
- [166] J. C. Calabrese, L. F. Dahl, P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2614-2616.
- [167] G. Longoni, P. Chini, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7225-7231.
- [168] A. Ceriotti, P. Chini, R. Della Pergola, G. Longoni, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1595-1598.
- [169] P. Chini, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *200*, 37-61.
- [170] C. Femoni, F. Kaswalder, M. C. Iapalucci, G. Longoni, M. Mehlstäubl, S. Zacchini, A. Ceriotti, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2114-2116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2060-2062.
- [171] C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, T. Lovato, S. Stagni, S. Zacchini, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5992-6004.
- [172] A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, M. Marchionna, G. Piva, M. Sansoni, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 708-710; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 697-698.
- [173] D. M. P. Mingos, R. W. M. Wardle, *Trans. Met. Chem.* **1985**, *10*, 441-459.

- [174] A. Ceriotti, A. Fait, G. Longoni, G. Piro, L. Resconi, F. Demartin, M. Manassero, N. Masciocchi, M. Sansoni, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5370-5371.
- [175] D. Imhof, L. M. Venanzi, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 185-193.
- [176] F. Calderoni, F. Demartin, M. Carmela Iapalucci, G. Longoni, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2393-2394; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2225-2226.
- [177] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**, Kap. 16.3, 549-550.
- [178] D. Weismann, D. Saurenz, R. Boese, D. Bläser, G. Wolmershäuser, Y. Sun, H. Sitzmann, *Organometallics* **2011**, *30*, 6351-6364.
- [179] D. Fenske, B. Maczek, K. Maczek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1113-1120.
- [180] K. W. Chang, R. G. Woolley, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1979**, *12*, 2745-2768.
- [181] J. Evans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1005-1011.
- [182] G. Pacchioni, P. Fantucci, V. Valenti, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *224*, 89-105.
- [183] P. Fantucci, G. Pacchioni, V. Valenti, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 247-253.
- [184] G. Pacchioni, P. Fantucci, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *134*, 407-412.
- [185] G. Pacchioni, N. Rösch, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2901-2908.
- [186] N. Rösch, L. Ackermann, G. Pacchioni, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3549-3555.
- [187] G. Pacchioni, L. Ackermann, N. Rösch, *Gazz. Chim. Ital.* **1992**, *122*, 205-214.
- [188] G. Pacchioni, N. Rösch, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 390-397.
- [189] D. J. Underwood, R. Hoffmann, K. Tatsumi, A. Nakamura, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5968-5980.
- [190] D. M. P. Mingos, T. Slee, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 679-698.
- [191] C. Mealli, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2245-2253.
- [192] T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Cluster Compounds in Orbital Interactions in Chemistry*, 2. Auflage, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2013**, Kap. 22, 653-690.
- [193] A. J. Whoolery, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6683-6685.
- [194] A. J. Whoolery Johnson, B. Spencer, L. F. Dahl, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *227*, 269-283.
- [195] J. V. Barkley, T. Eguchi, R. A. Harding, B. T. Heaton, G. Longoni, L. Manzi, H. Nakayama, K. Miyagi, A. K. Smith, A. Steiner, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *573*, 254-260.
- [196] J. A. Osborn, G. G. Stanley, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 1059-1060; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 1025-1026.
- [197] M. Green, J. A. K. Howard, M. Murray, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1509-1514.
- [198] B. R. Barnett, A. L. Rheingold, J. S. Figueroa, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 9399-9404; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 9253-9258.
- [199] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 5. Auflage, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, **2014**, Kap. 15.2, 764-786.
- [200] A. J. Arduengo III, S. F. Gamper, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4391-4394.
- [201] S. Caddick, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, A. K. de K. Lewis, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5948-5951; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5824-5827.
- [202] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Organometallics* **2008**, *27*, 3410-3414.
- [203] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15964-15965.
- [204] T. Schaub, U. Radius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 981-984.
- [205] T. Schaub, C. Döring, U. Radius, *Dalton Trans.* **2007**, 1993-2002.
- [206] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Chem. Commun.* **2007**, 2037-2039.
- [207] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2680-2690.
- [208] T. Schaub, M. Backes, O. Plietzsch, U. Radius, *Dalton Trans.* **2009**, 7071-7079.
- [209] T. Zell, U. Radius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1858-1862.
- [210] T. Schaub, P. Fischer, T. Meins, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3122-3126.

- [211] T. Zell, M. Feierabend, B. Halfter, U. Radius, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 1380-1387.
- [212] T. Zell, P. Fischer, D. Schmidt, U. Radius, *Organometallics* **2012**, 31, 5065-5073.
- [213] T. Zell, U. Radius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 334-339.
- [214] P. Fischer, *Synthese NHC-stabilsierter Nickel-Komplexe und deren Einsatz in der Kohlenstoff-Fluor-Bindungsaktivierung*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2012**.
- [215] P. Fischer, T. Linder, U. Radius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 1491-1496.
- [216] W. A. Herrmann, G. Gerstberger, M. Spiegler, *Organometallics* **1997**, 16, 2209-2212.
- [217] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1999**, 18, 1596-1605.
- [218] A. A. Danopoulos, D. Pugh, *Dalton Trans.* **2008**, 30-31.
- [219] J. Berding, J. A. van Paridon, V. H. S. van Rixel, E. Bouwman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2450-2458.
- [220] J. Berding, M. Lutz, A. L. Spek, E. Bouwman, *Appl. Organometal. Chem.* **2011**, 25, 76-81.
- [221] M. Häring, *Synthese NHC-stabilsierter Nickel(0)-Komplexe und deren Anwendung in der Kohlenstoff-Fluor-Bindungsaktivierung*, Masterarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2014**.
- [222] A. I. Vogel, B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5. Auflage, Longman Scientific & Technical, Harlow/Essex (England), **1989**, Kap. 3.2, 316-361.
- [223] A. Boni, G. Pampaloni, R. Peloso, D. Belletti, C. Graiff, A. Tiripicchio, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 5602-5609.
- [224] A. Banerji, A. K. Siddhanta, A. K. Acharyya, C. P. Dutta, *Org. Magn. Reson.* **1980**, 13, 345-348.
- [225] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, C71-C79.
- [226] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939-2947.
- [227] C. G. Kreiter, K. Nist, H. G. Alt, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 1845-1852.
- [228] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York, **2012**, Kap. 2.6, 52-54.
- [229] W. Dreissig, H. Dietrich, *Acta Cryst. B* **1981**, 37, 931-932.
- [230] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 186-197.
- [231] C. H. Suresh, N. Koga, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 5940-5944.
- [232] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 5. Auflage, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, **2014**, Kap. 11.12.6, 481-485.
- [233] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 9. Auflage, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, **2015**, Kap. 5.4.6.1, 719-729.
- [234] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/New York, **2008**, Teil C, Kap. XX-2.2.1, 1355-1363.
- [235] H. Hope, M. M. Olmstead, P. P. Power, M. Viggiano, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 326-330.
- [236] G. Wilke, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 306-307.
- [237] G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter, H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 157-172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, 5, 151-164.
- [238] B. Bogdanović, G. Wilke, *World Petrol Congr. Proc. 7th*, **1967**, 5, 351-357.
- [239] U. Birkenstock, H. Bönemann, B. Bogdanović, D. Walter, G. Wilke, *Adv. Chem. Ser.* **1968**, 70, 250-265.
- [240] B. Bogdanović, G. Wilke, *Brennst.-Chem.* **1968**, 49, 323-329.

- [241] B. Bogdanović, B. Henc, H.-G. Karmann, H.-G. Nüssel, D. Walter, G. Wilke, *Ind. Eng. Chem.* **1970**, *62*, 34-44.
- [242] P. E. Slade, H. B. Jonassen, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1277-1279.
- [243] H. B. Jonassen, R. I. Stearns, J. Kenttamaa, D. W. Moore, A. G. Whittaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2586-2587.
- [244] J. Smidt, W. Hafner, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 284.
- [245] I. I. Moiseev, E. A. Fedorovskaya, Y. K. Syrkin, *Zh. Neorg. Khim.* **1959**, *4*, 2641-2642.
- [246] B. L. Shaw, *Chem. Ind.* **1962**, 1190.
- [247] R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 750-751.
- [248] H. D. Kaesz, R. B. King, F. G. A. Stone, *Z. Naturforsch.* **1960**, *15b*, 682-683.
- [249] B. L. Shaw, *Proc. Chem. Soc., London* **1960**, 247.
- [250] E. O. Fischer, G. Bürger, *Z. Naturforsch.* **1961**, *16b*, 702-703.
- [251] E. O. Fischer, G. Bürger, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2409-2412.
- [252] L. S. Hegedus, R. K. Stiverson, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3250-3254.
- [253] G. Wilke, B. Bogdanović, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 756.
- [254] G. Wilke, B. Bogdanović, P. Borner, H. Breil, P. Hardt, P. Heimbach, G. Herrmann, H. J. Kaminsky, W. Keim, M. Kröner, H. Müller, E. W. Müller, W. Oberkirch, J. Schneider, J. Stedefeder, K. Tanaka, K. Weyer, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 10-20; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 105-115.
- [255] E. Kurras, P. Klimsch, *Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin* **1964**, *6*, 735-736.
- [256] B. Bogdanović, H. Bönemann, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 591-592; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 582-583.
- [257] B. R. Dible, M. S. Sigman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 872-873.
- [258] B. R. Dible, M. S. Sigman, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8430-8441.
- [259] L. C. Silva, P. T. Gomes, L. F. Veiros, S. I. Pascu, M. T. Duarte, S. Namorado, J. R. Ascenso, A. R. Dias, *Organometallics* **2006**, *25*, 4391-4403.
- [260] J. Cámpora, L. Ortiz de la Tabla, P. Palma, E. Álvarez, F. Lahoz, K. Mereiter, *Organometallics* **2006**, *25*, 3314-3316.
- [261] E. A. Bielinski, W. Dai, L. M. Guard, N. Hazari, M. K. Takase, *Organometallics* **2013**, *32*, 4025-4037.
- [262] J. Wu, J. W. Faller, N. Hazari, T. J. Schmeier, *Organometallics* **2012**, *31*, 806-809.
- [263] E. Carmona, M. Paneque, M. L. Poveda, *Polyhedron* **1989**, *8*, 285-291.
- [264] S. Sujith, E. K. Noh, B. Y. Lee, J. W. Han, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2171-2176.
- [265] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 4. Auflage, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, **2012**, Kap. 4.3.4.3, 706-709.
- [266] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 5. Auflage, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, **2014**, Kap. 15.1.2, 760-764.
- [267] L. A. Fedorov, *Russ. Chem. Rev.* **1970**, *39*, 655-672.
- [268] B. E. Mann, R. Pietropaolo, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. D, Chem. Commun.* **1971**, 790-791.
- [269] J. Powell, S. D. Robinson, B. L. Shaw, *Chem. Commun. (London)* **1965**, 78-79.
- [270] J. Powell, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1839-1851.
- [271] K. Vrieze, *Fluxional Allyl Complexes in Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Eds. L. M. Jackman, F. A. Cotton, Academic Press Inc., New York/London, **1975**, Kap. 11, 441-487.
- [272] P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, A. P. Praat, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *20*, 219-227.
- [273] K. Vrieze, H. C. Volger, P. W. N. M. van Leeuwen, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **1969**, *3*, 109-128.

- [274] P. W. Jolly, G. Wilke, *The Oligomerization of Olefins and Related Reactions in The Organic Chemistry of Nickel, Vol. 2*, Eds. P. M. Maitlis, F. G. A. Stone, R. West, Academic Press Inc., New York/London, **1975**, Kap. 1, 1-93.
- [275] C. B. Shim, Y. H. Kim, B. Y. Lee, Y. Dong, H. Yun, *Organometallics* **2003**, *22*, 4272-4280.
- [276] H. Friebolin, *Dynamische NMR-Spektroskopie (DNMR) in Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie - Eine Einführung*, 2. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1992**, Kap. 11, 285-312.
- [277] R. G. Hayter, F. S. Humiec, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2004-2005.
- [278] P. L. Arnold, S. A. Mungur, A. J. Blake, C. Wilson, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6163-6166; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5981-5984.
- [279] S. A. Mungur, S. T. Liddle, C. Wilson, M. J. Sarsfield, P. L. Arnold, *Chem. Commun.* **2004**, 2738-2739.
- [280] S. T. Liddle, P. L. Arnold, *Organometallics* **2005**, *24*, 2597-2605.
- [281] L. P. Spencer, M. D. Fryzuk, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5788-5803.
- [282] L. P. Spencer, C. Beddie, M. B. Hall, M. D. Fryzuk, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12531-12543.
- [283] P. L. Arnold, I. J. Casely, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3599-3611.
- [284] C.-Y. Liao, K.-T. Chan, Y.-C. Chang, C.-Y. Chen, C.-Y. Tu, C.-H. Hu, H. M. Lee, *Organometallics* **2007**, *26*, 5826-5833.
- [285] J. Berding, T. F. van Dijkman, M. Lutz, A. L. Spek, E. Bouwman, *Dalton Trans.* **2009**, 6948-6955.
- [286] Y.-P. Huang, C.-C. Tsai, W.-C. Shih, Y.-C. Chang, S.-T. Lin, G. P. A. Yap, I. Chao, T.-G. Ong, *Organometallics* **2009**, *28*, 4316-4323.
- [287] S. Ray, M. M. Shaikh, P. Ghosh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1932-1941.
- [288] M. K. Samantaray, M. M. Shaikh, P. Ghosh, *Organometallics* **2009**, *28*, 2267-2275.
- [289] F. Li, J. J. Hu, L. L. Koh, T. S. Hor, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5231-5241.
- [290] C.-C. Tsai, W.-C. Shih, C.-H. Fang, C.-Y. Li, T.-G. Ong, G. P. A. Yap, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11887-11889.
- [291] G. Huang, H. Sun, X. Qiu, Y. Shen, J. Jiang, L. Wang, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2949-2957.
- [292] A. C. Badaj, G. G. Lavoie, *Organometallics* **2012**, *31*, 1103-1111.
- [293] S. Kumar, A. Narayanan, M. N. Rao, M. M. Shaikh, P. Ghosh, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *696*, 4159-4165.
- [294] W.-C. Shih, W.-C. Chen, Y.-C. Lai, M.-S. Yu, J.-J. Ho, G. P. A. Yap, T.-G. Ong, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2046-2049.
- [295] W.-C. Chen, Y.-C. Lai, W.-C. Shih, M.-S. Yu, G. P. A. Yap, T.-G. Ong, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 8099-8105.
- [296] M. Katari, G. Rajaraman, P. Ghosh, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *775*, 109-116.
- [297] M. N. Rao, M. Haridas, M. K. Gangwar, P. Rajakannu, A. C. Kalita, P. Ghosh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 1604-1615.
- [298] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 9. Auflage, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, **2015**, Kap. 5.1.5, 691-695.
- [299] F. Hering, J. H. J. Berthel, K. Lubitz, U. S. D. Paul, H. Schneider, M. Härterich, U. Radius, *Organometallics* **2016**, *35*, 2806-2821.
- [300] L. J. E. Hofer, E. M. Cohn, W. C. Peebles, *J. Phys. Chem.* **1950**, *54*, 1161-1169.
- [301] Y. Leng, L. Xie, F. Liao, J. Zheng, X. Li, *Thermochim. Acta* **2008**, *473*, 14-18.
- [302] P. W. Jolly, G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel, Vol. 1*, Academic Press, New York/London, **1974**, Kap. 1, 24.
- [303] M. Daunderer, *Metallvergiftungen - Diagnostik und Therapie*, Teil 3, Band 9, ecomed, Landsberg/Lech, **1987**.
- [304] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 7. Auflage, Elsevier Inc. - Butterworth-Heinemann, Oxford/Waltham, **2013**.

- [305] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnike, *Schwingungsspektroskopie: Eine Einführung*, 2. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, **1988**.
- [306] Z. Rappoport, *CRC Handbook of Tables for Organic Compound Identification*, 3. Auflage, CRC Press, Boca Raton, **1967**.
- [307] E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, 5. Auflage, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, **2010**.
- [308] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts*, John Wiley and Sons, Chichester, **2001**.
- [309] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.
- [310] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795-1818.
- [311] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [312] R. K. Harris, *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 2275-2281.
- [313] R. K. Harris, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 701-702.
- [314] S. Berger, S. Braun, *Dynamic NMR Spectroscopy in 200 and More NMR Experiments*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, Kap. 5, 140-148.
- [315] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik: Grundlagen, Geräte, Anwendungen*, Springer Verlag, Berlin, **1996**.
- [316] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003-2005.
- [317] D. H. Grant, *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 39-40.
- [318] S. K. Sur, *J. Magn. Reson.* **1989**, *82*, 169-173.
- [319] M. K. Denk, J. M. Rodezno, S. Gupta, A. J. Lough, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 242-253.
- [320] X. Bantreil, S. P. Nolan, *Nat. Protoc.* **2011**, *6*, 69-77.
- [321] O. V. Starikova, G. V. Dolgushin, L. I. Larina, T. N. Komarova, V. A. Lopyrev, *Arkivoc* **2003**, 119-124.
- [322] Y. Hirokawa, H. Harada, T. Yoshikawa, N. Yoshida, S. Kato, *Chem. Pharm. Bull.* **2002**, *50*, 941-959.
- [323] L. R. Nylander, S. F. Pavkovic, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1959-1960.
- [324] M. J. Iglesias, J. F. Blandez, M. R. Fructos, A. Prieto, E. Álvarez, T. R. Belderrain, M. C. Nicasio, *Organometallics* **2012**, *31*, 6312-6316.
- [325] G. M. Sheldrick, ShelXTL-97, *Program for Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1997**.
- [326] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [327] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281-1284.
- [328] P. Debye, *Ann. Phys.* **1914**, *43*, 49-95.
- [329] I. Waller, *Ann. Phys.* **1927**, *388*, 153-183.
- [330] C. Steffen, K. Thomas, U. Huniar, A. Hellweg, O. Rubner, A. Schroer, *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 2967-2970.

11 Publikationen

Der Großteil der vorliegenden Arbeit wurde in folgender Patentschrift publiziert:

Process for the generation of thin inorganic films, J. Strautmann, R. Paciello, T. Schaub, F. Eickemeyer, D. Löffler, H. Wilmer, U. Radius, J. Berthel, F. Hering, *PCT Int. Appl.* **2016**, WO2016012495A1.

Weitere Publikationen in Fachjournalen:

Synthesis and Thermal Properties of Novel NHC-Stabilized Cobalt Carbonyl Nitrosyl Complexes, F. Hering, J. H. J. Berthel, K. Lubitz, U. S. D. Paul, H. Schneider, M. Härterich, U. Radius, *Organometallics* **2016**, 35, 2806-2821.

NHC Nickel-Catalyzed Suzuki Miyaura Cross-Coupling Reactions of Aryl Boronate Esters with Perfluorobenzenes, J. Zhou, J. H. J. Berthel, M. W. Kuntze-Fechner, A. Friedrich, T. B. Marder, U. Radius, *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 5789-5794.

Preparing (Multi)Fluoroarenes as Building Blocks for Synthesis: Nickel-Catalyzed Borylation of Polyfluoroarenes via C-F Bond Cleavage, J. Zhou, M. W. Kuntze-Fechner, R. Bertermann, U. S. D. Paul, J. H. J. Berthel, A. Friedrich, Z. Du, T. B. Marder, U. Radius, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 5250-5253.

Intramolecular C-N Bond Activation and Ring-Expansion Reactions of N-Heterocyclic Carbenes, P. Hemberger, A. Bodi, J. H. J. Berthel, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 1434-1438.

C-N Bond Cleavage and Ring Expansion of N-Heterocyclic Carbenes using Hydrosilanes, D. Schmidt, J. H. J. Berthel, S. Pietsch, U. Radius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8881-8885.

Neben diesen Publikationen wurden Auszüge der vorliegenden Dissertation in Form von Postern und Vorträgen auf Fachtagungen präsentiert:

Experimentelle und theoretische Untersuchungen sterischer und elektronischer Parameter NHC-stabilsierter Nickel-Carbonylkomplexe (Poster), J. H. J. Berthel, U. Radius, ChemSyStM 2016, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, 06.12.2016.

Untersuchungen zum thermischen Verhalten von NHC-stabilisierten Nickelkomplexen (Vortrag) J. H. J. Berthel, Institutsseminar, Institut für Anorganische Chemie, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, 26.10.2016.

Experimentelle und theoretische Untersuchungen sterischer und elektronischer Parameter NHC-stabilsierter Nickel-Carbonylkomplexe (Poster), J. H. J. Berthel, U. Radius, 18. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung, Freie Universität Berlin, Berlin, 26.09. - 28.09.2016.

Neue Synthesestrategien für Ni(0)-NHC-Komplexe (Poster), J. H. J. Berthel, U. Radius, 17. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 24.09. - 26.09.2014.

C-N-Bindungsspaltung und Ringerweiterung N-heterocyclischer Carbene durch Hydrosilane (Vortrag), J. H. J. Berthel, Wissenschaftliches Kolloquium von Arbeitsgruppen für Anorganische Chemie 2013, Hirschegg (Kleinwalsertal), 26.08.2013.

12 Danksagung

Besonderer Dank geht an Prof. Dr. Udo Radius für die Möglichkeit die Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen zu können und das interessante Thema. Danke für die stete Unterstützung, das in mich gesetzte Vertrauen und die Freiheiten bei der Bearbeitung des Themas.

Dank geht auch an die Mitarbeiter des Kooperationspartners, insbesondere Julia Strautmann, Daniel Löffler, Carolin Limburg und Hagen Wilmer für die tolle Zusammenarbeit und die stets angenehme Atmosphäre in den Meetings.

Ich bedanke mich bei allen Mitgliedern des AK Radius, namentlich Ursula Paul, Toni Eichhorn, Heidi Schneider, Max Kuntze-Fechner, Katharina Lubitz, Mirjam Krahuß, Andi Hock und Laura Kuehn, für die unterhaltsame, wunderschöne Zeit und die tolle Arbeitsatmosphäre. Dabei sollen die ehemaligen Mitglieder Dr. Sabrina Würtemberger-Pietsch, Dr. Florian Hering, Dr. Daniel Ertler, Dr. David Schmidt, Dr. Max Würtemberger, Dr. Peter Fischer, Dr. Bartosz Zarzycki und Dr. Thomas Zell nicht ausgenommen werden. Vielen Dank für die vielen Hilfestellungen, Anregungen und den Spaß, den wir hatten. Dadurch bin ich jeden Tag wieder gerne in die Arbeit gegangen. Besonders hervorzuheben sind hierbei Sabrina, Ulli, Heidi und Toni, die mit mir fast gleichzeitig begonnen haben.

Nicht zu vergessen die Stockkollegen aus dem 3.ten, AK Finze, mit denen wir 2015 ein unschlagbares Team gebildet haben und sensationeller Chemcupsieger geworden sind! Dabei möchte ich vor allem Mathias Häring, Christoph Kerpen, Michael Hailmann, Michael Drisch, Johannes Landmann und Tatjana Ribbeck danken.

Ein besonderer Dank geht an dieser Stelle natürlich an meine Laborpartner Daniel, Flo, Heidi, Matze, Kuntze und Katha. Auch wenn ich die feinen Unterschiede im „Minimal“ nie rausgehört habe (Daniel: „Hast es gehört? Wahnsinnig guter Wechsel!“) und immernoch kein Fan von Faschingsmusik bin, war es eine tolle Zeit mit euch im Labor!

Dazu haben auch meine Praktikanten und Bacheloranten Thorsten Thiess, Laura Kuehn, Michael Philipp, Mathias Häring, Charlotte Haartmann und der Laborant Kevin Erdle beigetragen, bei denen ich mich für die Zusammenarbeit und die tolle Zeit bedanke.

Danksagung

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich an dieser Stelle nochmal explizit Dr. Sabrina Würtemberger-Pietsch, Katharina Lubitz und Dr. Franziska Brede, die für den letzten Schliff gesorgt haben.

Bei Dr. Krzysztof Radacki bedanke ich mich für alle Hilfestellungen bezüglich Kristallographie und DFT-Rechnerei. Marie-Luise Schäfer und Dr. Rüdiger Bertermann danke ich für die zahlreichen NMR-Messungen sowie Liselotte Michels und Sabine Timmroth für die Anfertigung der Elementaranalysen. Cornelia Walter und Loretta Tietze möchte ich für ihre Unterstützung in organisatorischen Dingen danken. Den Glasbläsern Berthold Fertig und Jonathan Landeck danke ich für die Reparatur der Glasgeräte und die stets unterhaltsamen Gespräche. Den Mitarbeitern der Werkstätten Alois Ruf, Manfred Reinhart, Michael Ramold und Wolfgang Obert sowie Alfred Schertzer danke ich für ihre stets unkomplizierte und schnelle Hilfe.

Bedanken möchte ich mich auch bei den Steinekochern aus dem Erdgeschoss Sven Zotnick, Thomas Schäfer, Tobias Wehner, Friedrich Mühlbach, Jens Sorg, Dr. Larissa Meyer, Dr. Nicole Dannenbauer und Dr. Fabian Schönfeld. Danke für die Hilfe bei DTA/TGs und Pulverdiffs.

Für die gemeinsame Zeit während dem Studium und der Promotion danke ich der zuletzt immer kleiner werdenden Montags-, Dienstags- oder Donnerstagscrew um Jana, Andi, Ulli, Franzi, Johannes, Alex, Tom und Schwie für die lustigen, entspannenden, manchmal ausgedehnten Mittagspausen und andere Feierlichkeiten. Schade, dass wir den Italiener so spät für uns entdeckt haben!

Zu tiefstem Dank bin ich meiner Familie gegenüber verpflichtet. Ihr wart und seid immer für mich da, habt an mich geglaubt und mich immer unterstützt.

Zu guter Letzt geht mein Dank an meine Verlobte Franziska Brede. Danke für die Geduld, die liebevolle Unterstützung und deine fröhliche Art, wodurch jeder Tag etwas schöner wird.

13 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation mit dem Titel „Synthese und Charakterisierung neuer NHC-stabilisierter Nickelkomplexe für die Gasphasenabscheidung“ eigenständig, das heißt insbesondere selbstständig und ohne Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet zu haben.

Ich erkläre außerdem, dass die Dissertation weder in gleicher noch in ähnlicher Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Würzburg, den

Johannes H. J. Berthel