

Julius-Maximilians-Universität Würzburg



Reaktivität NHC-stabilsierter Nickel(0)-Komplexe in der
C–F-Bindungsaktivierung von Polyfluoraromaten

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

vorgelegt von

Maximilian Wolfgang Kuntze-Fechner

aus Bad Wiessee am Tegernsee

Würzburg 2020



Eingereicht am: _____

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

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. *Gutachter: Prof. Dr. Udo Radius*
2. *Gutachter: Prof. Dr. Maik Finze*

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. *Prüfer: Prof. Dr. Udo Radius*
2. *Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze*
3. *Prüfer: _____*

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: _____

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente wurden im Zeitraum von April 2016 bis Dezember 2020 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Leitung von Prof. Dr. Udo Radius durchgeführt.

„Da ist das Ding!“

(O. Kahn)

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	1
2 Aufgabenstellung.....	14
3 Diskussion der Ergebnisse	15
3.1 Hiyama- und Negishi-Kreuzkupplungsreaktionen perfluorierter Aromaten mit [Ni(ⁱ Pr ₂ Im) ₂] (1a) – Das Problem der reduktiven Eliminierung ^[41d, 43]	15
3.2 C–F-Bindungsaktivierung von Polyfluoraromaten mit [Ni(Cy ₂ Im) ₂] (4a)	43
3.3 C–F-Bindungsaktivierung von Polyfluoraromaten mit [Ni(Mes ₂ Im) ₂] (5) – Der Teufel steckt im Detail.....	46
3.3.1 Die Nickel-katalysierte Defluoroborylierung.....	46
3.3.2 Mechanistische Untersuchungen zur C–F-Borylierung von 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol mit [Ni(Mes ₂ Im) ₂] (5) als Katalysator ^[42a, 42b]	48
3.3.3 Der Schritt der C–F-Bindungsaktivierung mit [Ni(Mes ₂ Im) ₂] (5).....	58
3.4 C–F-Bindungsaktivierung von Polyfluoraromaten mit [Ni(Dipp ₂ Im)(η^6 -C ₇ H ₈)] (6) – Dimerisierung deaktiviert.....	112
3.4.1 Reaktivität von [Ni(Dipp ₂ Im)(η^6 -C ₇ H ₈)] (6) gegenüber Polyfluoraromaten.....	115
3.4.2 Defluoroborylierung von Polyfluoraromaten mit [Ni(Dipp ₂ Im)(η^6 -C ₇ H ₈)] (6)	153
3.4.3 Mechanistische Untersuchungen zur C–F-Borylierung von 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol mit [Ni(Dipp ₂ Im)(η^6 -C ₇ H ₈)] (6) als Katalysator.....	160
4 Experimenteller Teil.....	176
4.1 Allgemeine Anmerkungen	176
4.1.1 Arbeitstechniken.....	176
4.1.2 Lösungsmittel	176
4.1.3 Startmaterialien	177
4.1.4 Spektroskopische Untersuchungen.....	177
4.1.5 Analytische Methode	181
4.1.6 Quantenmechanische Berechnungen	182

Inhaltsverzeichnis

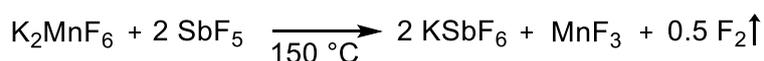
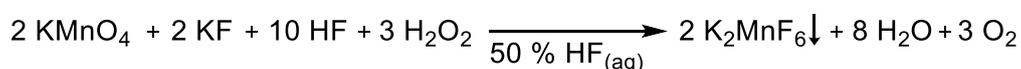
4.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen	184
4.2.1 Synthesen nach Literaturvorschrift	184
4.2.2 Modifizierte Synthesevorschriften	188
4.3 $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4\{\mu-(\eta^2:\eta^2)\text{-COD}\}]$ (1) in der Hiyama- und Negishi-Kreuzkupplungsreaktion	189
4.3.1 Untersuchungen zur katalytischen Aktivität von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4\{\mu-(\eta^2:\eta^2)\text{-COD}\}]$ (1) in der Hiyama- und Negishi-Kreuzkupplung	189
4.3.2 Darstellung von $\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}$ -stabilisierten Nickel-Alkyl-Verbindungen	193
4.4 C–F-Bindungsaktivierung von Polyfluoraromaten mit den NHC-stabilisierten Nickel(0)-Komplexen $[\text{Ni}_2(\text{Cy}_2\text{Im})_4\{\mu-(\eta^2:\eta^2)\text{-COD}\}]$ (4), $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (5) und $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (6)	198
4.4.1 C–F-Bindungsaktivierung von Polyfluoraromaten mit $[\text{Ni}_2(\text{Cy}_2\text{Im})_4\{\mu-(\eta^2:\eta^2)\text{-COD}\}]$ (4)	198
4.4.2 C–F-Bindungsaktivierung von Polyfluoraromaten mit $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (5) .	200
4.4.3 C–F-Bindungsaktivierung von Polyfluoraromaten mit $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (6)	211
4.5 Katalytische Defluoroborylierung von Polyfluoraromaten	217
4.5.1 Mechanistische Untersuchungen zur C–F-Borylierung von 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol mit $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (5) als Katalysator	217
4.5.2 Defluoroborylierung von Polyfluoraromaten mit $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (6)	222
4.5.3 Mechanistische Untersuchungen zur C–F-Borylierung von 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol mit $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (6) als Katalysator	230
5 Kristallographischer Teil	235
5.1 Allgemeine Bemerkungen	235
5.2 Einkristallstrukturanalysen	235
5.3 Kristallographische Daten	238
6 Zusammenfassung	243
7 Summary	256

Inhaltsverzeichnis

8 Anhang	267
8.1 Liste der nummerierten Verbindungen	267
8.2 Abkürzungsverzeichnis	270
9 Publikationen	273
10 Danksagung	278
11 Literaturverzeichnis	281

1 Einleitung

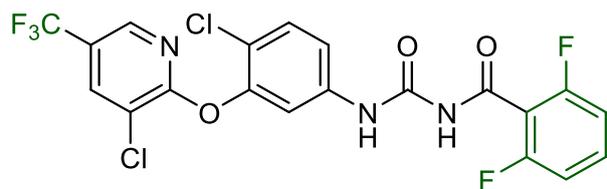
Die erste Erwähnung des Elements Fluor geht auf einen Briefwechsel zwischen H. Davy und A. M. Ampère Anfang des 19. Jahrhunderts zurück.^[1] Aufgrund der hohen Reaktivität konnte elementares Fluor (F_{2(g)}) erstmals 1886 durch den späteren Chemie-Nobelpreisträger H. Moissan (1906) erfolgreich elektrochemisch isoliert und untersucht werden.^[1d] H. Moissains erste Umsetzungen von elementarem Fluor mit organischen Verbindungen im Jahr 1884 resultierten in teerartigen Abscheidungen, welche meist unter Feuererscheinung und teils explosionsartig durch heftige Reaktionen entstanden. Die einzig identifizierbaren Reaktionsprodukte waren Fluorwasserstoff und Tetrafluormethan, was zunächst zur Annahme führte, dass Substitutions- oder Additionsprodukte mit elementarem Fluor kaum darstellbar wären.^[2] Die extreme Reaktivität von F₂ gegenüber organischen Verbindungen lässt sich heute durch die niedrige Dissoziationsenergie der homolytischen Spaltung von F₂ (158.8 kJ·mol⁻¹) und der gleichzeitig sehr hohen C–F-Bindungsenthalpie (452 - 537 kJ·mol⁻¹) erklären, was in stark exothermen Reaktionen zu unkontrollierten radikalischen Kettenreaktionen führen kann.^[3] Im Laufe der Jahrzehnte wurden Methoden zur sicheren Handhabung von F₂ entwickelt, welche die direkte Fluorierung mit elementarem Fluor unter gewissen Bedingungen, wie der Verdünnung mit inerten Gasen, starker Kühlung, geeigneten Lösungsmitteln und speziellen Reaktionsapparaturen zu einer effektiven und weit verbreiteten Fluorierungsmethode macht.^[4] Auch wenn K. O. Christe im Jahr 1986 die erste rein chemische Synthese von elementarem Fluor entwickelte (Schema 1), wird elementares Fluor heute immer noch basierend auf dem Prinzip von H. Moissan elektrochemisch synthetisiert und überwiegend zu fluorierten Verbindungen weiterverarbeitet. ^[1d, 4a, 5]



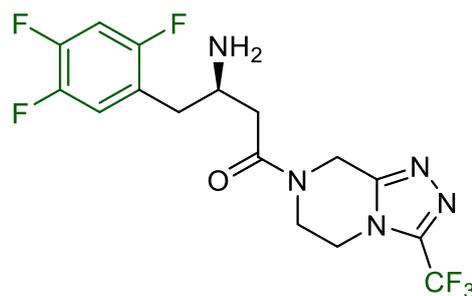
Schema 1: Synthese von elementarem Fluor nach K. O. Christe.^[5a]

In fluororganischen Verbindungen spielen die charakteristischen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Kohlenstoff-Fluor-Bindung eine wichtige Rolle. So weist Fluor die höchste Elektronegativität aller Elemente auf.^[6] Der durch die hohe Elektronegativität hervorgerufene negative induktive Effekt erzeugt eine starke

Polarisierung der Bindung und verleiht dieser einen geringeren kovalenten und stark elektrostatischen Charakter.^[7] Verbunden mit dem geringen van-der-Waals-Radius des Fluoratoms von 1.47 Å, der sich somit zwischen dem des Wasserstoff- (1.2 Å) und des Sauerstoffatoms (1.52 Å) einordnet, sowie einer guten Überlappung der 2s- und 2p-Orbitale des Fluoratoms mit den entsprechenden Kohlenstoffatom-Orbitalen, ergibt sich eine sehr kurze mittlere C–F-Bindungslänge von 1.35 Å.^[7a, 8] Damit gehört diese Bindung mit einer Bindungsdissoziationsenergie (BDE) von 546 kJ·mol⁻¹ in CF₄ (vgl. BDE von C–H in CH₄: 412 kJ·mol⁻¹) zu den stärksten Kohlenstoff-Element-Einfachbindungen in der Natur.^[3b, 7b, 9] Zusätzlich bieten die kernnahen freien Elektronenpaare des Fluoratoms, bedingt durch den geringen van-der-Waals-Radius, eine gute Abschirmung gegenüber Nukleophilen. Der geringe Größenunterschied des Wasserstoff- und Fluoratoms lässt beispielsweise oftmals einen Austausch dieser Atome zu, ohne die Struktur des Moleküls zu verändern. Gleichzeitig werden durch die fluorspezifischen Besonderheiten die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Moleküls zum Teil drastisch verändert. So kann durch das Einbringen eines oder mehrerer Fluoratome aufgrund der diskutierten elektronischen und sterischen Effekte (Elektronegativität, Bindungsstärke, Bindungslänge, Van-der-Waals-Radius) und der Polarität der Kohlenstoff-Fluor-Bindung die Lipophilie, Acidität bzw. Basizität, die elektrostatische Wechselwirkung mit anderen Molekülen, die Physiologie und die Bioverfügbarkeit der Ausgangssubstanz verändert werden.^[7b, 10] Dadurch spielen fluorierte organische Verbindungen eine wichtige Rolle als Bausteine in der Materialsynthese^[10f, 11], Agrarchemie^[10e, 12] oder der Medizin bzw. Pharmazie.^[10c, 10d, 13] So enthalten beispielsweise seit 2010 sowohl die Hälfte der in der Agrarchemie auf den Markt gekommenen Produkte (Herbizide, Fungizide, Akarizide/Insektizide, Nematizide), als auch die durch die Food and Drug Administration (FDA), zugelassenen Wirkstoffe das Element Fluor (Stand 2018).^[12f, 14] In Abbildung 1 ist beispielhaft ein Pestizid (links) und ein Diabetes-Medikament (rechts) gezeigt, welche jeweils eine CF₃-Gruppe sowie einen fluorierten Aromaten enthalten.^[10e, 13j, 15]



Pestizid Fluzaron



Diabetes-Medikament Sitagliptin

Abbildung 1: Molekülstruktur des Pestizids Fluzaron (links)^[10e] und des Diabetes-Medikaments Sitagliptin (rechts)^[15a].

Da die Natur nur sehr begrenzt fluorierte organische Moleküle zur Verfügung stellt, ist zur Darstellung obiger Moleküle eine synthetische Herangehensweise unumgänglich und von großem Interesse.^[4a, 4b, 16] Allgemein werden bei der Fluorierung von organischen Molekülen funktionelle Gruppen durch den Einsatz eines entsprechenden Fluorierungsreagenzes in eine C–F-Bindung umgewandelt. Im Wesentlichen lassen sich die Methoden, Fluor in ein Molekül einzubringen, in die chemische und die elektrochemische Fluorierung (ECF)^[17] einteilen. Die Methode der chemischen Fluorierung lässt sich weiter in zwei Strategien unterteilen: 1) die direkte Fluorierung eines Moleküls durch Fluor-Übertragungsreagenzien und 2) der Einbau von fluorierten Synthese-Bausteinen in größere Moleküle.^[16i, 18] Je nach Reaktivität des Fluorierungsreagenzes wird bei der direkten Fluorierung hauptsächlich zwischen der nukleophilen, der elektrophilen und der radikalischen Fluorierung unterschieden.^[3c, 16i, 19] Wie bereits erwähnt, ist die direkte Fluorierung mit elementarem Fluor unter gewissen Bedingungen zwar eine effiziente und weit verbreitete Methode,^[4a-d, 4f] jedoch ist sie für die gezielte Fluorierung einzelner Positionen durch die hohe Reaktivität oft ungeeignet. Daher wurden im Laufe der Jahre eine Vielzahl von spezifischen Fluorierungsreagenzien entwickelt. In Abbildung 2 sind beispielhaft die kommerziell erhältlichen elektrophilen Fluorierungsreagenzien SelectFluor und NFSI (links) sowie die beiden nukleophilen Fluorierungsreagenzien DAST und TBAT (rechts) gezeigt.^[16h, 19h]

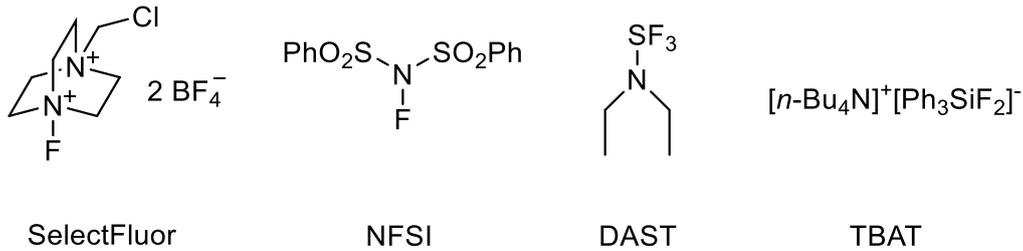
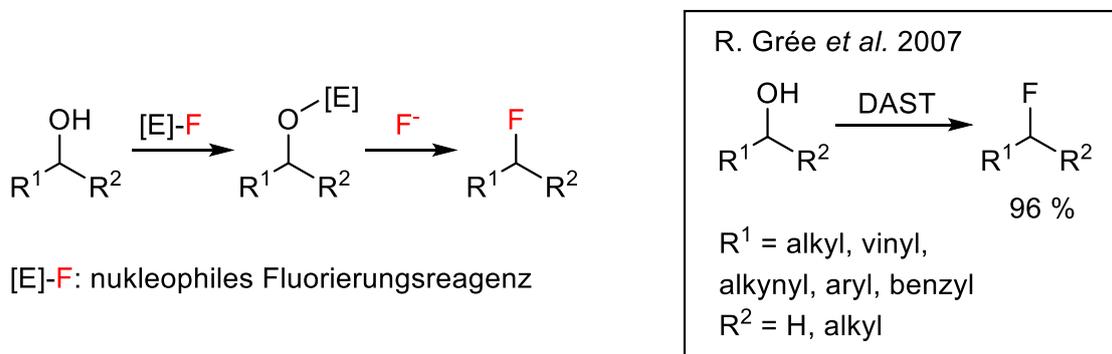


Abbildung 2: Kommerziell erhältliche Fluorierungsreagenzien. Elektrophile Fluorierungsreagenzien: SelectFluor (*N*-Chlormethyl-*N'*-fluorotriethylen diammoniumbis(tertrafluorborat)) und NFSI (*N*-Fluorodi(benzenesulfonyl)amine). Nukleophile Fluorierungsreagenzien: DAST (Diethylaminoschwefeltrifluorid) und TBAT (Tetrabutylammoniumdifluorotriphenylsilicate).

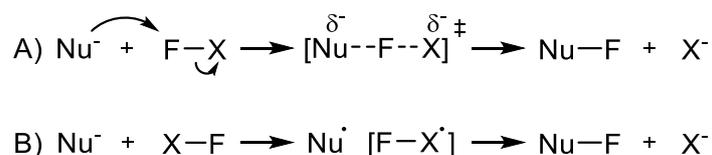
Die Einteilung in nukleophile oder elektrophile Fluorierungsreagenzien erfolgt in der Literatur durch die Reaktivität des Fluoratoms in dem jeweiligen Reagenz. In der nukleophilen Fluorierung nimmt das Substrat die Rolle des Elektrophils ein und das Fluorid wird als Nukleophil auf das Substrat übertragen. In der Regel reagiert eine Alkylkette oder eine Aryl-Einheit mit einer geeigneten Abgangsgruppe mit der Fluoridquelle.^[19d, 19f] Eine Variante der nukleophilen Fluorierung ist die Deoxofluorierungsreaktion eines Alkohols. Hierbei greift die OH-Gruppe des Alkohols die elektrophile Stelle des Deoxofluorierungsreagenzes [E]-F an, wodurch ein aktiviertes Alkoholat und ein Fluoridanion entstehen. Im Anschluss wird die generierte Abgangsgruppe in einer Substitutionsreaktion (meist S_N2) durch das nukleophile Fluorid ersetzt (Schema 2, links).^[16h] So veröffentlichte beispielsweise die Arbeitsgruppe um R. Grée 2007 eine Deoxofluorierungsreaktion von Alkoholen zu den entsprechenden fluorierten Verbindungen mit dem kommerziell erhältlichen Fluorierungsreagenz DAST (Schema 2, rechts).^[20]



Schema 2: Deoxofluorierung mit einem nukleophilen Fluorierungsreagenz [E]-F (links). Deoxofluorierung von einem Alkohol mit DAST nach R. Grée *et al.* (rechts).^[20]

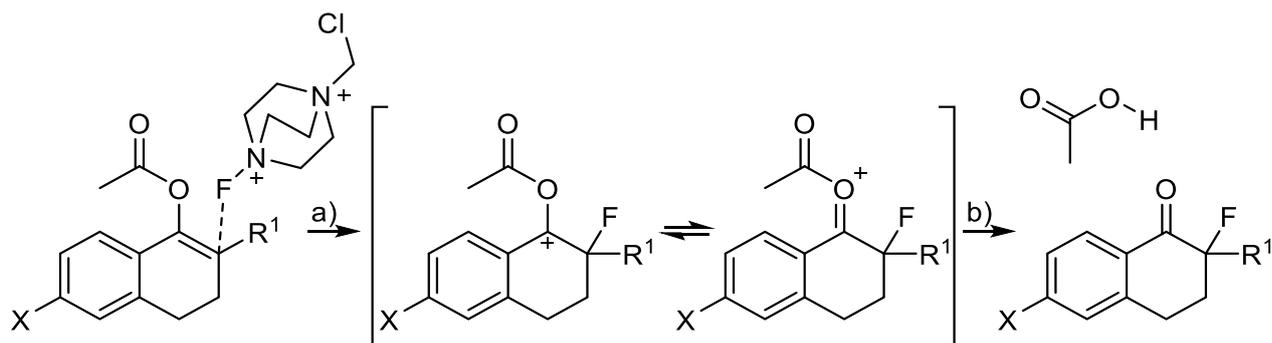
Im Gegensatz dazu liegt bei der elektrophilen Fluorierung das Substrat als Nukleophil vor und das Fluoratom reagiert formal als Elektrophil. Um die Reaktion des Fluoratoms

mit einem Nucleophil zu verdeutlichen, wird in der Literatur oft das Symbol „F⁺“ verwendet. Aufgrund der hohen molaren Enthalpie (1760 kJ·mol⁻¹), welche zur Erzeugung von gasförmigem „F⁺“ notwendig ist, geht man weder von der Beteiligung von freien noch von gelösten Fluorkationen aus.^[21] Auch wenn das Fluoratom in klassischen R₂N-F oder R₃N⁺-F Fluorierungsreagenzien formal als Elektrophil reagiert, ist beispielsweise das Fluoratom in der N–F-Bindung von SelectFluor (Abbildung 2, links) negativ polarisiert.^[21-22] Als Mechanismus für die elektrophile Fluorierung werden in der Literatur zwei mögliche Reaktionspfade diskutiert (Schema 3). Mechanismus A) folgt der klassischen S_N2-Reaktion, mit einem nucleophilen Angriff an das Fluoratom unter Abspaltung einer Abgangsgruppe (X). Der nucleophile Angriff erfolgt am Fluoratom, da das σ*-Orbital des Stickstoffatoms in der N–F-Bindung sterisch abgeschirmt ist. Mechanismus B) läuft über eine Einelektronenübertragung (single electron transfer; SET) auf das Fluorierungsreagenz, gefolgt von einer Rekombination unter Übertragung des Fluoratoms auf das Nucleophil sowie unter Abspaltung von X⁻.^[21]



Schema 3: In der Literatur diskutierte Reaktionsmechanismen der elektrophilen Fluorierung. A) S_N2-Reaktion. B) Einelektronenübertragung (single electron transfer; SET).^[21]

In der Literatur gibt es sowohl Fluorierungsreaktionen, welche über einen S_N2-artigen Reaktionspfad verlaufen, als auch Beispiele welche für einen radikalischen Mechanismus sprechen.^[21, 22c, 23] Kürzlich zeigte die Gruppe um D. J. Nelson, dass die elektrophile Fluorierung von Enol-Estern mit SelectFluor über einen Zwei-Elektronen-Prozess abläuft (Schema 4).^[23c]

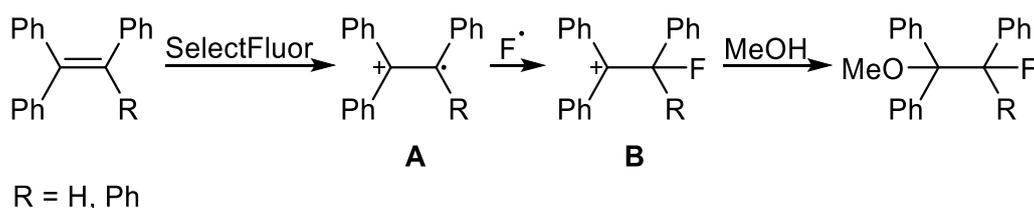


X = OMe, OAc, Cl, CO₂Me

R¹ = H, Ph, cyclopropyl

Schema 4: Elektrophile Fluorierung von Enol-Estern mit Selectfluor über einen S_N2-Mechanismus. a) Nukleophiler Angriff des Enol-Esters an Selectfluor als geschwindigkeitsbestimmender Schritt. b) Hydrolyse.^[23c]

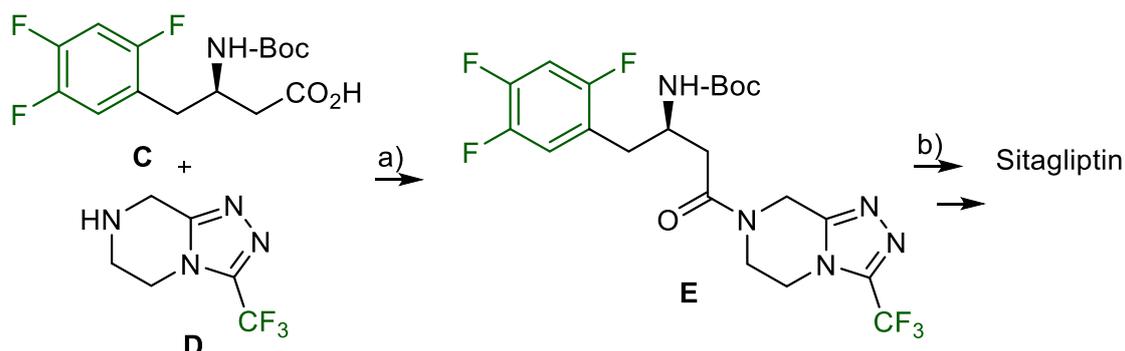
Kinetische Untersuchungen, Isotopen-Markierungsexperimente und die Abwesenheit von Nebenprodukten, welche bei einem radikalischen Mechanismus zu erwarten wären, sprechen für einen nukleophilen Angriff des Enol-Esters an Selectfluor mit einer anschließenden Übertragung des Fluoratoms auf den Enol-Ester. Das so entstandene Carbokation erfährt durch das benachbarte Sauerstoffatom eine Mesomeriestabilisierung und reagiert anschließend durch Hydrolyse zur fluorierten Verbindung und Essigsäure.^[23c] Dass der Reaktionsmechanismus nicht vom Fluorierungsreagenz sondern vom Substrat abhängt, zeigt die elektrophile Fluorierung von Tetra- und Triphenylethen mit Selectfluor von Y. Guo *et al.* aus dem Jahr 2005, welche über einen radikalischen Reaktionspfad abläuft (Schema 5).^[24]



Schema 5: Fluorierung der Aryl-substituierten Olefine Tetra- und Triphenylethen mit Selectfluor über einen SET-Mechanismus.^[24]

So konnte mit Elektrospray-Ionisation und anschließender Massenspektrometrie (ESI-MS) die radikalische Zwischenstufe **A** im Massenspektrum detektiert werden, welche in Abwesenheit von Selectfluor nicht beobachtet werden konnte und legt so einen SET-Mechanismus für diese Reaktion nahe. Das entstandene Radikal **A** reagiert mit einem Fluorradikal zum Carbokation **B**, welches dann durch Aufarbeitung in Methanol zum entsprechenden fluorierten Methylether führt (Schema 5).^[24]

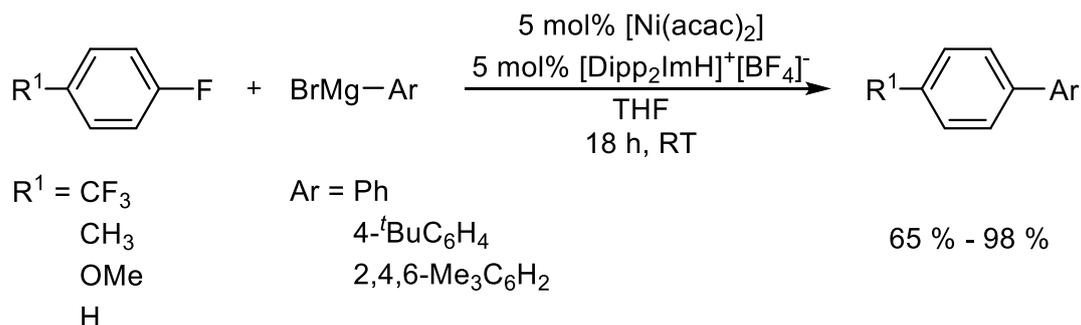
Die Strategie der „Synthese-Bausteine“ basiert auf der Verwendung von bereits fluorierten Molekülbausteinen,^[16h, 25] welche anschließend durch Bindungsknüpfung in größere Moleküle eingebaut werden.^[26] In Schema 6 ist beispielhaft die Synthese des Diabetes-Medikaments Sitagliptin (Abbildung 1, rechts) durch bereits fluorierte Molekülbausteine dargestellt. So kann die Vorstufe **E** von Sitagliptin durch die Verknüpfung der beiden fluorierten Molekülbausteine **C** und **D** über eine Peptidsynthese dargestellt werden. Sitagliptin wird schließlich durch Aufarbeitung der Vorstufe **E** im sauren Milieu erhalten (Schema 6).^[15a]



Schema 6: Synthese des Diabetes-Medikaments Sitagliptin ausgehend von den beiden fluorierten Molekülbausteinen **C** und **D**. a) HOBT (1-Hydroxybenzotriazol), EDC (1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid), DIPEA (Di-*iso*-propylethylamin), DMF, 18h. b) HCl/MeOH.^[15a]

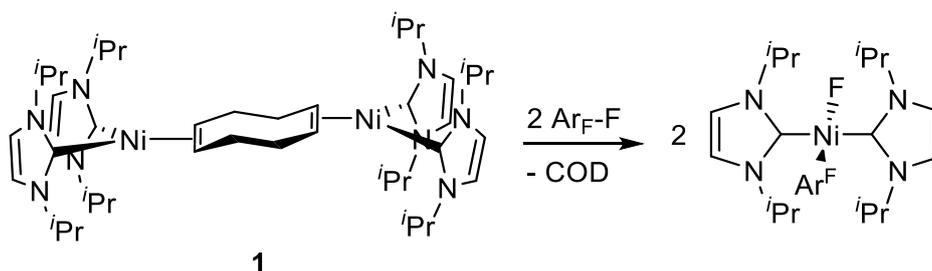
Eine Möglichkeit zur Darstellung fluorierter Synthese-Bausteine ist die selektive Aktivierung von Kohlenstoff-Fluor-Bindungen kommerziell erhältlicher fluororganischer Verbindungen wie beispielsweise Polyfluoraromaten mit anschließender Funktionalisierung.^[27] Nickel-Komplexe haben sich in der Vergangenheit als geeignete Verbindungen herausgestellt, um die starke C–F-Bindung zu spalten. Das Übergangsmetall Nickel, welches mit Palladium und Platin die „Nickel-Triade“ bildet, besticht im Bereich der Kohlenstoff-Fluor-Bindungsaktivierung durch die hohe Reaktivität bei Standard-Bedingungen, die höhere Verfügbarkeit, die damit verbundenen geringeren Kosten sowie eine höhere Regio- und Chemoselektivität (mit wenigen Ausnahmen)^[28] im Vergleich zu seinen höheren Homologen.^[15b, 27e, 29] Die höhere Reaktivität von Nickel könnte darauf zurückzuführen sein, dass durch den elektropositiveren Charakter,^[6b] eine oxidative Addition am Metallatom (Verlust von Elektronendichte) leichter ablaufen sollte und mehr Elektronendichte auf das Kohlenstoffatom übertragen werden kann.^[27e, 30]

1973 veröffentlichte die Gruppe um M. Kumada die Nickel-katalysierte Kreuzkupplung von sekundären Alkyl-Grignard-Verbindungen mit Fluorbenzol, heute als Kumada-Kupplung bekannt, und zeigte erstmals das Potential von Nickel im Bereich der C–F-Bindungsaktivierung.^[31] Die Insertion von Nickel-Komplexen in eine Kohlenstoff-Fluor-Bindung wurde erstmals 1977 von D. R. Fahey und J. E. Mahan durch die Darstellung von *trans*-[Ni(PEt₃)₂(F)(C₆F₅)] (Ausbeute: 7 %) ausgehend von [Ni(COD)₂] in der Gegenwart von Triethylphosphan und Hexafluorbenzol beobachtet.^[32] Die vollständige Charakterisierung des Insertionsproduktes *trans*-[Ni(PEt₃)₂(F)(C₆F₅)], welche sich 1977 auf Infrarotspektroskopie und Elementaranalyse beschränkte, folgte erst 20 Jahre später durch R. N. Perutz *et al.*^[33] In den Anfängen der Nickel-vermittelten oxidativen Addition von Polyfluoraromaten wurden fast ausschließlich (Alkyl)phosphane als Liganden eingesetzt. Da die Bindungsspaltung an Hexafluorbenzol sehr träge abläuft (siehe die Ergebnisse von D. R. Fahey und J. E. Mahan), sind in den folgenden Jahren zahlreiche Beispiele von stöchiometrischen und katalytischen C–F-Bindungsaktivierungen an reaktiveren, fluorierten Heteroaromaten wie Polyfluorpyridin oder 2,4,5-Trifluorpyrimidin untersucht worden.^[29a, 29d, 29e, 34] Das erste Beispiel für eine katalytische C–F-Bindungsaktivierung durch NHC-stabilisierte Nickel-Komplexe (NHC = N-heterozyklisches Carben) publizierte W. A. Herrmann *et al.* im Jahr 2001. Ausgehend von 5 mol% [Ni(acac)₂] (acac = acetylacetonat) und einer äquimolaren Menge des Imidazoliumsalzes [Dipp₂ImH]⁺[BF₄]⁻ (1,3-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)imidazolium-tetrafluoroborat) konnte *via* C–F-Bindungsaktivierung eine Vielzahl von Kreuzkupplungen von Monofluoraromaten mit Aryl-Grignard-Verbindungen durchgeführt werden. Überraschenderweise zeigt der *in situ* erzeugte Katalysator ([Ni(acac)₂] : [Dipp₂ImH]⁺[BF₄]⁻ im Verhältnis 1:1) eine deutlich höhere Aktivität als der isolierte Nickel(0)-Komplex [Ni(Dipp₂Im)₂] (Schema 7).^[35]



Schema 7: Kreuzkupplung von Monofluoraromaten mit Aryl-Grignard-Verbindungen durch einen *in situ* erzeugten NHC-stabilisierten Nickel-Katalysator.^[35]

Auch wenn in den Folgejahren weitere N-heterozyklische Carbene als Liganden in Nickel-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen *via* Kohlenstoff-Fluor-Bindungsspaltung eingesetzt wurden, wurden in den meisten Fällen keine mechanistischen Untersuchungen oder definierte Zwischenstufen beschrieben.^[27a, 36] In der eigenen Gruppe wurde erstmals detailliert sowohl die stöchiometrische als auch die katalytische Reaktivität von NHC-stabilisierten Nickel(0)-Komplexen gegenüber teil- und perfluorierten Aromaten untersucht. Mit dem 2005 publizierten dinuklearen, COD-verbrückten (COD = Cycloocta-1,5-dien) Komplex $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4\{\mu\text{-}(\eta^2:\eta^2)\text{-COD}\}]$ (**1**) ($\text{iPr}_2\text{Im} = 1,3\text{-Di-iso-propylimidazolin-2-yliden}$) war es möglich bei Raumtemperatur selektiv eine Vielzahl der entsprechenden oxidativen Additionsprodukte $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ von teil- und perfluorierten Aromaten darzustellen (Schema 8).^[37] Verbindung **1** dient hierbei als Quelle für den elektronenreichen Nickel(0)-Komplex $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ (**1a**).^[38]

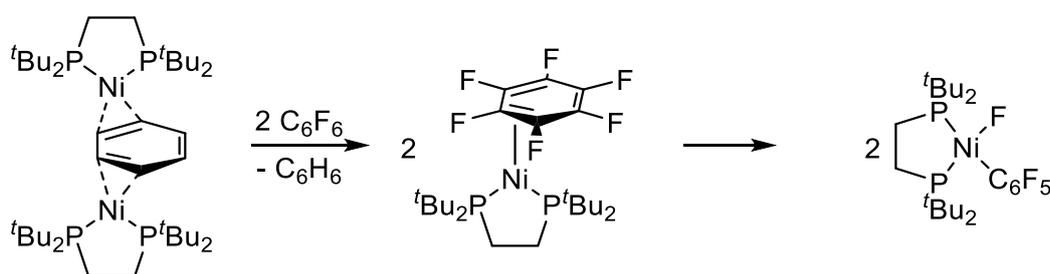


Schema 8: Stöchiometrische C–F-Bindungsaktivierung von teil- und perfluorierten Aromaten mit dem dinuklearen Komplex $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4\{\mu\text{-}(\eta^2:\eta^2)\text{-COD}\}]$ (**1**).^[37b]

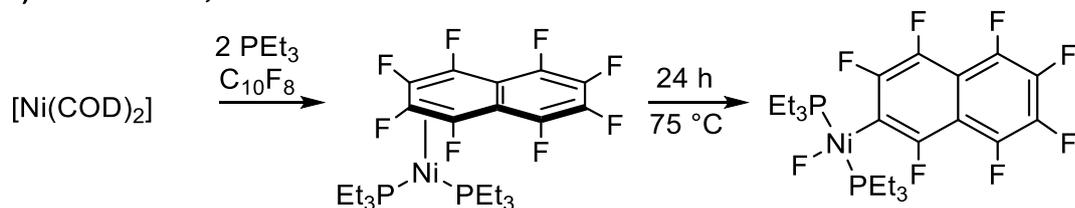
Erste Einblicke in den Mechanismus der Nickel-vermittelten C–F-Bindungsaktivierung von Perfluoraromaten lieferte die Gruppe um K.-R. Pörschke bereits 1996. Die Umsetzung von $[\{\text{Ni}(\text{d}^t\text{bpe})\}_2\{\mu\text{-}(\eta^2:\eta^2)\text{-C}_6\text{H}_6\}]$ mit Hexafluorbenzol bildet die isolierbare $\eta^2\text{-}(\text{C,C})$ -koordinierte Zwischenstufe $[\text{Ni}(\text{d}^t\text{bpe})(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$, welche nach mehreren

Tagen bei Raumtemperatur unter Insertion in die C–F-Bindung zum Nickelfluorido-Komplex *cis*-[Ni(d^tbpe)(F)(C₆F₅)] umlagert (Schema 9, a)).^[34a] Ebenfalls eine η²-(C,C)-koordinierte Zwischenstufe der Form [Ni(PEt₃)₂(η²-1,2-C₁₀F₈)] konnte von R. N. Perutz und T. Braun *et al.* 2001, bei der Umsetzung von [Ni(COD)₂] mit Octafluornaphthalin in Gegenwart von zwei Äquivalenten Triethylphosphan nachgewiesen werden. [Ni(PEt₃)₂(η²-1,2-C₁₀F₈)] kann innerhalb von 24 h durch Erhitzen auf 75 °C in die Nickel(II)-Verbindung *trans*-[Ni(PEt₃)₂(F)(2-C₁₀F₇)] überführt werden (Schema 9, b)).^[39]

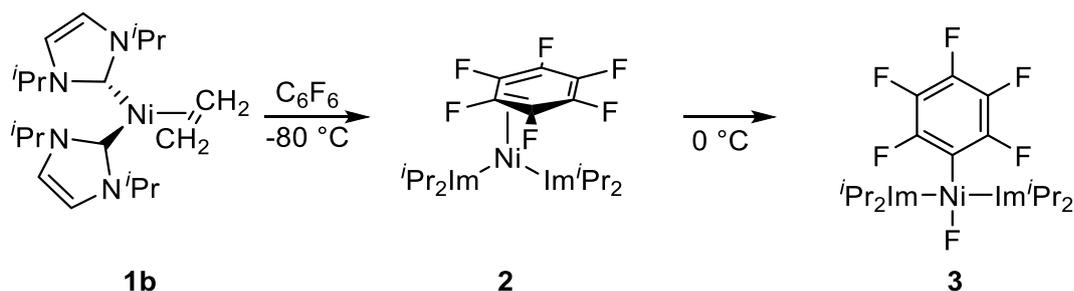
a) K.-R. Pörschke *et al.* 1996:



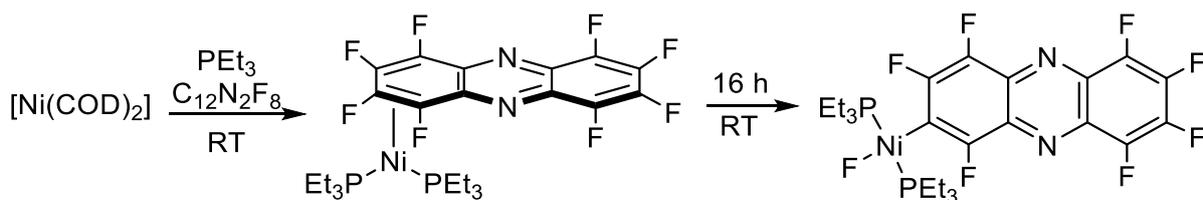
b) R. N. Perutz, T. Braun *et al.* 2001:



c) U. Radius *et al.* 2008:



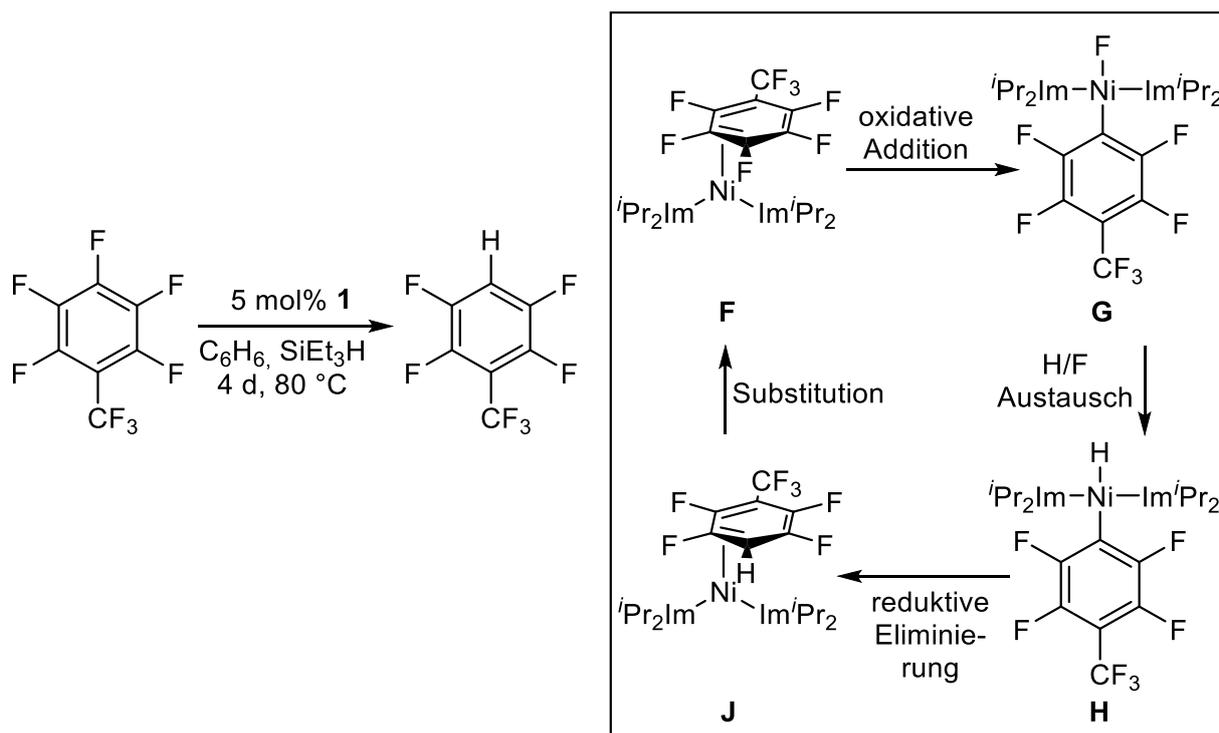
d) T. Braun *et al.* 2019:



Schema 9: Mechanistische Untersuchungen zur Kohlenstoff-Fluor-Bindungsaktivierung an verschiedenen perfluorierten Aromaten mit NHC- bzw. Phosphan-stabilisierten Nickel-Komplexen.^[34a, 37b, 39-40]

Die Ausbildung einer Zwischenstufe mit η^2 -koordinierenden Arenliganden im Verlauf der Nickel-vermittelten C–F-Bindungsspaltung von Hexafluorbenzol konnte in der eigenen Gruppe erstmals auch für NHC-stabilisierte Nickel-Komplexe im Jahr 2008 bestätigt werden (Schema 9, c).^[37b] Die Umsetzung des Ethen-Komplexes $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ (**1b**) mit Hexafluorbenzol bei tiefen Temperaturen ($-80\text{ }^\circ\text{C}$) führt zunächst zur Ausbildung des Komplexes $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$ (**2**), welcher bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ zum Insertionsprodukt $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**3**) umlagert. Des Weiteren wurde aus der Umsetzung von **1b** mit Perfluornaphthalin die entsprechende Zwischenstufe $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-1,2-C}_{10}\text{F}_8)]$ einschließlich einer Molekülstruktur charakterisiert.^[37b] Kürzlich zeigte die Arbeitsgruppe um T. Braun, dass die Ausbildung einer η^2 -koordinierten Spezies auch bei der C–F-Bindungsaktivierung des Heteroaromaten Perfluorphenazin eine entscheidende Zwischenstufe darstellt. Die Reaktion von $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ mit Perfluorphenazin in Gegenwart von Triethylphosphan führt ebenso zur Ausbildung von $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(\eta^2\text{-1,2-C}_{12}\text{N}_2\text{F}_8)]$. Die Insertion in die Kohlenstoff-Fluor-Bindung erfolgt selektiv in Position 2 hin zum Nickelfluorido-Komplex $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(\text{F})(2\text{-C}_{12}\text{N}_2\text{F}_7)]$ (Schema 9, d).^[40]

Neben den stöchiometrischen Umsetzungen mit teil- und perfluorierten Aromaten (Schema 8) wurde $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4\{\mu\text{-}(\eta^2:\eta^2)\text{-COD}\}]$ (**1**) erfolgreich in katalytischen Reaktionen mit fluorierten Aromaten eingesetzt, womit eine neue Möglichkeit zur Synthese fluorierte Synthese-Bausteine *via* C–F-Bindungsspaltung auf gezeigt wurde.^[41] So konnte beispielsweise die katalytische Hydrodefluorierung (HDF) von Hexafluorbenzol und Perfluortoluol mit **1** eingehend untersucht werden.^[41b] Die Reaktion von Hexafluorbenzol mit einem Überschuss (5 Äq.) Triphenylsilan mit 5 mol% von **1** als Katalysator führt nach 2 d bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ selektiv zu 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol und nach 4 d bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ selektiv zu 1,4-Difluorbenzol. Des Weiteren wird bei der katalytischen Umsetzung von 5 mol% von **1** mit Perfluortoluol und Triethylsilan in Benzol für 4 d bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ ausschließlich der teilfluorierte Aromat 1-CF₃-2,3,5,6-C₆F₄H (Schema 10, links) erhalten. Anhand von Perfluortoluol wurde der Mechanismus der HDF durch NMR-Experimente sowie DFT-Rechnungen detailliert untersucht (Schema 10, rechts).



Schema 10: Katalytische Hydrodefluorierung (HDF) von Perfluortoluol mit 5 mol% **1** und SiEt_3H als Protonenquelle (links). Zwischenstufen der katalytischen HDF von Perfluortoluol (rechts).^[41b]

Es konnte gezeigt werden, dass das Reaktionsgemisch aus katalytischer Menge von **1** (5 mol%), Perfluortoluol und SiEt_3H zunächst über eine η^2 -(C,C)-koordinierte Zwischenstufe $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-(CF}_3\text{-C}_6\text{F}_5)\}]$ (**F**) zum oxidativen Additionsprodukt $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{F}_4)]$ (**G**) reagiert. Im nächsten Schritt findet eine Austauschreaktion des am Nickelatom gebundenen Fluoridoliganden mit einem Hydrid des Silans statt und der Nickelhydrido-Komplex $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{H})(4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{F}_4)]$ (**H**) sowie SiEt_3F wird gebildet. Die reduktive Eliminierung von 1-CF₃-2,3,5,6-C₆F₄H findet unter Ausbildung der η^2 -(C,C)-koordinierten Zwischenstufe $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-(CF}_3\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})\}]$ (**J**) statt. In Anwesenheit von Perfluortoluol kommt es dann durch eine Substitution des HDF-Produkts 1-CF₃-2,3,5,6-C₆F₄H zur Ausbildung von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-(CF}_3\text{-C}_6\text{F}_5)\}]$ (**F**). Dieser Schritt wird als ein intermolekulares, exothermes „Ring-Hüpfen“ des $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ -Fragments (**1a**) zwischen den beiden Aromaten beschrieben. $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-(CF}_3\text{-C}_6\text{F}_5)\}]$ (**F**), Vorstufe des oxidativen Additionsproduktes **G**, lagert wiederrum zu $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{F}_4)]$ (**G**) um und schließt so den Katalysezyklus (Schema 10, rechts). In Abwesenheit eines weiteren Moleküls Perfluortoluol reagiert $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-(CF}_3\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})\}]$ (**J**) nach ca. 1 h bei

Raumtemperatur zu den C–F-Bindungsaktivierungsprodukten $[\text{Ni}(\textit{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(3\text{-CF}_3\text{-2,4,5-C}_6\text{F}_3\text{H})]$ und $[\text{Ni}(\textit{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2\text{-CF}_3\text{-3,4,6-C}_6\text{F}_3\text{H})]$.

Der Mechanismus für die C–F-Bindungsspaltung von Polyfluoraromaten mit der Nickel(0)-Verbindung $[\text{Ni}(\textit{Pr}_2\text{Im})_2]$ (**1a**), welche durch das sterisch weniger anspruchsvolle Carben $\textit{Pr}_2\text{Im}$ stabilisiert ist, wurde in der eigenen Arbeitsgruppe somit bereits eingehend erforscht. Dahingegen wurden Nickel(0)-Komplexe mit den sterisch anspruchsvolleren NHCs wie zum Beispiel Dipp₂Im oder Mes₂Im bezüglich der Kohlenstoff-Fluor-Bindungsaktivierung von Polyfluoraromaten bisher kaum genauer untersucht.

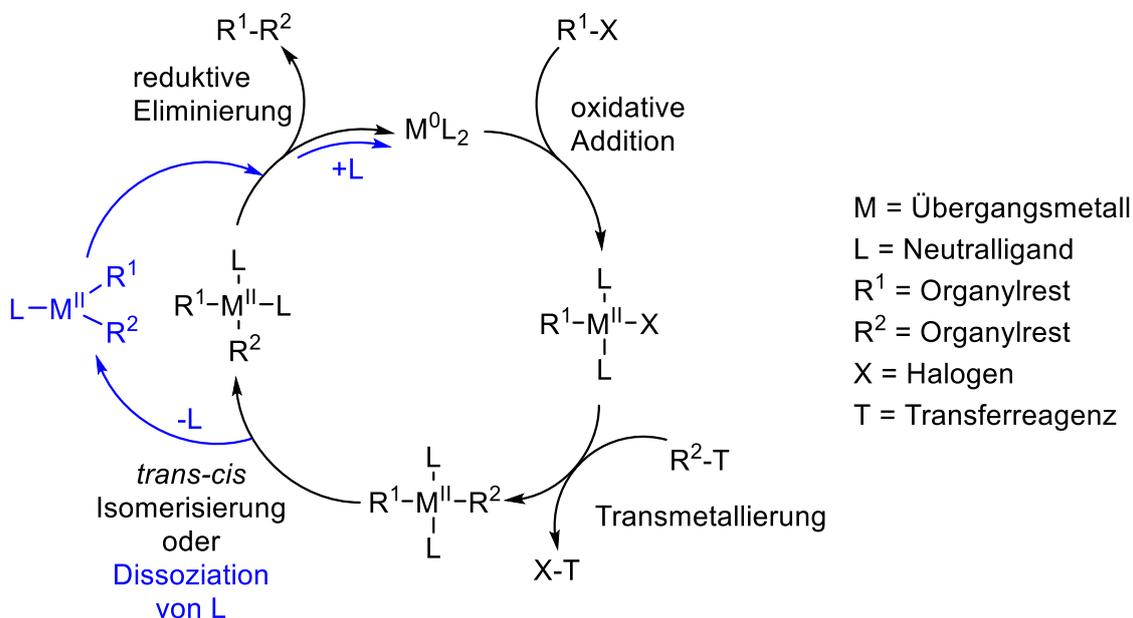
2 Aufgabenstellung

Wie bereits einleitend diskutiert, wurde die C–F-Bindungsaktivierung von teil- und perfluorierten Aromaten mit $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ (**1a**) sowohl in stöchiometrischen als auch in katalytischen Reaktionen detailliert untersucht. Ziel dieser Arbeit war es einerseits die katalytischen Eigenschaften von **1a** auf weitere Katalysen zu übertragen und somit die Möglichkeiten an Darstellungen fluorierter Synthese-Bausteine zu erweitern. Andererseits sollte die C–F-Bindungsaktivierung von Polyfluoraromaten mit weiteren NHC-stabilisierten Nickel(0)-Komplexen wie $[\text{Ni}_2(\text{Cy}_2\text{Im})_4\{\mu\text{-}(\eta^2\text{:}\eta^2)\text{-COD}\}]$ (**4**), $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) und $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) untersucht werden, wobei das Hauptaugenmerk auf den sterisch anspruchsvollen ein- und zweifach NHC-stabilisierten Nickel(0)-Komplexen **5** und **6** lag. Der Fokus dieser Arbeit wurde auf die Aufklärung des Mechanismus der C–F-Bindungsaktivierung von kommerziell erhältlichen Polyfluoraromaten mit **5** und **6** gelegt. Des Weiteren sollte nach Vorarbeiten im eigenen Arbeitskreis sowie eigener Arbeiten^[42] die Anwendung von **5** und **6** in der katalytischen C–F-Borylierung von Polyfluoraromaten untersucht werden und der Mechanismus der Defluoroborylierung aufgeklärt werden.

3 Diskussion der Ergebnisse

3.1 Hiyama- und Negishi-Kreuzkupplungsreaktionen perfluorierter Aromaten mit $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ (**1a**) – Das Problem der reduktiven Eliminierung^[41d, 43]

Die Verleihung des Chemie-Nobelpreises im Jahr 2010 an R. F. Heck, E. Negishi und A. Suzuki für die Forschung an Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen macht den hohen Stellenwert dieser synthetisch wertvollen Reaktionen deutlich. Ihre Arbeiten eröffneten neue Wege zur Synthese molekularer Verbindungen durch die bis dahin zum Teil undenkbbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsknüpfung und schafften so die Grundlage für eine Vielzahl neuer Kreuzkupplungsreaktionen.^[44] Diese katalytischen Prozesse können auch zur Darstellung fluorierter Moleküle durch den Einbau fluorierter Aromaten über eine C–C-Bindungsknüpfung eingesetzt werden. In diesem Bereich spielen vor allem die Negishi-,^[27g, 45] Kumada-,^[31, 35, 46] Suzuki-Miyaura-,^[29d, 36e, 41a, 41c] Stille-^[34d] und Hiyama-Kreuzkupplung^[47] eine wichtige Rolle.^[27b] In der Regel geht man bei Übergangsmetall-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen vereinfacht von dem in Schema 11 abgebildeten Katalysezyklus aus.^[48]

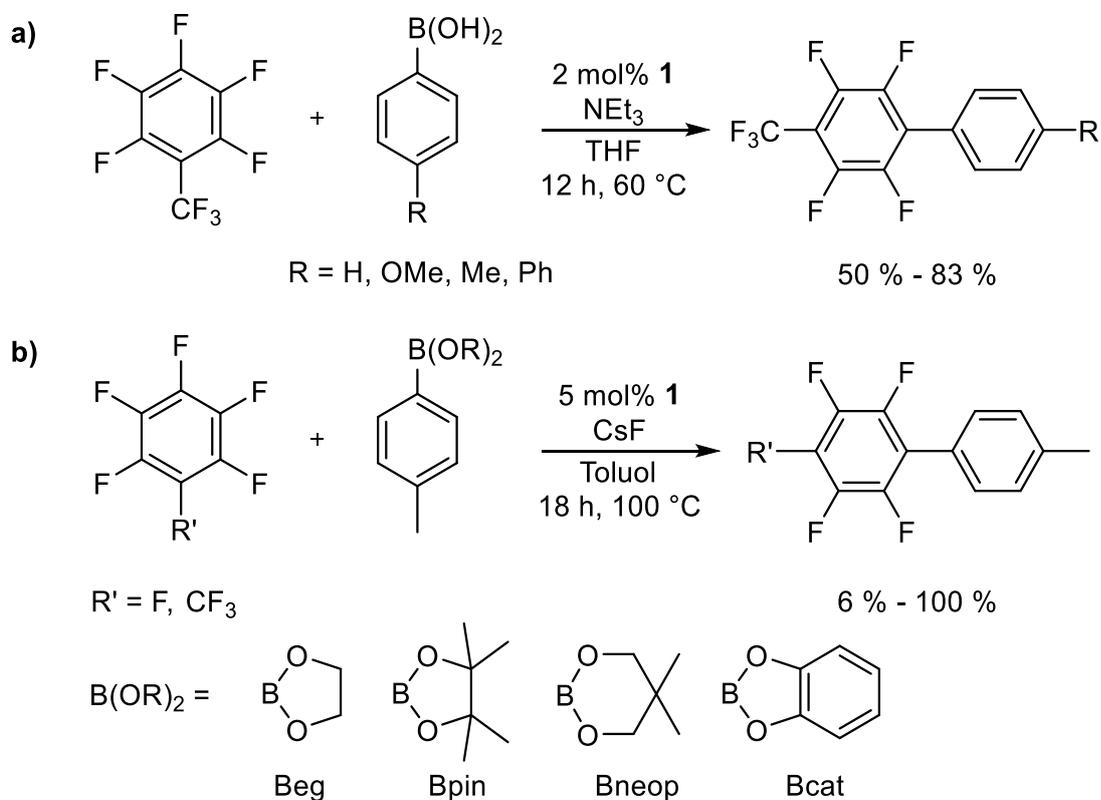


Schema 11: Allgemeiner (vereinfachter) Katalysezyklus einer Übergangsmetall-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion.^[48]

Zu Beginn des Katalysezyklus findet dabei am niederkoordinierten Metallkomplex $[\text{M}^0(\text{L})_2]$ eine oxidative Addition der Organohalogenverbindung ($\text{R}^1\text{-X}$) durch Erhöhung der Oxidationsstufe des Metallatoms unter Ausbildung eines vierfach koordinierten

Komplexes $[M^{II}(L)_2(X)(R^1)]$ statt. In einem Transmetallierungsschritt wird der zu kuppelnde Organylrest (R^2) auf das Metallatom übertragen. Der entstandene *trans*-koordinierte Komplex $[M^{II}(R^2)(L)_2(R^1)]$ lagert durch eine *trans-cis*-Isomerisierung oder durch Dissoziations- und Assoziationsschritte des Neutralliganden um, wobei sich die Organylreste R^1 und R^2 räumlich nahe kommen. Abschließend findet eine reduktive Eliminierung aus dem *cis*-konfigurierten Komplex $[M^{II}(R^2)(R^1)(L)_2]$ oder der dreifach koordinierten Spezies $[M(L)(R^1)(R^2)]$ statt und die C–C-Bindung zwischen R^1 und R^2 wird geknüpft. Durch die formale Reduktion liegt das Metallatom wieder in der Oxidationsstufe 0 vor und der Katalysezyklus ist geschlossen. Der hier beschriebene Mechanismus dient zum allgemeinen Verständnis und kann abhängig von der Art der Kreuzkupplungsreaktion davon abweichen.^[49]

Im eigenen Arbeitskreis konnte 2006 erstmals eine Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion von verschiedenen perfluorierten Aromaten durchgeführt werden. So wurden durch die Umsetzung von Perfluortoluol oder Perfluorbiphenyl mit einer Boronsäure unter Verwendung katalytischer Mengen von **1** fluorierte organische Verbindungen dargestellt (Schema 12, a)).^[41a]



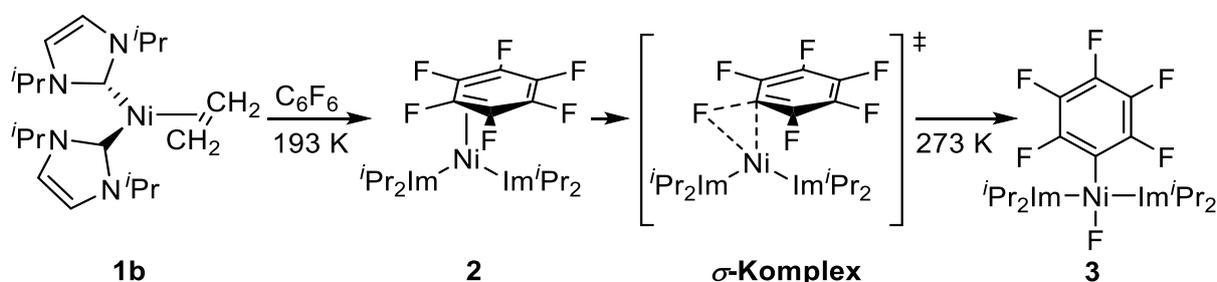
Schema 12: Suzuki-Kreuzkupplung perfluorierter Aromaten und verschiedenen Boronsäuren bzw. Boronsäureestern in Gegenwart von katalytischen Mengen von **1**.^[41a, 41c]

In den Folgejahren wurde **1** ebenso in der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung von Hexafluorbenzol mit weiteren Boronsäureestern eingesetzt (Schema 12, b)).^[41c] Als Transferreagenzien wurden dabei die Arylboronsäureester Ar-Beg, Ar-Bneop, Ar-Bpin und Ar-Bcat verwendet (eg: Ethylenglykolat; neop: Neopentylglykolat; pin: Pinakolat; cat: Catechol). Hierbei zeigte sich, dass der Ethylenglykolat- (Ar-Beg) und der Neopentylglykolat-Ester (Ar-Bneop) in der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung mit dem Katalysator **1** die effizientesten Transferreagenzien sind.

In der in Schema 12, a) beschriebenen Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung wurde erstmals eine C–F-Bindungsaktivierung mit einer darauf folgenden C–C-Kupplungsreaktion kombiniert. Einer der Schlüsselschritte der katalytischen Prozesse, welche Perfluoraromaten enthalten, stellt die Spaltung der starken C–F-Bindung dar.^[3b, 7b, 9] Im Folgenden wird der Schritt der C–F-Bindungsaktivierung von Perfluoraromaten mit $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ (**1a**) genauer untersucht.

C–F-Bindungsaktivierung mit $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ (**1a**)

Im eigenen Arbeitskreis wurde bereits im Jahr 2008 die Reaktion des sterisch weniger anspruchsvollen Nickel(0)-Komplexes $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ (**1a**) gegenüber Hexafluorbenzol experimentell und mit DFT-Studien untersucht. Die mechanistischen Untersuchungen der Reaktion von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ (**1b**) mit C_6F_6 deuteten auf einen konzertierten Mechanismus der oxidativen Addition zum Insertionsprodukt *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**3**) hin. Als erste Zwischenstufe wurde der Komplex mit η^2 -koordinierenden Arenliganden $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$ (**2**) beobachtet, der dann über einen Übergangszustand in Form eines σ -Komplexes in die C–F-Bindung inseriert (Schema 9, c); 13).



Schema 13: Reaktion von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ (**1b**) mit Hexafluorbenzol über die η^2 -koordinierte Zwischenstufe **2** sowie den σ -Komplex zum entsprechenden Insertionsprodukt $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**3**).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Reaktion von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ (**1a**) mit Hexafluorbenzol noch einmal quantenchemisch untersucht. Die Berechnungen wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe um Holthausen aus Frankfurt^[50] durchgeführt (PBE0-D/def2-TZVP/COSMO(THF); für Details siehe 4.1.6 Quantenmechanische Berechnungen). Die Reaktion von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ (**1a**) mit C_6F_6 führt in einem ersten Schritt zur η^2 -(C,C)-gebundenen Zwischenstufe $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$ (**2**), welche bereits im eigenen Arbeitskreis 2008 NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde.^[37b] Die DFT-Rechnungen im Zuge dieser Arbeit zeigen, dass die Bildung von **2** ausgehend von **1a** exergonisch ($-66.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und ausgehend von **1b** nur leicht endergonisch ($10.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ist. Daher wurde für die quantenchemisch mechanistischen Untersuchungen **2** ($-66.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) als Startpunkt für die Reaktion von **1a** und C_6F_6 gewählt (Abbildung 3).

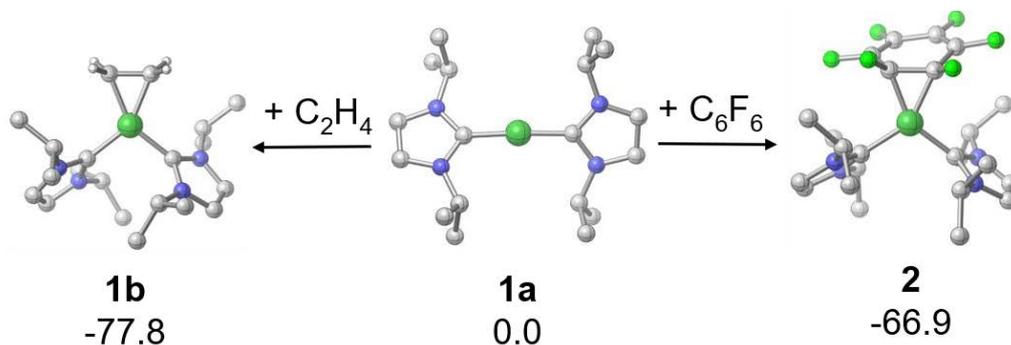


Abbildung 3: DFT-Rechnungen (PBE0-D3BJ/def2-TZVP/COSMO(THF)) zur η^2 -Koordination von C_2H_4 und C_6F_6 an $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ (**1a**) (ΔG^{298} in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Ausgehend von **2** wurden für die C–F-Aktivierung von Hexafluorbenzol mit **1a** vier verschiedene Reaktionspfade in Betracht gezogen: i) ein konzertierter Mechanismus zu *cis*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**3^{cis}**) (Abbildung 4, a)) ii) ein konzertierter Mechanismus zu *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**3**) (Abbildung 4, b)) iii) ein NHC-assistierter Reaktionspfad zu *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**3**) (Abbildung 7) und iv) ein radikalischer Reaktionspfad mit Fluorid-Abstraktion von C_6F_6 zu *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**3**) (Abbildung 9). In Abbildung 4 sind die konzertierten Reaktionswege zu **3^{cis}** und **3** sowie die *cis/trans*-Isomerisierung von **3^{cis}** zu **3** gezeigt.

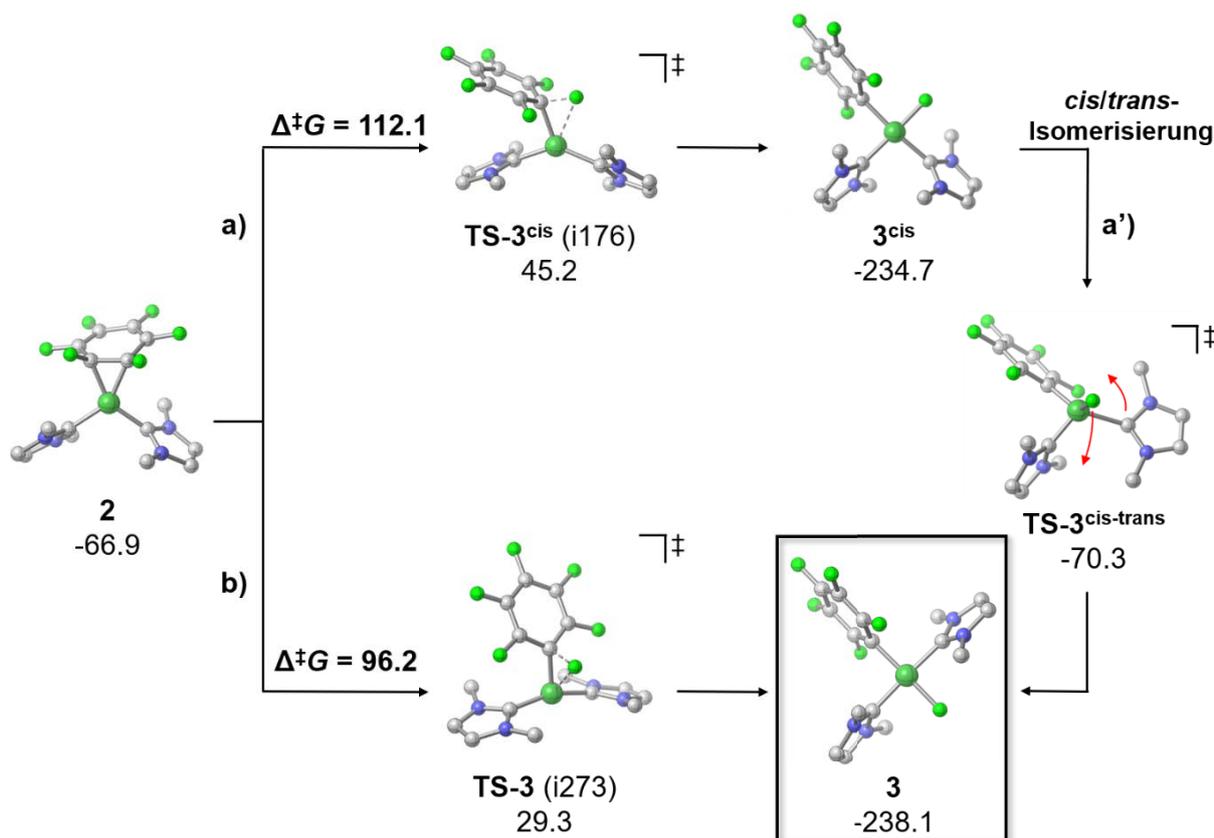


Abbildung 4: DFT-Rechnungen (PBE0-D3BJ/def2-TZVP/COSMO(THF)) zur Reaktion von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ (**1a**) mit C_6F_6 ausgehend von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$ (**2**) über einen konzertierten Reaktionsmechanismus a) zum C–F-Aktivierungsprodukt $\text{cis-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**3^{cis}**) und b) zum C–F-Aktivierungsprodukt $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**3**), und a') von **3^{cis}** zu **3** über eine *cis/trans*-Isomerisierung (ΔG^{298} in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht und die *iso*-Propylgruppen von iPr_2Im jeweils als Kohlenstoffatom abgebildet.

Sowohl die Bildung des Produktes $\text{cis-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**3^{cis}**) als auch $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**3**) sind mit -234.7 (**3^{cis}**) bzw. -238.1 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**3**) im Vergleich zur Ausgangsverbindung **2** (-66.9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) thermodynamisch deutlich bevorzugt. Für die Bildung von **3^{cis}** bzw. **3** über einen konzertierten Reaktionspfad wurde jeweils ein η^2 -(C,F)-koordinierter σ -Komplex **TS-3^{cis}** bzw. **TS-3** als Übergangszustand mit Aktivierungsbarrieren von 112.1 (**TS-3^{cis}**) bzw. 96.2 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**TS-3**) gefunden. Der Übergangszustand **TS-3** ist somit um 15.9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ energetisch bevorzugt. In Abbildung 5 sind die beiden Übergangszustände **TS-3^{cis}** und **TS-3** gezeigt und werden im Folgenden verglichen.

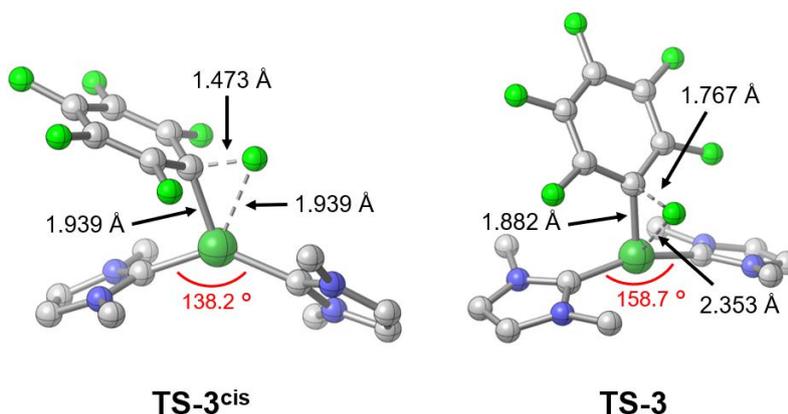


Abbildung 5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der DFT-optimierten Strukturen **TS-3^{cis}** (links) und **TS-3** (rechts) (PBE0-D3BJ/def2-TZVP/COSMO(THF)). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht und die *iso*-Propylgruppen von ^tPr₂Im jeweils als Kohlenstoffatom abgebildet.

In beiden Übergangszuständen ist die C_{Fluoroaryl}–F-Bindung, welche an das Nickelatom koordiniert, mit 1.473 (**TS-3^{cis}**) bzw. 1.767 Å (**TS-3**) im Vergleich zu der mit dieser Methode berechneten C–F-Bindungslänge von freiem C₆F₆ (1.319 Å) aufgeweitet (Abbildung 5). In **TS-3** ist eine um ca. 0.3 Å größere Bindungsaufweitung als in **TS-3^{cis}** zu beobachten, womit es sich bei **TS-3^{cis}** um einen „früheren“ Übergangszustand handeln sollte. Folglich ist auch der C_{Fluoroaryl}–Ni-Bindungsabstand bei **TS-3** mit 1.882 Å bereits etwas kürzer als in **TS-3^{cis}** (1.939 Å). Betrachtet man den berechneten Ni–C_{Fluoroaryl}-Bindungsabstand in den Produkten **3** (1.875 Å) und **3^{cis}** (1.925 Å), ist die Ni–C_{Fluoroaryl}-Bindung in den beiden Übergangszuständen **TS-3^{cis}** und **TS-3** bereits fast vollständig ausgebildet. Die NHC-Liganden der [Ni(^tPr₂Im)₂(C₆F₅)]-Einheit in **TS-3** koordinieren über einen deutlich größeren Bindungswinkel C_{NHC}-Ni-C_{NHC} (**TS-3**: 158.7°, **TS-3^{cis}**: 138.2°) als im Übergangszustand **TS-3^{cis}** (Abbildung 5). Durch den Energieunterschied der entscheidenden Übergangszustände **TS-3** und **TS-3^{cis}** von 15.9 kJ·mol⁻¹ sollte die Reaktion über **TS-3** zu **3** verlaufen. Da der Energieunterschied von 15.9 kJ·mol⁻¹ die Bildung von **3^{cis}** (zumindest in Spuren) nicht vollständig ausschließt und während der experimentellen Arbeiten nie das *cis*-Isomer **3^{cis}** beobachtet wurde, ist eine mögliche *cis/trans*-Isomerisierung von **3^{cis}** zu **3** quantenchemisch untersucht worden (Abbildung 4, a’); 6). Ausgehend von dem quadratisch-planaren *cis*-Produkt **3^{cis}** sagen die Rechnungen für eine *cis/trans*-Isomerisierung einen verzerrt tetraedrischen Übergangszustand **TS-3^{cis/trans}** voraus (Abbildung 4, a’)). Dieser weist jedoch mit 164.4 kJ·mol⁻¹ eine deutlich höhere Energiebarriere als der Übergangszustand **TS-3^{cis}** (112.1 kJ·mol⁻¹) auf und sollte damit keine Rolle spielen. Da die Ni–F-Bindung eine hohe Polarität aufweist, könnte man

auch von einem kationischen T-förmigen Nickel-Komplex $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)]^+$ mit F^- als Gegenion ausgehen. Daher wurde eine *cis/trans*-Isomerisierung zusätzlich über den dreifach koordinierten kationischen Komplex *cis*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)]^+$ ($[\mathbf{3}^{\text{cis}}]^+$) in Betracht gezogen und mittels DFT-Rechnungen überprüft (Abbildung 6).

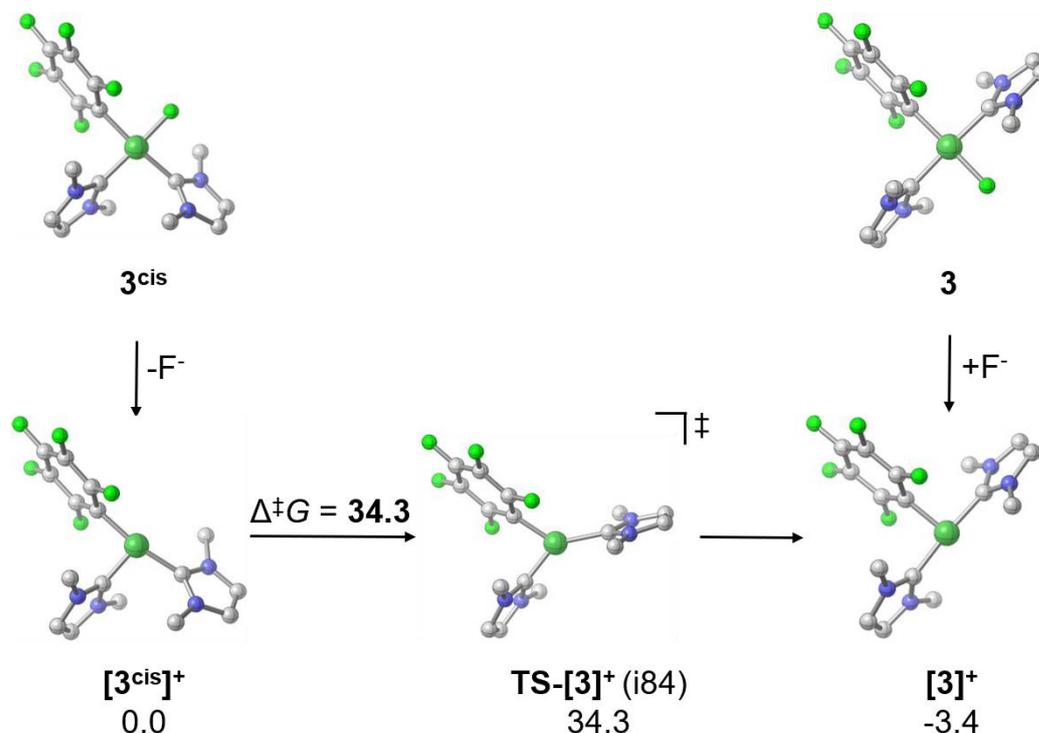


Abbildung 6: DFT-Rechnungen (PBE0-D3BJ/def2-TZVP/COSMO(THF)) zu einer alternativen *cis/trans*-Isomerisierung von *cis*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ ($\mathbf{3}^{\text{cis}}$) zu *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ ($\mathbf{3}$) (ΔG^{298} in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht und die *iso*-Propylgruppen von Pr_2Im jeweils als Kohlenstoffatom abgebildet.

Ausgehend von dem dreifach koordinierten kationischen Komplex *cis*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)]^+$ ($[\mathbf{3}^{\text{cis}}]^+$) verläuft die *cis/trans*-Isomerisierung zu *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)]^+$ ($[\mathbf{3}]^+$) über einen Y-förmigen Übergangszustand $\text{TS}-[\mathbf{3}]^+$. Durch die niedrige maximale Energiebarriere von $34.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zu $\text{TS}-[\mathbf{3}]^+$ stellt die Isomerisierung von $\mathbf{3}^{\text{cis}}$ über den kationischen Komplex $[\mathbf{3}^{\text{cis}}]^+$ zu $\mathbf{3}$ einen möglichen Prozess dar.

Ein weiterer möglicher Reaktionspfad ist der NHC-assistierte Mechanismus, welcher zu *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ ($\mathbf{3}$) führt (Abbildung 7). Als Ausgangspunkt wurde wieder der Komplex mit η^2 -(C,C)-koordinierenden Hexafluorbenzol-Liganden $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$ ($\mathbf{2}$) gewählt. In dem entscheidenden Übergangszustand $\text{TS}-\mathbf{2}^{\text{NHC}}$ ($\Delta^\ddagger G = 99.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) befindet sich die Ebene, die der Fluoraromat aufspannt, nahezu

senkrecht zu der NHC-Ni-NHC-Ebene (Abbildung 8, links). Dadurch findet eine Addition der C–F-Bindung von C₆F₆ an die Ni–C_{NHC}-Bindung statt. Das unbesetzte NHC p_π-Orbital dient hierbei als intermolekularer Fluorid-Akzeptor, wodurch der Fluoridoligand von der C₆F₆-Einheit auf das Carben-Kohlenstoffatom übertragen werden kann.

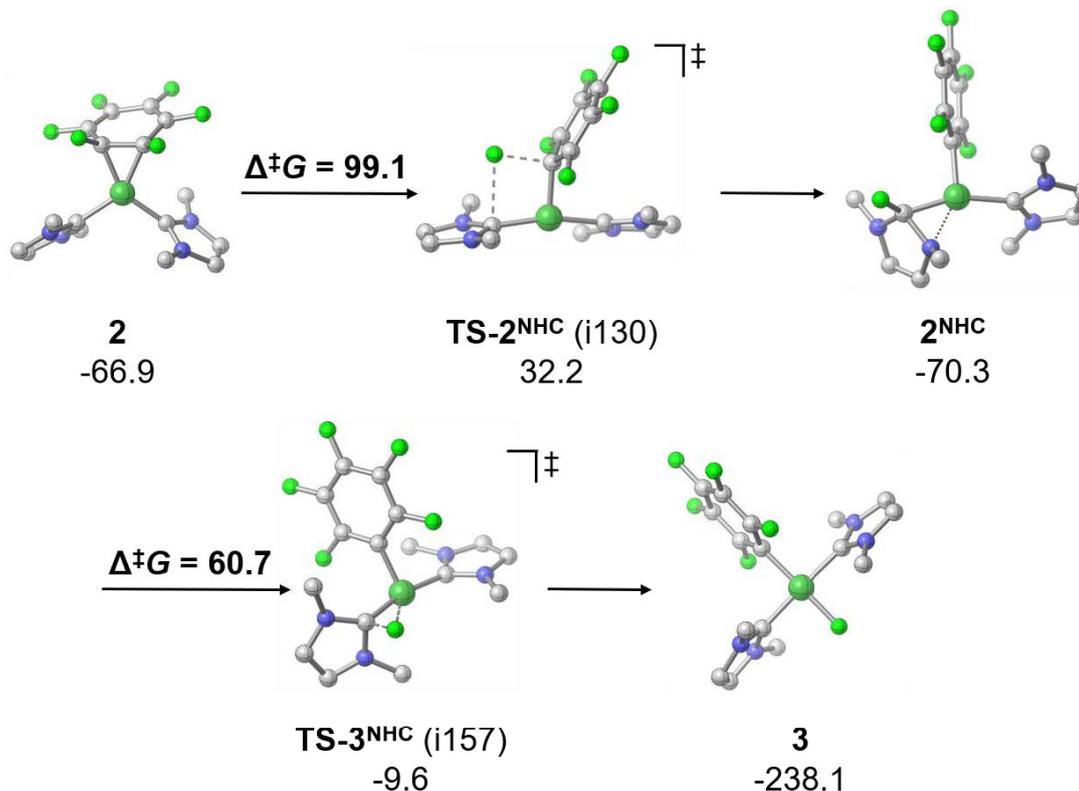


Abbildung 7: DFT-Rechnungen (PBE0-D3BJ/def2-TZVP/COSMO(THF)) zur Reaktion von [Ni(ⁱPr₂Im)₂] (**1a**) mit C₆F₆ ausgehend von [Ni(ⁱPr₂Im)₂(η²-C₆F₆)] (**2**) über einen NHC-assistierten Mechanismus zum C–F-Aktivierungsprodukt *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (**3**) (ΔG^{298} in kJ·mol⁻¹). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht und die *iso*-Propylgruppen von ⁱPr₂Im jeweils als Kohlenstoffatom abgebildet.

Im DFT-optimierten Übergangszustand **TS-2^{NHC}** ist die C_{Fluoroaryl}–F-Bindung mit 1.927 Å im Vergleich zu den C–F-Bindungen in C₆F₆ (1.319 Å) bereits deutlich aufgeweitet. Gleichzeitig ist die C_{NHC}–F-Bindung mit 2.395 Å noch nicht ausgebildet. Insgesamt weist die [Ni(ⁱPr₂Im)₂(C₆F₅)]-Einheit in **TS-2^{NHC}** eine dreifach koordinierte Struktur mit einem Bindungswinkel C_{NHC}–Ni–C_{NHC} von 163.6 ° und einer intakten C_{Fluoroaryl}–Ni-Bindung (1.878 Å) auf (Abbildung 8, links). Der Fluoridtransfer von C₆F₆ auf das Carben-Kohlenstoffatom führt zur energetisch günstigen Zwischenstufe **2^{NHC}** (-70.3 kJ·mol⁻¹). **2^{NHC}** besteht aus einer Nickel-stabilisierten Fluor-Imidazol-Einheit mit einer ausgebildeten C_{NHC}–F-Bindung (1.372 Å). Die Zwischenstufe **2^{NHC}** wird zusätzlich über eine Wechselwirkung zwischen dem Nickelatom und dem

Stickstoffatom des Imidazolgerüsts (Ni–N: 1.971 Å) stabilisiert (Abbildung 8, rechts). Durch die Rotation der Ni–C_{NHC}-Achse, verbunden mit einer Energiebarriere von 60.7 kJ·mol⁻¹, wird der zweite Übergangszustand **TS-3^{NHC}** ausgebildet. Durch einen Fluoridtransfer auf das Nickelatom entsteht das C–F-Aktivierungsprodukt *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (**3**) (-238.1 kJ·mol⁻¹) (Abbildung 7).

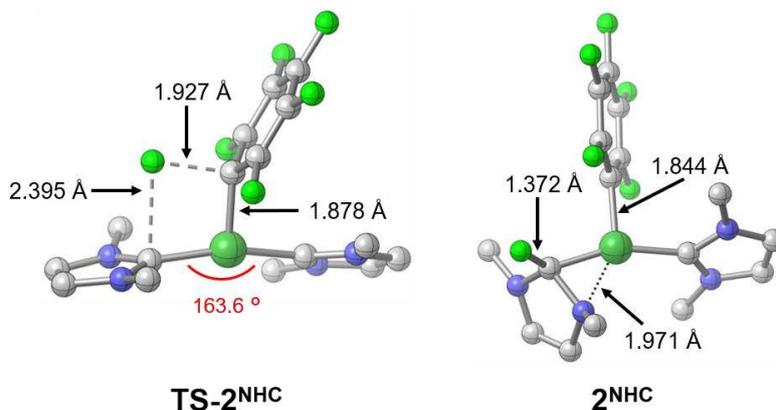


Abbildung 8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der DFT-optimierten Strukturen **TS-2^{NHC}** (links) und **2^{NHC}** (rechts) (PBE0-D3BJ/def2-TZVP/COSMO(THF)). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht und die *iso*-Propylgruppen von ⁱPr₂Im jeweils als Kohlenstoffatom abgebildet.

Abschließend wurde der Reaktionspfad über einen radikalischen Mechanismus mit Fluorid-Abstraktion von C₆F₆ durch [Ni(ⁱPr₂Im)₂] (**1a**) als Schlüsselschritt quantenchemisch untersucht (Abbildung 9). Der energetisch niedrigste Übergangszustand **TS-2^{rad.}**, der ausgehend von [Ni(ⁱPr₂Im)₂(η²-C₆F₆)] (**2**) gefunden wurde, ist mit einer sehr hohen Aktivierungsbarriere von 128.4 kJ·mol⁻¹ verbunden. In **TS-2^{rad.}** koordiniert der Fluoraromat über ein Fluoratom an das Nickelatom und führt in der Folge zur Bildung des Nickelfluorido-Radikals [Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)] (**2^{rad.}**) (39.8 kJ·mol⁻¹). Die Rekombination von **2^{rad.}** und C₆F₅· zum C–F-Bindungsaktivierungsprodukt **3** (-238.1 kJ·mol⁻¹) verläuft exergonisch. Da der für einen radikalischen Reaktionsmechanismus entscheidende Übergangszustand **TS-2^{rad.}** (128.4 kJ·mol⁻¹) die höchste Energiebarriere im Vergleich zum konzertierten (**TS-3^{cis.}**: 112.1; **TS-3**: 96.2 kJ·mol⁻¹) und NHC-assistierten (**TS-2^{NHC}**: 99.1 kJ·mol⁻¹) Reaktionsmechanismus aufweist, wird davon ausgegangen, dass die Reaktion nicht radikalisch abläuft. Zusätzlich konnte bei ESR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktion von [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄{μ-(η²:η²)-COD}] (**1**) bzw. [Ni(ⁱPr₂Im)₂(η²-C₂H₄)] (**1b**) in Anwesenheit von C₆F₆ keine paramagnetische Spezies im ESR-Spektrum detektiert werden.

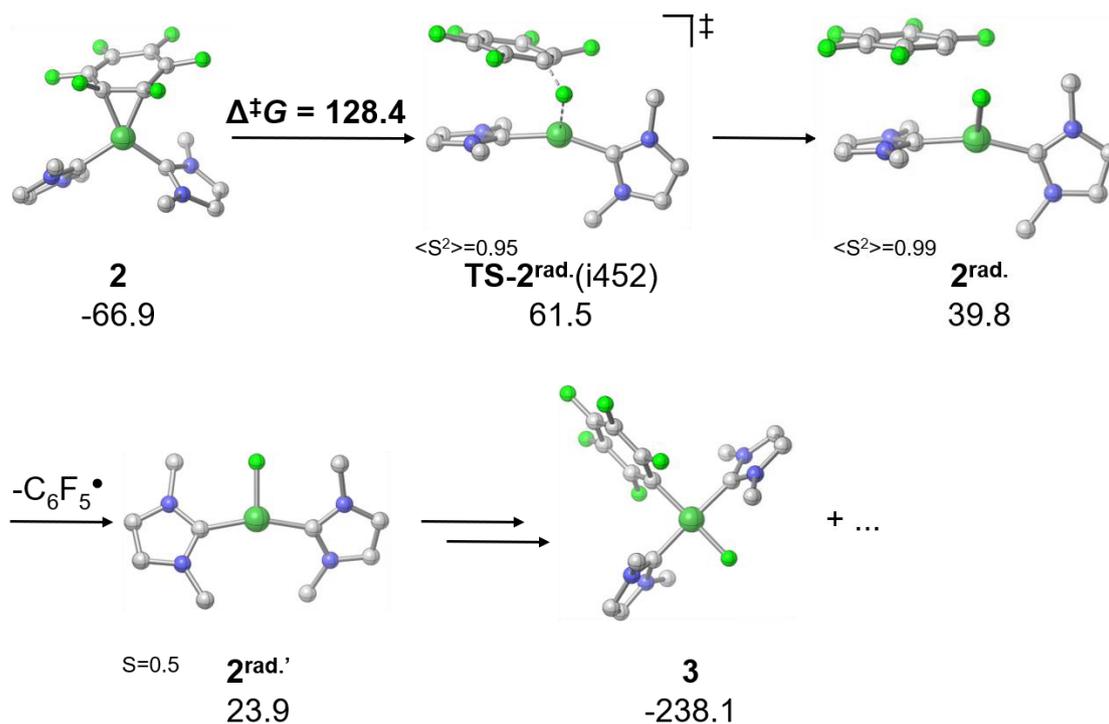
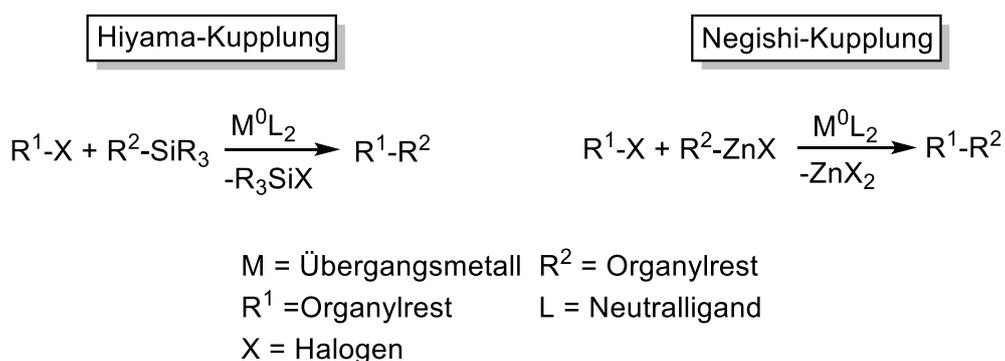


Abbildung 9: DFT-Rechnungen (PBE0-D3BJ/def2-TZVP/COSMO(THF)) zur Reaktion von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ (**1a**) mit C_6F_6 ausgehend von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$ (**2**) über einen radikalischen Reaktionspfad mit Fluorid-Abstraktion von C_6F_6 (ΔG^{298} in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht und die *iso*-Propylgruppen von iPr_2Im jeweils als Kohlenstoffatom abgebildet.

Somit wurde durch die quantenchemischen Untersuchungen der Reaktion von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ (**1a**) mit C_6F_6 gezeigt, dass die Annäherung des Fluoraromaten über den $\eta^2\text{-(C,C)}$ -Komplex $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$ (**2**) an das Nickelatom von **1a** erfolgt. Ausgehend von **2** sind die Reaktionsmechanismen über einen konzertierten (Abbildung 4) und NHC-assistierten (Abbildung 7) Mechanismus gegenüber dem radikalischen Reaktionspfad (Abbildung 9) energetisch deutlich begünstigt. Der konzertierte Reaktionspfad über den Übergangszustand **TS-3** (Abbildung 4, b)) sowie der NHC-assistierte Reaktionspfad über **TS-2^{NHC}** und **TS-3^{NHC}** (Abbildung 7) führen jeweils zur Ausbildung von *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**3**). Diese sind um 15.9 (**TS-3**) bzw. 13.0 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**TS-2^{NHC}**) gegenüber dem konzertierten Reaktionspfad zum *cis*-Isomer *cis*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**3^{cis}**) energetisch bevorzugt. Da sich der konzertierte und NHC-assistierte Reaktionspfad zu *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**3**) im entscheidenden Übergangszustand nur um 2.9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ unterscheiden, deutet es darauf hin, dass es sich um einen gemischt konzertierten/NHC-assistierten Reaktionsmechanismus im Laufe der C–F-Bindungsaktivierung von C_6F_6 mit $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ (**1a**) handelt.

Die Hiyama-Kreuzkupplung polyfluorierter Aromaten

Nachdem im eigenen Arbeitskreis das Potential von **1** in C–C-Kupplungsreaktionen, wie der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung beobachtet werden konnte (Schema 12), sollte dies nun auf weitere Systeme wie die Hiyama- oder Negishi-Kreuzkupplung übertragen werden.^[41d] Bei der Hiyama-Kupplung handelt es sich allgemein um eine in der Regel Palladium-katalysierte Kreuzkupplung von Organosilanen mit Halogenkohlenwasserstoffen (Schema 14, links). Die Reaktion wurde 1988 von T. Hiyama und Y. Hatanaka entdeckt.^[51] Im Vergleich dazu werden in der Negishi-Kupplung Arylhalogenide in einer Nickel- oder Palladium-katalysierten Reaktion mit Zinkorganyle umgesetzt (Schema 14, rechts). Benannt wurde die Reaktion nach ihrem Entdecker E. Negishi, der die Kreuzkupplung 1977 veröffentlichte.^[45a]

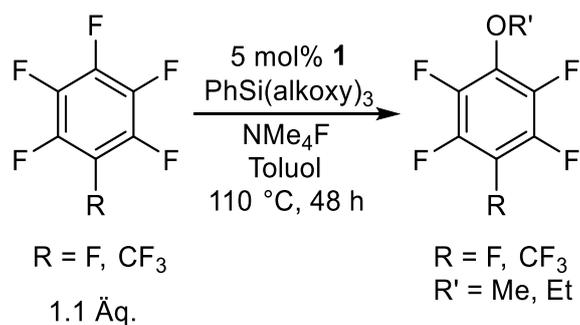


Schema 14: Allgemeines Reaktionsschema der Hiyama- und Negishi-Kupplung.^[45a, 51]

Parallel zu diesen Arbeiten veröffentlichten M. Ohashi und S. Ogoshi *et al.* Untersuchungen einer Basen-freien, Palladium-katalysierten Hiyama-Kupplung von Tetrafluorethen sowie zur Nickel-katalysierten Hiyama-Kupplung von Perfluoraromaten mit Organosilanen. Sie setzten einen Überschuss (3. Äq.) des entsprechenden Perfluoraromaten mit dem Organosilan Ar-Si(OMe)₃ in Gegenwart von katalytischen Mengen (5 mol%) von **1** in THF bei 100 °C um und erhielten die Kupplungsprodukte in moderaten bis guten Ausbeuten.^[47d]

In eigenen Arbeiten wurde ebenfalls die Aktivität von **1** in Hiyama-Kreuzkupplungen gegenüber den Perfluoraromaten Hexafluorbenzol und Perfluortoluol mit Organosilanen des Typs PhSi(alkoxy)₃ (alkoxy = OMe, OEt) untersucht. Zu diesem Zweck wurden zunächst 5 mol% von **1** mit 1.1 Äquivalenten des Perfluoraromaten und einem Äquivalent Trialkoxyphenylsilan in Toluol bei 110 °C für 48 h umgesetzt. Es

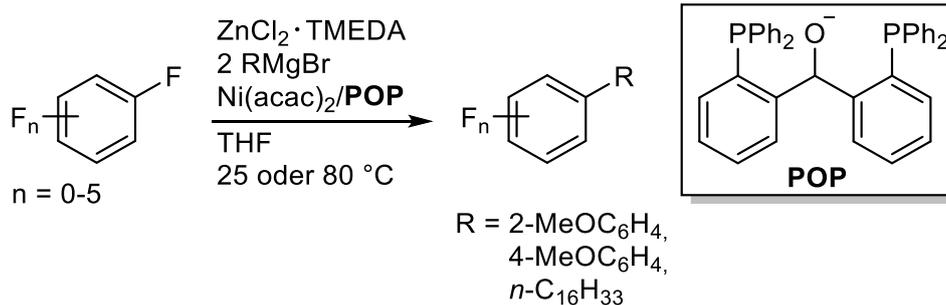
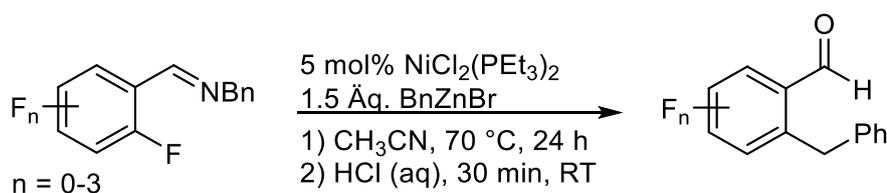
Um zu überprüfen, ob die Ausbeuten der Katalyse durch Zugabe einer Fluoridquelle gesteigert werden können, wurde den Ansätzen (Schema 15, oben), unter sonst identischen Bedingungen, die Fluoridbase NMe_4F zugesetzt. Statt einer C–C-Kupplungsreaktion wird der Transfer der entsprechenden Alkoxygruppe des Organosilans $\text{PhSi}(\text{alkoxy})_3$ auf den entsprechenden Fluoraromaten als Hauptprodukt beobachtet (Schema 17).



Schema 17: Hiyama-Kreuzkupplung von 1.1 Äquivalenten Hexafluorbenzol bzw. Perfluortoluol und einem Äquivalent $\text{PhSi}(\text{alkoxy})_3$ (alkoxy = OMe, OEt) in Gegenwart von 5 mol% **1** als Katalysator sowie NMe_4F als Hilfsbase, welche zum Transfer der Alkoxygruppe auf den Fluoraromaten führt.

Die Negishi-Kreuzkupplung polyfluorierter Aromaten

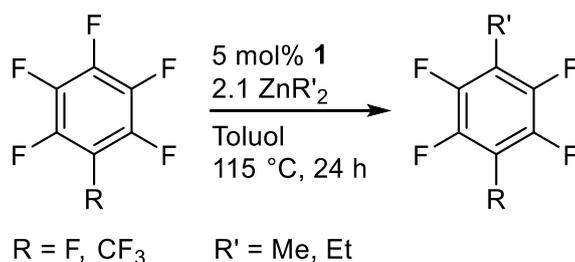
Die ersten Berichte zu Nickel-katalysierten C–C-Kupplungsreaktionen in der Gegenwart von Zinkorganyle aus dem Jahr 1977 beschränkten sich hauptsächlich auf die Kupplung von Aryl- und Benzylzink-Derivaten mit Arylbromiden und -iodiden mit dem aus $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ und Triphenylphosphan *in situ* erzeugten Katalysator $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$.^[45a] Im Jahr 2012 veröffentlichte E. Nakamura *et al.* eine Nickel-katalysierte Negishi-artige Kreuzkupplungsreaktion von Polyfluoraromaten mit *in situ* generierten Zinkorganyle und konnte so *via* C–F-Bindungsaktivierung alkylierte und arylierte Fluoraromaten katalytisch darstellen. Der katalytisch aktive Nickel-Komplex wird aus $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ und einem dreizähligen Ligand (POP), der aus zwei Phosphan-Einheiten sowie einer Alkoxid-Einheit besteht, dargestellt (Schema 18, a)).^[45b] Eine Methode zur katalytischen $\text{C}(\text{sp}^2)\text{--C}(\text{sp}^3)$ -Bindungsknüpfung durch eine Nickel-vermittelte C–F-Aktivierung veröffentlichte die Gruppe um J. A. Love 2014. Mit dem Katalysator $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(\text{Cl})_2]$ wird eine intramolekulare, Nickel-katalysierte C–F-Kreuzkupplung zwischen Polyfluorphenyliminen und Zinkdiorganyle bzw. Alkylzinkhalogenen initiiert (Schema 18, b)).^[27g]

a) *E. Nakamura et al. 2012*b) *J. A. Love et al. 2014*

Bn = Benzyl

Schema 18: Nickel-katalysierte Negishi-Kreuzkupplungsreaktionen von Polyfluoraromaten von a) *E. Nakamura et al. 2012* und b) *J. A. Love et al. 2014*.^[27g, 45b]

In eigenen Arbeiten wurde zunächst die katalytische Aktivität von **1** in der Negishi-Kreuzkupplung zwischen Perfluoraromaten und Zinkorganylen untersucht. Die Umsetzung von einem Äquivalent Perfluoraromat (C_6F_6 bzw. $1\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{F}_5$) mit 2.1 Äquivalenten Dialkylzink (ZnMe_2 bzw. ZnEt_2) in Gegenwart von 5 mol% **1** als Katalysator führt in Toluol bei $115\text{ }^\circ\text{C}$ nach 24 h nur in Spuren zu den gewünschten Alkylierungsprodukten $\text{C}_6\text{F}_5\text{-R}$ und $1\text{-CF}_3\text{-4-R-C}_6\text{F}_4$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) (Schema 19). Die Verwendung des aktivierten Alkylierungsreagenz ZnMeCl , *in situ* erzeugt aus Dimethylzink und Zink(II)chlorid in THF, führt unter sonst identischen Bedingungen nicht zu höheren Ausbeuten der Reaktion.



Ar^{F}	ZnR'_2	Produkt	Ausbeute ^{a)}
C_6F_6	ZnMe_2	$\text{C}_6\text{F}_5\text{-Me}$	5 %
	ZnEt_2	$\text{C}_6\text{F}_5\text{-Et}$	4 %
$1\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{F}_5$	ZnMe_2	$1\text{-CF}_3\text{-4-Et-C}_6\text{F}_4$	1 %
	ZnEt_2	$1\text{-CF}_3\text{-4-Et-C}_6\text{F}_4$	4 %

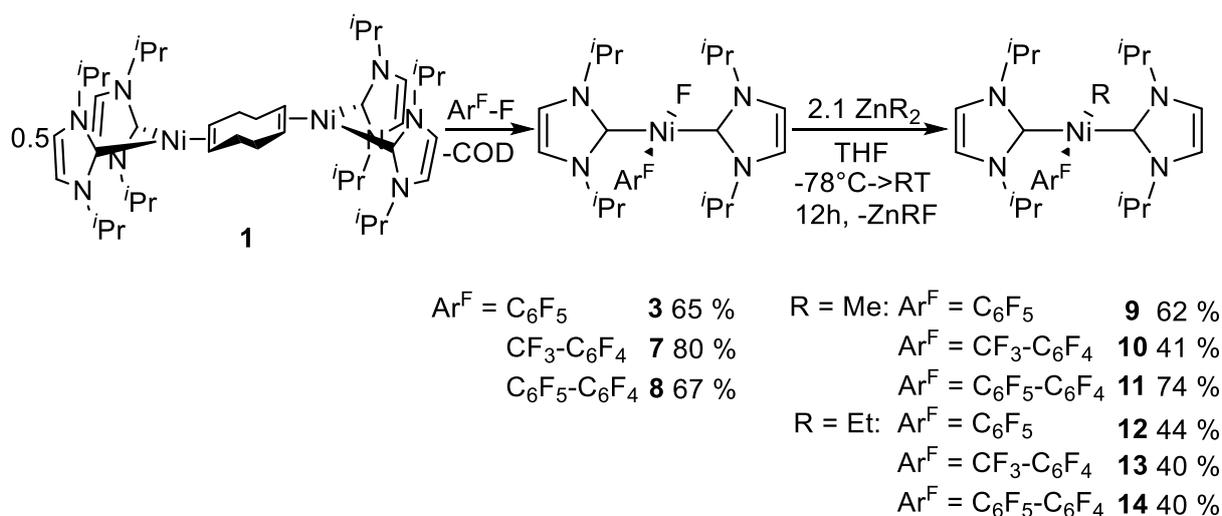
Schema 19: Negishi-Kreuzkupplung von einem Äquivalent Hexafluorbenzol bzw. Perfluortoluol und 2.1 Äquivalenten ZnR'_2 ($\text{R}' = \text{Me, Et}$) in Gegenwart von 5 mol% **1** als Katalysator. ^{a)} Die Ausbeuten wurden durch $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie mit PhCF_3 oder Fluorbenzol als internem Standard bestimmt.^[41d]

Um die sehr geringen Ausbeuten zu erklären, wurde die in Schema 19 (oben) beschriebene Reaktion unter identischen Bedingungen im NMR-Rohr wiederholt und diese NMR-spektroskopisch untersucht. Es konnte bereits bei Raumtemperatur die Bildung einer neuen Fluorspezies beobachtet werden, wobei es sich weder um die alkylierten Fluoraromaten noch um die literaturbekannten C–F-Aktivierungsprodukte *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ **3** ($\text{Ar}^{\text{F}} = \text{C}_6\text{F}_5$) oder **7** ($\text{Ar}^{\text{F}} = 4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{F}_4$) handelt.^[37b] Erhitzen der Proben auf 115 °C für 3 h mit anschließender $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischer Analyse und GC/MS Untersuchung belegte nur einen geringen Umsatz (weniger als 5 %) zu den alkylierten Fluoraromaten $\text{C}_6\text{F}_5\text{-R}$ und $1\text{-CF}_3\text{-4-R-C}_6\text{F}_4$ ($\text{R} = \text{Me, Et}$). Weiteres Erhitzen auf 115 °C für 24 h führt zu keiner weiteren Produktbildung, sondern zur Ausbildung eines nicht identifizierbaren schwarzen Niederschlags sowie in Spuren zu den Hydrodefluorierungsprodukten $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ und $1\text{-CF}_3\text{-2,3,5,6-C}_6\text{F}_4\text{H}$. Es ist bekannt, dass der dinukleare Nickel-Komplex **1** bei der Umsetzung mit Fluoraromaten in die Kohlenstoff-Fluor-Bindung insertiert und Komplexe des Typs *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ ausbildet.^[37b] Charakteristisch hierfür ist ein Signal im ^{19}F -NMR-Spektrum für den direkt an das Nickelatom gebundenen Fluoridoliganden, welches weit zu hohem Feld (ca. -370 ppm) verschoben ist.^[37b] In Gegenwart der Dialkylzink-Verbindungen ZnMe_2 und ZnEt_2 wird in diesem Bereich kein charakteristisches Signal beobachtet. Da jedoch ein definierter neuer Komplex detektiert werden kann, wurde ein möglicher Austausch

unter Abstraktion des Fluoridoliganden am Nickelatom durch eine Organylgruppe genauer untersucht.

Perfluoroaryl-Nickel-Alkyle und deren Stabilität

Zunächst wurden durch Umsetzung von **1** mit den Fluoraromaten C₆F₆, 1-CF₃-C₆F₅ und C₁₂F₁₀ die Nickel(II)-Komplexe *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(Ar^F)] (Ar^F = C₆F₅ **3**, 4-CF₃-C₆F₄ **7**, 4-C₆F₅-C₆F₄ **8**) nach Literaturvorschrift dargestellt (Schema 20, links).^[37b] Die Reaktion der isolierten Nickelfluorido-Komplexe **3**, **7** und **8** in THF bei -78 °C mit Dimethyl- und Diethylzink mit anschließendem Erwärmen auf Raumtemperatur über Nacht führt zu einem Austausch des am Nickelatom gebundenen Fluoridoliganden mit einem Alkylgruppen unter Ausbildung der Komplexe *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(R)(Ar^F)] (R = Me: Ar^F = C₆F₅ **9**, 4-CF₃-C₆F₄ **10**, 4-C₆F₅-C₆F₄ **11**; R = Et: Ar^F = C₆F₅ **12**, 4-CF₃-C₆F₄ **13**, 4-C₆F₅-C₆F₄ **14**) in mäßigen bis guten Ausbeuten (Schema 20, rechts).



Schema 20: Stöchiometrische Umsetzung von **1** mit den Perfluoraromaten Hexafluorbenzol, Perfluortoluol und Decafluorbiphenyl zu *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(Ar^F)] (Ar^F = C₆F₅ **3**, 4-CF₃-C₆F₄ **7**, 4-C₆F₅-C₆F₄ **8**) sowie die Umsetzung von **3**, **7** und **8** mit den Zinkorganylen ZnR₂ (R = Me, Et) zu den Nickelalkyl-Verbindungen *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(R)(Ar^F)] (R = Me: Ar^F = C₆F₅ **9**, 4-CF₃-C₆F₄ **10**, 4-C₆F₅-C₆F₄ **11**; R = Et: Ar^F = C₆F₅ **12**, 4-CF₃-C₆F₄ **13**, C₆F₅-C₆F₄ **14**).

Im eigenen Arbeitskreis konnte in der Vergangenheit bereits der Austausch des Fluoridoliganden am Nickelatom mit Lithiumorganylen beobachtet werden.^[53] So kann der Komplex *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Me)(C₆F₅)] (**9**) durch die Reaktion von **3** mit Methyllithium analog synthetisiert werden.^[53] Des Weiteren konnte die Arbeitsgruppe um S. A. Johnson kürzlich ein ähnliches Reaktionsverhalten für Phosphan-stabilisierte Nickel-Komplexe beobachten. Die Umsetzung von di- und trifluorierten Fluoraromaten

mit $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4]$ in Gegenwart des Alkylierungsreagenzes AlMe_3 führt unter C–F-Bindungsaktivierung zur Bildung von Komplexen des Typs $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(\text{Me})(\text{Ar}^F)]$ und AlMe_2F .^[45d] Dagegen sind in der Literatur nur wenig, bei Raumtemperatur stabile und vollständig charakterisierte Nickel(II)ethyl-Komplexe bekannt, da der Ethylligand leicht in einer β -H-Eliminierung zu Ethen abreagiert.^[54] In Abbildung 10 sind die Nickel(II)ethyl-Komplexe $[\text{Ni}(\text{Et})_2(\text{dipy})]$ ^[55] (**K**) (dipy = 2,2'-bipyridin), $[\text{Ni}(\text{Et})(\text{PNP})]$ ^[56] (**L**) (PNP = Bis(2-diphenylphosphinophenyl)amid) und $[\text{Ni}(\text{Et})(\text{PNN})]$ ^[57] (**M**) (PNN = *N*-(dimethylaminoethyl)-2-diphenylphosphinoanilin-Ligand) gezeigt und werden im Folgenden als Vergleich für die Verbindungen **12**, **13** und **14** herangezogen. All diese Verbindungen sind im Gegensatz zu **12**, **13** und **14** durch Chelatliganden stabilisiert.

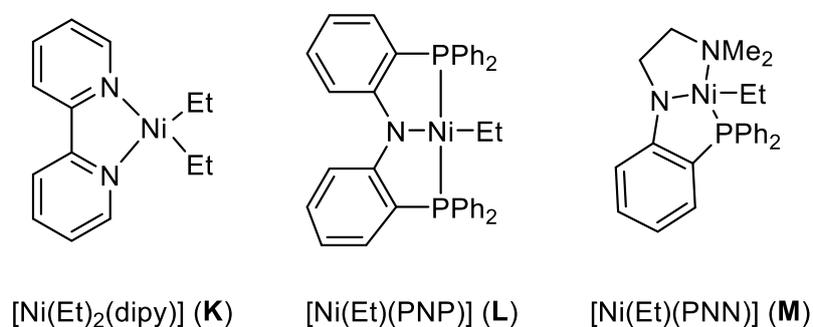


Abbildung 10: Strukturformel von $[\text{Ni}(\text{Et})_2(\text{dipy})]$ (**K**, links), $[\text{Ni}(\text{Et})(\text{PNP})]$ (**L**, Mitte) und $[\text{Ni}(\text{Et})(\text{PNN})]$ (**M**, rechts).^[55-57]

Die Nickel(II)-Komplexe **9** - **14** wurden durch Elementaranalyse, ^1H -, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. In Tabelle 1 werden ausgewählte NMR-spektroskopische Daten zusammengefasst.

3 Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 1: Ausgewählte ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten der Nickelalkyl-Verbindungen **9 - 14** in C_6D_6 sowie der literaturbekannten Nicheethyl-Verbindungen **K**^[55] und **L**^[56]. a) Gemessen in $\text{DMF-}d_7$.

	$^1\text{H-NMR}$ [ppm]		$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]		
	$^i\text{PrCH}$ (sept)	Ni- CH_3 (s)	$^i\text{PrCH}$	Ni- CH_3	NHC-C
9	6.23	-0.47	51.5	-9.6	190.3
10	6.18	-0.48	51.6	-9.0	189.3
11	6.26	-0.42	51.6	-9.1	189.6
		Ni- C_2H_5 (q, t)		Ni- C_2H_5	
12	6.15	0.54, 0.89	51.5	3.8, 17.8	190.3
13	6.10	0.53, 0.86	51.6	4.3, 17.7	189.3
14	6.20	0.59, 0.92	51.6	4.1, 17.8	189.8
		Ni- C_2H_5 (q, t)		Ni- C_2H_5	
K ^{[55]a}	–	1.15, 0.82	–	–	–
L ^[56]	–	1.07, 0.76	–	-2.8, 15.4	–

Im ^1H -NMR-Spektrum kann für die Komplexe **9**, **10** und **11** jeweils ein Singulett für die Protonen der Methylgruppe, welche direkt an dem Metallatom gebunden sind, zwischen -0.42 und -0.48 ppm detektiert werden. Im Vergleich dazu werden für die Verbindungen **12**, **13** und **14** jeweils zwei Signale für die Ethylliganden am Zentralatom beobachtet. So spaltet die CH_2 -Einheit der Ethylgruppe jeweils mit einer Kopplungskonstante von 7.9 Hz in ein Quartett zwischen 0.59 und 0.53 ppm auf und die CH_3 -Einheit in ein Triplett zwischen 0.92 und 0.86 ppm. Damit weisen die Nicheethyl-Komplexe **12**, **13** und **14** ähnliche chemische Verschiebungen auf wie die literaturbekannten Nickel(II)ethyl-Komplexe $[\text{Ni}(\text{Et})_2(\text{dipy})]$ (**K**) (t: 0.82 ppm, q: 1.15 ppm (in $\text{DMF-}d_7$))^[55] und $[\text{Ni}(\text{Et})(\text{PNP})]$ (**L**) (t: 0.76 ppm, q: 1.07 ppm (in C_6D_6))^[56]. Die Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen des NHCs der Nickelalkyl-Verbindungen **9 - 14** spalten jeweils in ein Septett zwischen 6.10 und 6.26 ppm auf. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird für die Verbindungen **9 - 14** jeweils ein Signal für die Carben-Kohlenstoffatome der beiden NHCs zwischen 189.3 und 190.3 ppm sowie ein Signal für die tertiären Kohlenstoffatome der *iso*-Propylgruppen der NHCs zwischen 51.5 und 51.6 ppm detektiert. Der Methyligand am Nickelatom von **9 - 11** zeigt eine Resonanz zwischen -9.0 und -9.6 ppm und der Ethylligand von **12 - 14** jeweils ein Signal für die CH_2 -Einheit zwischen 3.8 und 4.3 ppm und ein Signal für die CH_3 -Einheit zwischen 17.7 und 17.8 ppm. Bei Verbindung **L** wird für den

Ethylligand jeweils ein Signal bei -2.8 und 15.4 ppm detektiert. Die Fluoratome der Fluoroarylliganden aller Komplexe liegen im zu erwartenden Bereich zwischen -113.9 und -164.7 ppm und es wird kein Signal mehr für ein am Nickelatom gebundenen Fluoridoliganden (bei ca -370 ppm) im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindungen **10**, **11**, **12** und **14** wurden durch das Lagern einer gesättigten Lösung des isolierten Feststoffes in *n*-Hexan oder *n*-Pentan bei -30 °C erhalten. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 11 und 12 gezeigt und ausgewählte Bindungslängen werden in Tabelle 2 mit den literaturbekannten kristallographischen Daten von **9** und $[\text{Ni}(\text{Et})(\text{PNN})]$ (**M**) verglichen.^[53, 57]

Tabelle 2: Ausgewählte kristallographische Daten der Nickelalkyl-Verbindungen **9**^[53], **10**, **11**, **12**, **14** und **M**^[57].

	Ni–C1/C2 [Å]	Ni–C3 _(ArF) [Å]	Ni–C4 [Å]	C4–C5 (Et) [Å]	Ar ^F :(Ni(NHC) ₂) [°]
9 ^[53]	1.904(3) 1.904(3)	1.963(3)	2.053(3)	–	
10	1.886(4) 1.886(4)	1.951(6)	1.971(8)	–	90.00(5)
11	1.903(3) 1.896(3)	1.954(3)	1.967(4)	–	84.76(2)
12	1.899(3) 1.883(3)	1.971(3)	1.990(3)	1.535(4)	89.07(3)
14	1.895(2) 1.883(2)	1.977(2)	1.991(2)	1.525(3)	79.45(2)
M ^[57]			1.960(3)		

Die Struktur motive der Komplexe **9**, **10**, **11**, **12** und **14** weisen eine nahezu quadratisch-planare Koordination der beiden *trans*-ständigen *N*-heterozyklischen Carbene sowie dem Fluoroaryl- als auch dem Alkyl liganden um das zentrale Nickelatom auf. Hierbei steht die Ebene, welche die Fluoraromaten der Verbindungen **10** und **12** aufspannen, nahezu senkrecht zu der Ni(NHC)₂-Ebene (**10**: 90.00(5) °, **12**: 89.07(3) °) (Ebene durch das Nickelatom und die beiden NHC-Liganden). Bei den

Verbindungen **11** und **14** mit den sterisch anspruchsvolleren Decafluorbiphenylresten weicht der Winkel zwischen der Ebene der C₆F₄-Einheit und der Ni(NHC)₂-Ebene von einem idealen rechten Winkel ab (**11**: 84.76(2) °, **14**: 79.45(2) °). Die Ringe des Decafluordiphenyls sind in **11** um 55.17(2) ° und in **14** um 58.80(3) ° zueinander verdreht.

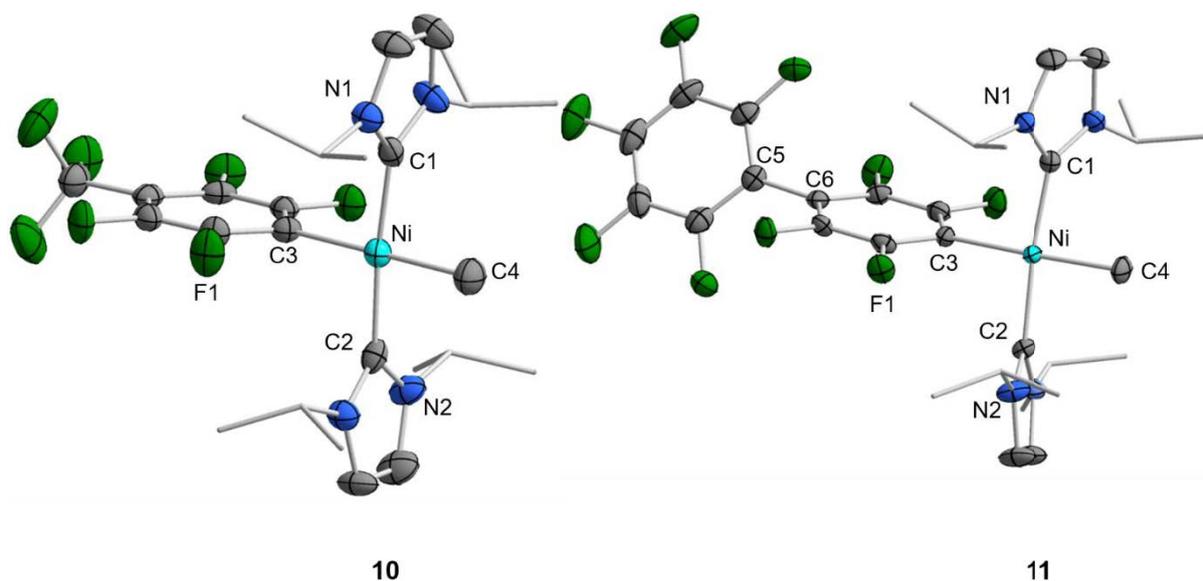


Abbildung 11: Molekülstruktur von *trans*-[Ni(Pr₂Im)₂(Me)(4-CF₃-C₆F₄)] (**10**, links) und *trans*-[Ni(Pr₂Im)₂(Me)(4-C₆F₅-C₆F₄)] (**11**, rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: **10**: Ni–C1 1.886(4), Ni–C2 1.886(4), Ni–C3 1.951(6), Ni–C4 1.971(8); C1–Ni–C2 173.8(2), C3–Ni–C4 179.6(3), C1–Ni–C3 93.12(1), C1–Ni–C4 86.89(1), C2–Ni–C3 93.12(1), C2–Ni–C4 86.89(1); Ebenen NHC(C1):NHC(C2) 12.68(5), Ebenen (4-CF₃-C₆F₄):Ni(NHC)₂ 90.00(5). **11**: Ni–C1 1.903(3), Ni–C2 1.896(3), Ni–C3 1.954(3), Ni–C4 1.967(4), C5–C6 1.477(5); C1–Ni–C2 172.9(1), C3–Ni–C4 178.3(2), C1–Ni–C3 92.21(1), C1–Ni–C4 86.31(2), C2–Ni–C3 94.73(2), C2–Ni–C4 86.78(2); Ebenen NHC(C1):NHC(C2) 32.68(2), Ebenen (C₆F₄):(C₆F₅) 55.17(2), Ebenen (C₆F₄):Ni(NHC)₂ 84.76(2).

Die Bindungsabstände des Zentralatoms zur Methylgruppe von **10** (1.971(8) Å) und **11** (1.967(4) Å) sind jeweils deutlich größer als die Abstände des Carben-Kohlenstoffatoms (**10**: 1.886(4), **11**: 1.903(3) bzw. 1.896(3) Å) der NHC-Liganden und etwas aufgeweitet im Vergleich zu den Fluoroarylliganden (**10**: 1.951(6), **11**: 1.954(3) Å). Die ermittelten Bindungsabstände liegen in einem ähnlichen Bereich wie bei der bereits veröffentlichten Verbindung **9**.^[53]

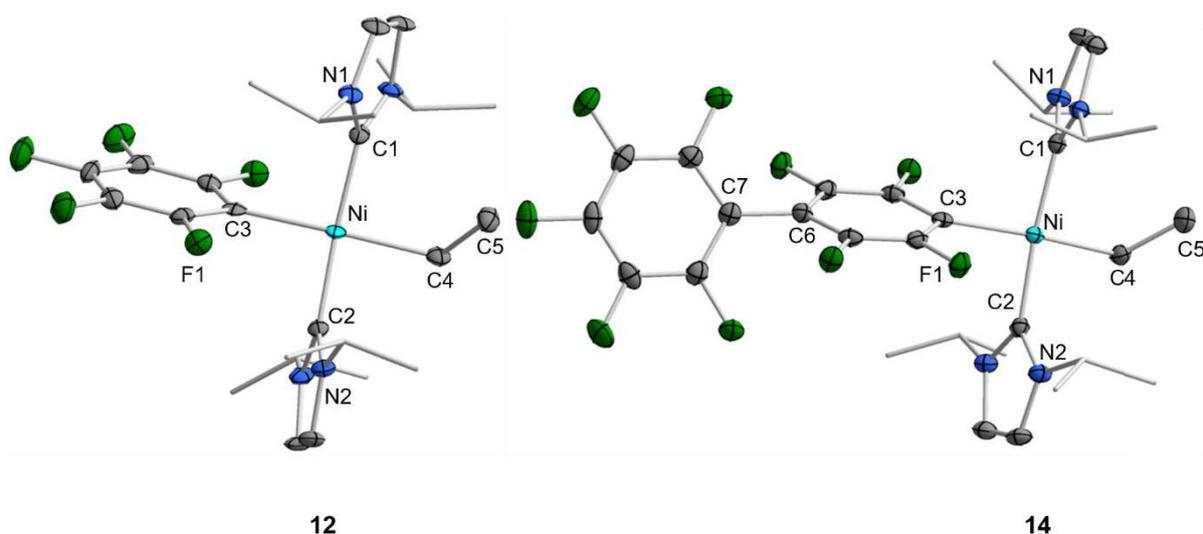


Abbildung 12: Molekülstruktur von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(Et)(C₆F₅)] (**12**, links) und *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(Et)(4-C₆F₅-C₆F₄)] (**14**, rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: **12**: Ni–C1 1.899(3), Ni–C2 1.883(3), Ni–C3 1.971(3), Ni–C4 1.990(3), C4–C5 1.535(4); C1–Ni–C2 171.1(1), C3–Ni–C4 171.4(1), Ni–C4–C5 118.6(2), C1–Ni–C3 91.41(1), C1–Ni–C4 90.16(1), C2–Ni–C3 93.02(1), C11–Ni–C100 86.61(1); Ebenen NHC(C1):NHC(C2) 30.67(2), Ebenen (C₆F₅):Ni(NHC)₂ 89.07(3). **14**: Ni–C1 1.895(2), Ni–C2 1.883(2), Ni–C3 1.977(2), Ni–C4 1.991(2), C4–C5 1.525(3), C6–C7 1.480(3); C1–Ni–C2 175.0(7), C3–Ni–C4 171.7(8), Ni–C4–C5 119.9(1), C1–Ni–C3 94.01(7), C1–Ni–C4 89.40(8), C2–Ni–C3 90.17(7), C2–Ni–C4 86.82(8); Ebenen NHC(C1):NHC(C2) 19.64(1), Ebenen (C₆F₄):(C₆F₅) 58.80(3), Ebenen (C₆F₄):Ni(NHC)₂ 79.45(2).

In den Ethyl-substituierten Komplexen **12** und **14** ist der Bindungsabstand zwischen dem Nickelatom und der Ethylgruppe (**12**: 1.990(3), **14**: 1.991(2) Å) ebenfalls deutlich größer als die Abstände der Carben-Kohlenstoffatome der NHC-Liganden (**12**: 1.899(3) bzw. 1.883(3), **14**: 1.895(2) bzw. 1.883(3) Å) und etwas aufgeweitet im Vergleich zum Abstand der Fluoroarylliganden (**12**: 1.971(3), **14**: 1.977(2) Å) zum Metallzentrum. [Ni(Et)(PNN)] (**M**) weist mit 1.960(3) Å einen leicht verkürzten Abstand zwischen dem Nickelatom und der Ethylgruppe auf. Die C–C-Bindungsabstände in der terminal koordinierten Ethylgruppe liegen für **12** (C4–C5: 1.535(4) Å) und **14** (C4–C5: 1.525(3) Å) im Bereich einer C_{sp3}–C_{sp3} Einfachbindung (mittlere C–C-Bindungslänge in freiem Ethan: 1.535(2) Å).^[58]

Die Ethyl-Komplexe **12**, **13** und **14** sind überraschenderweise auch über mehrere Tage in Lösung stabil. So zeigt das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **12** auch nach 6 Tagen in C₆D₆ bei Raumtemperatur keine β-H-Eliminierung oder sonstige Zersetzungsreaktionen (Abbildung 13).

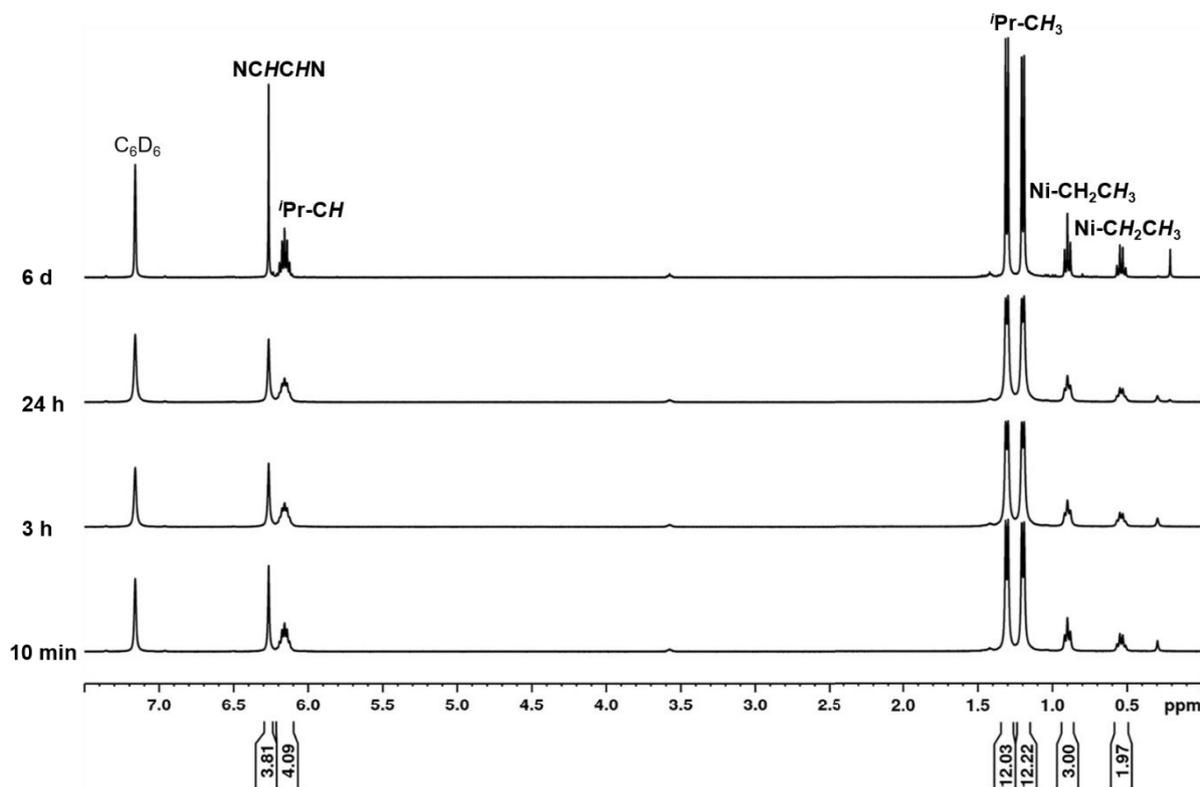


Abbildung 13: ^1H -NMR-Spektren (400.1 MHz) der Verbindung $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Et})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**12**) in C_6D_6 zu verschiedenen Zeiten bei Raumtemperatur.

1983 schlugen M. Brookhart und M. L. H. Green den heute geläufigen Begriff agostische Wechselwirkung für die Interaktion zwischen einer C–H-Gruppe und einem Übergangsmetall vor.^[59] Seitdem gibt es zahlreiche Studien, die den Zusammenhang zwischen agostischen Wechselwirkungen und α - und β -H-Eliminierungsreaktionen in Übergangsmetall-Komplexen untersuchen.^[54a, 60] So zeigen bereits Berechnungen von K. Morokuma *et al.* aus dem Jahr 1985, dass die agostische Wechselwirkung in den Ethyl-Komplexen $[\text{M}(\text{PH}_3)(\text{H})(\text{Et})]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$) verantwortlich für die β -H-Eliminierung zu $[\text{M}(\text{PH}_3)(\text{H})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ ist.^[60a] Betrachtet man die Nickelethyl-Einheit der Kristallstruktur von **12** und **14** (in Abbildung 14 schematisch dargestellt) lässt sich die Stabilität der Verbindungen in Bezug auf die β -H-Eliminierung erklären. So ist bei **12** und **14** keine oder nur eine schwache agostische Wechselwirkung zwischen dem Metallzentrum und den β -Wasserstoffatomen H1 bzw. H2 zu erwarten. Der Ni–H1/H2 Abstand ist sowohl für Komplex **12** (Ni–H1: 3.193(4), Ni–H2: 3.193(4) Å) als auch für **14** (Ni–H1: 3.190(9), Ni–H2: 3.238(1) Å) größer als die Summe der van-der-Waals-Radien des Wasserstoff- und Nickelatoms (2.8 Å)^[8] und deutlich größer als der Abstand der üblicherweise für agostische Wechselwirkungen gefunden wird (1.8 - 2.3 Å).^[54a]

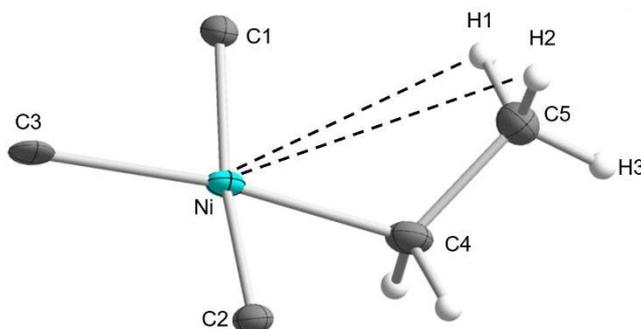
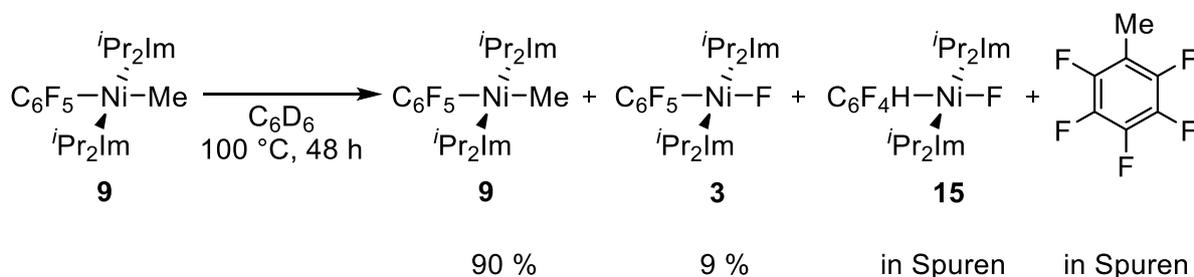


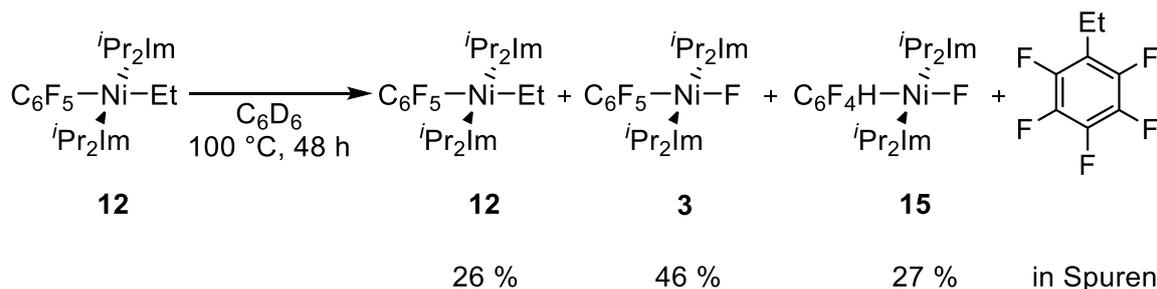
Abbildung 14: Bindungsabstände zwischen dem Zentralatom Ni und den β -Wasserstoffatomen H1/H2/H3 der Ethyl-Einheit in **12** und **14**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: **12** Ni–C4 1.990(3), C4–C5 1.535(4), Ni–H1 3.193(4), Ni–H2 3.193(4), Ni–H3 3.877(4), C5–H1/2/3 0.980(3); **14**: Ni–C4 1.991(2), C4–C5 1.525(3), Ni–H1 3.190(9), Ni–H2 3.238(1), Ni–H3 3.887(1), C5–H1/2/3 0.980(2).

Wie zu Beginn dieses Kapitels beschrieben, liefert die katalytische Reaktion von Perfluorbenzol bzw. Perfluortoluol mit den Dialkylzink-Reagenzien ZnMe_2 und ZnEt_2 in Gegenwart von **1** nur in Spuren die gewünschten alkylierten Fluoraromaten (Schema 19), obwohl die C–F-Aktivierung der Fluoraromaten und die anschließende Substitution der Fluoridoliganden in Gegenwart von Dialkylzink Reagenzien bereits bei Raumtemperatur abläuft (Schema 20). Da die NHC-stabilisierten Nickelalkyl-Verbindungen **9** - **14** bei Raumtemperatur sowohl als Feststoff als auch in Lösung stabil sind, wurden stellvertretend die Verbindungen **9** und **12** bei höheren Temperaturen in Lösung auf eine mögliche reduktive Eliminierung hin zu den alkylierten Fluoraromaten untersucht. Hierfür wurde die Reaktionslösung von *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(R)(C₆F₅)] (R = Me **9**, Et **12**) für 90 min auf 60 °C erhitzt, wobei keine Reaktion beobachtet werden konnte. Daraufhin wurde die Reaktionstemperatur für 48 h auf 100 °C erhöht und das Reaktionsgemisch NMR-spektroskopisch und *via* GC/MS untersucht (Schema 21 und 22).



Schema 21: Untersuchung zur thermischen Stabilität von *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Me)(C₆F₅)] (**9**) in C₆D₆ durch Erhitzen auf 100 °C für 48 h. Die Ausbeuten wurden durch ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektroskopie mit Fluorbenzol als internem Standard bestimmt.

Das Erhitzen von *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Me)(C₆F₅)] (**9**) auf 100 °C für 48 h lieferte nur Spuren des reduktiven Eliminierungsproduktes Pentafluortoluol C₆F₅-Me, welches *via* GC/MS identifiziert werden konnte. Als Hauptprodukt liegen weiterhin 90 % der Ausgangsverbindung **9** vor. Des Weiteren können die beiden Nickelfluorido-Komplexe *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (**3**) in 9 % Ausbeute und in Spuren *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(2,3,5,6-C₆F₄H)] (**15**) den Signalen im ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum zugeordnet werden.



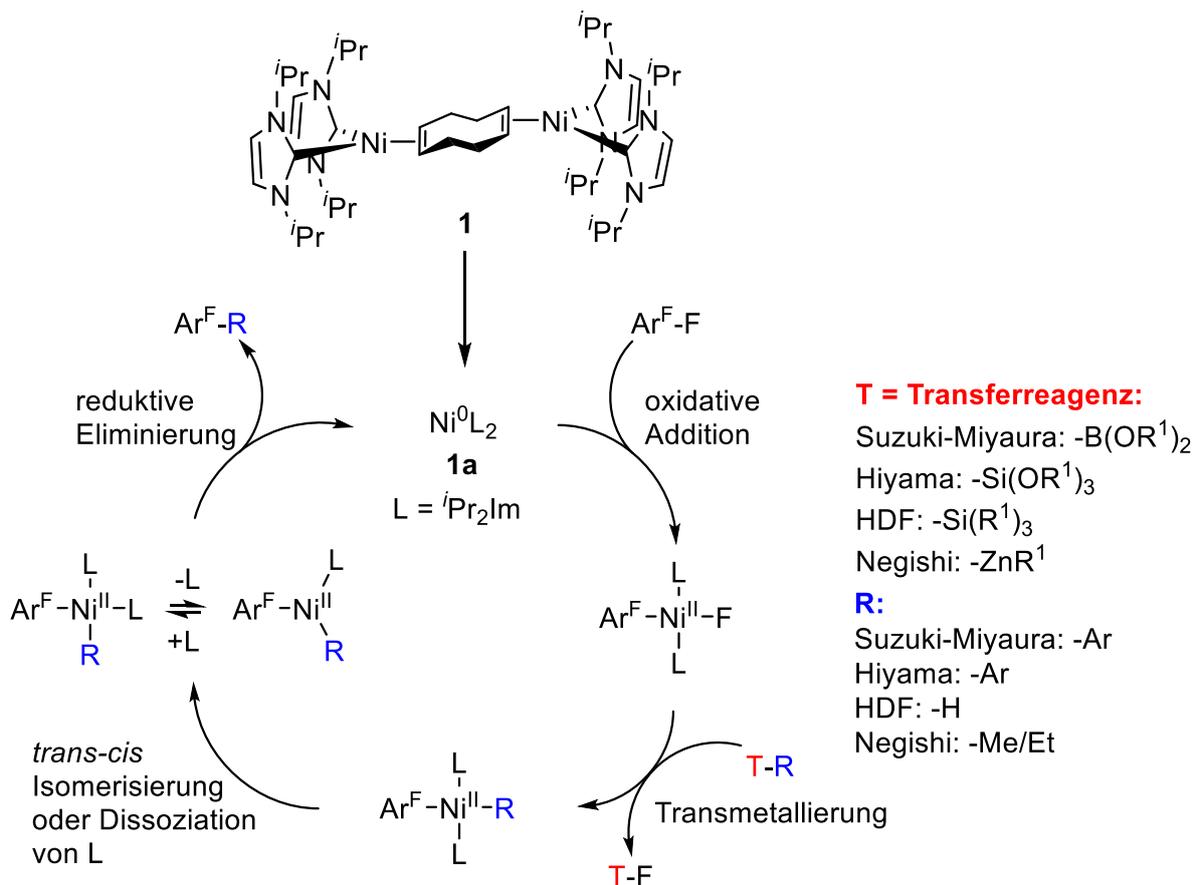
Schema 22: Untersuchung zur thermischen Stabilität von *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Et)(C₆F₅)] (**12**) in C₆D₆ durch Erhitzen auf 100 °C nach 48 h. Die Ausbeuten wurden durch ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektroskopie mit Fluorbenzol als internem Standard bestimmt.

Der Ethyl-Komplex *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Et)(C₆F₅)] (**12**) zeigt bei 100 °C nach 48 h in C₆D₆ eine höhere Reaktivität als der methylierte Komplex **9**, jedoch ist der Ethyl-Komplex **12** auch bei hohen Temperaturen überraschend stabil und es liegen immer noch 26 % der Ausgangsverbindung **12** vor. Es werden ebenso 27 % des C–F-Insertionsproduktes *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(2,3,5,6-C₆F₄H)] (**15**) gebildet. Dies könnte durch eine β-H-Eliminierung des Ethylligandens von **12** unter diesen harschen Bedingungen erklärt werden, wodurch der Nickelhydrido-Komplex *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(H)(C₆F₅)] entsteht, der Pentafluorbenzol reaktiv eliminiert. Eine erneute C–F-Aktivierung in *para*-Position von C₆F₅H führt zum beobachteten Produkt *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(2,3,5,6-C₆F₄H)] (**15**).^[41b] Außerdem liegt mit 46 % der Nickelfluorido-Komplex *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (**3**) als Hauptprodukt vor. Die Bildung des Nickelfluorido-Komplexes **3**, sowohl bei Erhitzen der Verbindung **9** als auch **12** zeigt, dass während des Prozesses nicht näher untersuchte Ligandenaustausch-Reaktionen eine gewisse Rolle spielen.

Abschließend wurde die Stabilität von *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Me)(4-CF₃-C₆F₄)] (**10**) in Gegenwart von einem Äquivalent Hexafluorbenzol in Bezug auf die reduktive Eliminierung zu 1-CF₃-4-Me-C₆F₄ und gleichzeitiger oxidativer Addition von Hexafluorbenzol zu *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (**3**) untersucht (Schema 23).

übertragen, weshalb sich **1** nicht zur Einführung von Alkylgruppen in Perfluoraromaten eignet. Die Umsetzung von Perfluoraromaten mit Zinkorganyle in Gegenwart katalytischer Mengen von **1** führt nur in sehr niedrigen Ausbeuten (max. 5 %) zu den entsprechenden alkylierten Fluoraromaten. Im Zuge dieser Arbeiten wurde gezeigt, dass Nickelalkyl-Komplexe des Typs *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(R)(Ar^F)] (R = Me, Et) ausgehend von *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(Ar^F)] und Zinkdialkylen gut zugänglich sind und isoliert werden können. Auf die Negishi-Kreuzkupplung bezogen, wurde weiterhin gezeigt, dass die oxidative Addition der Fluoraromaten und die anschließende Transmetallierung des Fluoridoliganden am Nickelatom mit dem Kohlenstoff-Nukleophil [Zn(R)₂] (R = Me, Et) bei Raumtemperatur glatt abläuft, jedoch die reduktive Eliminierung mit einer hohen kinetischen Barriere verbunden ist, wodurch die Katalyse gehemmt ist. So zeigen die Verbindungen des Typs *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(R)(Ar^F)] (R = Me, Et) unterhalb von 100 °C keine Reaktion, während oberhalb von 100 °C keine kontrollierte reduktive Eliminierung zu den alkylierten Fluoraromaten beobachtet werden konnte.

Im eigenen Arbeitskreis konnte somit die Reaktivität von **1** in verschiedenen katalytischen Defluorierungsprozessen von Polyfluoraromaten, wie der Hydrodefluorierungsreaktion (HDF), der Negishi-, der Hiyama- und der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung untersucht werden.^[41] In Schema 24 ist ein plausibler Katalysezyklus für die durch den Nickel-Komplex [Ni(*i*Pr₂Im)₂] (**1a**) katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen von Perfluoraromaten aufgeführt.



Schema 24: Postulierter Katalysezyklus der durch $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ (**1a**) katalysierten Kreuzkupplungsprozesse von Perfluoraromaten.

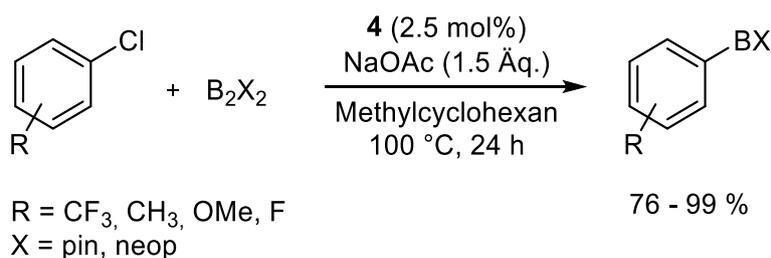
Die oxidative Addition des Perfluoraromaten (Ar^{F}) an **1a** zum vierfach koordinierten Nickelfluorido-Komplex $\text{trans}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ läuft bei den vorgestellten Kreuzkupplungsprozessen jeweils bereits bei Raumtemperatur ab. Ausgehend vom C–F-Aktivierungsprodukt $\text{trans}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$, erfolgt die Transmetallierung im Falle der Substitution des Fluoridoliganden durch Alkyl- ($\text{R} = \text{Me}/\text{Et}$) oder Hydridoliganden ($\text{R} = \text{H}$) bereits bei Raumtemperatur ab und der Austausch mit Arylliganden ($\text{R} = \text{Ar}$) benötigt thermische Energie.^[37b, 41] Der entstandene *trans*-koordinierte Komplex $\text{trans}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{R})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ sollte entweder durch *trans/cis*-Isomerisierung oder durch Dissoziation eines iPr_2Im -Liganden zum *cis*-Konformer $\text{cis}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{R})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ bzw. dem dreifach koordinierten Nickel-Komplex $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{R})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ reagieren, woraus dann die reduktive Eliminierung abläuft. Bei den Nickelalkyl-Komplexen $\text{trans}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{R})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) kann selbst bei Temperaturen über $100\text{ }^\circ\text{C}$ nur in sehr schlechten Ausbeuten (maximal 5 %) und unter Zersetzung das reduktive Eliminierungsprodukt $\text{Ar}^{\text{F}}\text{-R}$ erhalten werden (Schema 21 und 22). Im Vergleich dazu verläuft die reduktive Eliminierung im Fall der

Nickelhydrido-Komplexe $trans\text{-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ bei Raumtemperatur ab und kann durch Erhitzen auf 60 °C auf wenige Stunden verkürzt werden.^[41b] Im Falle der Suzuki-Miyaura- und Hiyama-Kupplung kann die reduktive Eliminierung von $\text{Ar}^{\text{F}}\text{-Ar}$ aus dem wahrscheinlich gebildeten Nickelaryl-Komplex $trans\text{-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{Ar})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ ebenfalls bei den Reaktionsbedingungen der Katalyse (60 °C, 12 h) beobachtet werden.^[41a, 41c]

Da sowohl die oxidative Addition als auch der Transmetallierungsschritt der vorgestellten Katalyseprozesse unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen problemlos ablaufen, ist für die katalytische Kreuzkupplung mit **1a** die Stabilität bzw. Labilität des gebildeten Transmetallierungs-Produktes $trans\text{-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{R})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ entscheidend. Voraussetzung für die reduktive Eliminierung von $\text{Ar}^{\text{F}}\text{-R}$ aus $trans\text{-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{R})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ ist die Überwindung der Energiebarriere der *trans/cis*-Isomerisierung bzw. der Dissoziationsenergie für iPr_2Im mit anschließender Spaltung der starken $\text{Ni-C}_{\text{Fluoroaryl}}$ -Bindung. Rechnungen von O. Eisenstein, R. N. Perutz und W. D. Jones *et al.* zeigen, dass die M-C_{Aryl} -Bindungsstärke mit zunehmenden Fluorierungsgrad des Arylliganden zunimmt. Insbesondere die Fluorsubstituenten in *ortho*-Position weisen den größeren Effekt auf die M-C_{Aryl} -Bindungsstärke auf. So ist die M-C_{Aryl} -Bindung in $[\text{Re}(\text{Cp}^*)(\text{CO})_2(\text{Ar}^{\text{F}})]$ um ca. 21 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ stärker wenn der Fluoroarylligand zwei im Vergleich zu einem *ortho*-Fluorsubstituenten trägt. Des Weiteren belegen die Rechnungen, dass die Natur des Metallatoms und weitere Liganden nur eine untergeordnete Rolle auf diesen Effekt haben. Ein Erklärungsansatz dafür ist die Stabilisierung der negativen Ladung des *ipso*-Kohlenstoffatoms, welche durch die polare M-C_{aryl} -Bindung erzeugt wird, durch die elektronenziehenden Fluorsubstituenten.^[61] Somit zeigen die Rechnungen, dass die reduktive Eliminierung von Fluoroarylliganden durch die starke $\text{M-C}_{\text{Fluoroaryl}}$ -Bindung im Vergleich zu normalen Kohlenwasserstoff-Liganden wie Alkyle oder Aryle erschwert ablaufen sollte.

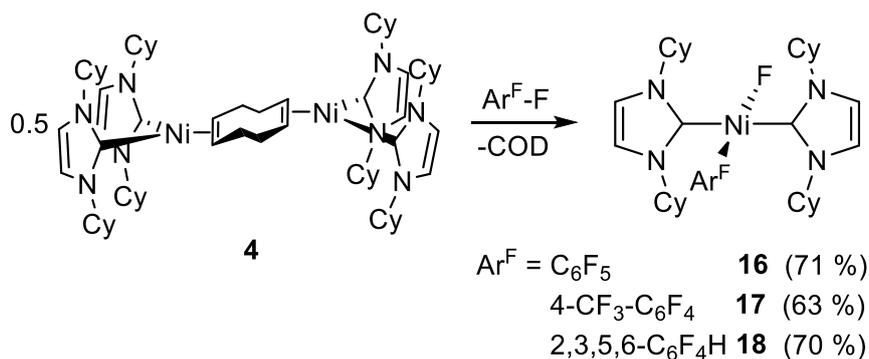
3.2 C–F-Bindungsaktivierung von Polyfluoraromaten mit $[\text{Ni}(\text{Cy}_2\text{Im})_2]$ (**4a**)

Kürzlich konnte im eigenen Arbeitskreis der COD-verbrückte dinukleare Nickel-Komplex $[\text{Ni}_2(\text{Cy}_2\text{Im})_4\{\mu-(\eta^2:\eta^2)\text{-COD}\}]$ (**4**) durch die Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ mit zwei Äquivalenten des freien Carbens Cy_2Im in THF dargestellt werden.^[62] **4** wurde erfolgreich in der stöchiometrischen und katalytischen C–Cl-Bindungsaktivierung sowie Borylierung verschiedener einfach chlorierter Aromaten eingesetzt (Schema 25).^[62]



Schema 25: Thermische Borylierung von Monochloraromaten mit B_2X_2 ($\text{X} = \text{pin, neop}$) und NaOAc durch $[\text{Ni}_2(\text{Cy}_2\text{Im})_4\{\mu-(\eta^2:\eta^2)\text{-COD}\}]$ (**4**) (2.5 mol%) in Methylcyclohexan bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h.

Im Zuge der Arbeiten zur thermischen C–Cl-Borylierung von Monochloraromaten wurde bei der stöchiometrischen Reaktion von 1-Cl-3,5- $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ mit **4** selektiv die Insertion in die Kohlenstoff-Chlor-Bindung zum Nickel(II)-Komplex $[\text{Ni}(\text{Cy}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(3,5\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)]$ beobachtet.^[62] Daher sollte in dieser Arbeit in einfachen stöchiometrischen Reaktionen überprüft werden, ob der Komplex **4** für die C–F-Bindungsaktivierung von Polyfluoraromaten geeignet ist. Hierzu wurde **4** in stöchiometrischen Reaktionen jeweils mit den Fluoraromaten Hexafluorbenzol, Perfluortoluol und Pentafluorbenzol in Toluol bei Raumtemperatur umgesetzt und es konnte jeweils das Insertionsprodukt $[\text{Ni}(\text{Cy}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = \text{C}_6\text{F}_5$ **16**, 4- $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{F}_4$ **17**, 2,3,5,6- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ **18**) in guten Ausbeuten isoliert werden (Schema 26).



Schema 26: Stöchiometrische Umsetzung von $[\text{Ni}_2(\text{Cy}_2\text{Im})_4\{\mu\text{-}(\eta^2\text{:}\eta^2)\text{-COD}\}]$ (**4**) mit C_6F_6 , $4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{F}_5$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ in THF unter Ausbildung von $[\text{Ni}(\text{Cy}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = \text{C}_6\text{F}_5$ **16**, $4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{F}_4$ **17**, $2,3,4,5\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}$ **18**). Die isolierten Ausbeuten sind in Klammern angegeben.

Die Verbindungen wurden mittels Elementaranalyse, NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert und die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst und werden mit *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**3**), *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{F}_4)]$ (**7**) und *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})]$ (**15**) verglichen. Im ^1H -NMR-Spektrum können für die CH_2 -Gruppen der Cyclohexyl-Substituenten des Cy_2Im Carbens für **16 - 18** jeweils mehrere überlagernde Multipletts zwischen 0.97 und 2.79 ppm detektiert werden. Das Signal für die CH-Einheit des Cyclohexyl-Substituenten spaltet in ein Multiplett zu tiefem Feld verschoben bei 6.19 (**16**), 6.12 (**17**) und 6.23 ppm (**18**) auf. Die Protonen des ungesättigten Carben-Rückgrats sind jeweils als Singulett zwischen 6.34 und 6.36 ppm für **16 - 18** zusehen und sind nur minimal weiter zu tiefem Feld verschoben als für die Pr_2Im -stabilisierten Verbindungen **3** (6.25 ppm), **7** (6.22 ppm) und **15** (6.26 ppm). Im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann das charakteristisch zu hohem Feld verschobene Signal des Fluoridoliganden der Nickel(II)-Komplexe **16 - 18** zwischen -367.5 und -370.9 ppm detektiert werden und weist vergleichbare Verschiebungen wie die Verbindungen **3** (-373.3 ppm), **7** (-372.7 ppm) und **15** (-370.0 ppm) auf. Das Signal des Carben-Kohlenstoffatoms der Verbindungen **16 - 18** kann zwischen 174.6 und 176.0 ppm detektiert werden.

Tabelle 3: Ausgewählte ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **3**, **7** und **15 - 18**.^[37b]

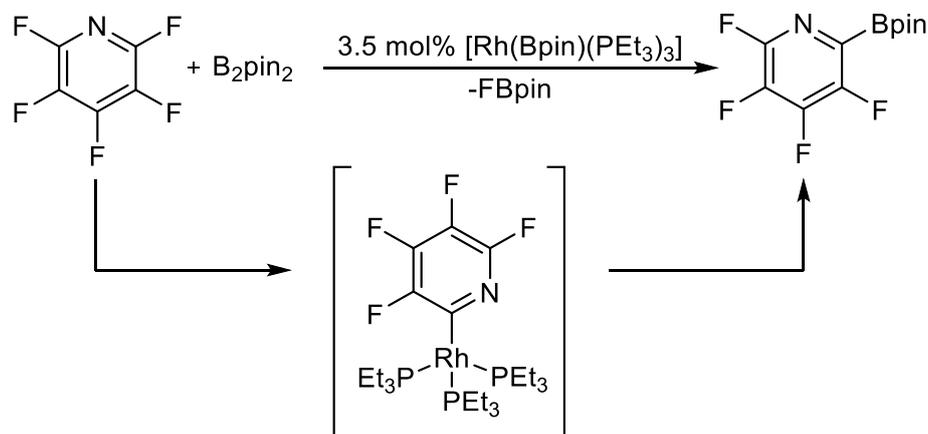
	^1H -NMR [ppm]	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]	$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]
	NCHCHN (s)	NHC-C	Ni-F
3	6.25	–	-373.3
7	6.22	–	-372.7
15 ^[37b]	6.26	–	-370.0
16	6.35	175.2	-370.9
17	6.34	174.6	-370.3
18	6.36	176.0	-367.5

Der dinukleare Nickel(0)-Komplex $[\text{Ni}_2(\text{Cy}_2\text{Im})_4\{\mu-(\eta^2:\eta^2)\text{-COD}\}]$ (**4**) zeigt eine vergleichbare Reaktivität gegenüber Polyfluoraromaten wie $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4\{\mu-(\eta^2:\eta^2)\text{-COD}\}]$ (**1**). So verläuft die Insertion sowohl von **1** als auch von **4** bereits bei Raumtemperatur chemo- und regioselektiv in die C–F-Bindung von Hexafluorbenzol, Perfluortoluol und Pentafluorbenzol. Bei der Umsetzung mit Pentafluorbenzol und Perfluortoluol findet selektiv die Insertion in *para*-Position zum Heterosubstituenten statt und es können jeweils die entsprechenden Nickelfluorido-Komplexe **3** (65 %), **7** (80 %) und **15** (75 %) (ausgehend von **1**; Schema 20)^[37b] bzw. **16** (71 %), **17** (63 %) und **18** (70 %) (ausgehend von **4**; Schema 26) in guten Ausbeuten isoliert werden.

3.3 C–F-Bindungsaktivierung von Polyfluoraromaten mit $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (5) – Der Teufel steckt im Detail

3.3.1 Die Nickel-katalysierte Defluoroborylierung

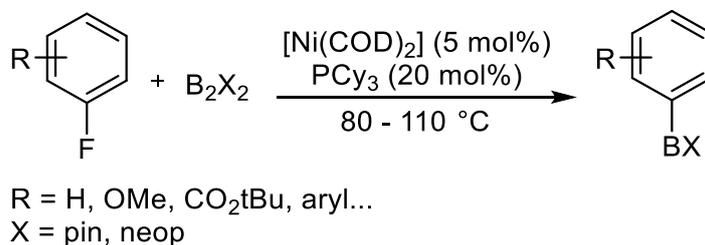
Wie zuvor erwähnt wurde der dinukleare Nickel(0)-Komplex mit dem sterisch wenig anspruchsvollen $i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden **1** bereits erfolgreich in stöchiometrischen und einer Vielzahl von katalytischen C–F-Aktivierungsreaktionen eingesetzt.^[37a-c, 41] Die Anwendungsmöglichkeit von **1** sollte bereits in früheren Arbeiten auf die Borylierung von Fluoraromaten *via* katalytischer C–F-Bindungsspaltung erweitert werden. Ein Blick in die Literatur zeigt, dass die Defluoroborylierung von Fluoraromaten bis zum Jahr 2007 nicht bekannt war. Die erste stöchiometrische C–F-Borylierung von Perfluorpyridin mit dem Rhodium-Komplex $[\text{Rh}(\text{SiPh}_3)(\text{PMe}_3)]$ publizierten die Gruppen um R. N. Perutz und T. B. Marder.^[63] Drei Jahre später wurde von den Arbeitsgruppen um T. Braun und S. A. Macgregor erstmals eine katalytische C–F-Borylierung von Perfluorpyridin mit $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$ vorgestellt. So konnte unter Verwendung katalytischer Mengen $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$ (2.5 mol%) Perfluorpyridin in *ortho*-Position zum Heteroatom mit B_2pin_2 in 45 % Ausbeute boryliert werden (Schema 27).^[64] Die katalytische C–F-Borylierung mit $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$ wurde von T. Braun *et al.* in den Folgejahren auf den Perfluoraromaten $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{F}_5$ übertragen.^[65]



Schema 27: Katalytische Borylierung von Perfluorpyridin mit B_2pin_2 durch $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$.^[64]

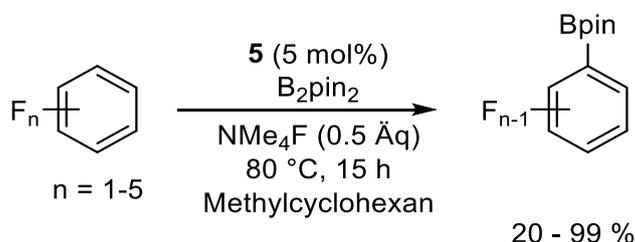
Bis 2015 war die katalytische Defluoroborylierung von Fluoraromaten dem Edelmetall Rhodium vorbehalten.^[64-66] Den Gruppen um T. Niwa und T. Hosoya sowie R. Martin gelang 2015 erstmals eine Nickel-katalysierte Borylierung von Monofluoraromaten *via* C–F-Bindungsaktivierung.^[67] Durch die Umsetzung einfacher Arylfluoride mit den Borquellen B_2neop_2 (R. Martin *et al.*) bzw. B_2pin_2 (T. Niwa, T. Hosoya *et al.*) konnten

in Gegenwart katalytischer Mengen $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ (5 mol%) und Tricyclohexylphosphan (20 mol%) die entsprechenden borylierten Aromaten dargestellt werden (Schema 28).^[67]



Schema 28: Katalytische Borylierung von Monofluoraromaten mit B_2pin_2 bzw. B_2neop_2 durch einen *in situ* erzeugten Nickel-Katalysator aus $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ und PCy_3 .^[67]

Im eigenen Arbeitskreis zeigten erste Experimente zur Nickel-vermittelten Borylierung von Perfluoraromaten, dass sich **1** in Gegenwart von B_2pin_2 oder B_2cat_2 zersetzt und somit nicht zur katalytischen C–F-Borylierung von Fluoraromaten geeignet ist.^[68] Alternativ wurde in weiteren Arbeiten der Komplex $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) mit dem sterisch anspruchsvolleren NHC Mes_2Im verwendet.^[69] Mes_2Im weist im Vergleich zu weniger anspruchsvollen NHCs ($\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$, $^n\text{Pr}_2\text{Im}$, $^i\text{Pr}_2\text{Im}$, Cy_2Im) eine geringere Reaktivität in Gegenwart von gängigen Diboran-Estern auf.^[70] So konnten wir im eigenen Arbeitskreis in Kooperation mit der Gruppe um T. B. Marder parallel zu den Arbeiten von T. Niwa und T. Hosoya *et al.* sowie R. Martin *et al.*, erstmals eine effiziente thermisch induzierte Defluoroborylierung von Polyfluoraromaten durchführen.^[42a] So wurden zahlreiche teilfluorierte Aromaten in Gegenwart katalytischer Mengen von $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**), NMe_4F und B_2pin_2 in die entsprechenden Fluoroaryl-Boronsäureester bei 80 °C innerhalb von 15 h umgewandelt (Schema 29).^[42a]

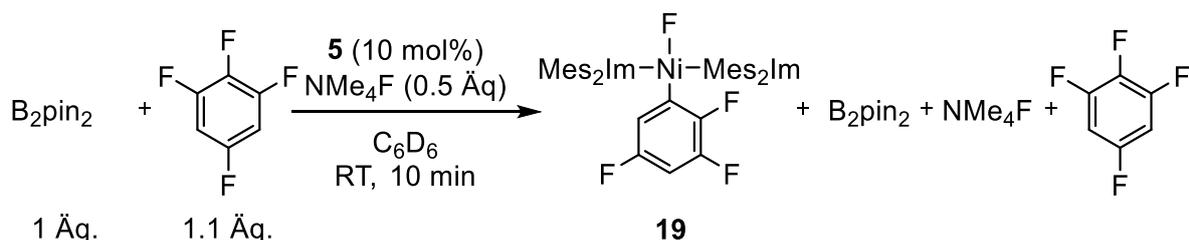


Schema 29: Thermische Borylierung von teilfluorierten Aromaten mit B_2pin_2 und NMe_4F durch $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) (5 mol%) in Methylcyclohexan bei 80 °C für 15 h.^[42a]

Die Katalyse liefert zum Teil sehr gute Ausbeuten (bis zu 99 %) für teilfluorierte Aromaten, jedoch kann keine oder nur in Spuren die Borylierung der Perfluoraromaten Hexafluorbenzol oder Perfluortoluol beobachtet werden.^[42a]

3.3.2 Mechanistische Untersuchungen zur C–F-Borylierung von 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol mit [Ni(Mes₂Im)₂] (**5**) als Katalysator^[42a, 42b]

Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der thermischen Borylierung (Schema 29) wurde versucht Zwischenstufen und Produkte der Katalyse NMR-spektroskopisch nachzuweisen.^[42b] Basierend auf den eigenen Vorarbeiten, wurden diese Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit ausgebaut. Die Als Modellreaktion wurde die thermische Defluoroborylierung von 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol unter den Reaktionsbedingungen der Katalyse genauer untersucht. Hierzu wurden der Katalysator [Ni(Mes₂Im)₂] (**5**) (10 mol%), B₂pin₂, NMe₄F und 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol bei Raumtemperatur in einem Young-NMR-Rohr zusammengegeben und NMR-spektroskopisch untersucht. Es kann bereits nach ca. 10 min ein Farbumschlag von schwarz zu orange beobachtet werden, was auf den Verbrauch des in Lösung charakteristisch dunkelviolet bis schwarzen Nickel(0)-Komplexes **5** zurückzuführen ist. Die ¹H-, ¹⁹F{¹H}- und ¹¹B{¹H}-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktion zeigen, dass selektiv das Insertionsprodukt *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(2,3,5-C₆F₃H₂)] (**19**) gebildet wurde. Bei Raumtemperatur kann keine Bildung entsprechender Borylierungsprodukte detektiert werden (Schema 30).



Schema 30: Umsetzung von 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol, B₂pin₂, NMe₄F und [Ni(Mes₂Im)₂] (**5**) (10 mol%) in C₆D₆ bei Raumtemperatur nach 10 min.

Im ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei Raumtemperatur nach 10 min ist die selektive Bildung des Insertionsproduktes *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(2,3,5-C₆F₃H₂)] (**19**) zu erkennen (Abbildung 15). Für **19** kann im ¹H-NMR-Spektrum ein Signalsatz für die beiden an das Nickelatom gebundene NHCs Mes₂Im detektiert werden. Die Protonen des Fluoroaryligenanden und die Protonen des NHC-Rückgrats von **19** werden zwischen

5.84 und 6.03 ppm von nicht reagiertem 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol überlagert. Des Weiteren kann nicht reagiertes B₂pin₂ bei 1.01 ppm detektiert werden (Abbildung 15).

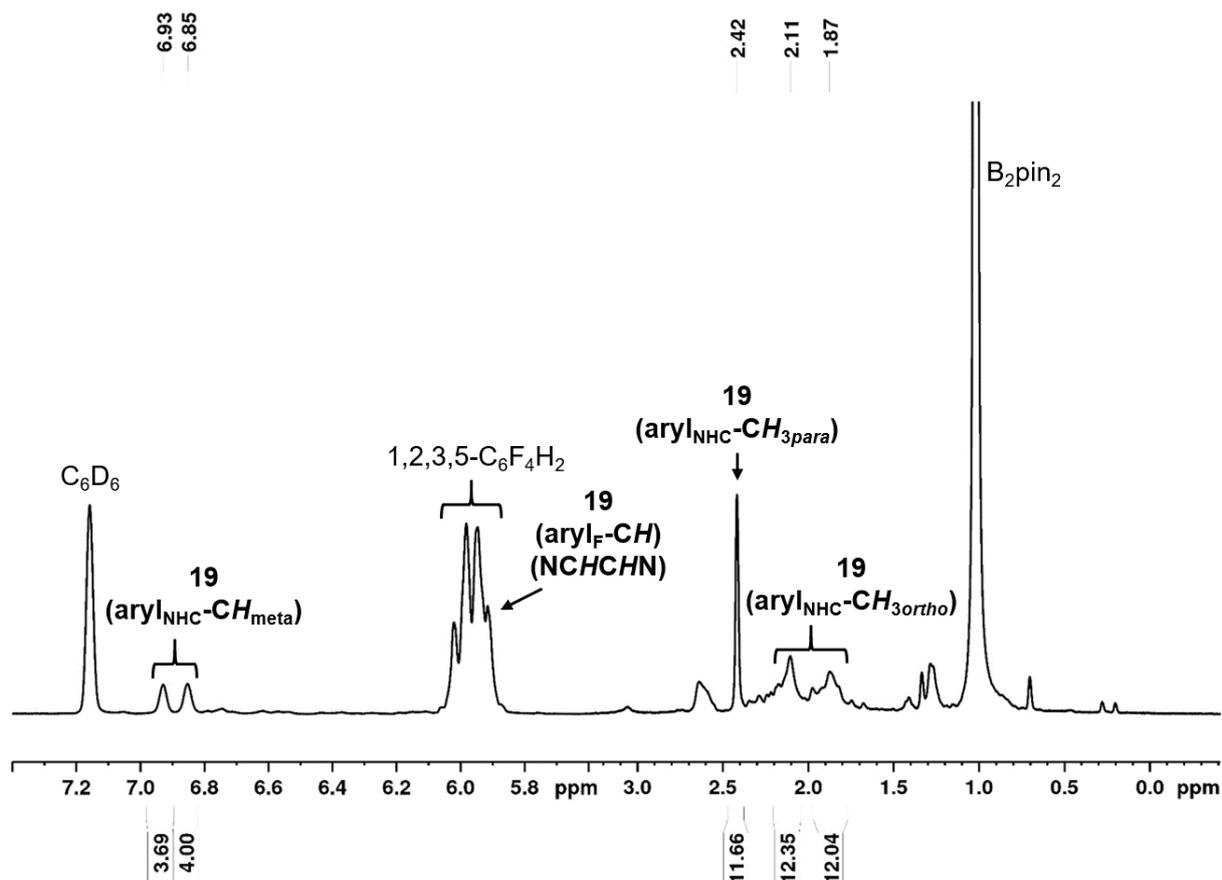


Abbildung 15: ¹H-NMR-Spektrum (200.1 MHz) der Reaktionslösung von 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol, B₂pin₂, NMe₄F und [Ni(Mes₂Im)₂] (**5**) (10 mol%) in C₆D₆ bei Raumtemperatur nach 10 min.

Durch ¹⁹F{¹H}- und ¹¹B{¹H}-NMR-Spektroskopie konnte die selektive Bildung von **19** ohne weitere Nebenprodukte bestätigt werden. Im ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum sind neben nicht reagiertem 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol für die Verbindung **19** drei Signale für die drei Fluorsubstituenten des Fluoroarylliganden bei -116.9, -122.9 und -141.2 ppm sowie ein Signal für den am Nickelatom gebundenen Fluoridoliganden bei -344.2 ppm zu detektieren (Abbildung 16). Das ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal für nicht reagiertes B₂pin₂ bei 31.1 ppm. Aufgrund der schlechten Löslichkeit bei Raumtemperatur kann weder im ¹H- noch im ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum ein Signal für NMe₄F detektiert werden.

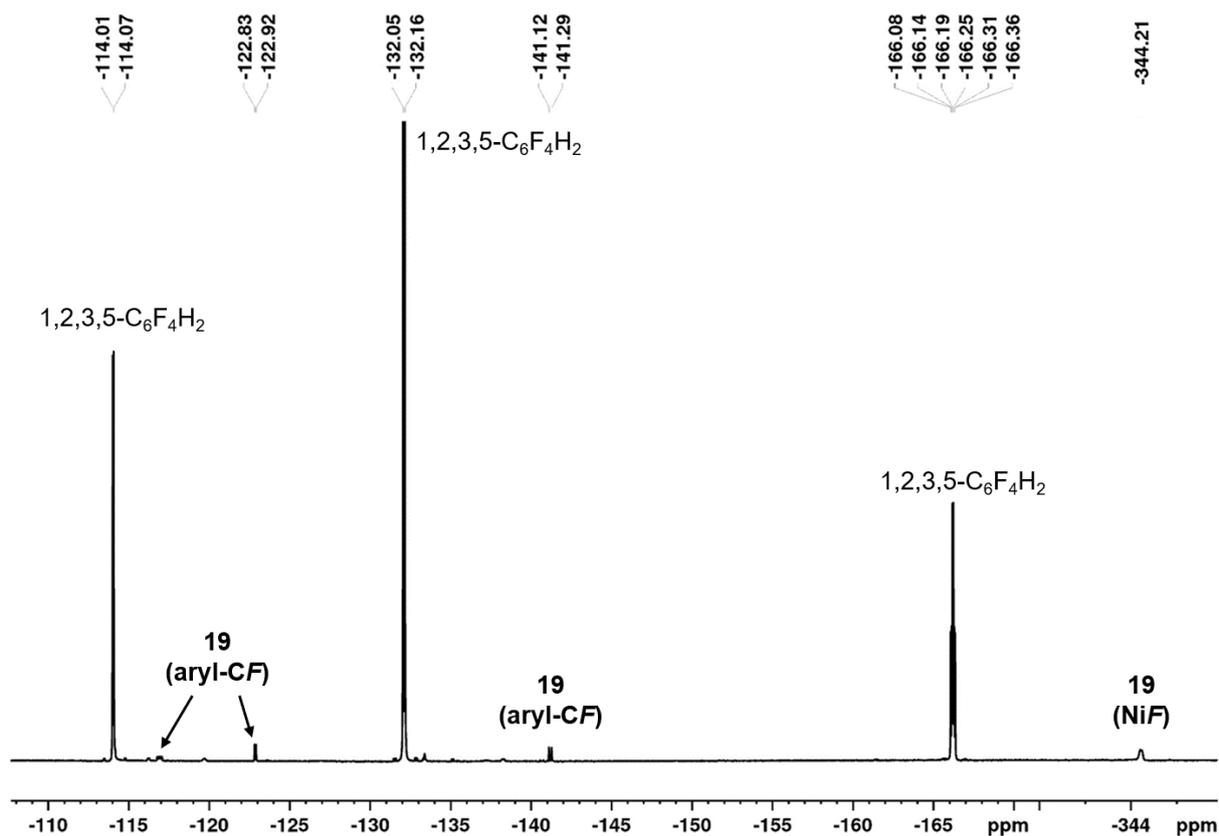
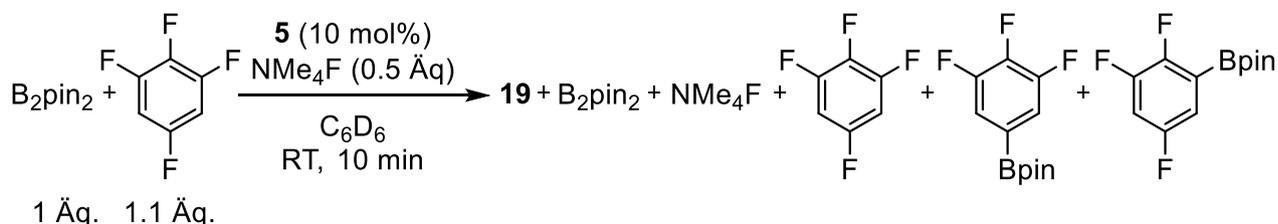


Abbildung 16: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (188.8 MHz) der Reaktionslösung von 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol, B_2pin_2 , NMe_4F und $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) (10 mol%) in C_6D_6 bei Raumtemperatur nach 10 min.

Im Anschluss wurde die Reaktionslösung für 16 h auf 80 °C erhitzt und der Umsatz erneut NMR-spektroskopisch überprüft. Während des Erhitzens ist ein Farbumschlag von orange zu braun sowie die Bildung eines farblosen Niederschlags zu beobachten. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionslösung zeigen neben den Edukten B_2pin_2 und 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol die Entstehung von **19** sowie der Borylierungsprodukte 1-Bpin-2,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ (**20a^{pin}**) und 1-Bpin-3,4,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ (**20a^{pin}**) (Schema 31).



Schema 31: Umsetzung von 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol, B_2pin_2 , NMe_4F und $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) (10 mol%) in C_6D_6 bei 80 °C nach 16 h.

Im ^1H -NMR-Spektrum kann die Bildung des Borylierungsproduktes 1-Bpin-2,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ (**20a^{pin}**) bestätigt werden, wobei die Signale des Nebenproduktes

1-Bpin-3,4,5-C₆F₃H₂ (**20a**^{pin}) von **20a**^{pin} überlagert werden (Abbildung 17). Die Protonen der vier Methylgruppen des Pinakolborans werden bei 1.05 ppm und die Protonen des borylierten Fluoraromaten jeweils als Multipllett bei 6.40 und 7.29 ppm detektiert. Des Weiteren ist nach 16 h bei 80 °C bei 1.02 ppm immer noch B₂pin₂ zu erkennen, wobei ein Großteil zu **20a**^{pin} bzw. **20a**^{pin} umgesetzt wurde. Der Katalysator liegt weiterhin in Form des Nickelfluorido-Komplexes **19** vor.

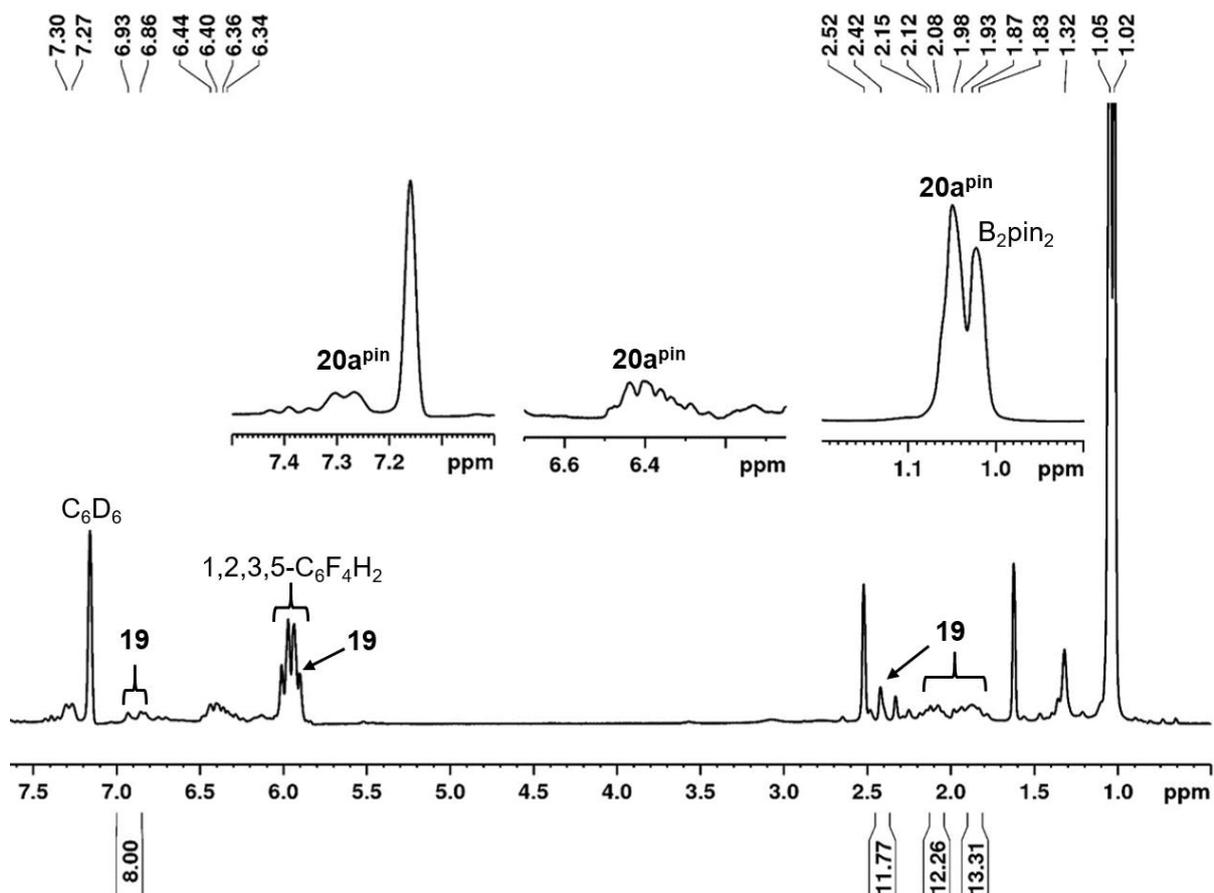


Abbildung 17: ¹H-NMR-Spektrum (200.1 MHz) der Reaktionslösung von 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol, B₂pin₂, NMe₄F und [Ni(Mes₂Im)₂] (**5**) (10 mol%) in C₆D₆ bei 80 °C nach 16 h.

Das ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum zeigt die Bildung der Borylierungsprodukte 1-Bpin-2,3,5-C₆F₃H₂ (**20a**^{pin}) als Haupt- und 1-Bpin-3,4,5-C₆F₃H₂ (**20a**^{pin}) als Nebenprodukt (Abbildung 18). Dem Hauptprodukt **20a**^{pin} können zwei Multipletts bei ca. -116.2 und -133.4 ppm zugeordnet werden. Für das Nebenprodukt **20a**^{pin} kann mit niedrigerer Intensität ein Dublett und ein Triplett bei -135.5 und -156.7 ppm detektiert werden. **19** kann weiterhin mit dem bereits diskutiertem Signalsatz in der Reaktionslösung nachgewiesen werden (Abbildung 18). Des Weiteren wurde im

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein breites Signal für die beiden Borylierungsprodukte bei 29.95 ppm detektiert.

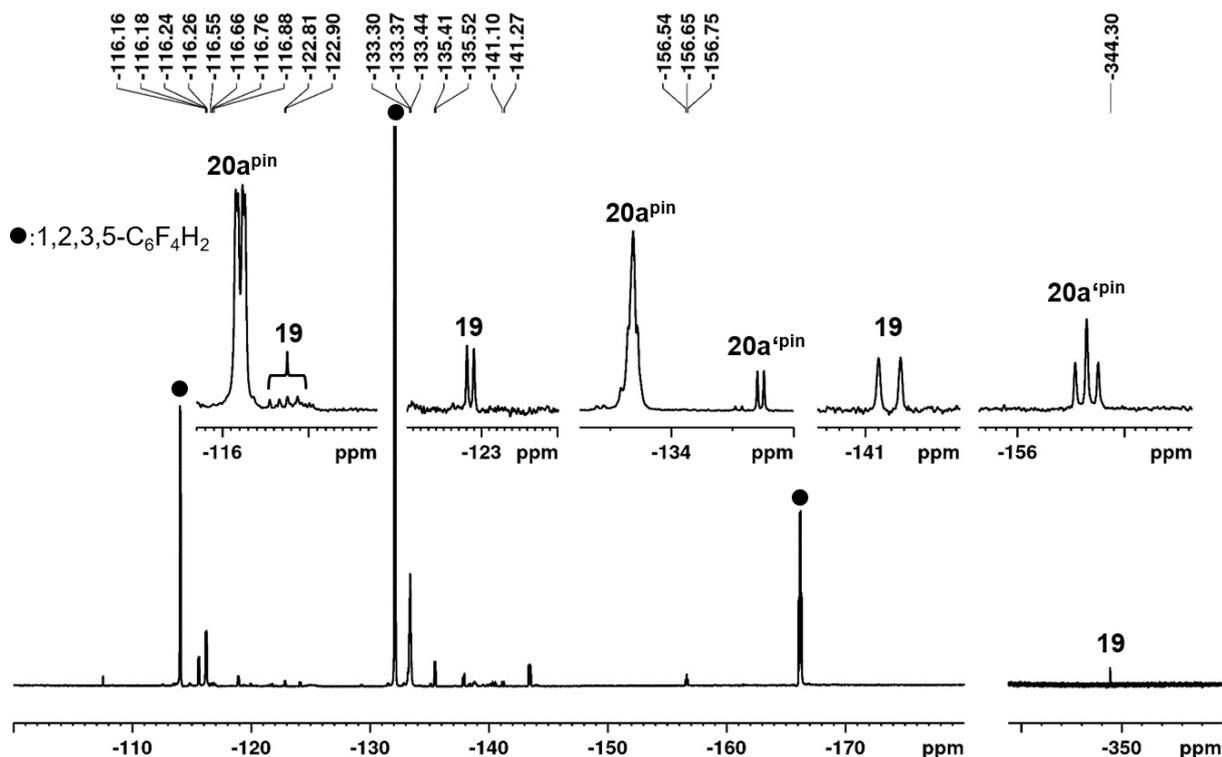


Abbildung 18: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (188.8 MHz) der Reaktionslösung von 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol, B_2pin_2 , NMe_4F und $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) (10 mol%) in C_6D_6 bei 80°C nach 16 h.

Für vollständigen Umsatz wurde die Reaktionslösung noch weitere 72 h auf 80°C erhitzt und anschließend der gebildete farblose Niederschlag abgetrennt und sowohl die überstehende Lösung (in C_6D_6) als auch der Rückstand (gelöst in CD_3CN) NMR-spektroskopisch untersucht. In der Reaktionslösung wurden die Borylierungsprodukte 20a^{pin} , $20\text{a}'^{\text{pin}}$ und der „resting state“ des Katalysator als Nickelfluorido-Komplex **19** nachgewiesen. Bei dem farblosen Rückstand handelt es sich um ein Gemisch bestehend aus den Salzen $[\text{NMe}_4]^+[\text{F}_2\text{Bpin}]^-$ und $[\text{NMe}_4]^+[\text{BF}_4]^-$. Im ^1H -NMR-Spektrum des farblosen Niederschlags wird für das Salz $[\text{NMe}_4]^+[\text{F}_2\text{Bpin}]^-$ jeweils ein Singulett für das Anion bei 1.00 ppm und für das Kation bei 3.11 ppm detektiert (Abbildung 19).

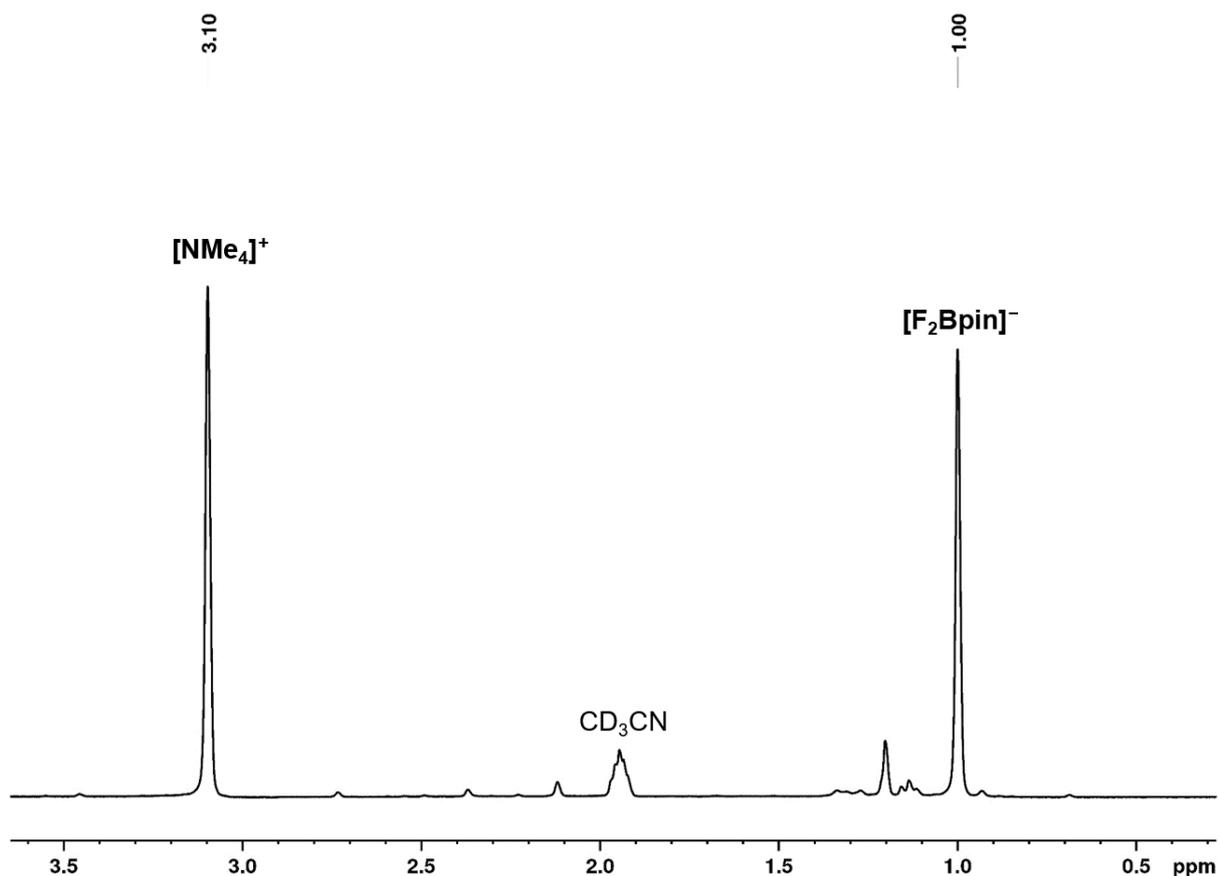


Abbildung 19: ^1H -NMR-Spektrum (200.1 MHz) des farblosen Niederschlags der Reaktion von 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol, B_2pin_2 , NMe_4F und $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) (10 mol%) in C_6D_6 bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ nach 72 h.

Durch die Kopplung zwischen den beiden Fluoratomen und dem Boratom spaltet das $[\text{F}_2\text{Bpin}]^-$ -Anion im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in ein Triplett bei 4.99 ppm (Abbildung 20, Mitte) und im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in ein Quartett bei -141.7 ppm auf (Abbildung 20). Für Das $[\text{BF}_4]^-$ -Anion ist im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sowohl das ^{10}B - als auch das ^{11}B -Isotop jeweils als Singulett bei -151.58 und -151.64 ppm zu finden (Abbildung 20). Die Intensität der beiden Signale entspricht dem charakteristischen Isotopenverhältnis von $1(^{10}\text{B}):4(^{11}\text{B})$. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist zusätzlich das Signal bei -1.20 ppm dem $[\text{BF}_4]^-$ -Anion zuzuordnen (Abbildung 20, Mitte).

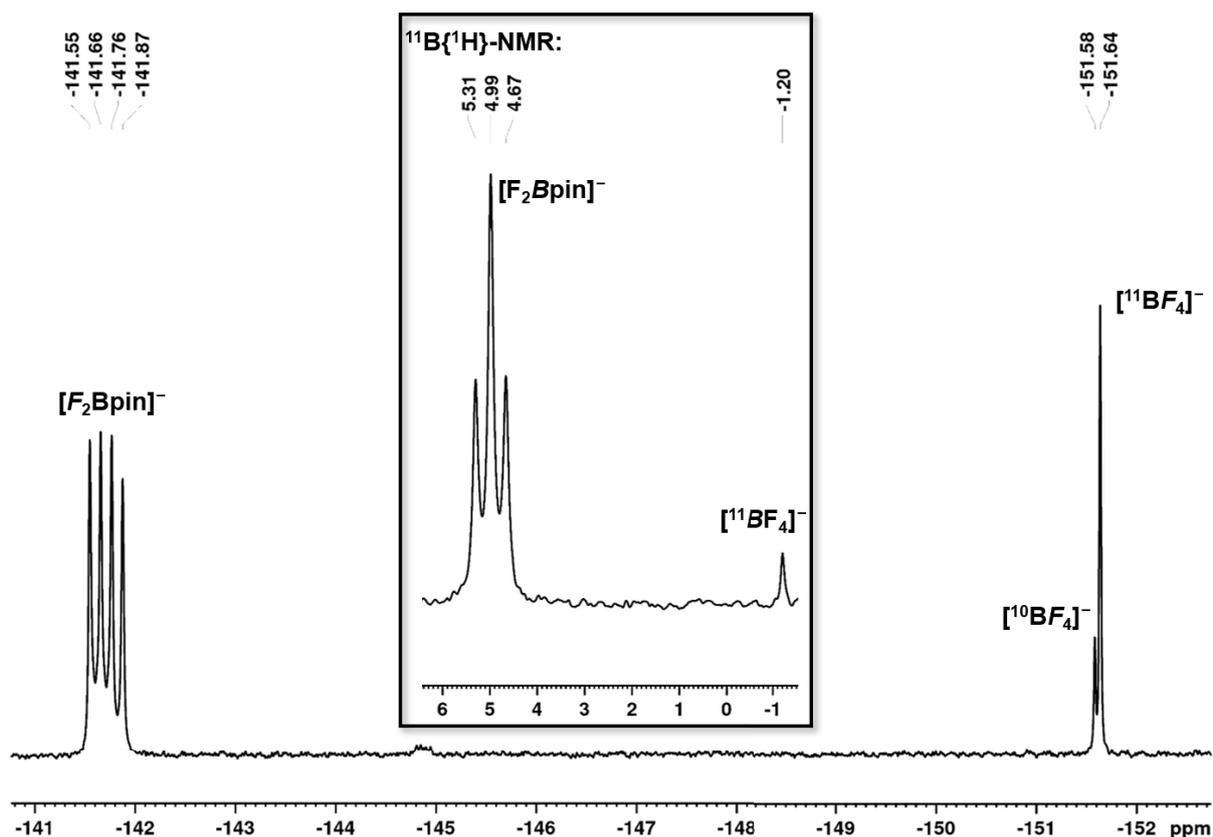
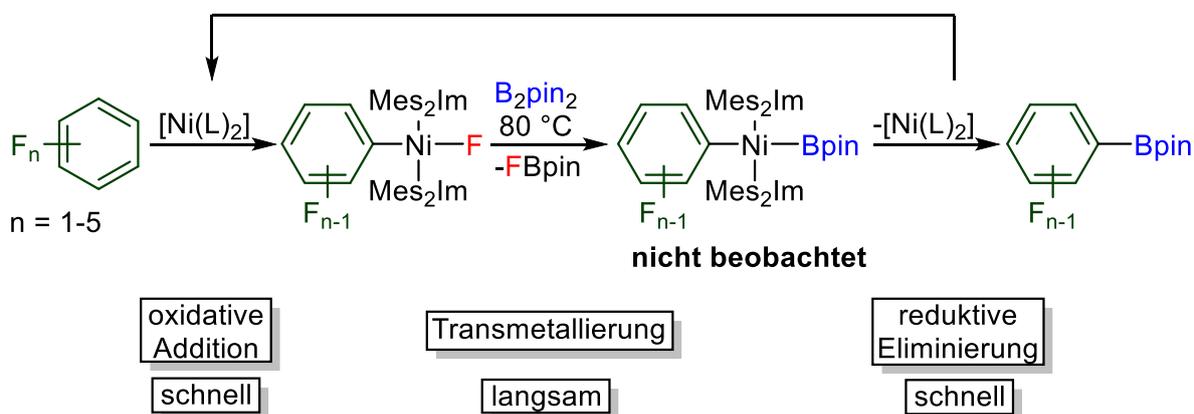


Abbildung 20: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - (188.8 MHz) und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (64.1 MHz, Mitte) des farblosen Niederschlags der Reaktion von 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol, B_2pin_2 , NMe_4F und $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) (10 mol%) in C_6D_6 bei 80°C nach 72 h.

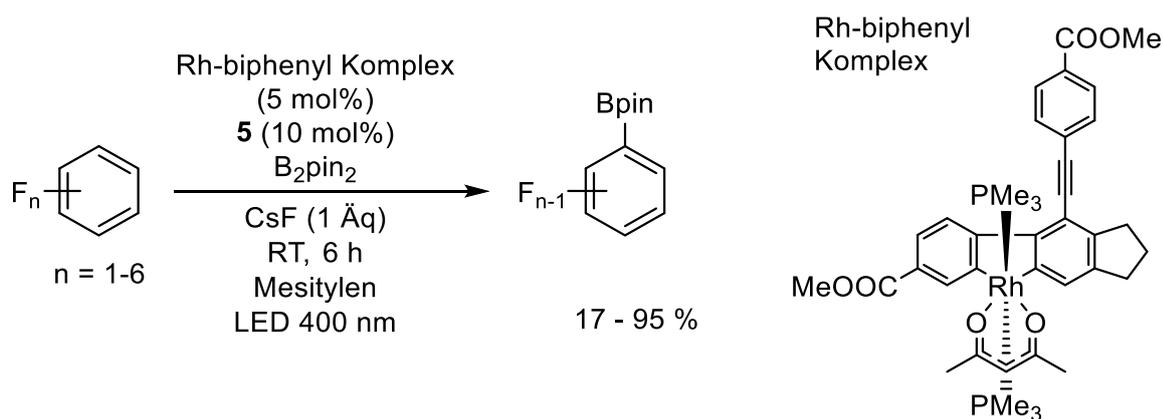
Die NMR-spektroskopischen mechanistischen Untersuchungen belegen, dass die Aktivierung der starken C–F-Bindung durch den Nickel(0)-Komplex **5** bereits bei Raumtemperatur zum oxidativen Additionsprodukt $\text{trans}-[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ abläuft und der gebildete Nickel(II)-Komplex gleichzeitig den „resting-state“ der Katalyse darstellt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Katalyse ist die Transmetallierung mit B_2pin_2 , welche erst bei erhöhten Temperaturen abläuft. Es wird vermutet, dass bei hohen Temperaturen (80°C) die aktivierte Diboran-Verbindung $[\text{NMe}_4][\text{B}_2\text{pin}_2\text{F}]$ entsteht und so den Boryltransfer auf das Nickelatom erleichtert. Im eigenen Arbeitskreis wurde das hier postulierte aktivierte Diboran $[\text{NMe}_4][\text{B}_2\text{pin}_2\text{F}]$ im Zuge von Arbeiten zu Boryltransfer Reaktionen bereits in heißem (70°C) THF nachgewiesen.^[71] Die Bildung des Salzes $[\text{NMe}_4]^+[\text{BpinF}_2]^-$ und $[\text{NMe}_4]^+[\text{BF}_4]^-$, welches vermutlich ein Zersetzungsprodukt von $[\text{NMe}_4]^+[\text{BpinF}_2]^-$ ist (Abbildung 19 und 20), deuten darauf hin, dass während der Transmetallierung der an das Nickelatom gebundene Fluoridoligand auf ein Bpin-Fragment übertragen wird. Das Transmetallierungs-Produkt $\text{trans}-[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{Bpin})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ konnte weder isoliert noch spektroskopisch beobachtet werden und reagiert vermutlich sofort unter reduktiver

Eliminierung zum borylierten Fluoraromaten ab. So führt die stöchiometrische Reaktion von $trans\text{-}[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ mit B_2pin_2 bei Raumtemperatur zu keiner Reaktion und bei hohen Temperaturen ($100\text{ }^\circ\text{C}$), ohne eine isolierbare oder NMR-spektroskopisch detektierbare Zwischenstufe, zum Borylierungsprodukt $\text{Ar}^{\text{F}}\text{-Bpin}$. Des Weiteren zeigen DFT-basierte mechanistische Untersuchungen von T. B. Marder und Z. Lin aus dem Jahr 2015, dass bei der Nickel-katalysierten Borylierung von Alkylbromiden der reduktive Eliminierungsschritt durch das leere p-Orbital am Boratom des Boryl-Komplexes stark begünstigt ist.^[72] Somit ist der langsamste Reaktionsschritt dieser Sequenz die Transmetallierung, das heißt die Umwandlung des Nickelfluorido-Komplexes $trans\text{-}[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ in einen Nickelboryl-Komplex $trans\text{-}[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{Bpin})(\text{Ar}^{\text{F}})]$, der dann reaktiv zu $\text{Ar}^{\text{F}}\text{-Bpin}$ eliminiert (Schema 32).^[42a]



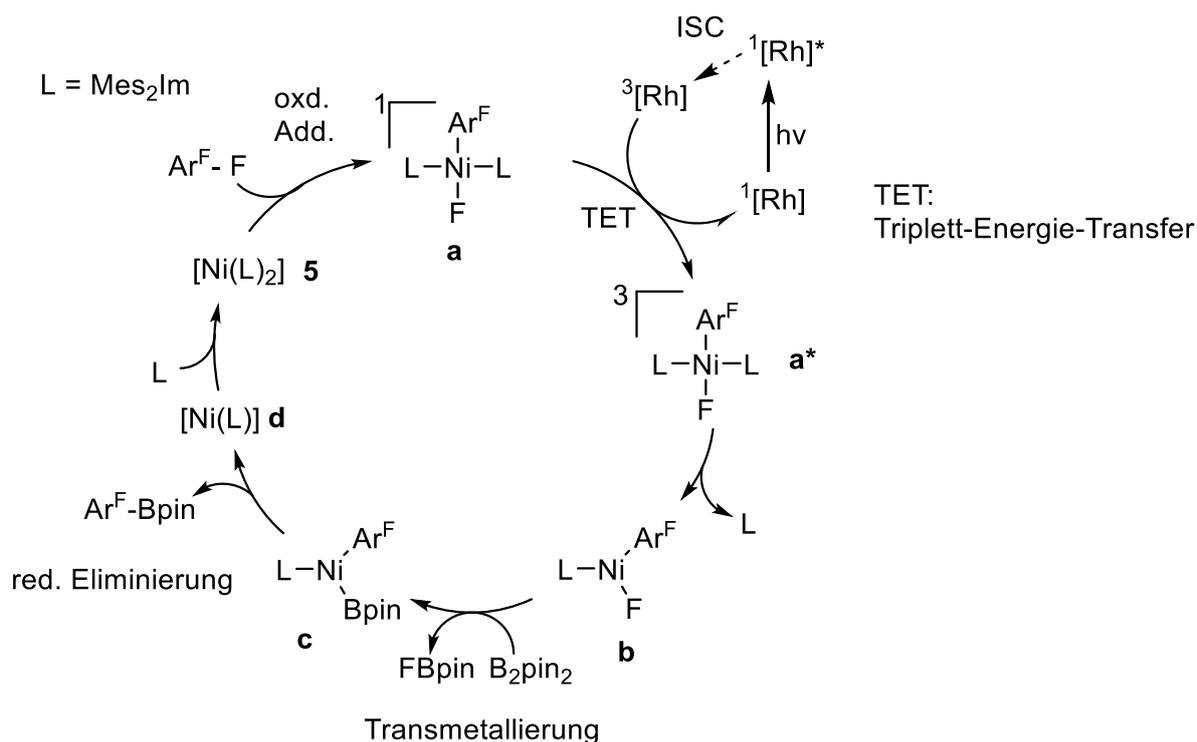
Schema 32: Teilschritte der thermischen Borylierung von Polyfluoraromaten mit B_2pin_2 durch $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**).

In den folgenden Jahren wurde deshalb im eigenen Arbeitskreis in Kooperation mit T. B. Marder *et al.* eine photokatalytische selektive Route zur Borylierung von Polyfluoraromaten bei Raumtemperatur entwickelt.^[42c] Polyfluoraromaten konnten so durch Zugabe von katalytischen Mengen eines Rh/Ni-Systems (Rhodium-biphenyl-Komplex (5 mol%)/**5** (10 mol%)) unter Bestrahlung (400 nm, LED) mit B_2pin_2 bereits bei Raumtemperatur boryliert werden (Schema 33).



Schema 33: Photokatalytische Borylierung von Polyfluoraromaten mit B_2pin_2 und CsF durch $[Ni(Mes_2Im)_2]$ (**5**) (10 mol%) und einem Rhodium-biphenyl-Komplex^[73] (5 mol%) in Mesitylen bei Raumtemperatur für 6 h unter Bestrahlung (LED 400 nm).^[42c]

Experimentelle mechanistische Untersuchungen zur photokatalytischen Borylierung, welche durch TD-DFT-Rechnungen ergänzt wurden, legen den in Schema 34 postulierten Reaktionspfad nahe.



Schema 34: Möglicher Mechanismus der lichtinduzierten Borylierung von Polyfluoraromaten mit $[Ni(Mes_2Im)_2]$ (**5**) und einem Rhodium-biphenyl-Komplex.

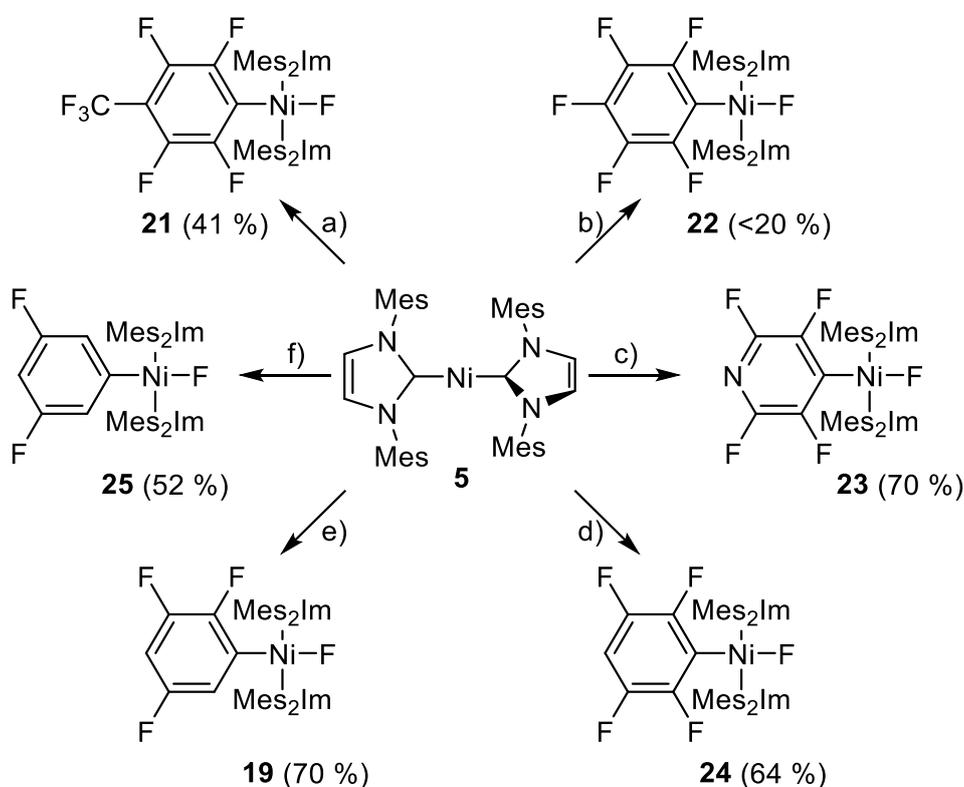
Zunächst wird, analog zur thermischen Borylierung, das C–F-Aktivierungsprodukt *trans*- $[Ni(Mes_2Im)_2(F)(Ar^F)]$ (**a**) gebildet, welches gleichzeitig den „resting-state“ der Katalyse darstellt. Der als Photokatalysator eingesetzte Rhodium-biphenyl-Komplex wird zunächst unter Bestrahlung (400 nm, LED) zu $^3[Rh]$ angeregt. Der durch

Inter-System-Crossing (ISC) erzeugte langlebige Triplettzustand $^3[\text{Rh}]$ erlaubt einen effizienten Triplett-Energie-Transfer (TET) auf den Nickel-Komplex **a** und in Folge eine Dissoziation eines NHC-Liganden der angeregten Triplett-Spezies **a***. Die Dissoziation des NHCs aus **a*** erfolgt durch eine Population des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals des Nickel-Komplexes, welches antibindend bezüglich der Ni–C_{Mes₂Im}-Bindung ist und folglich deren Spaltung erleichtert. Der gebildete, vom Borylierungsreagenz leicht zugängliche, trigonal planare Komplex $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ (**b**) reagiert in einer Transmetallierungs-Reaktion mit B₂pin₂ zu $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})(\text{Bpin})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ (**c**). Die folgende reduktive Eliminierung von Bpin–Ar^F verläuft wiederum sehr schnell^[72] und die resultierende Nickel(0)-Spezies $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})]$ (**d**) stabilisiert sich durch Rekombination mit Mes₂Im zum ursprünglichen Katalysator **5**.

Sowohl die thermische als auch die photokatalytische Defluoroborylierungsreaktion liefert gute Ausbeuten für teilfluorierte Aromaten (bis zu 99 %), jedoch kann für den Perfluoraromaten Hexafluorbenzol nur in Spuren (thermisch) bzw. nur in geringen Ausbeuten (photokatalytisch; maximal 31 %) die Bildung von C₆F₅-Bpin beobachtet werden.^[42a, 42c] Die Schwierigkeit sollte auf den C–F-Aktivierungsschritt, die oxidative Addition des perfluorierten Aromaten C₆F₆ durch den Katalysator $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) zurückzuführen sein. Im Zuge dessen wurde im Rahmen dieser Arbeit die Reaktivität von **5** gegenüber Polyfluoraromaten und im speziellen Hexafluorbenzol genauer untersucht.

3.3.3 Der Schritt der C–F-Bindungsaktivierung mit $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**)**Experimentelle Befunde zur Reaktion von $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) mit C_6F_6**

Um einen Einblick in die Reaktivität von **5** in der Kohlenstoff-Fluor-Bindungsaktivierung von per- und teilfluorierten Aromaten zu bekommen, wurden zunächst die stöchiometrischen Reaktionen der Perfluoraromaten Octafluortoluol, Hexafluorbenzol, Pentafluorpyridin und der teilfluorierten Aromaten Pentafluorbenzol, 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol und 1,3,5-Trifluorbenzol mit **5** genauer untersucht (Schema 35).



Schema 35: Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) bei Raumtemperatur in THF oder Hexan mit a) Octafluortoluol, b) Hexafluorbenzol, c) Pentafluorpyridin, d) Pentafluorbenzol, e) 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol, f) 1,3,5-Trifluorbenzol zu den C–F-Aktivierungsprodukten $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{F}_4)]$ (**21**), $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**22**), $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,3,5,6\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})]$ (**23**), $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})]$ (**24**), $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ (**19**) und $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(3,5\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)]$ (**25**). Die isolierten Ausbeuten sind in Klammern angegeben.

Untersuchungen zum Reaktionsverlauf belegen, dass der Fluorierungsgrad einen signifikanten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. ^1H - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zufolge ist die Reaktion von **5** bei Raumtemperatur mit Hexafluorbenzol und Octafluortoluol innerhalb von wenigen

Sekunden vollständig. Die Umsetzung mit Tetra- und Pentafluorbenzol sowie Perfluorpyridin ist hingegen nach mehreren Minuten komplett abgelaufen. Die Umsetzung mit 1,3,5-Trifluorbenzol mit **5** zeigt bei Raumtemperatur erst nach mehreren Wochen den vollständigen Umsatz von **5** (Abbildung 21).

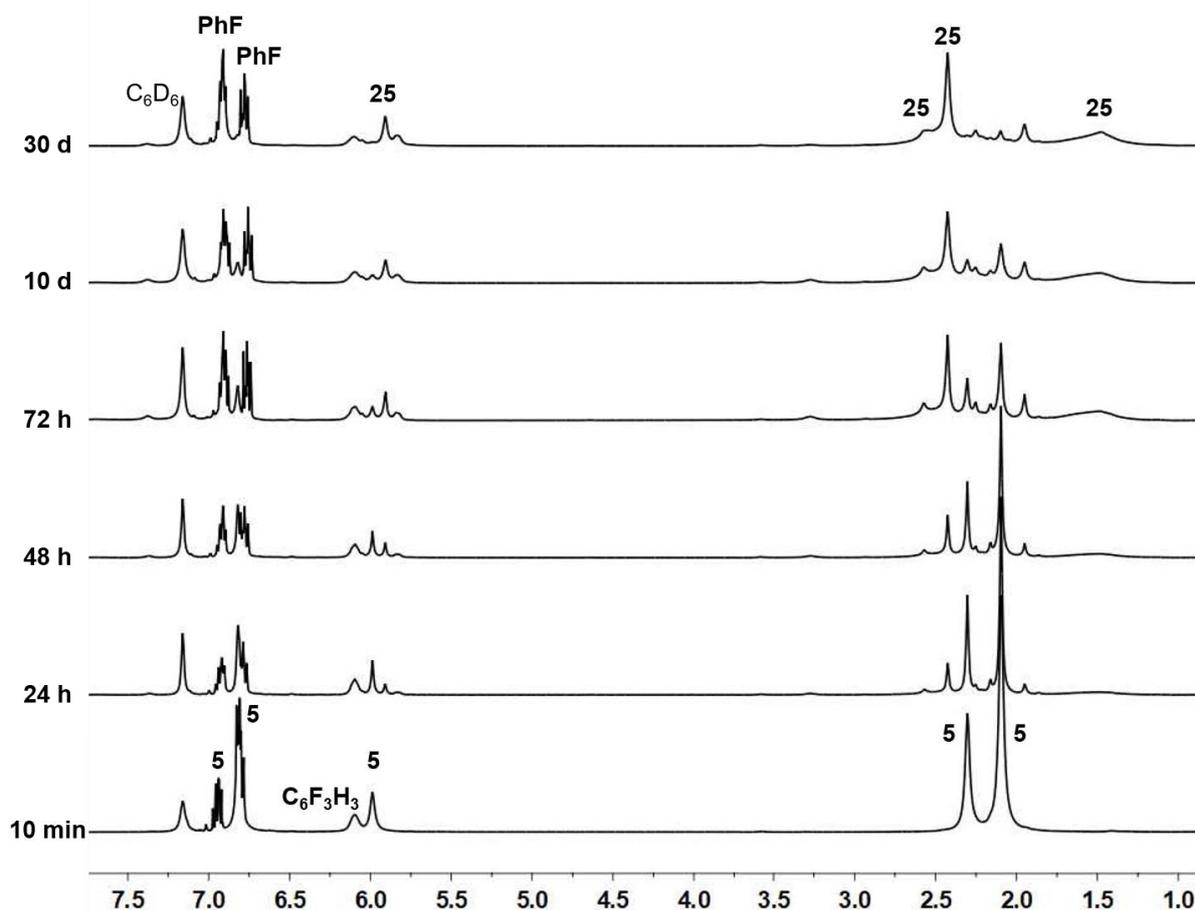


Abbildung 21: ^1H -NMR-Verlaufsspektrum (200.1 MHz) der stöchiometrischen Umsetzung von **5** mit 1,3,5-Trifluorbenzol bei Raumtemperatur zu verschiedenen Zeiten in C_6D_6 . Der Reaktionsumsatz wurde mit Fluorbenzol als internem Standard bestimmt.

Die Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) mit dem entsprechenden Fluoraromaten kann in THF, Toluol oder *n*-Hexan bei Raumtemperatur durchgeführt werden und in allen Fällen wird die Insertion von **5** in die Kohlenstoff-Fluor-Bindung der Fluoraromaten beobachtet. Es kann jeweils der Nickelfluorido-Komplex *trans*- $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = 4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{F}_4$ **21**, C_6F_5 **22**, $2,3,5,6\text{-C}_5\text{F}_4\text{N}$ **23**, $2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}$ **24**, $2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ **19**, $3,5\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ **25**) in mäßigen bis guten Ausbeuten (mit Ausnahme von **22**) isoliert werden. Verbindung **19** wurde im Rahmen der Untersuchungen zur thermischen Borylierung (siehe oben) bereits publiziert^[42a] und dient in diesem Kapitel als Vergleich für die NMR-spektroskopischen Daten sowie für ausgewählte Bindungslängen und -winkel in der Einkristallstrukturanalyse. Die maximale Ausbeute von **22** mit

weniger als 20 % fällt hier deutlich aus der Reihe. Alle Nickel(II)-Verbindungen **19** und **21** bis **25** wurden mittels Elementaranalyse, ^1H -, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert und die Messergebnisse in Tabelle 4 zusammengefasst. Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindungen **21**, **22**, **23** und **24** zeigt jeweils ein scharfes Singulett zwischen 1.96 und 2.40 ppm für die Protonen der *ortho*- und *para*-gebunden Methylgruppen der Mesitylsubstituenten. Die Komplexe **19** und **25**, welche die Tri- und Difluoroarylsubstituenten tragen, weisen im Vergleich dazu bei Raumtemperatur für die *ortho*-ständigen Methylgruppen zwei breite Signale (**19**: 1.90, 2.12 ppm; **25**: 1.48, 2.52 ppm) und für die in *para*-Position ein scharfes Signal (**19**: 2.42 ppm, **25**: 2.42 ppm) auf. Die beiden Protonen des NHC-Rückgrats können bei allen Verbindungen **19** und **21** bis **25** jeweils als ein scharfes Singulett zwischen 5.86 und 5.91 ppm beobachtet werden.

Tabelle 4: Ausgewählte ^1H -, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten der Nickelfluorido-Verbindungen **19** und **21** - **25**.

	^1H -NMR [ppm]			$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]	$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]
	aryl- $\text{CH}_{3\text{ortho}}$	aryl- $\text{CH}_{3\text{para}}$	NCHCHN	NHC-C	Ni-F
21	1.96	2.35	5.86	175.3	-360.8
22	1.96	2.38	5.88	176.4	-361.9
23	1.96	2.36	5.86	175.3	-357.9
24	2.00	2.40	5.91	177.2	-357.2
19	1.90 (br) 2.12 (br)	2.42	5.90	180.3	-344.2
25	1.48 (br) 2.52 (br)	2.42	5.90	183.2	-333.3

Im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Produkte der oxidativen Addition wird die Resonanz der Fluoridoliganden, welche jeweils direkt am Metallatom gebunden sind, in dem für Nickelfluoride typischen Bereich zwischen -361.9 und -333.3 ppm beobachtet. Die chemischen Verschiebungen der Nickelfluorido-Signale in Tabelle 4 werden von dem Fluorierungsgrad der Fluoroarylliganden beeinflusst. Je höher der Fluorierungsgrad, desto weiter ist die Resonanz zu hohem Feld verschoben. Für die Fluoride, welche an

dem entsprechenden Fluoraromaten gebunden sind, werden die Signale mit den entsprechenden Integralen im Bereich von -100 bis -170 ppm beobachtet. Die Signale für die Carben-Kohlenstoffatome der Verbindungen **19** und **21** bis **25** werden im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in einem Bereich zwischen 175.3 und 183.2 ppm, der charakteristisch für Nickel-gebundene Carben-Kohlenstoffatome ist, beobachtet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindungen *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (**22**), *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(2,3,5,6-C₅F₄N)] (**23**) und *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(2,3,5,6-C₆F₄H)] (**24**) wurden durch das Lagern einer gesättigten Lösung des isolierten Feststoffes in *n*-Hexan oder *n*-Pentan bei -30 °C erhalten. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 22 gezeigt und ausgewählte Bindungslängen werden in Tabelle 5 mit den literaturbekannten kristallographischen Daten von Verbindung *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(2,3,5-C₆F₃H₂)] (**19**) verglichen.^[42a]

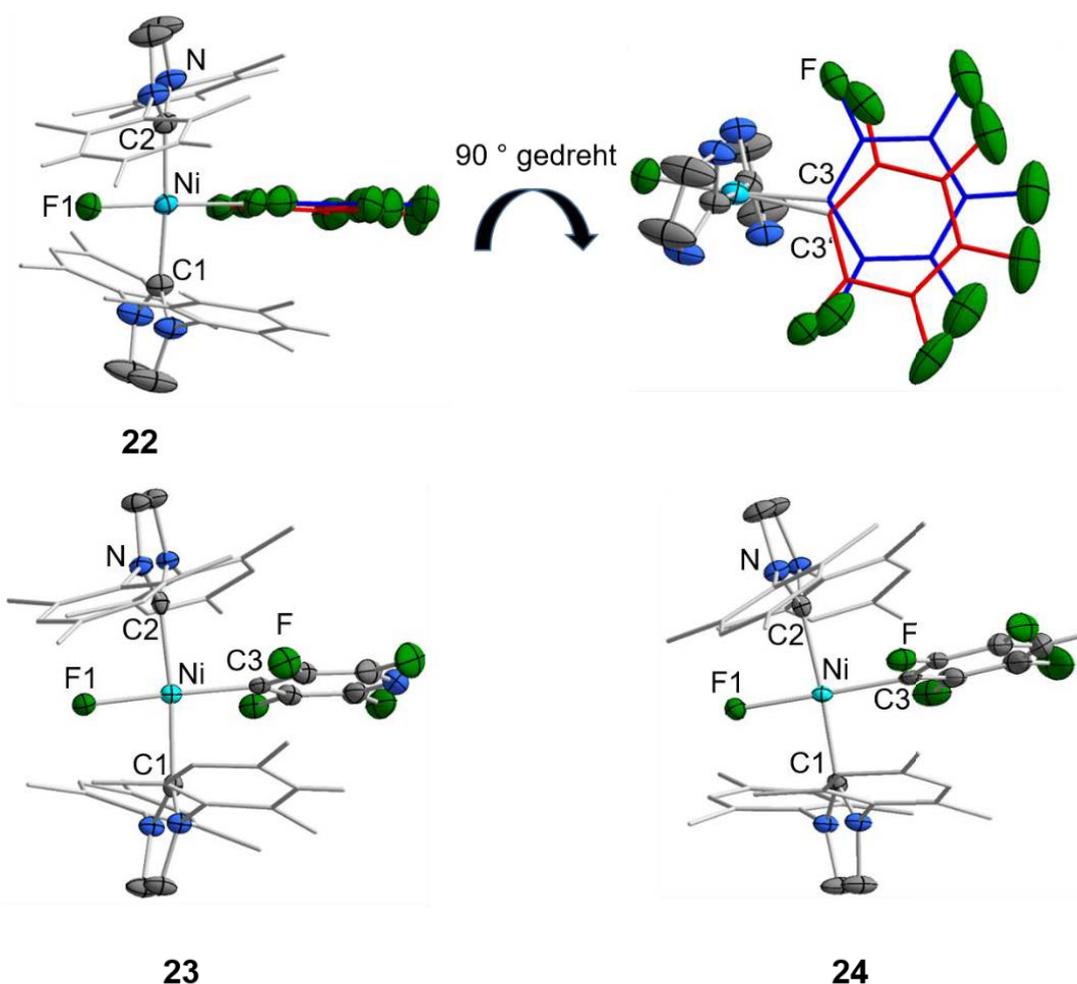


Abbildung 22: Die Molekülstrukturen von *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (**22**, oben), *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(2,3,5,6-C₅F₄N)] (**23**, links unten) und *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(2,3,5,6-C₆F₄H)] (**24**, rechts unten) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome (mit Ausnahme des Wasserstoffatoms des Fluoraromaten von **24**) nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: **22**: Ni–C1 1.923(3), Ni–C2 1.922(3), Ni–C3 1.944(5), Ni–C3' 1.882(7), Ni–F 1.844(2); C1–Ni–C2 175.6(1), C1–Ni–F 87.11(1), C1–Ni–C3 93.02(3), C1–Ni–C3' 91.36(2), C2–Ni–F1 88.58(1), C2–Ni–C3 91.37(3), C2–Ni–C3' 92.92(2), F1–Ni–C3 173.6(2), F1–Ni–C3' 177.8(1); Ebenen NHC(C1):NHC(C2) 37.07(2), Ebenen NHC(C1):(C1–Ni–F) 65.67(1), Ebenen NHC(C1):(C1–Ni–C2–C3–F1) 65.51(5), Ebenen NHC(C2):(C2–Ni–F) 82.15(1), Ebenen NHC(C2):(C2–Ni–C1–C3–F1) 82.27(4). **23**: Ni–C1 1.923(3), Ni–C2 1.920(3), Ni–C3 1.883(3), Ni–F1 1.859(2); C1–Ni–C2 174.3(1), C1–Ni–C3 93.73(1), C2–Ni–C3 91.94(1), C1–Ni–F 84.94(1), C2–Ni–F 89.60(1); Ebenen NHC(C1):NHC(C2) 36.01(2), Ebenen NHC(C1):(C1–Ni–F) 86.105(1), Ebenen NHC(C1):(C1–Ni–C2–C3–F1) 85.94(7), Ebenen NHC(C2):(C2–Ni–F) 64.241(1), Ebenen NHC(C2):(C2–Ni–C1–C3–F1) 64.47(7). **24**: Ni–C1 1.921(2), Ni–C2 1.924(2), Ni–C3 1.896(3), Ni–F1 1.856(2); C1–Ni–C2 176.4(1), C1–Ni–C3 91.59(1), C2–Ni–C3 92.03(1), C1–Ni–F 89.41(9), C2–Ni–F 86.98(9); Ebenen NHC(C1):NHC(C2) 33.81(1), Ebenen NHC(C1):(C1–Ni–F) 66.759(1), Ebenen NHC(C1):(C1–Ni–C2–C3–F1) 66.70(1), Ebenen NHC(C2):(C2–Ni–F) 82.919(1), Ebenen NHC(C2):(C2–Ni–C1–C3–F1) 83.00(1).

Alle Komplexe *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(Ar^F)] (Ar^F = C₆F₅ **22**, 2,3,5,6-C₅F₄N **23**, 2,3,5,6-C₆F₄H **24**) weisen im Einkristall eine quadratisch-planare Struktur mit einer *trans*-Anordnung der NHC-Liganden auf. Die Nickelfluorido-Komplexe **22**, **23** und **24** haben einen ähnlichen Ni–F-Bindungsabstand wie Verbindung **19**. Ein niedrigerer Fluorierungsgrad des Fluoroarylliganden führt zu einer minimalen Verlängerung der Ni–F-Bindung (Ni–F: **22**: 1.844(2) Å, **23**: 1.859(2) Å, **24**: 1.856(2) Å, **19**: 1.874(2) Å), während der Bindungsabstand zwischen dem Zentralatom Nickel und dem Fluoroarylliganden tendenziell abnimmt (Ni–C3: **22**: 1.944(5) Å, **23**: 1.883(3) Å, **24**: 1.896(3) Å, **19**: 1.854(5) Å). Die *trans*-koordinierten NHC-Carben-Kohlenstoffatome der Verbindungen **22**, **23** und **24** weisen nahezu identische Bindungsabstände zum Zentralatom auf (Ni–C1/C2: 1.920(3) - 1.924(2) Å) und weichen um ca. 0.01 Å von Verbindung **19** (Ni–C1/C2: 1.912(3) Å) ab. Die NHC-Liganden von **22**, **23**, **24** und **19** weisen einen Bindungswinkel C1-Ni-C2 zwischen 174.3(1) ° und 176.7(1) ° auf und sind minimal von den sterisch anspruchsvolleren Fluoroarylliganden hin zu den kleineren Fluoridoliganden geneigt. Die Ebenen der beiden NHCs (Ebene des C₃N₂-Kerns des NHCs) sind zwischen 31.65(2) ° und 37.07(2) ° zueinander verdreht, wobei eines der beiden NHCs fast im rechten Winkel (**22**: NHC(C2): 82.27(4) °, **23**: NHC(C1): 85.94(7) °, **24**: NHC(C2) 83.00(1) °) zur quadratisch-planaren Ebene des Nickel-Komplexes steht und das jeweils andere NHC ist zwischen 64.47(7) ° und 66.70(1) ° zur quadratisch-planaren Ebene gewinkelt.

3 Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 5: Ausgewählte kristallographische Daten der Verbindungen **5**^[69], **19**, **22**, **23**, **24**, **26**^[74], **27**, **29**, **31**, **32** und $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{P}^{\text{i}}\text{Pr}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$ ^[75].

	Ni–C1/C2 [Å]	Ni–C3 _(ArF) [Å]	Ni–F [Å]	C1–Ni–C2 [°]	NHC(C1):NHC(C2) [°]
5 ^[69]	1.827(6) 1.830(6)	–	–	176.4	53.0
[Ni(Mes₂Im)₂(F)(Ar^F)]					
19	1.912(3) 1.912(3)	1.854(5)	1.874(2)	176.7(1)	31.65(2)
22	1.923(3) 1.922(3)	C3:1.882(7) C3':1.944(5)	1.844(2)	175.6(1)	37.07(2)
23	1.923(3) 1.920(3)	1.883(3)	1.859(2)	174.3(1)	36.01(2)
24	1.921(2) 1.924(2)	1.896(3)	1.856(2)	176.4(1)	33.81(1)
26 ^[74]	1.894(3) 1.894(3)	–	–	174.5	57.99(1)
27	1.903(3) 1.902(3)	–	F1:1.845(2) F2:1.823(2)	178.5(1)	53.34(1)
[Ni^I(Mes₂Im)₂(Ar^F)]					
29	1.923(2) 1.923(2)	1.984(3)	–	159.8(8)	82.37(1)
31	1.930(2) 1.930(2)	1.987(3)	–	157.3(8)	82.10(1)
32	1.918(1) 1.917(1)	C3:1.869(1) C3':2.046(1)	–	159.5(5)	82.46(8)
[Ni^I(PⁱPr₃)₂(C₆F₅)] ^[75]	P1:2.243(5) P2:2.233(5)	1.973(2)	–	P1–Ni–P2 145.2(2)	–

Die Diskrepanz der Ausbeuten der stöchiometrische C–F-Bindungsaktivierung von Polyfluoraromaten mit **5** zwischen den teilfluorierten Aromaten (52 - 70 %) und Hexafluorbenzol (< 20 %) ist im Einklang mit den Ergebnissen der katalytischen Defluoroborylierung mit **5**, welche für die Borylierung von teilfluorierten Aromaten sehr gute Ausbeuten (70 - 99 %) und für Hexafluorbenzol nur schlechte Ausbeuten (31 %) liefert.^[42a, 42c] Daher wurde die stöchiometrische Reaktion von **5** mit Hexafluorbenzol genauer untersucht. Wird die Reaktion von **5** mit C₆F₆ in einem NMR-Rohr in C₆D₆ bei Raumtemperatur durchgeführt, so ist ein sofortiger Farbumschlag von schwarz (**5**) zu orangefarben zu beobachten. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen nach 10 min zeigen bereits einen vollständigen Umsatz von **5** zu **22** sowie weitere Nebenprodukte, welche Fluoratome enthalten. Die ¹⁹F{¹H}-NMR-spektroskopische Ausbeute von **22** (bestimmt mit einer Ph-F Kapillare als internem Standard) beträgt nach 10 min bei Raumtemperatur ca. 17 % und nimmt nach 72 h Reaktionszeit nicht weiter zu. NMR-Kontrollexperimente mit einem Überschuss von **5** (2.85 Äquivalente) oder C₆F₆ (2.5 Äquivalente) führen zu keinen höheren Ausbeuten von **22**. Dies zeigt, dass die niedrige Ausbeute von **22** (Schema 35) kein Problem der Aufarbeitung bzw. Isolierung ist, sondern dass es sich um ein intrinsisches Problem der C–F-Bindungsaktivierung von Hexafluorbenzol mit **5** handelt. Folglich wurde die Reaktion mit ¹H- und ¹⁹F{¹H}-VT-NMR-Experimenten zwischen -50 °C und +20 °C genauer untersucht (Abbildung 23 und 24). Das ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum dieser Reaktion zeigt bereits bei -50 °C durch die Resonanz bei -358 ppm, welche einer Nickelfluorido-Einheit zugeordnet werden kann, die Insertion von **5** in eine C–F-Bindung von Hexafluorbenzol. Zusätzlich ist die Bildung von [BF₄]⁻ (-152 ppm) im ¹⁹F{¹H}-VT-NMR-Spektrum zu beobachten (Abbildung 23). Da der Reaktion keine borhaltigen Verbindungen zugegeben wurden, wird eine Reaktion von Fluorid mit der Glaswand (Borsilikatglas) des NMR-Rohrs vermutet. Dies würde für die Anwesenheit von Fluoridionen in der Reaktionslösung sprechen.

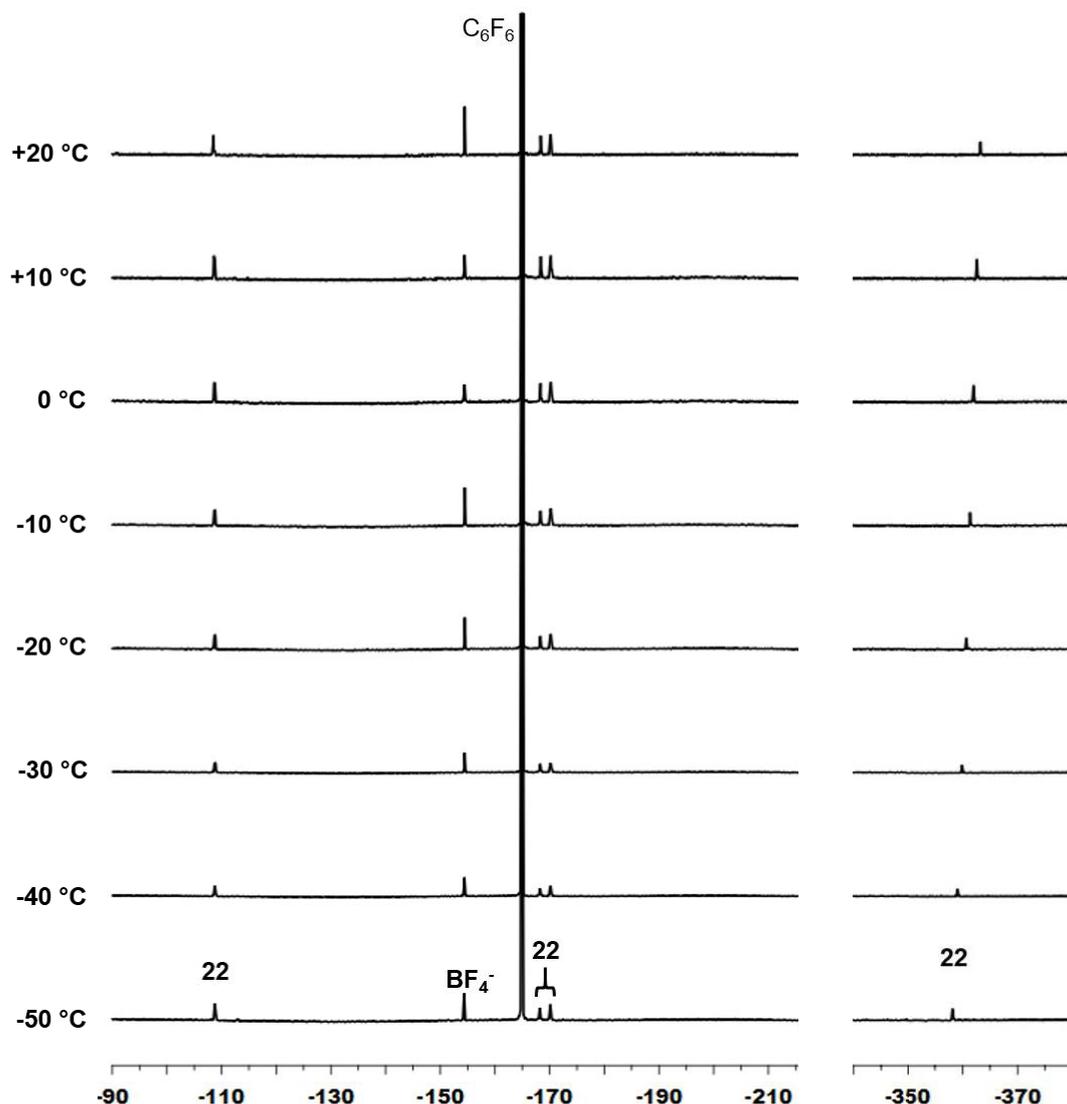


Abbildung 23: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -VT-NMR-Spektrum (188.1 MHz) der Reaktionsmischung von **5** mit C_6F_6 in THF-d_8 bei verschiedenen Temperaturen ($-50\text{ }^\circ\text{C}$ - $+20\text{ }^\circ\text{C}$).

Neben den entstehenden scharfen Signalen für den diamagnetischen Nickel(II)-Komplex **22** zeigt das ^1H -NMR-Spektrum der VT-Verlaufsmessung über den gesamten Temperaturbereich verbreitete Signale, was zu der Vermutung führte, dass radikalische Prozesse eine Rolle spielen und/oder paramagnetische Verbindungen im Laufe der Reaktion gebildet werden (Abbildung 24).

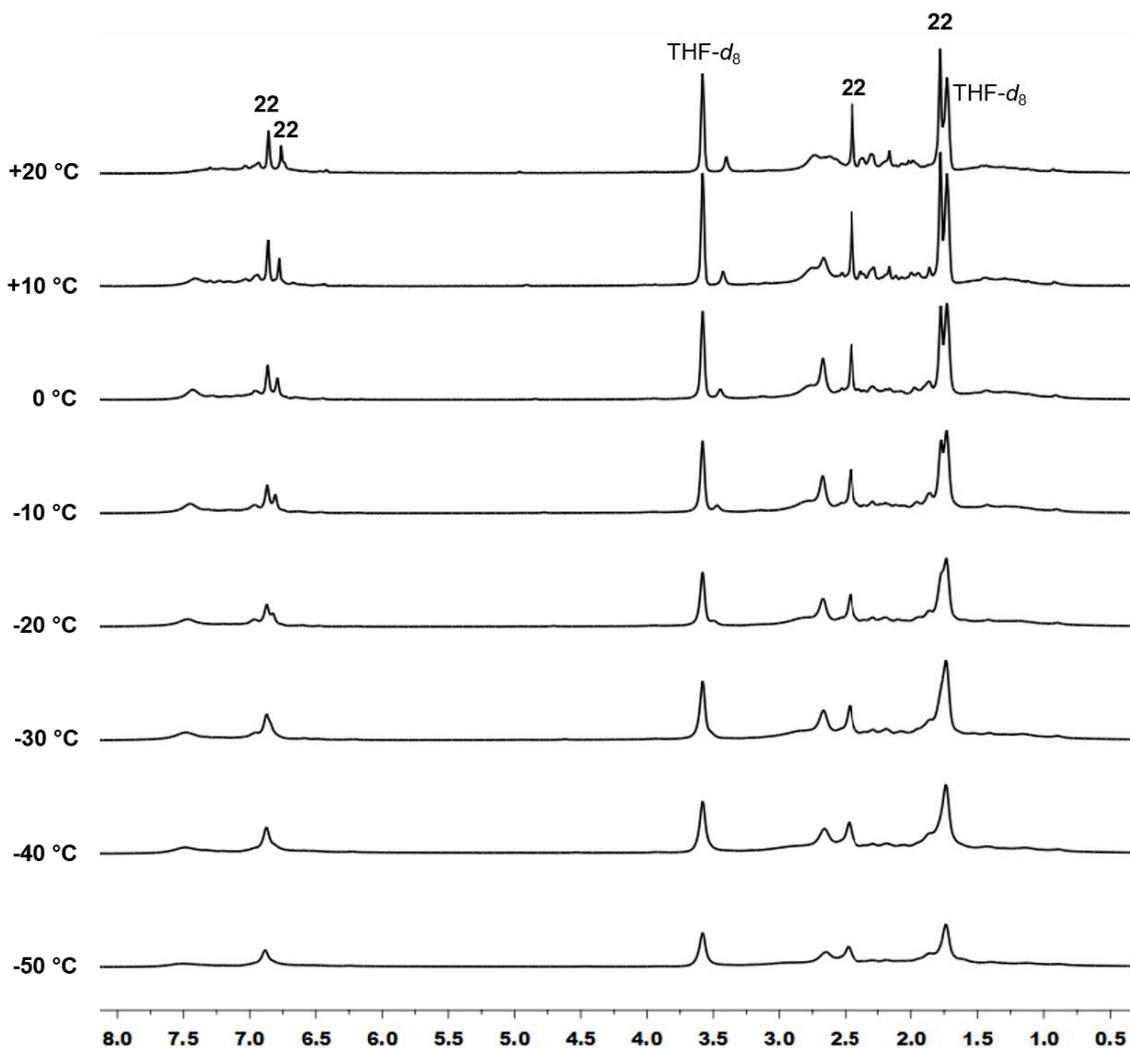


Abbildung 24: ¹H-VT-NMR-Spektrum (200.1 MHz) der Reaktionsmischung von **5** mit C₆F₆ in THF-d₈ bei verschiedenen Temperaturen (-50 °C - +20 °C).

Folglich wurden ESR-spektroskopische Untersuchungen bei 70 K^[76] für die Reaktion von **5** mit Hexafluorbenzol durchgeführt, welche die Anwesenheit von metallzentrierten Radikalen in der Reaktionslösung bestätigen (Abbildung 25). Hierzu wurde **5** bei -78 °C in THF in einem ESR-Rohr vorgelegt und nach Zugabe von Hexafluorbenzol wurde die Probe und somit die Reaktion sofort (nach ca. 5 s) in flüssigem Stickstoff eingefroren. Die gefrorene Reaktionsmischung wurde in die vorgekühlte Kavität des ESR-Spektrometers eingebracht und bei 70 K ein ESR-Spektrum aufgenommen. Das ESR-Spektrum zeigt die Bildung von drei verschiedenen Produkten, in welchem die Signale **a** (40 %) und **b** (50 %) die Hauptprodukte und Signal **c** (10 %) ein Nebenprodukt darstellt (Abbildung 25).

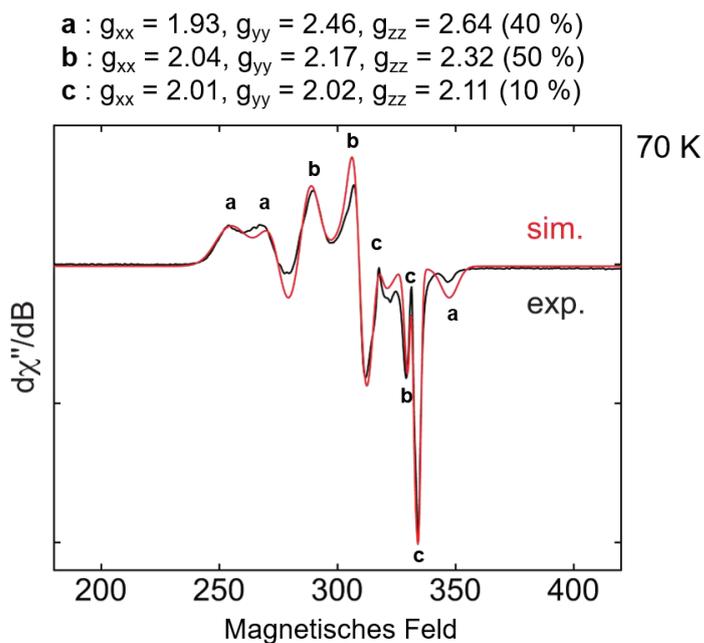


Abbildung 25: ESR-Spektrum (70 K) der Reaktionslösung von **5** mit C_6F_6 nach 5 s bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in THF.

Um einen Elektronentransfer von **5** auf C_6F_6 auszuschließen wurden Cyclovoltammetrie-Experimente in Lösung durchgeführt (Abbildung 26). Das Cyclovoltammogramm von **5** zeigt einen reversiblen Oxidations/Reduktions-Prozess mit einem Redoxpotential von -2.03 V und eine irreversible Oxidation bei 0.14 V für das Redox-Paar Ni^I/Ni^{II} (Abbildung 26, oben). Für Hexafluorbenzol kann eine Reduktion bei -2.87 V beobachtet werden (Abbildung 26, unten). Somit kann ein Elektronentransfer von **5** ($E_{1/2} = -2.03\text{ V}$) auf C_6F_6 ($E_{P/C} = -2.87\text{ V}$) ausgeschlossen werden und die Nickel(I)-Spezies $[Ni(Mes_2Im)_2]^+$ sollte keine Rolle bei der C–F-Bindungsaktivierung von C_6F_6 mit **5** spielen.

3 Diskussion der Ergebnisse

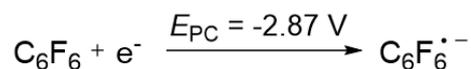
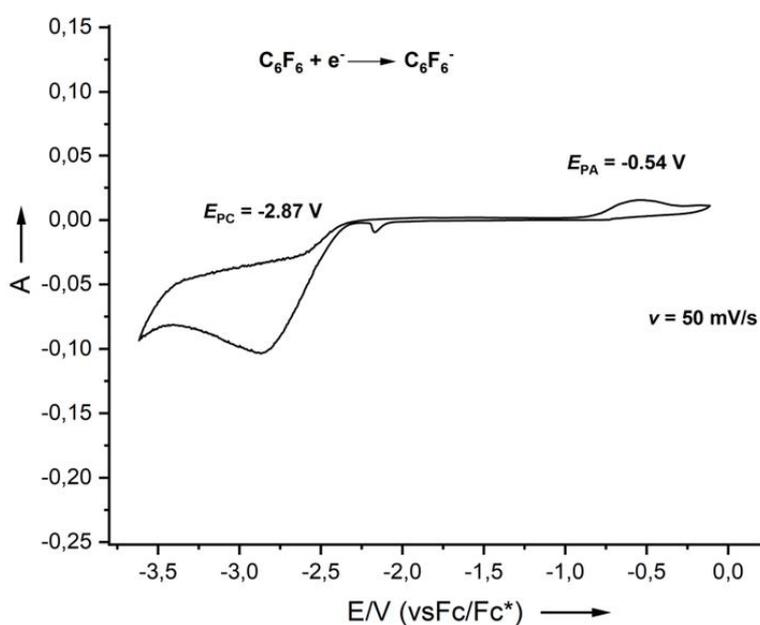
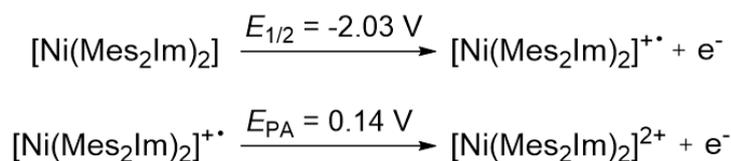
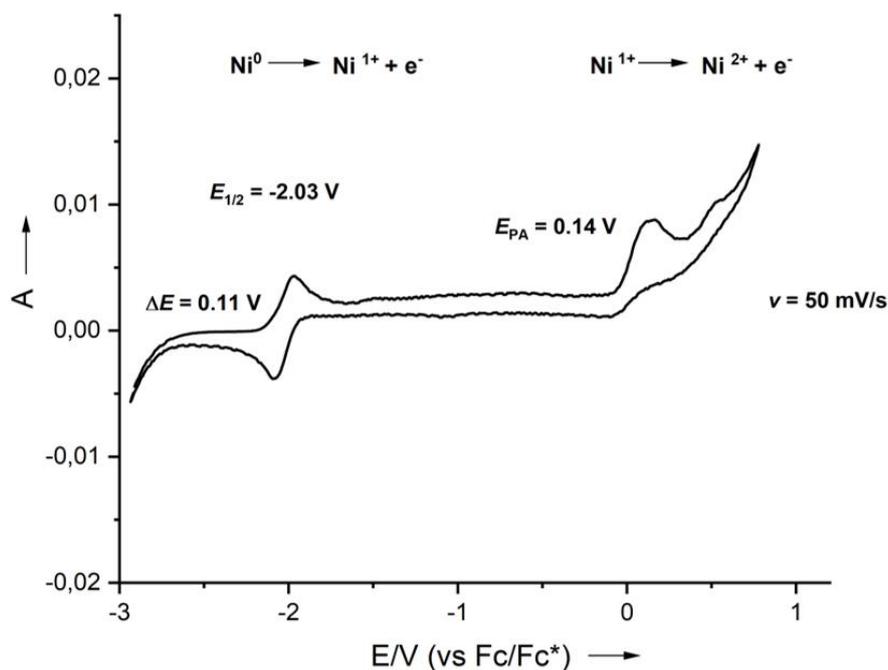
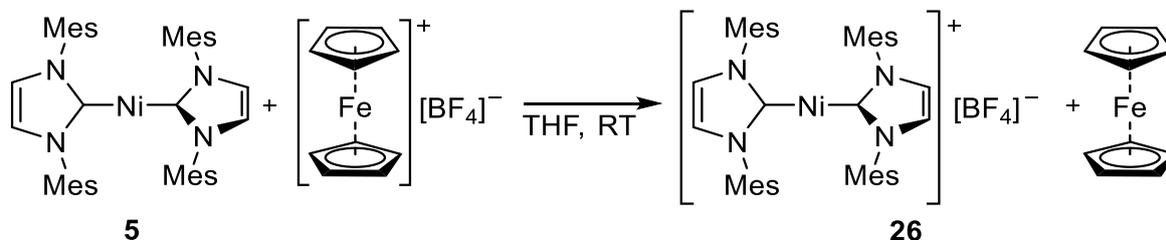


Abbildung 26: Cyclovoltammogramm von $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (5, oben) und C_6F_6 (unten) in THF mit 0.1 M TBAPF_6 als Elektrolyt. Die Potentiale sind auf Ferrocen referenziert.

Zusätzlich wurde, da die cyclovoltammetrischen Messungen von **5** ein niedriges Redox-Potential des ersten Oxidationsschritt zeigen, im eigenen Arbeitskreis von L. Tendera in einer Ein-Elektronen-Oxidationsreaktion der Komplex **5** mit

Ferroceniumtetrafluorborat ($[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{BF}_4]$) in THF bei Raumtemperatur zum Nickel(I)-Komplex $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2][\text{BF}_4]$ (**26**) umgesetzt und vollständig charakterisiert (Schema 36).^[74] Der in gängigen Lösungsmitteln unlösliche paramagnetische Nickel d^9 -Komplex **26** ist als farbloser Feststoff in guten Ausbeuten (83 %) isolierbar und zeigt in Acetonitril nach einiger Zeit Zersetzung.



Schema 36: Darstellung von $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2][\text{BF}_4]$ (**26**) aus $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) und $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{BF}_4]$ in THF bei Raumtemperatur.

Um weiter die Anwesenheit einer Nickel(I)-Spezies der Form $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]^+$ bei der Reaktion von **5** mit C_6F_6 auszuschließen, wurde der isolierte Komplex **26** ESR-spektroskopisch untersucht und die erhaltenen Daten anschließend mit den g -Werten aus den ESR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktion von **5** mit C_6F_6 (Abbildung 25) verglichen. Aufgrund der schlechten Löslichkeit in ESR-geeigneten Lösungsmitteln wurde die ESR-spektroskopische Messung im Festkörper durchgeführt (Abbildung 27).^[74]

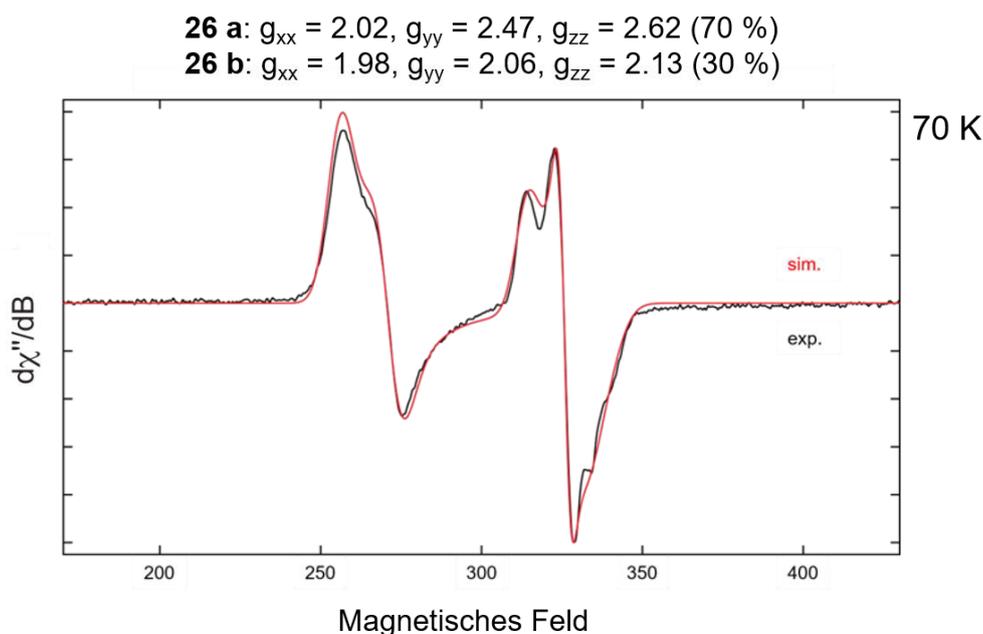


Abbildung 27: ESR-Spektrum (70 K) von **26** im Festkörper mit NBu_4Br als Additiv.

Das ESR-Spektrum der Verbindung **26** im Festkörper zeigt zwei Signalsätze für zwei verschiedene paramagnetische Verbindungen **26 a** ($g_{xx} = 2.02$, $g_{yy} = 2.47$, $g_{zz} = 2.62$ (70 %)) und **26 b** ($g_{xx} = 1.98$, $g_{yy} = 2.06$, $g_{zz} = 2.13$ (30 %)). Da die erhaltenen Signalsätze des ESR-Spektrums (Abbildung 27) nur begrenzt Informationen über die Lokalisierung des Elektronenspins in dem Nickel(I)-Komplex **26** liefern, wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe um Holthausen aus Frankfurt^[50] die elektronischen Eigenschaften von **26** mittels DFT-Berechnungen (DFT = Dichtefunktionaltheorie) genauer untersucht. Die Molekülgeometrie, elektronische Struktur und die ESR-Parameter (g-Werte) wurden berechnet und mit dem experimentell erhaltenen ESR-Spektrum und den daraus resultierenden g-Werten verglichen.

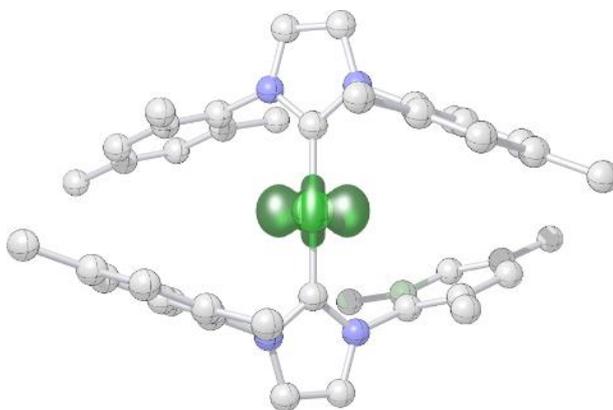


Abbildung 28: Spindichte-Diagramm von $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]^+$ (Isowert 0.0075 a_0^{-3}). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Die berechnete Spindichte der DFT-optimierten D_2 -symmetrischen Geometrie von $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]^+$ ist in Abbildung 28 gezeigt. Die Spindichte ist auf dem Metallatom lokalisiert und das ungepaarte Elektron besetzt ein s/d_{z^2} -ähnliches Orbital in einem 2A elektronischen Grundzustand. Die experimentell ermittelten und berechneten g-Werte sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Vergleich der experimentellen und berechneten g-Werte für **26**.

	DFT/Exp	g-Werte		
		g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}
26 a	Exp. (Festkörper)	2.02	2.47	2.62
26 b	Exp. (Festkörper)	1.98	2.06	2.13
[Ni(Mes₂Im)₂]⁺-Gasphase	DFT	2.01	2.65	2.98
[Ni(Mes₂Im)₂]⁺-xrd^[a]	DFT	2.01	2.65	3.01
26¹_{xrd}^[b]	DFT	2.01	2.65	3.01
26²_{xrd}^[b]	DFT	2.02	2.65	3.02
26¹_{dft}^[c]	DFT	2.01	2.66	2.98
26²_{dft}^[d]	DFT	2.09	2.32	2.46
26³_{dft}^[e]	DFT	2.03	2.50	2.59

Exp. (Festkörper): Experimentell ermittelte g-Werte der isolierten Verbindung **26** (siehe Abbildung 27).

[a] g-Werte berechnet aus der kationischen Molekülstruktur von **26** mit erweiterten C–H-Bindungslängen.

[b] g-Werte berechnet aus der kationischen Molekülstruktur von **26** mit erweiterten C–H-Bindungslängen und unter Berücksichtigung von BF₄⁻ in zwei verschiedenen Positionen.

[c] Geometrie wurde ausgehend von der Molekülstruktur von **26¹_{xrd}** optimiert. Die optimierte Geometrie beinhaltet eine künstliche imaginäre Normalschwingung bei einer i35 cm⁻¹ Frequenz in C₂-Symmetrie, die bei Aufhebung der Symmetrierestriktion verschwindet.

[d] DFT-optimierte Molekülstruktur mit Ni–H^{Mes} Kontakt.

[e] DFT-optimierte Molekülstruktur mit Ni–F^{BF₄-} Kontakt.

Die berechneten g-Werte für das radikalische Kation [Ni(Mes₂Im)₂]⁺ in der Gasphase ($g_{xx} = 2.01$, $g_{yy} = 2.65$, $g_{zz} = 2.98$) (Tabelle 6, Eintrag 3) unterscheiden sich mit Abweichungen von bis zu 0.36 (**26 a**) und 0.85 (**26 b**) deutlich von den experimentell ermittelten g-Werten **26 a** und **26 b**. Ausgehend von den Daten der Einkristallstrukturanalyse zeigen auch die berechneten g-Werte des nackten Kations ([Ni(Mes₂Im)₂]⁺-xrd) keine bessere Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten (Tabelle 6, Eintrag 4). In Folge wurden für die kationische Spezies [Ni(Mes₂Im)₂]⁺ weitere Faktoren, wie Kristallstruktur-Packungseffekte und/oder ein möglicher Einfluss des Gegenions auf die g-Werte berücksichtigt. In Abbildung 29 sind die unterschiedlichen Konformere von **26** unter Berücksichtigung des Gegenions [BF₄]⁻ gezeigt. Die Strukturen **26¹_{xrd}** und **26²_{xrd}** (Abbildung 29, links) sind von den Koordinaten der Einkristallstrukturanalyse abgeleitet und die Strukturen **26¹_{dft}**, **26²_{dft}**, und **26³_{dft}** (Abbildung 29, rechts) sind ausgehend von den Koordinaten der Einkristallstrukturanalyse DFT-optimiert.

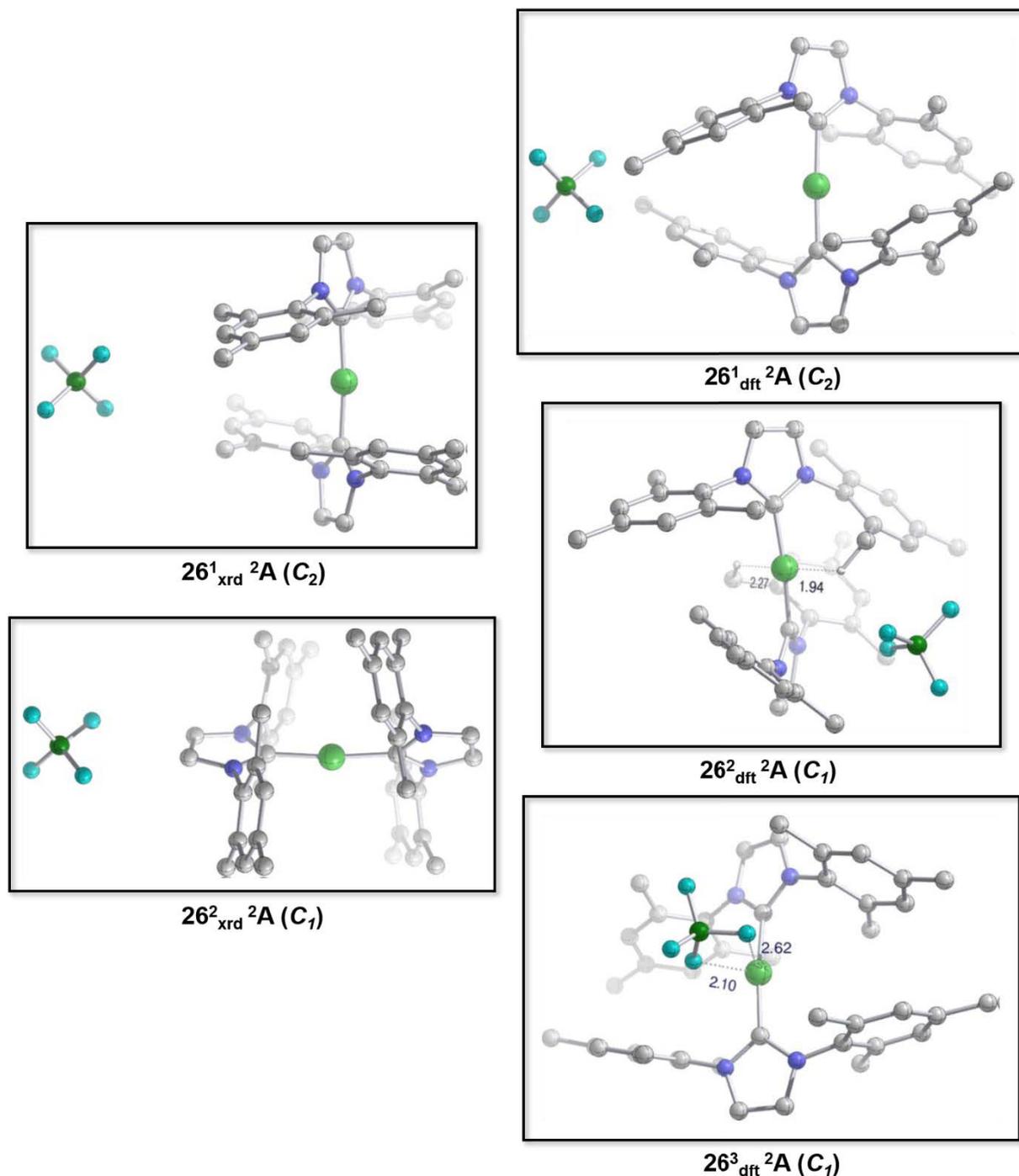


Abbildung 29: Geometrie der Konformere von $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2][\text{BF}_4]$ (**26**) unter Berücksichtigung des Gegenions $[\text{BF}_4]^-$. Die Strukturen **26¹_{xrd}** und **26²_{xrd}** (links) sind von den Koordinaten der Einkristallstrukturanalyse abgeleitet. Die Strukturen **26¹_{dft}**, **26²_{dft}**, und **26³_{dft}** (rechts) sind ausgehend von den Koordinaten der Einkristallstrukturanalyse DFT-verfeinert. **26²_{dft}** beinhaltet Ni–H^{Mes} und **26³_{dft}** Ni–F Kontakt.

Die berechneten g-Werte für die aus den röntgenographischen Daten ermittelten Strukturen unter Berücksichtigung des Gegenions $[\text{BF}_4]^-$ (**26¹_{xrd}**, **26²_{xrd}**) weichen ebenso deutlich von den experimentell ermittelten Daten ab (Tabelle 6, Eintrag 5 - 6; Abbildung 29, links). Daraufhin wurde die Position des Gegenions innerhalb des

Molekülgerüsts variiert und die Auswirkung auf die g-Werte untersucht (Tabelle 6, Eintrag 7 - 9; Abbildung 29, rechts). Die Struktur **26**¹_{dft} wurde ausgehend von der aus den Daten der Einkristallstrukturanalyse erhaltenen, C₂-symmetrischen Struktur **26**¹_{xrd} generiert. Bei der Struktur **26**²_{dft} wird ein möglicher Ni–H^{Mes} Kontakt mit einem Proton einer Methylgruppe des Mesitylsubstituenten und bei der Struktur **26**³_{dft} die mögliche Koordination des [BF₄]⁻ Gegenions über ein Fluoratom an das Nickelatom (Ni–F^{BF₄-}) berücksichtigt. Vergleicht man die in Tabelle 6 aufgeführten berechneten g-Werte mit den experimentell ermittelten, stimmen die berechneten Strukturen **26**¹_{xrd}, **26**²_{xrd}, **26**¹_{dft} und **26**²_{dft} nicht mit den Signalen **26 a** oder **26 b** überein (Tabelle 6, Einträge 5 - 8). Jedoch zeigt das Molekül **26**³_{dft}, welches einen möglichen BF₄⁻ Kontakt über ein Fluoratom mit dem Nickelatom berücksichtigt, eine gute Übereinstimmung mit dem Datensatz für **26 a** (maximale Abweichung 0.03). Des Weiteren ist die Struktur **26**³_{dft} im Vergleich zu den beiden isoenergetischen Strukturen **26**¹_{dft} und **26**²_{dft} um 56.5 kJ·mol⁻¹ energetisch bevorzugt. Somit wird davon ausgegangen, dass es sich bei dem Signal **26 a** (70 %) (Abbildung 27) um die Struktur **26**³_{dft} handelt, wohingegen für das Signal **26 b** (30 %) keine übereinstimmenden ESR-Parameter gefunden werden konnten. Die cyclovoltammetrischen und die ESR-spektroskopischen Untersuchungen (Abbildung 26 und 27) zeigen somit, dass das Nickel-Kation [Ni(Mes₂Im)₂]⁺ in der Reaktion von **5** mit C₆F₆ keine Rolle spielen sollte.

Folglich wurde das Hauptaugenmerk auf das isolieren und/oder identifizieren von möglichen Nebenprodukten gelegt. Die stöchiometrische Umsetzung von **5** mit C₆F₆ in THF bei Raumtemperatur über Nacht führt zur Bildung von geringen Mengen eines nicht identifizierbaren grünen Feststoffes, welcher abgetrennt und verworfen wurde. Nach Trockenziehen der Reaktionslösung konnte durch mehrfaches Waschen mit *n*-Hexan, um das C–F-Bindungsaktivierungsprodukt *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (**22**) zu extrahieren, der zurückgebliebene Feststoff als der Difluorido-Komplex *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)₂] (**27**) identifiziert werden. **27** konnte in 17 % Ausbeute aus der Reaktionslösung isoliert und durch Elementaranalyse, Einkristallstrukturanalyse, ¹H-, ¹⁹F{¹H}- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Sowohl im ¹H- als auch ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum wurde jeweils ein definierter Signalsatz für die NHC-Liganden beobachtet. Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zeigt bei 174.6 ppm ein Signal, welches den am Nickelatom-gebundenen Carben-Kohlenstoffatomen zuzuordnen ist. Die Resonanz der NiF₂-Einheit ist im ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum in Form eines Singulets bei -560 ppm auffällig weit zu hohem Feld verschoben. Damit ist das

Nickeldifluorido-Signal von **27** um ca. 200 ppm weiter hochfeldverschoben als die charakteristischen Nickelfluorido-Signale der Monofluorido-Komplexe **19** und **21 - 25**, welche jeweils in einem Bereich zwischen -333 und -362 ppm als Singulett beobachtet werden. In der Literatur wird über eine vergleichbare Hochfeld-Verschiebung für den zweifach fluorierten, Phosphan-stabilisierten Platin-Komplex $[\text{Pt}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\text{F})_2]$ (-455.9 ppm)^[77] gegenüber dem einfach fluorierten Komplex $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{F})(\text{C}_6\text{H}_5)]$ (-107.6 ppm)^[78] berichtet.^[77]

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})_2]$ (**27**) wurden durch das Lagern einer gesättigten Lösung des isolierten Feststoffes in C_6D_6 bei Raumtemperatur erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 30 gezeigt und ausgewählte Bindungslängen werden in Tabelle 5 (Eintrag 7) mit den kristallographischen Daten der Verbindungen $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ **19** und **22 - 24** sowie dem linearen zweifach NHC-stabilisierten Nickel(0)-Komplex $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) verglichen.

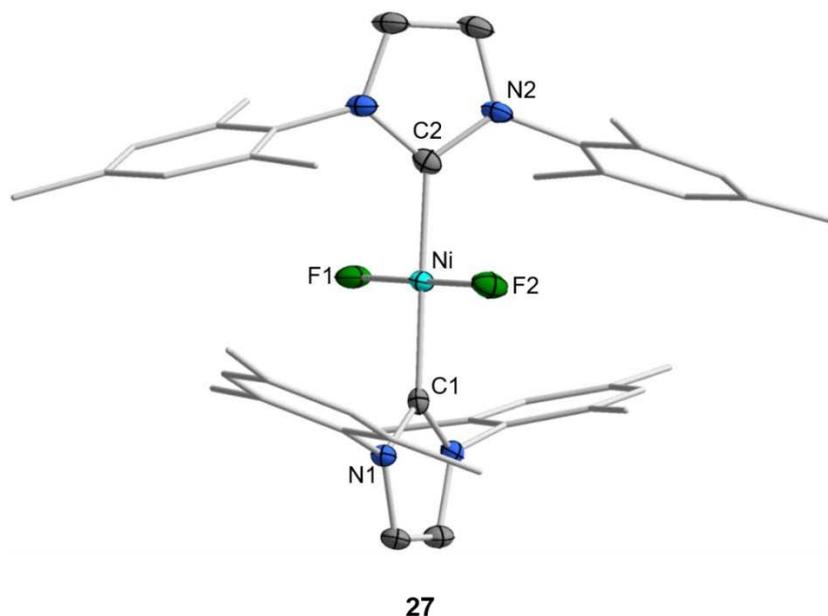
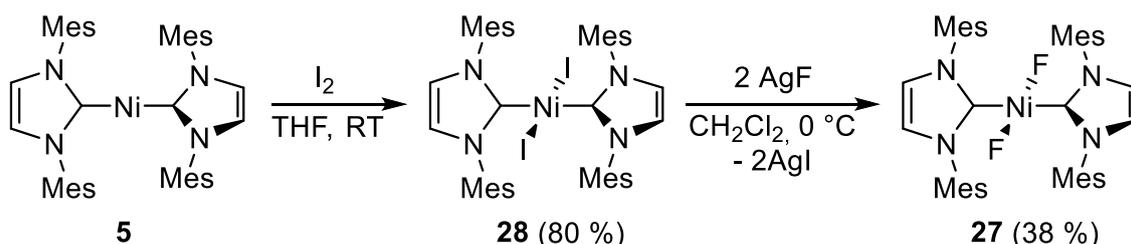


Abbildung 30: Molekülstruktur von $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})_2]$ (**27**) im Kristall (Schwungungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Ni–C1 1.903(3), Ni–C2 1.902(3), Ni–F1 1.845(2), Ni–F2 1.823(2); C1–Ni–C2 178.5(1), C1–Ni–F1 90.03(1), C1–Ni–F2 90.17(1), C2–Ni–F1 89.33(1), C2–Ni–F2 90.48(1), F1–Ni–F2 179.8(8); Ebenen NHC(C1):NHC(C2) 53.34(1).

Der vierfach koordinierte Nickel(II)-Komplex **27** weist eine quadratisch-planare Struktur mit einer *trans*-Anordnung der NHC- und Fluoridoliganden um das Zentralatom auf. Die Abstände der Carben-Kohlenstoffatome der beiden

NHC-Liganden zum Zentralatom von **27** (Ni–C1: 1.903(3) Å, Ni–C2: 1.902(3) Å) sind im Vergleich zu den oxidativen Additionsprodukten **19** und **22 - 24** (1.912(3) - 1.924(2) Å) etwas kürzer und im Vergleich zu **5** (Ni–C1: 1.827(6) Å, Ni–C2: 1.830(6) Å)^[69] deutlich länger. Die Ebenen durch die NHC-Liganden der Verbindung **27** sind mit 53.34(1)° deutlich stärker zueinander verdreht als in den C–F-Bindungsaktivierungsprodukten **19** und **22 - 24** (31.65(2)° - 37.07(2)°) und vergleichbar mit dem zweifach koordinierten linearen Komplex **5** (53.0°).^[69] Die beiden *trans*-koordinierten Liganden des Difluorido-Komplexes **27** sind jeweils nahezu linear an das Nickelatom gebunden (F1–Ni–F2: 179.8(8), C1–Ni–C2 178.5(1)) und unterscheiden sich dadurch zu den Verbindungen **19** und **22 - 24**, in welchen die NHC-Liganden leicht in Richtung des sterisch weniger anspruchsvollen Fluoridoliganden geneigt sind.

Um die Bildung von *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)₂] (**27**) im Laufe der Reaktion von **5** und C₆F₆ zu verifizieren wurde **27** über eine alternative Route dargestellt (Schema 37).



Schema 37: Umsetzung von [Ni(Mes₂Im)₂] (**5**) mit elementarem Iod zu *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(I)₂] (**28**) und die Umsetzung von **28** mit zwei Äquivalenten AgF zu *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)₂] (**27**). Die isolierten Ausbeuten sind in Klammern angegeben.

Zunächst wurde durch die Umsetzung von **5** mit elementarem Iod in THF bei Raumtemperatur der Diiodo-Komplex *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(I)₂] (**28**) in 80 % Ausbeute isoliert und mittels ¹H-, ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Interessanterweise zeigen die Resonanzen der Carben-Kohlenstoffatome der NHC-Liganden durch die Substitution der deutlich elektropositiveren Iodoliganden in **28** mit 176.5 ppm nur eine geringe chemische Verschiebung im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum im Vergleich zur Verbindung **27** (174.6 ppm). Der erhaltene Komplex *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(I)₂] (**28**) wurde bei 0 °C in CH₂Cl₂ mit zwei Äquivalenten Silber(I)fluorid unter Bildung von Silber(I)iodid zu **27** in 38 % isolierter Ausbeute umgesetzt. Die erhaltenen spektroskopischen Daten des isolierten Feststoffes über die alternative Route (Schema 37) stimmen sehr gut mit dem isolierten Nebenprodukt aus der Reaktion von **5** mit C₆F₆ überein und bestätigen

die Bildung von **27** im Laufe der C–F-Bindungsaktivierung von Hexafluorbenzol mit $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**).

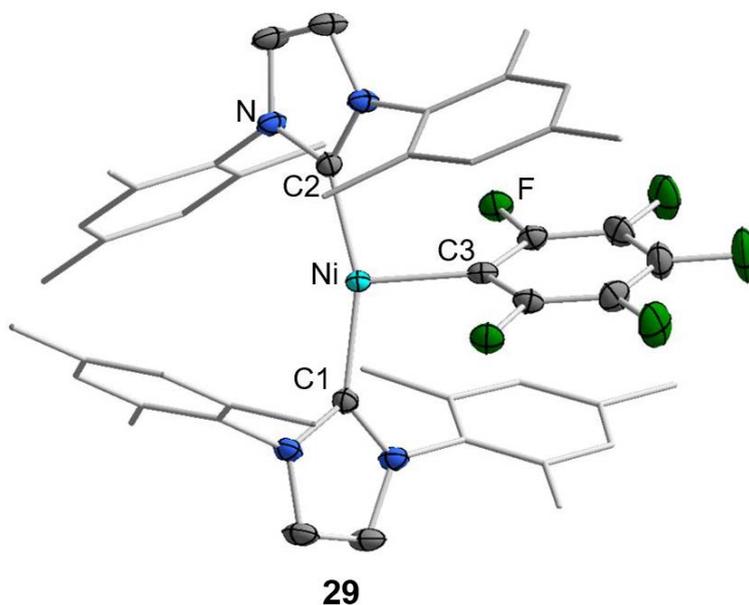
So können nach 48 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**22**) und $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})_2]$ (**27**) jeweils mit ca. 20 % Ausbeute aus der Reaktionslösung der Reaktion von **5** mit C_6F_6 isoliert werden. Da die Verbindungen **22** und **27** insgesamt nur ca. 40 % der Ausbeute ausmachen, fehlt noch ein Großteil der Nebenprodukte. Durch Lagerung der *n*-Hexan Mutterlauge der Reaktion von **5** mit C_6F_6 bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnte die Kristallisation des C–F-Aktivierungsproduktes **22** sowie eines neuartigen Nickel(I)-Komplexes $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**29**) in Form von gelben (**22**) und orangefarbenen (**29**) Kristallen beobachtet werden, die händisch in der Glovebox separiert wurden (Abbildung 31).



Abbildung 31: Isolierte Kristalle von $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**22**, links) und $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**29**, rechts).

Der isolierte paramagnetische Nickel(I)-Komplex **29** wurde durch Elementaranalyse, ESR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Durch die Evans-Methode wurde das magnetische Moment in Lösung zu $\mu_{\text{eff}} = 1.89\ \mu_{\text{B}}$ für **29** bestimmt. Dies spricht für ein ungepaartes Elektron in Komplex **29**, entsprechend der Erwartungen für den d^9 -Nickel(I)-Komplex. Hierzu wurde eine NMR-Probe von **29** mit einer definierten Konzentration, welche eine Referenz-Kapillare mit reinem deuterierten Lösemittel (C_6D_6) enthält, gemessen und über die chemische Verschiebung des Restprotonensignals des Lösemittels der Probe gegenüber dem Lösemittel in der Kapillare das magnetische Moment nach Evans bestimmt (vgl. 4.1.4 Spektroskopische Untersuchungen, Magnetische Messungen). Die Molekülstruktur (Abbildung 32, oben; detaillierte Diskussion siehe Abbildung 36) und das ESR-Spektrum (Abbildung 32, unten) der isolierten Verbindung **29** bestätigen, dass es sich bei dem Komplex um einen paramagnetischen, dreifach koordinierten Nickel(I)-Komplex handelt. Die Simulation des ESR-Spektrums von **29** ergibt *g*-Werte von $g_{xx} = 2.04$, $g_{yy} = 2.16$ und $g_{zz} = 2.31$. Die *g*-Werte der isolierten Verbindung **29**

zeigen eine gute Übereinstimmung mit den g -Werten des Signalsatzes **b**, welcher 50 % des Gesamtsignals des ESR-Spektrums der Reaktionslösung **5** und C_6F_6 ausmacht (Abbildung 25). Die maximale Abweichung beträgt 0.01 in g_{yy} bzw. g_{zz} .



$$g_{xx} = 2.04, g_{yy} = 2.16, g_{zz} = 2.31$$

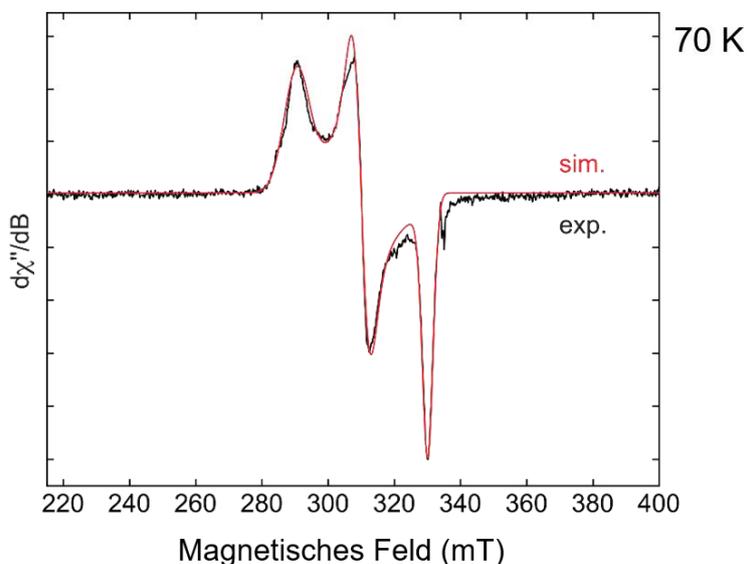
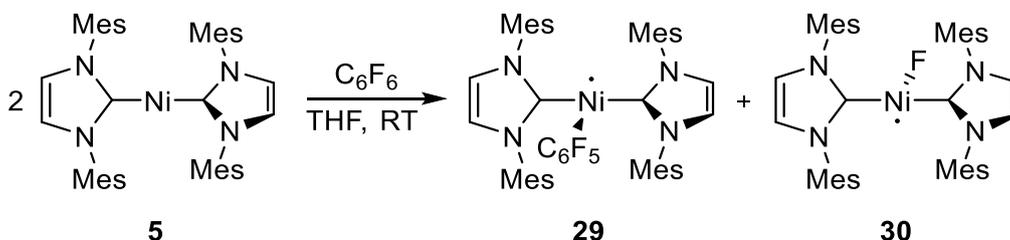


Abbildung 32: Molekülstruktur von $[Ni^I(Mes_2Im)_2(C_6F_5)]$ (**29**) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit) (oben) und ESR-Spektrum (70 K) der isolierten Verbindung **29** in THF (unten). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome von **29** nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: **29**: Ni–C1 1.923(2), Ni–C2 1.923(2), Ni–C3 1.984(3); C1–Ni–C2 159.8(8), C1–Ni–C3 100.1(6), C2–Ni–C3 100.1(6); Ebenen NHC(C1):NHC(C2) 82.37(1), Ebenen NHC(C1):(C1–Ni–C3) 41.59(6), Ebenen NHC(C1):(C2–Ni–C1–C3) 41.67(8), Ebenen NHC(C2):(C2–Ni–C3) 41.59(6), Ebenen NHC(C2):(C2–Ni–C1–C3) 41.67(8).

Mit den experimentell erhaltenen g -Werten und der Molekülstruktur der paramagnetischen Verbindung $[Ni^I(Mes_2Im)_2(C_6F_5)]$ (**29**) wurden in Kooperation mit

der Arbeitsgruppe um Holthausen aus Frankfurt,^[50] die elektronischen Eigenschaften von **29** sowie dem möglicherweise gebildeten Gegenpart $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})]$ (**30**) mittels DFT-Rechnungen genauer untersucht. Die Bildung der radikalischen Nickel(I)-Komplexe **29** und **30** würden auf eine Ein-Elektron-Oxidative-Addition von zwei Äquivalenten **5** mit einem Äquivalent Hexafluorbenzol hindeuten (Schema 38).



Schema 38: Mögliche Ein-Elektron-Oxidative-Addition von $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) mit C_6F_6 unter Ausbildung der Nickel(I)-Komplexe $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**29**) und $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})]$ (**30**).

Die Molekülstrukturen, die elektronischen Strukturen (Abbildung 33) und die ESR-Parameter wurden für die paramagnetischen Nickel(I)-Komplexe $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**29**) und $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})]$ (**30**) berechnet und mit den experimentell erhaltenen g-Werten aus dem aufgenommenen ESR-Spektrum der Reaktion von **5** mit C_6F_6 (Abbildung 25) und den g-Werten aus dem ESR-Spektrum der isolierten Verbindung **29** (Abbildung 32, unten) in Tabelle 7 verglichen.

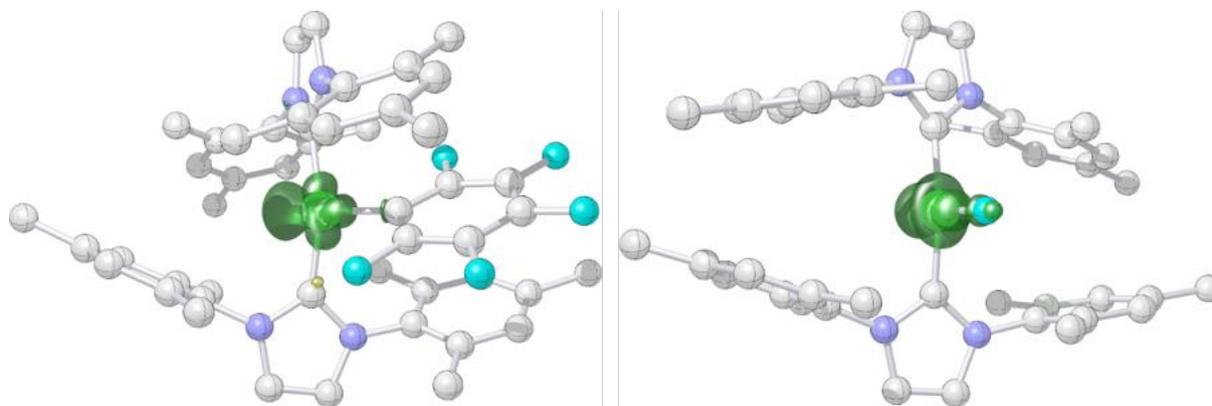


Abbildung 33: Spindichte-Diagramm von $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**29**, links) und $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})]$ (**30**, rechts) (Isowert $0.0075 a_0^{-3}$). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Nach den DFT-Rechnungen handelt es sich bei den Komplexen **29** und **30** um C_2 -symmetrische Verbindungen mit einem Dublett-Grundzustand. Die Spindichte ist auf dem Metallatom lokalisiert und das ungepaarte Elektron besetzt ein s/d_{z^2} -ähnliches Orbital in einem 2A elektronischen Grundzustand. In Tabelle 7 werden die berechneten g-Werte von **29** und **30** mit den experimentell ermittelten verglichen. Es werden die

g-Werte, der aus der Reaktionslösung erhaltenen Signalsätze **a** und **b** (**5** + C₆F₆; Abbildung 25), der isolierten Verbindung [Ni^I(Mes₂Im)₂(C₆F₅)] (**29**) (Abbildung 32, unten) und der isolierten Verbindung [Ni(Mes₂Im)₂][BF₄] (**26**) (Abbildung 27) als Vergleich herangezogen. Der Vergleich der berechneten mit den experimentell ermittelten g-Werten (Tabelle 7, Eintrag 1 - 3) zeigt für die Verbindung **29** eine sehr gute Übereinstimmung mit einer maximalen Abweichung von 0.03 in g_{zz} für den Signalsatz **b** aus der Reaktionslösung (Tabelle 7, Eintrag 1 - 3). Die größte Abweichung für die berechneten g-Werte der Verbindung **30** beträgt 0.08 in g_{xx} für den Signalsatz **a** aus der Reaktionslösung (Tabelle 7; Eintrag 5, 6) und ist somit etwas größer als für **29**, jedoch immer noch in einem plausiblen Bereich. Zusätzlich zeigt der Signalsatz **26 a** des ESR-Spektrums der isolierten Verbindung [Ni(Mes₂Im)₂][BF₄] (**26**) (Tabelle 7, Eintrag 4) eine gewisse Übereinstimmung mit den berechneten g-Werten für **30** sowie für den Signalsatz **a**. Der Signalsatz **26 a** wurde wie in Abbildung 29 bereits beschrieben, der Struktur **26³_{diff}** zugeordnet, welche die Koordination des [BF₄]⁻ Gegenions über ein Fluoratom an das Nickelzentralatom (Ni–F^{BF₄-}) berücksichtigt. Somit können die Signalsätze **a** und **b**, die aus der Reaktionslösung von **5** und C₆F₆ ermittelt wurden (Abbildung 25), vermutlich den beiden Nickel(I)-Verbindungen **29** und **30** und somit den Produkten einer Ein-Elektron-Oxidativen-Addition zugeordnet werden. Somit scheint für die oxidative Addition von C₆F₆ mit [Ni(Mes₂Im)₂] (**5**) neben der klassischen Zwei-Elektronen Variante die radikalische Variante mit dem Ein-Elektron-Übertrag pro Nickel-Komplex eine wesentliche Rolle zu spielen.

Tabelle 7: Vergleich der experimentellen und berechneten g-Werte für die Verbindungen **29** und **30**.

	DFT/Exp	g-Werte		
		g _{xx}	g _{yy}	g _{zz}
29	Exp. (isol.)	2.04	2.16	2.31
	Exp. (Reaktlsg.) b	2.04	2.17	2.32
	DFT	2.06	2.17	2.29
30	Exp. (isol.) 26 a	2.02	2.47	2.62
	Exp. (Reaktlsg.) a	1.93	2.46	2.64
	DFT	2.01	2.42	2.57

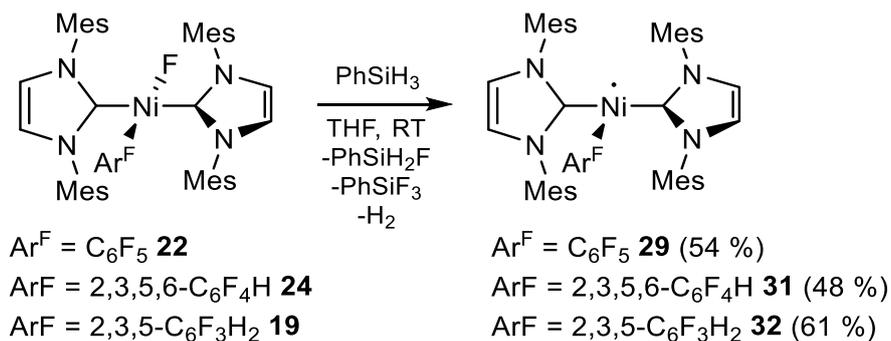
Exp. (isol.): Experimentell ermittelte g-Werte der isolierten Verbindung.

Exp. (Reaktlsg.): Experimentell ermittelte g-Werte aus der Reaktionslösung der Reaktion: **5** + C₆F₆. (siehe Abbildung 25; Signalsatz **a**, **b**).

Um das Auftreten der Metallradikale $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**29**) und $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})]$ (**30**) experimentell zu bestätigen, wurde versucht die Komplexe unabhängig darzustellen. Zu dem jetzigen Zeitpunkt ist die Isolierung des Fluorido-Komplexes **30** weder aus der Reaktionslösung noch auf eine alternative Route möglich. Eine für die Zukunft vielversprechende Route wurde im eigenen Arbeitskreis von L. Tendera durchgeführt. Die Reaktion von $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2][\text{BF}_4]$ (**26**) mit CsF führt zu einem Reaktionsgemisch von zwei Komplexen, die zum jetzigen Zeitpunkt nicht voneinander getrennt werden können. Ein Komplex kann durch $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie als der bereits diskutierte Difluorido-Komplex *trans*- $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})_2]$ (**27**) ($^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal: -560 ppm) identifiziert werden. Da das aufgenommene ESR-Spektrum der Reaktionslösung einen Signalsatz mit g-Werten ($g_{xx} = 2.05$, $g_{yy} = 2.42$, $g_{zz} = 2.61$) ergibt, welche gut mit den berechneten g-Werten für Verbindung $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})]$ (**30**) (Tabelle 7, Eintrag 6) übereinstimmen, gehen wir zum jetzigen Zeitpunkt davon aus, dass es sich bei der zweiten Komponente um das Monofluorido-Radikal **30** handeln könnte.

Des Weiteren wurde in dieser Arbeit eine interessante Synthesestrategie zur Darstellung des Nickel(I)-Komplexes $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**29**) entwickelt, welche auch auf die Komplexe mit teilfluorierten Fluoroarylliganden $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})]$ (**31**) und $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ (**32**) übertragen werden kann. In früheren Arbeiten im Arbeitskreis wurde gezeigt, dass die Reaktion des Nickelfluorido-Komplexes mit dem sterisch weniger anspruchsvollen $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Carben *trans*- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**3**) mit Hydrosilanen in einer Hydrodefluorierungsreaktion zum Nickelhydrido-Komplex *trans*- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ reagiert (Mechanismus siehe Schema 10).^[41b, 53] Werden anstelle des $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ -stabilisierten Nickelfluorido-Komplexes **3**, die mit dem sterisch anspruchsvolleren NHC Mes_2Im -stabilisierten Nickelfluorido-Komplexe **19**, **22** und **24** eingesetzt, findet eine Fluorid-Abstraktion statt und es werden die entsprechenden Nickel(I)-Verbindungen **29**, **31** und **32** gebildet. Die Reaktion von *trans*- $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = \text{C}_6\text{F}_5$ **22**, 2,3,5,6- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ **24**, 2,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ **19**) mit PhSiH_3 in Benzol führt durch Fluorid-Abstraktion und Freiwerden von Wasserstoff zu den Metallradikalen *trans*- $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{Ar}^{\text{F}})]$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = \text{C}_6\text{F}_5$ **29**, 2,3,5,6- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ **31**, 2,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ **32**) sowie zu den Nebenprodukten PhSiF_3 (-140.66 ppm)^[79] und PhSiH_2F (-187.06 ppm)^[79c] (Schema 39). Die Nickel(I)-Verbindungen **29**, **31** und **32** wurden durch Elementaranalyse, Einkristallstrukturanalyse, IR- und ESR-Spektroskopie charakterisiert.

3 Diskussion der Ergebnisse



Schema 39: Umsetzung der C–F-Aktivierungsprodukte *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(Ar^F)] (Ar^F = C₆F₅ **22**, 2,3,5,6-C₆F₄H **24**, 2,3,5-C₆F₃H₂ **19**) mit PhSiH₃ zu den Metallradikalen [Ni^I(Mes₂Im)₂(F)(Ar^F)] (Ar^F = C₆F₅ **29**, 2,3,5,6-C₆F₄H **31**, 2,3,5-C₆F₃H₂ **32**). Die isolierten Ausbeuten sind in Klammern angegeben.

Die Bildung der radikalischen Komplexe **29**, **31** und **32** kann jeweils NMR-spektroskopisch verfolgt werden und ist durch einen Farbumschlag der Reaktionslösung von gelb/orange zu rot zuerkennen. In Abbildung 34 und 35 ist beispielhaft der Reaktionsverlauf der Reaktion von **22** und PhSiH₃ NMR-spektroskopisch gezeigt. Im ¹H- und ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum verschwinden im Laufe der Reaktion die Signale von Mes₂Im, der Pentafluorophenyl-Einheit sowie des am Nickelatom gebundenen Fluoridoliganden der diamagnetischen Verbindung **22** und es kann die Bildung von PhSiF₃ und PhSiH₂F beobachtet werden (Abbildung 34 und 35).

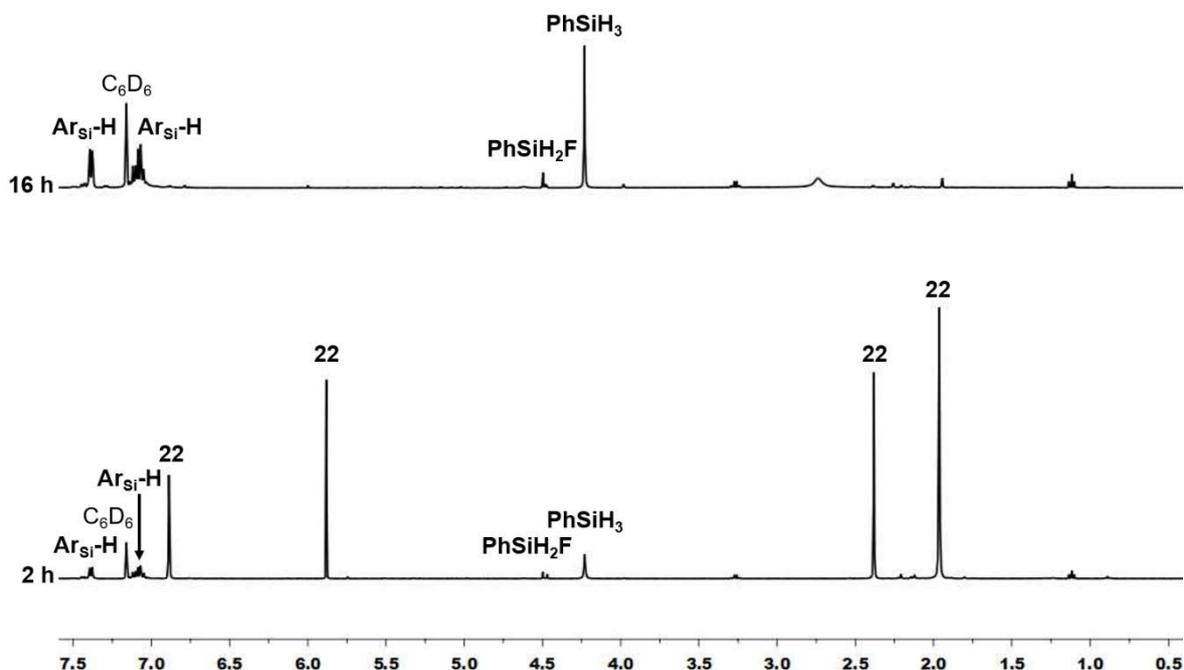


Abbildung 34: ¹H-NMR-Spektrum (400.1 MHz) der Reaktion von **22** und PhSiH₃ bei Raumtemperatur in C₆D₆ zu verschiedenen Zeiten.

Die Bildung von **29** und **31** läuft bereits bei Raumtemperatur vollständig ab, im Vergleich dazu wird bei der Bildung von Verbindung **32** thermische Energie (60 °C, 5 h) benötigt. Alle Verbindungen sind sowohl im Festkörper als auch in Lösung für mehrere Tage stabil.

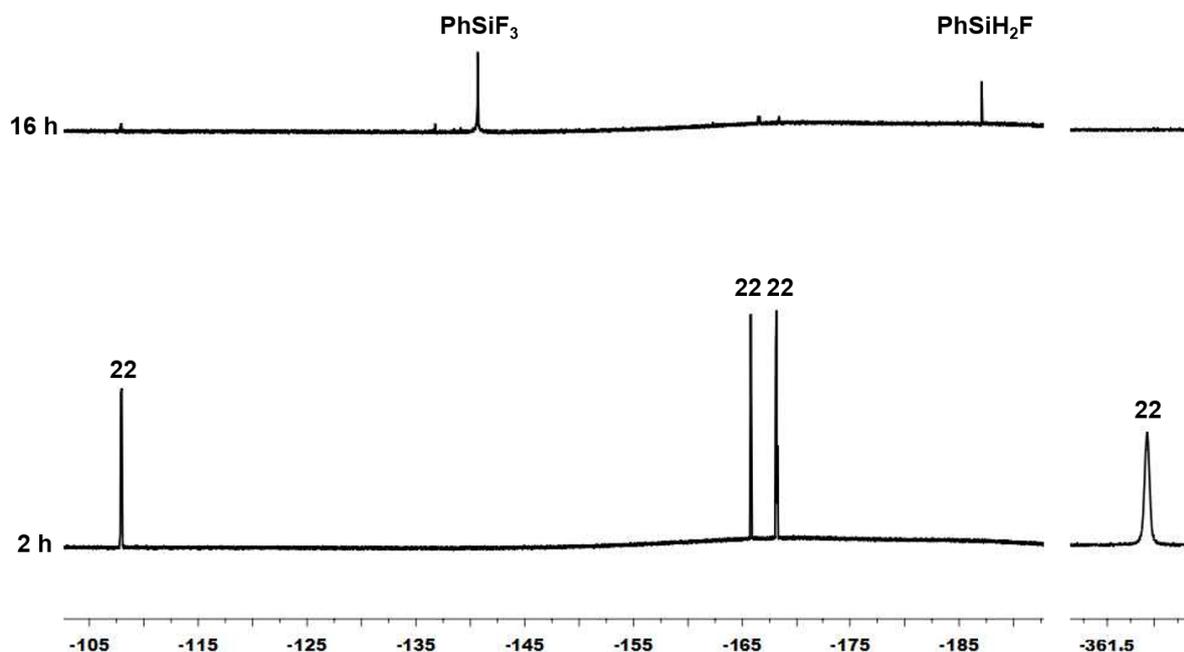


Abbildung 35: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (376.8 MHz) der Reaktion von **22** und PhSiH_3 bei Raumtemperatur in C_6D_6 zu verschiedenen Zeiten.

Im eigenen Arbeitskreis konnte bereits 2008 gezeigt werden, dass die Bildung von Nickelhydrido-Komplexen der Form $\text{trans-}[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ ein charakteristisches Signal im ^1H -NMR-Spektrum für den Hydridoliganden im Bereich von ca. -13 ppm zeigt.^[41b, 53] In dieser Region (bis -50 ppm) kann im ^1H -NMR-Spektrum für die Komplexe **29**, **31** und **32** keine Resonanz beobachtet werden. Des Weiteren wird allgemein für Metallhydrido-Komplexe im IR-Spektrum eine Streckschwingung zwischen 1600 und 2200 cm^{-1} erwartet^[80] und DFT-Rechnungen zeigen, dass für $\text{trans-}[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ eine Streckschwingung bei 1850 cm^{-1} zu erwarten wäre.^[53] Die aufgenommenen IR-Spektren für die Verbindungen **29**, **31** und **32** zeigen in dieser Region keine Absorptionsbande.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindungen **29**, **31** und **32** wurden durch das Lagern einer gesättigten Lösung des isolierten Feststoffes in *n*-Hexan oder *n*-Pentan bei -30 °C erhalten. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 36 gezeigt und ausgewählte Bindungslängen werden in Tabelle 5 mit den in dieser Arbeit bereits

beschriebenen Nickelfluorido-Komplexen **19** und **22** - **24** sowie den literaturbekannten Phosphan-Analogon $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$ von S. A. Johnson *et al.*^[75] verglichen.

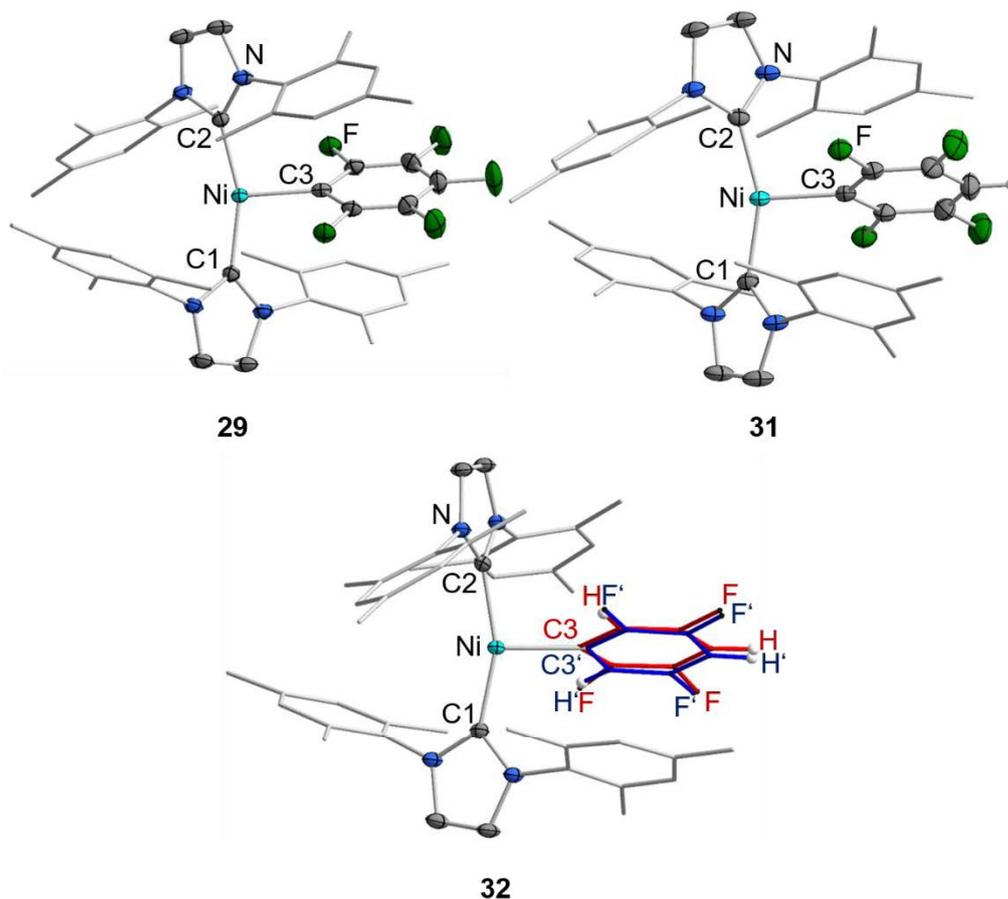


Abbildung 36: Die Molekülstrukturen von $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**29**, links oben), $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(2,3,5,6\text{-C}_5\text{F}_4\text{H})]$ (**31**, rechts oben) und $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ (**32**, Mitte unten) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome (mit Ausnahme der Wasserstoffatome der Fluoraromaten von **31** und **32**) nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: **29**: Ni–C1 1.923(2), Ni–C2 1.923(2), Ni–C3 1.984(3); C1–Ni–C2 159.8(8), C1–Ni–C3 100.1(6), C2–Ni–C3 100.1(6); Ebenen NHC(C1):NHC(C2) 82.37(1), Ebenen NHC(C1):(C1–Ni–C3) 41.59(6), Ebenen NHC(C2):(C2–Ni–C3) 41.59(6). **31**: Ni–C1 1.930(2), Ni–C2 1.930(2), Ni–C3 1.987(3); C1–Ni–C2 157.3(8), C1–Ni–C3 101.3(6), C2–Ni–C3 101.3(6), Ebenen NHC(C1):NHC(C2) 82.10(1), Ebenen NHC(C1):(C1–Ni–C3) 41.58(8), Ebenen NHC(C2):(C2–Ni–C1) 41.58(9). **32**: Ni–C1 1.918(1), Ni–C2 1.917(1), Ni–C3 1.869(1), Ni–C3' 2.046(1); C1–Ni–C2 159.5(5), C1–Ni–C3 101.6(4), C1–Ni–C3' 100.9(3), C2–Ni–C3 98.88(4), C2–Ni–C3' 99.58(3); Ebenen NHC(C1):NHC(C2) 82.46(8), Ebenen NHC(C1):(C1–Ni–C3) 59.61(3), Ebenen NHC(C2):(C2–Ni–C3) 38.82(2).

Die Bindungsabstände Ni–C1/2 zwischen den NHCs und dem Zentralatom der Nickelfluorido-Komplexe **19** und **22** - **24** sowie die Metallradikale **29**, **31** und **32** liegen mit 1.917(1) und 1.930(2) Å in einem ähnlichen Bereich. Im Vergleich dazu unterscheiden sich die Nickel(I)- und Nickel(II)-Komplexe deutlich in ihrem Ni–C3 Abstand der Fluoroarylliganden zum Nickelatom sowie dem C1–Ni–C2 Bindungswinkel

zwischen den beiden NHCs und dem Metallatom. Die Ni–C3 Bindungslänge weist bei den Nickel(I)-Verbindungen **29**, **31** und **32** (1.984(3) - 1.987(3) Å) einen deutlich größeren Bindungsabstand als bei den entsprechenden Nickel(II)-Verbindungen **19** und **22 - 24** (1.854(5) - 1.896(3) Å) auf. Der C1-Ni-C2 Bindungswinkel der Nickelfluorido-Verbindungen (**22**: 175.6(1)°, **23**: 174.3(1)°, **24**: 176.4(1)°, **19**: 176.7(1)°) zeigt, dass die NHCs nur leicht von dem Fluoroarylliganden hin zum sterisch weniger anspruchsvollen Fluoridoliganden geneigt sind. Bei den Metallradikalen ist, aufgrund des fehlenden Fluoridoliganden, der C1-Ni-C2 Bindungswinkel deutlich kleiner (**29**: 159.8(8)°, **31**: 157.3(8)°, **32**: 159.5(5)°) und die NHC-Liganden neigen sich in den freien Raum um dem sterischen Anspruch der Fluoroarylliganden zu entgehen. Das literaturbekannte Phosphan-Analogon [Ni^I(PⁱPr₃)₂(C₆F₅)] von S. A. Johnson *et al.* zeigt mit 145.2(2)° ebenso eine deutliche Abwinkelung der (Phosphan-)Liganden in den freien Raum.^[75] Die Ebenen, welche durch die NHC-Liganden aufgespannt werden, sind bei den Nickelfluorido-Komplexen **19** und **22 - 24** (**22**: 37.07(2)°, **23**: 36.01(2)°, **24**: 33.81(1)°, **19**: 31.65(2)°) im Vergleich zu den Radikalen **29**, **31** und **32** (**29**: 82.37(1)°, **31**: 82.10(1)°, **32**: 82.46(8)°) nur leicht zueinander verdreht, was ein weiterer Hinweis auf die Abwesenheit des Fluoridoliganden bei **29**, **31** und **32** ist. In den Komplexen **29** und **31** sind beide NHCs um 41.67(8)° und 41.58(9)° zur (C1-Ni-C2-C3)-Ebene verdreht. Die NHC-Liganden des Komplexes **32** zeigen eine unterschiedliche Anordnung und sind mit 60.81(7)° für die NHC(C1)- und 37.61(6)° für die NHC(C2)-Ebene zur (C1-Ni-C2-C3)-Ebene verdreht.

Um zusätzlich den radikalischen Charakter zu überprüfen wurden ESR-Spektren der isolierten Metallradikale **29**, **31** und **32** in einer gefrorenen THF Lösung bei 70 K aufgenommen (Abbildung 37).

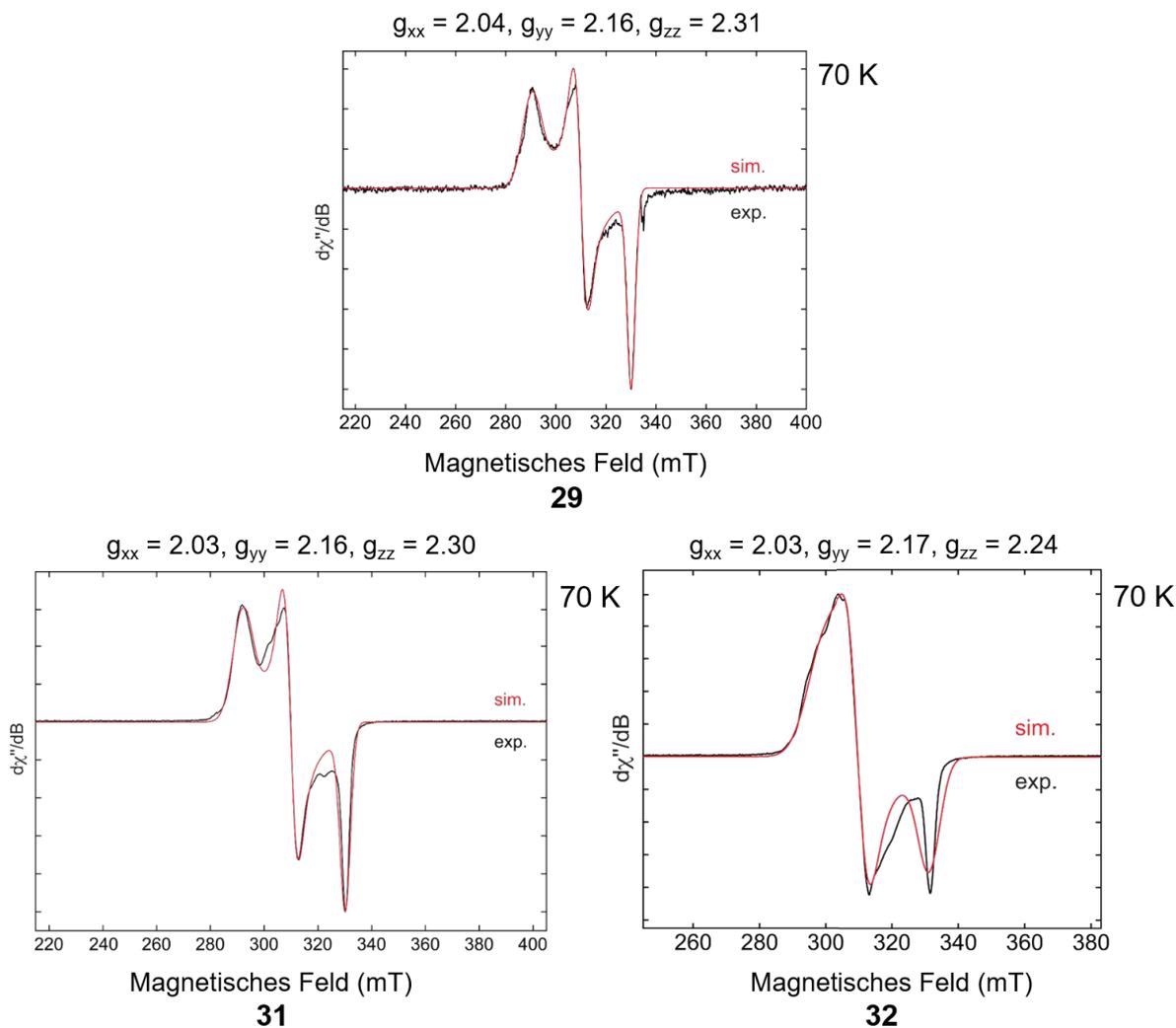


Abbildung 37: ESR-Spektrum (70 K) der isolierten Verbindungen $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**29**, oben), $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})]$ (**31**, links unten) und $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ (**32**, rechts unten) in THF.

Jede Verbindung zeigt jeweils ein ESR-Signal, wobei die g-Werte für $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**29**) $g_{xx} = 2.04$, $g_{yy} = 2.16$ $g_{zz} = 2.31$, $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})]$ (**31**) $g_{xx} = 2.03$, $g_{yy} = 2.16$ $g_{zz} = 2.30$ und $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ (**32**) $g_{xx} = 2.03$, $g_{yy} = 2.17$ $g_{zz} = 2.24$ jeweils durch Simulation bestätigt werden konnten. Die experimentell ermittelten ESR-Parameter wurden, ebenfalls in Kooperation mit der Gruppe um Holthausen,^[50] mittels DFT-Rechnungen überprüft und in Tabelle 8 miteinander verglichen. Die experimentell und theoretisch ermittelten g-Werte zeigen mit einer maximalen Abweichung von 0.02 für **29** und 0.03 für **31** und **32** eine sehr gute Übereinstimmung.

Tabelle 8: Vergleich der experimentellen und berechneten g-Werte der Verbindungen **29**, **31** und **32**.

	DFT/Exp	g-Werte		
		g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}
29	Exp. (isol.)	2.04	2.16	2.31
	DFT	2.06	2.17	2.29
31	Exp. (isol.)	2.03	2.16	2.30
	DFT	2.06	2.17	2.29
32	Exp. (isol.)	2.03	2.17	2.24
	DFT	2.05	2.17	2.27

Exp. (isol.): Experimentell ermittelte g-Werte der isolierten Verbindung (Abbildung 37).

Obwohl die Komplexe des Typs $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{Ar}^{\text{F}})]$ im Einkristall nicht leicht von den diamagnetischen Nickelhydrido-Komplexen $\text{trans}-[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ zu unterscheiden sein sollten, deutet das ausbleibende Signal für eine Ni–H-Einheit in den IR- und NMR-Spektren, sowie die aufgenommenen ESR-Spektren der isolierten Verbindungen auf die Bildung der Metallradikale des Typs $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{Ar}^{\text{F}})]$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = \text{C}_6\text{F}_5$ **29**, 2,3,5,6- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ **31**, 2,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ **32**) hin.

Somit liefert die Reaktion von $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) mit Hexafluorbenzol das Insertionsprodukt $\text{trans}-[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**22**) (20 % isolierte Ausbeute), die dreifach koordinierte Nickel(I)-Verbindung $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**29**) (10 % isolierte Ausbeute) und den Nickeldifluorido-Komplex $\text{trans}-[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})_2]$ (**27**) (17 % isolierte Ausbeute). Die Nickel(I)-Verbindung $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})]$ (**30**) konnte im ESR-Spektrum nach 5 Sekunden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet werden und verschwindet nach ca. 10 s bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ im Laufe der Reaktion. Weitere Untersuchungen der Reaktionslösung von **5** und C_6F_6 zeigen, dass zusätzlich der Bis(aryl)-Nickel(II)-Komplex $\text{trans}-[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (**33**) gebildet wird, welcher durch $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie der Reaktionslösung identifiziert werden kann (Abbildung 38).

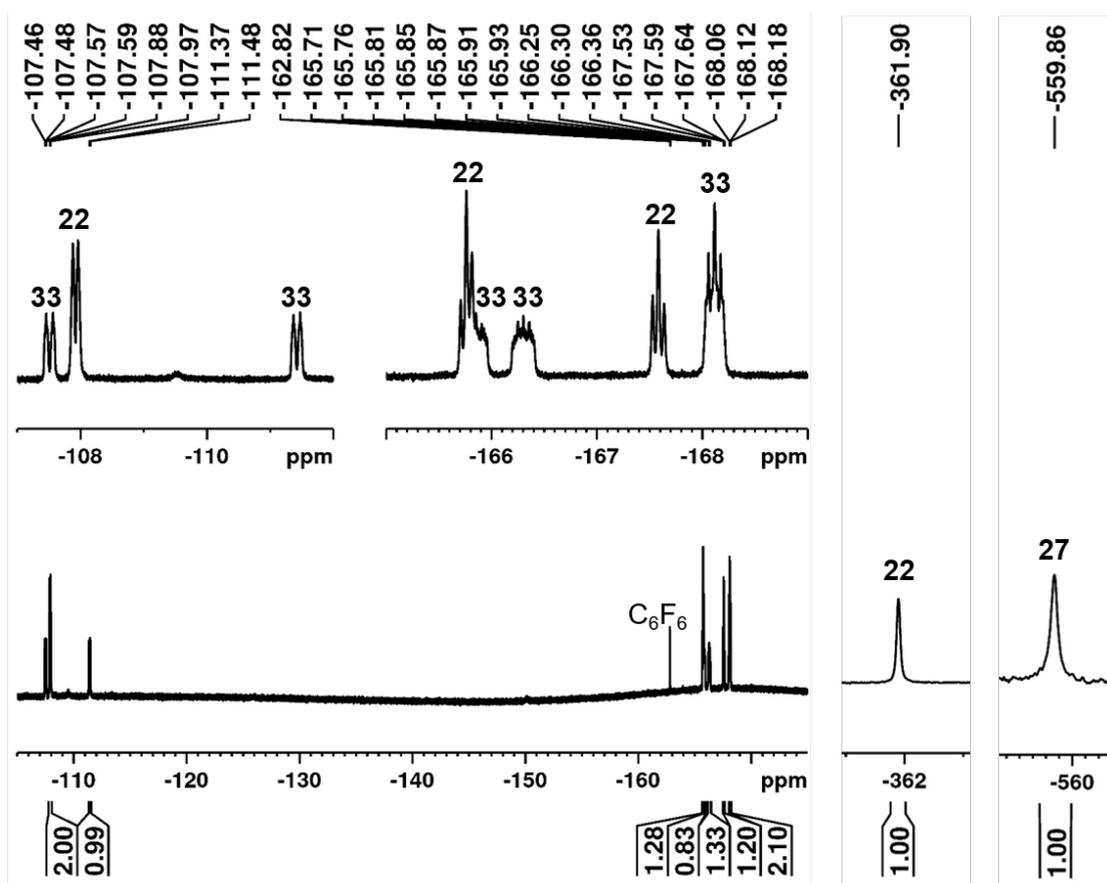


Abbildung 38: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (376.8 MHz) der Reaktionslösung von $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) mit Hexafluorbenzol bei Raumtemperatur nach 48 h in C_6D_6 .

Die Verbindung **33** spaltet im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in fünf Signale zwischen -107 und -170 ppm auf. Für die *ortho*- und *meta*-ständigen Fluoratome werden jeweils zwei Multipletts bei -107.5 bzw. -111.4 ppm und bei -165.9 bzw. -166.6 ppm detektiert. Die beiden *para*-ständigen Fluoratome der beiden Fluoroarylliganden spalten in ein Multiplett bei -168.1 ppm auf.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass im Laufe der Reaktion von **5** und Hexafluorbenzol, neben nicht identifizierbaren dunklem grünen Feststoff, die fünf Produkte *trans*- $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**22**), $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**29**), $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})]$ (**30**), *trans*- $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})_2]$ (**27**) und *trans*- $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (**33**) gebildet werden. Die radikalischen Spezies **29** und **30** sind NMR-inaktiv und wurden über ESR-Spektroskopie einer gefrorenen THF Reaktionslösung identifiziert (Abbildung 25). Die diamagnetischen Produkte **22**, **27** und **33** sind NMR-aktiv und wurden ^1H - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektroskopisch nachgewiesen. In Abbildung 38 ist das $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von **5** und C_6F_6 nach 48 h bei Raumtemperatur gezeigt. Die Signale der Fluoroarylliganden der Komplexe **22** und **33** können im

Bereich von -107 und -179 ppm detektiert werden und die Signale für die direkt am Nickelatom gebundenen Fluoridoliganden sind für **22** bei -361 ppm und für **27** weit zu hohem Feld bei -560 ppm verschoben.

Die detaillierte Untersuchung der C–F-Bindungsaktivierung von fluorierten Aromaten mit dem sterisch anspruchsvollen Nickel(0)-Komplex $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) beschränkten sich in dieser Arbeit auf die Umsetzung mit Hexafluorbenzol, jedoch wurde überprüft ob die Ergebnisse auf Arene mit niedrigerem Fluorierungsgrad übertragen werden können. Daher wurde die Reaktion von **5** mit Pentafluorbenzol durchgeführt und die Reaktionslösung nach 48 h bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch untersucht. Das aufgenommene $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - (Abbildung 39) und ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktion von **5** mit Pentafluorbenzol in C_6D_6 zeigen jeweils die Bildung des C–F-Bindungsaktivierungsproduktes *trans*- $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,3,4,5\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})]$ (**24**), den Nickeldifluorido-Komplex *trans*- $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})_2]$ (**27**) und den entsprechenden Bis(aryl)-Nickel(II)-Komplex *trans*- $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (**34**).

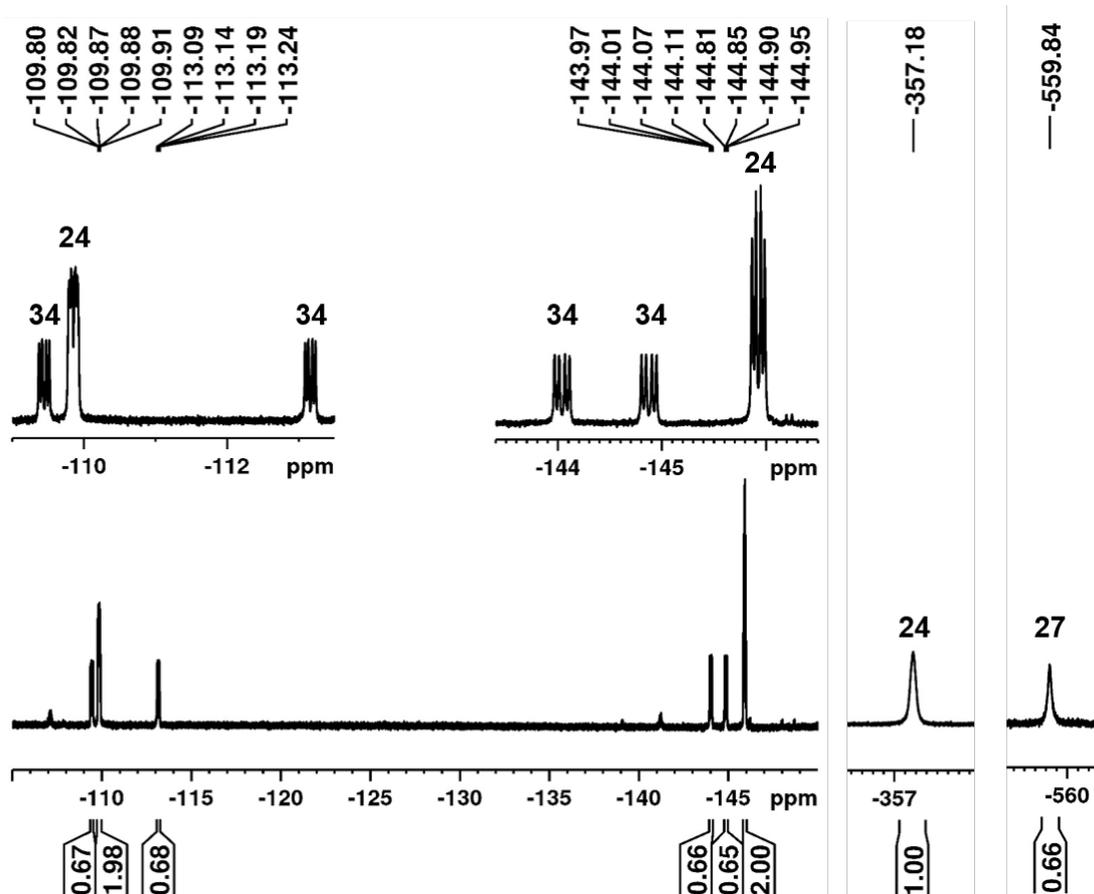


Abbildung 39: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (376.8 Hz) der Reaktion von $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) mit Pentafluorbenzol bei Raumtemperatur nach 48 h in C_6D_6 .

Das ESR-Spektrum der gefrorenen Reaktionslösung von **5** und Pentafluorbenzol nach 5 s bei -78 °C in THF zeigt Resonanzen für drei verschiedene Produkte **a** ($g_{xx} = 1.93$, $g_{yy} = 2.46$, $g_{zz} = 2.64$; (34 %)), **b** ($g_{xx} = 2.04$, $g_{yy} = 2.16$, $g_{zz} = 2.32$; (64 %)), und **c** ($g_{xx} = 2.01$, $g_{yy} = 2.02$, $g_{zz} = 2.11$; (2 %)). Das Signal **a** stimmt mit den berechneten g -Werten für Verbindung $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})]$ (**30**) überein und Signal **b** weist die gleichen g -Werte wie das experimentell aufgenommene ESR-Spektrum der Verbindung $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(2,3,4,5\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})]$ (**31**) auf (Abbildung 40).

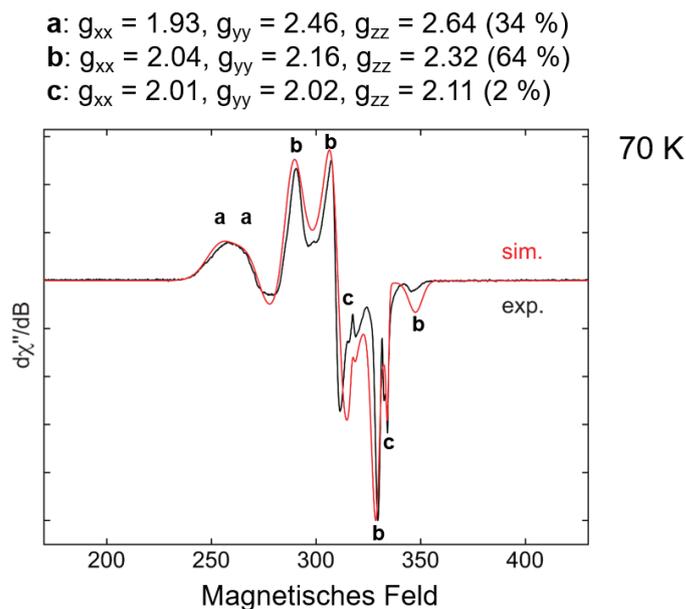


Abbildung 40: ESR-Spektrum (70 K) von **5** mit Pentafluorbenzol nach 5 s bei -78 °C in THF. Somit werden in der Reaktionslösung der Reaktion von **5** mit Pentafluorbenzol die diamagnetischen Verbindungen *trans*- $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,3,4,5\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})]$ (**24**), *trans*- $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})_2]$ (**27**) und *trans*- $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (**34**) sowie die paramagnetischen Verbindungen $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})]$ (**30**) und $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(2,3,4,5\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})]$ (**31**) nachgewiesen werden. Auch wenn die Nebenprodukte bei der C–F-Aktivierung von Pentafluorbenzol mit **5**, im Vergleich zur Reaktion von **5** mit C_6F_6 , in unterschiedlichen Anteilen entstehen wird nach jetzigem Stand ein vergleichbarer Reaktionspfad der C–F-Aktivierung angenommen.

DFT-Rechnungen zum Reaktionsmechanismus der C–F-Bindungsaktivierung mit [Ni(Mes₂Im)₂] (5**)**

Im vorhergehenden Kapitel wurde gezeigt, dass bei der Reaktion von [Ni(Mes₂Im)₂] (**5**) mit Hexafluorbenzol sowohl die diamagnetischen Verbindungen *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (**22**), *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)₂] (**27**) und *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(C₆F₅)₂] (**33**) als auch die Nickel-zentrierten Radikale [Ni^I(Mes₂Im)₂(C₆F₅)] (**29**) und [Ni^I(Mes₂Im)₂(F)] (**30**) auftreten. Die beobachteten bzw. isolierten radikalischen Produkte sowie die Vielzahl der Produkte insgesamt sprechen zumindest in Teilen für einen radikalischen Mechanismus. In der Literatur gibt es einige Hinweise, die auf einen radikalischen Reaktionsmechanismus in der Nickel-vermittelten Kohlenstoff-Halogen-Bindungsaktivierung hindeuten. Erste Hinweise auf einen Reaktionspfad, in dem Radikale eine Rolle spielen, beobachtete J. K. Kochi *et al.* bereits im Jahr 1979 bei der Umsetzung des Phosphan-stabilisierten Nickel(0)-Komplex [Ni(PEt₃)₄] mit einfach halogenierten Aromaten ArX (X = I, Br, Cl).^[81] J. K. Kochi *et al.* beobachtete als Hauptprodukt den Nickel(II)-Komplex der oxidativen Addition [Ni(PEt₃)₂(X)(Ar)]. Des Weiteren wurde als Nebenprodukt der durch ESR-Spektroskopie nachgewiesene Nickel(I)-Komplex [Ni(PEt₃)₂(X)] vermutet. J. K. Kochi *et al.* postuliert einen Reaktionsmechanismus, in dem Elektronentransfer eine wesentliche Rolle spielt. Hierbei übernimmt der Metall-Komplex die Rolle des Elektronen-Donors und das Arylhalogenid (ArX) die Rolle des Elektronen-Akzeptors. Dieser Reaktionspfad lässt sich nicht auf unser System (**5** + C₆F₆) übertragen, da CV-Messungen (Abbildung 26) gezeigt haben, dass ein Elektronentransfer von **5** auf Hexafluorbenzol auszuschließen ist. In den Jahren 2010 und 2011 veröffentlichten die Gruppen um K. Matsubara und J. Louie die NHC-stabilisierten, dreifach koordinierten, T-förmigen, radikalischen Nickel(I)-Komplexe [Ni^I(NHC)₂(X)] (NHC = Dipp₂Im, Mes₂Im; X = Cl, Br, I) (Abbildung 41).^[82]

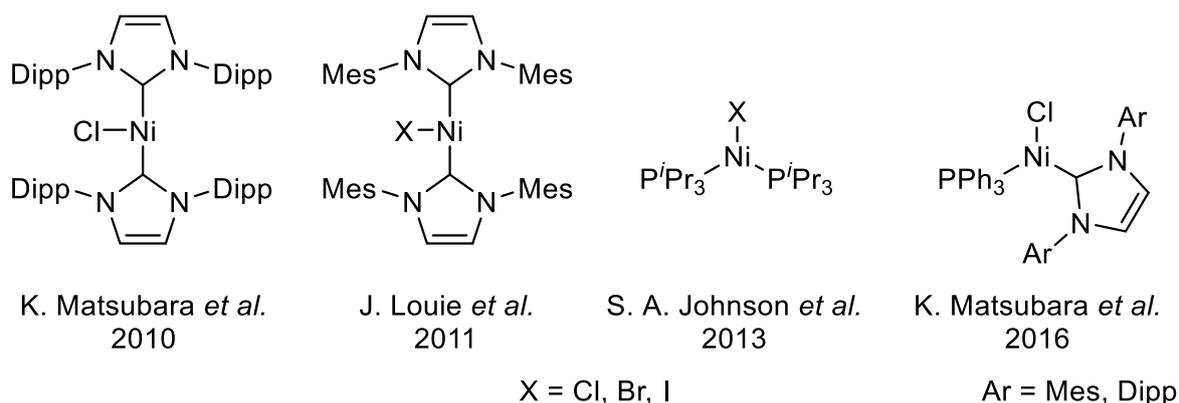
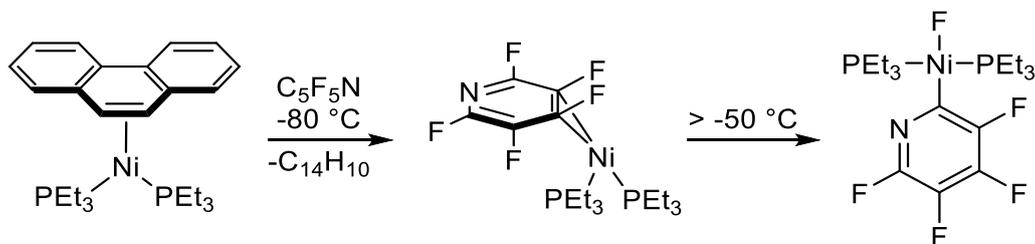


Abbildung 41: Nickel(I)halogenid-Komplexe $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Dipp}_2\text{Im})_2(\text{Cl})]$,^[82a] $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{X})]$ ^[82c], $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\text{X})]$ ^[83] und $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Ar}_2\text{Im})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)]$ ^[84] (X = Cl, Br, I; Ar = Mes, Dipp).

K. Matsubara *et al.* beobachtete bei der Umsetzung des linearen Nickel(0)-Komplexes $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})_2]$ mit verschiedenen Arylchloriden in Toluol die Bildung der Nickel(I)-Verbindung $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Dipp}_2\text{Im})_2(\text{Cl})]$ sowie das entsprechende Biaryl. Der NHC-Ligand Dipp_2Im in der Verbindung $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Dipp}_2\text{Im})_2(\text{Cl})]$ weist eine gewisse Labilität auf und reagiert in Lösung unter Abspaltung eines Liganden zum dinuklearen Chloro-verbrückten Nickel-Komplex $[\text{Ni}_2(\text{Dipp}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$.^[82a, 82b] Ein Jahr später veröffentlichte J. Louie *et al.* die Isolierung des Mes_2Im -Pendents $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{X})]$ (X = Cl, Br, I), welches durch die Reaktion von $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) und Ph-X bei Raumtemperatur erhältlich ist, wobei die Bildung von Benzol als Nebenprodukt beobachtet werden kann.^[82c] Das Phosphan-Analogon $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\text{X})]$ (X = Cl, Br, I) (Abbildung 41) konnte von S. A. Johnson *et al.* 2013 durch die Umsetzung von *trans*- $[\text{Ni}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\text{X})_2]$ mit einem leichten Überschuss von $[\text{Ni}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ in *n*-Pentan dargestellt werden.^[83] Kürzlich veröffentlichte K. Matsubara *et al.* die gemischt NHC/Phosphan-substituierten Nickel(I)-Komplexe $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{NHC})(\text{PPh}_3)(\text{Cl})]$ (NHC = Mes_2Im , Dipp_2Im) (Abbildung 41).^[84] Die von S. A. Johnson und K. Matsubara und Mitarbeitern dargestellten Phosphan- bzw. gemischt NHC/Phosphan-substituierten Nickel(I)halogenido-Komplexe bilden durch die sterisch weniger anspruchsvollen Phosphanliganden ein Y-förmiges Koordinationsmuster aus. In dieser Arbeit wurde durch ESR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktion von **5** mit C_6F_6 (Abbildung 25) der Nickel(I)fluorido-Komplex $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})]$ (**30**) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in THF nach ca. 5 s beobachtet, jedoch zeigt **30** im Vergleich zu den Nickelhalogenido-Radikalen der höheren Homologe $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{X})]$ (X = Cl, Br, I) eine sehr hohe Reaktivität. So verschwindet das Signal von **30** im ESR-Spektrum nach wenigen Sekunden und es wird weder das freie Pentafluorophenylradikal noch ein

daraus resultierendes C–C-Kupplungsprodukt beobachtet. Stattdessen wurden mögliche Folgeprodukte der Form *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (**22**), [Ni^I(Mes₂Im)₂(C₆F₅)] (**29**) und *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(C₆F₅)₂] (**33**) nachgewiesen. Das NMR-Kontrollexperiment von **5** und Ph-F führt nicht zum entsprechenden Nickel(I)-Radikal [Ni^I(Mes₂Im)₂(F)] (**30**), sondern zum diamagnetischen Komplex *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(C₆H₅)]. Die höhere Stabilität der Kohlenstoff-Fluor-Bindung im Vergleich zu den höheren Homologen Ph-X (X = Cl, Br, I) zeigt sich durch die drastischeren Reaktionsbedingungen. So ist nach 20 h bei Raumtemperatur im ¹H- und ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum keine Reaktion zwischen **5** und Ph-F zu beobachten und erst nach Erhitzen der Reaktionslösung auf 80 °C für 85 h kann die Insertion der Nickel-Einheit in die Kohlenstoff-Fluor-Bindung beobachtet werden. NMR-spektroskopisch ist die Insertion durch die charakteristische Hochfeld-Verschiebung im ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum des Ni–F-Signals zu -323.5 ppm zu verfolgen. Die Arbeitsgruppe um S. A. Johnson untersuchte eingehend die Reaktivität von Synthons für [Ni(PEt₃)₂] gegenüber teil- und perfluorierten Aromaten.^[28c, 29e, 75, 85] Die Untersuchungen zeigen beispielsweise bei der Umsetzung von [Ni(PEt₃)₂(η²-C₁₄H₁₀)] mit Perfluorpyridin bei -80 °C zunächst die Adduktbildung [Ni(PEt₃)₂(η²-C₅F₅N)] mit anschließender Insertion in die Kohlenstoff-Fluor-Bindung (Schema 40).^[85b]

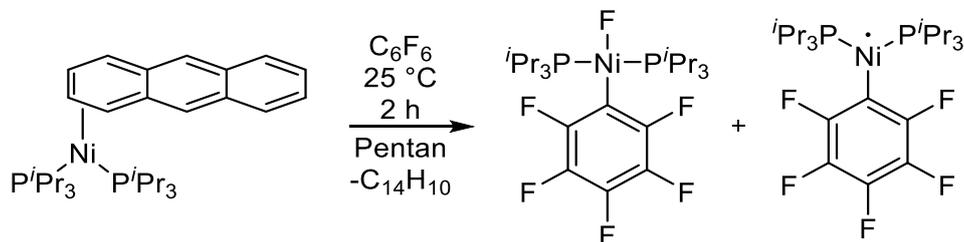


Schema 40: Umsetzung von [Ni(PEt₃)₂(η²-C₁₄H₁₀)] mit Perfluorpyridin zu *trans*-[Ni(PEt₃)₂(F)(2,3,4,5-C₅F₄N)] mit dem η²-(C,C)-Addukt [Ni(PEt₃)₂(η²-C₅F₅N)] als Zwischenstufe.^[85b]

Diese Adduktbildung wird normalerweise mit einem konzertierten oder einem Ligand-assistierten Reaktionsmechanismus assoziiert.^{[15b, 28c, 28d, 34a, 34f, 37b, 41b, 45d, 85b,}

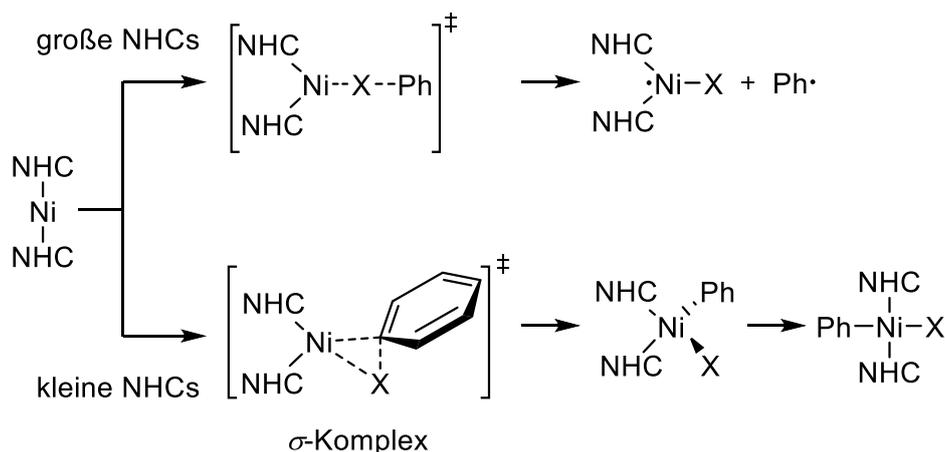
^{86]} S. A. Johnson *et al.* konnte jedoch im Lauf der C–F-Bindungsaktivierung (Schema 40) ein ESR-Signal beobachten, welches keiner konkreten Verbindung oder einem Übergangszustand zugeordnet werden kann.^[28c, 85] In Folgearbeiten aus dem Jahr 2014 konnte S. A. Johnson *et al.* bei der Reaktion des [Ni(P^{*i*}Pr₃)₂]-Synthons (*in situ* generiert aus [Ni(P^{*i*}Pr₃)₂(η²-C₁₄H₁₀)])) mit Hexafluorbenzol neben der Bildung des

C–F-Aktivierungsprodukt $trans\text{-}[\text{Ni}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$, die Nickel(I)-Spezies $[\text{Ni}^I(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$ identifizieren, was zumindest in Teilen für einen radikalischen Reaktionspfad spricht (Schema 41).^[75]



Schema 41: Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})]$ mit Hexafluorbenzol zur Nickel(II)-Spezies $trans\text{-}[\text{Ni}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ und der Nickel(I)-Spezies $[\text{Ni}^I(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$.

Kürzlich veröffentlichten D. J. Nelson und F. Maseras DFT-Rechnungen zur Reaktion von $[\text{Ni}(\text{NHC})_2]$ -Komplexen mit Arylhalogeniden (Ph-X ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Die Rechnungen zeigen, dass der Reaktionspfad durch die Sterik der NHC-Liganden bestimmt wird. So bevorzugen kleine NHC-Liganden ($\text{NHC} = \text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$) eine konzertierte oxidative Addition, was zur Ausbildung der diamagnetischen Nickel(II)-Komplexe der Form $trans\text{-}[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{X})(\text{Ph})]$ führt. Wohingegen sterisch anspruchsvolle NHC-Liganden ($\text{NHC} = \text{Mes}_2\text{Im}$) zu einer Halogenid-Abstraktion unter Bildung paramagnetischer Nickel(I)-Komplexe der Form $[\text{Ni}^I(\text{NHC})_2(\text{X})]$ und dem entsprechenden Phenylradikal führen (Schema 42).^[87]



Schema 42: DFT-Studie von D. J. Nelson und F. Maseras der unterschiedlichen Reaktionspfade von $[\text{Ni}(\text{NHC})_2]$ -Komplexen mit Ph-X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit sterisch anspruchsvollen NHCs (oben) und sterisch weniger anspruchsvollen NHCs (unten).^[87]

So ist die Bildung des für eine oxidative Addition zu erwartenden Übergangszustandes, eines σ -Komplexes $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-}(\text{C},\text{X})\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}\}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) stark endergon ($G_{\text{rel}} \sim 92 - 101 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) im Vergleich zur Koordination des Aromaten über das

Halogen an das Nickelatom ($G_{\text{rel}} \sim 0 - 34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[87] Jedoch beschränken sich die quantenmechanischen Untersuchungen von D. J. Nelson und F. Maseras auf die Kohlenstoff-Halogen-Aktivierung von einfach halogenierten Aromaten der höheren Homologen Ph-X (X = Cl, Br, I). Um einen genauen Einblick in den speziellen Fall der C–F-Bindungsaktivierung von C_6F_6 mit $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) zu erhalten, wurden mechanistische quantenchemische Untersuchungen zur Reaktion von **5** mit C_6F_6 durchgeführt. Die Berechnungen wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe um Holthausen aus Frankfurt^[50] angefertigt (PBE0-D3BJ/def2-TZVP/COSMO(THF)); Für Details siehe 4.1.6 Quantenmechanische Berechnungen).

Für die Insertion von **5** in die Kohlenstoff-Fluor-Bindung wurden drei mögliche Mechanismen in Betracht gezogen: a) ein konzertierter Mechanismus über einen C–F σ -Komplex (Abbildung 42), b) ein radikalischer Reaktionspfad mit Fluorid-Abstraktion von C_6F_6 als Schlüsselschritt (Abbildung 43 und 44) und c) ein NHC-assistierter Reaktionspfad (Abbildung 45). Zuerst wurde der konzertierte Reaktionsmechanismus über einen σ -Komplex (**5 σ**) überprüft, wobei die Rechnungen das *cis*-Isomer *cis*- $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**22^{cis}**) als Produkt voraussagen (Abbildung 42).

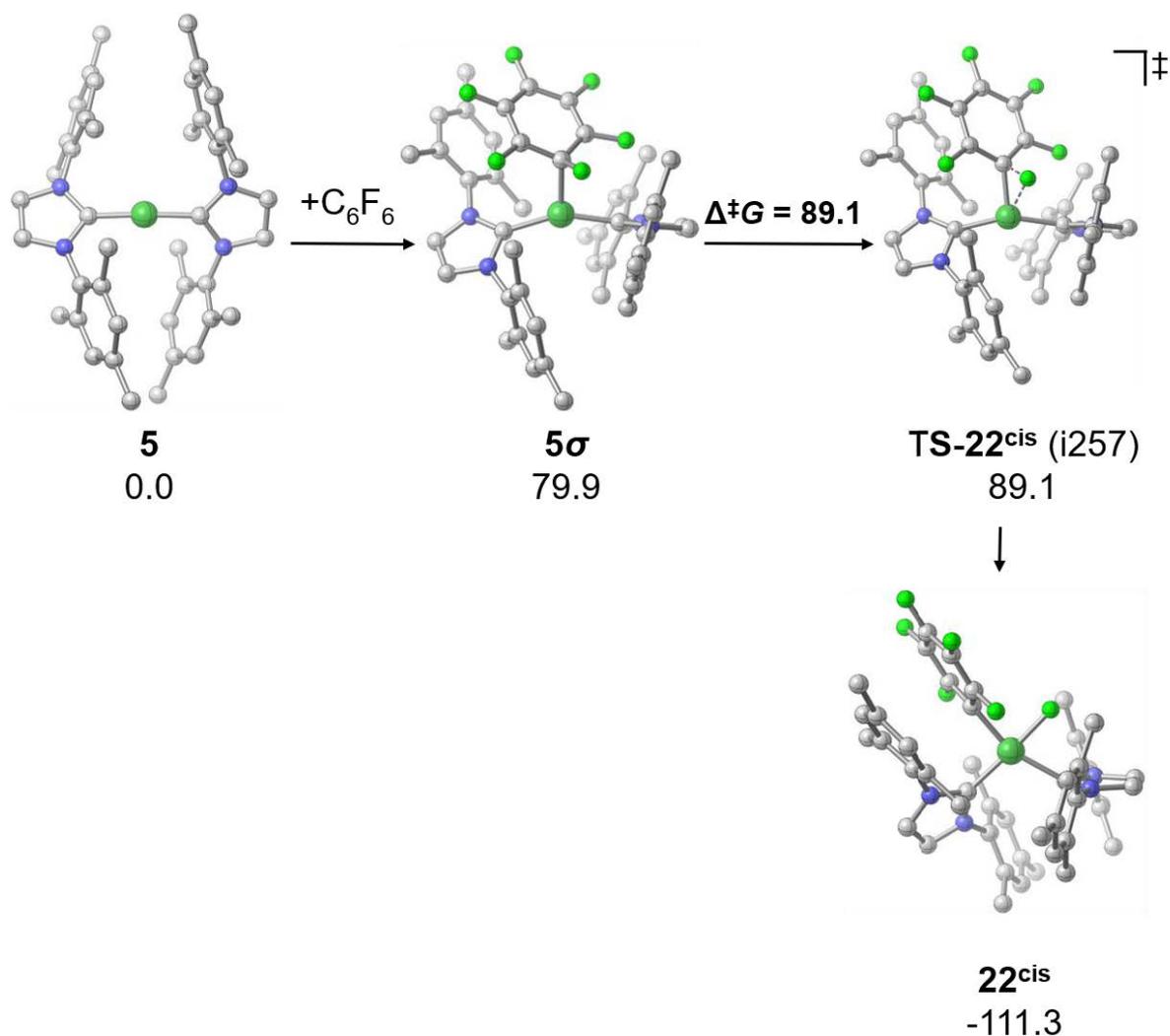


Abbildung 42: DFT-Rechnungen (PBE0-D3BJ/def2-TZVP/COSMO(THF)) zur Reaktion von $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) mit C_6F_6 über einen konzertierten Reaktionspfad unter oxidativer Addition zu $\text{cis}-[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**22^{cis}**) (ΔG^{298} in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Es wird zunächst der σ -Komplex **5 σ** gebildet, welcher sich dann zum Übergangszustand **TS-22^{cis}** umlagert und mit anschließender Insertion in die C–F-Bindung das Produkt **22^{cis}** ausbildet. Auch wenn das gebildete *cis*-Isomer mit -111.3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ energetisch stark begünstigt ist, ist die Energiebarriere zur Ausbildung des σ -Komplexes **5 σ** und des Übergangszustandes **TS-22^{cis}** mit 79.9 bzw. 89.1 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ stark endergon. Des Weiteren konnte die Ausbildung des *cis*-Isomeres **22^{cis}** im Laufe der experimentellen Untersuchungen der Reaktion von **5** mit C_6F_6 nicht beobachtet werden. Somit sollte der konzertierte Reaktionsmechanismus hinzu $\text{cis}-[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**22^{cis}**) bei der Umsetzung von **5** und C_6F_6 keine Rolle spielen.

Aufgrund der Beobachtung verschiedener Übergangsmetall-Radikale im Laufe der experimentellen mechanistischen Untersuchungen, wurde eine Fluorid-Abstraktion von C_6F_6 durch **5** in Betracht gezogen (Abbildung 43). Die Rechnungen sind angelehnt an die in Schema 42 diskutierten, quantenchemischen Untersuchungen von D. J. Nelson und F. Maseras über das Auftreten von Metallradikalen bei der Reaktion von $[Ni(Mes_2Im)_2]$ (**5**) mit Ph-Cl, Ph-Br und Ph-I.^[87]

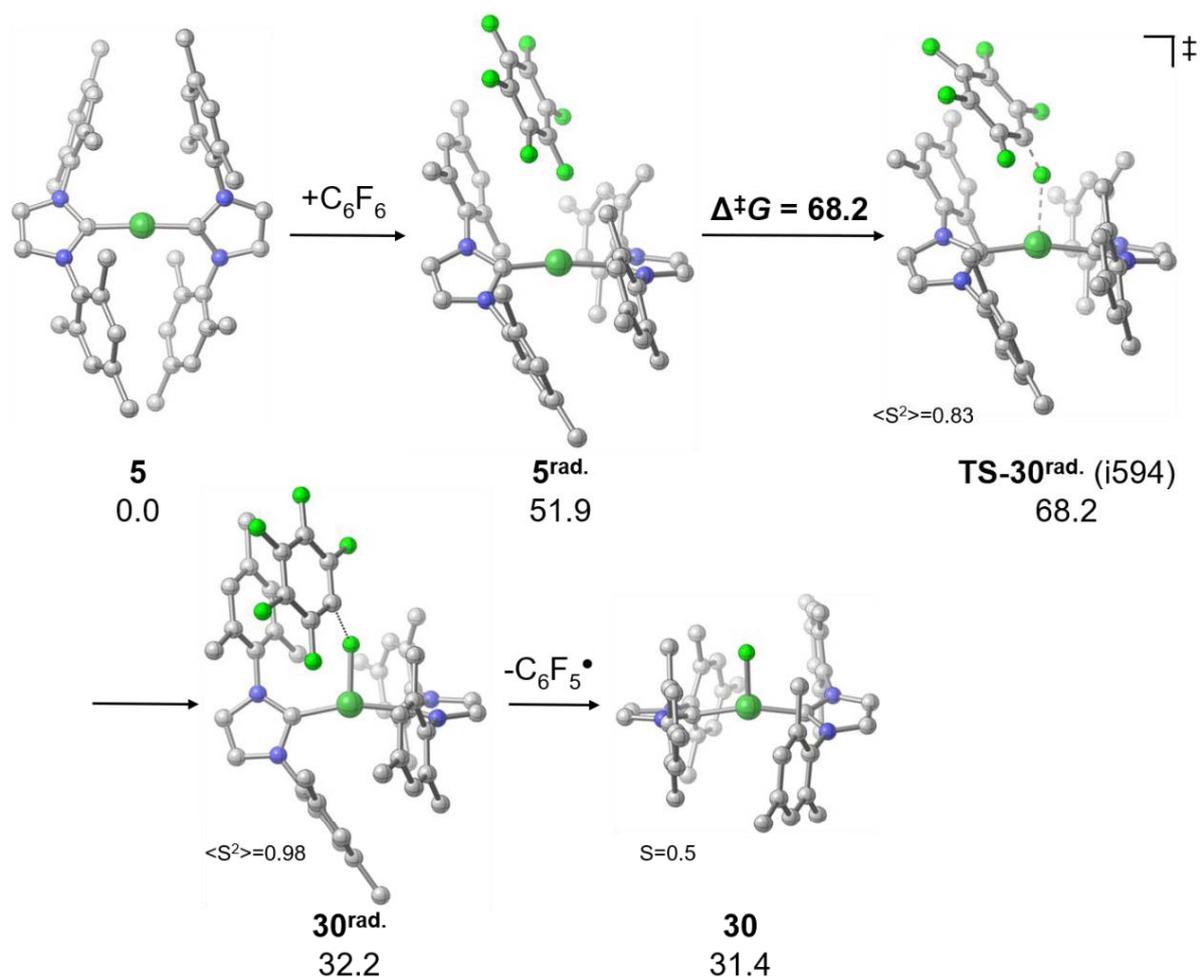


Abbildung 43: DFT-Rechnungen (PBE0-D3BJ/def2-TZVP/COSMO(THF)) zur Reaktion von $[Ni(Mes_2Im)_2]$ (**5**) mit C_6F_6 über einen radikalischen Reaktionspfad mit Fluorid-Abstraktion von C_6F_6 (ΔG^{298} in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Die Rechnungen sagen zunächst eine Annäherung von C_6F_6 über ein Fluoratom an den zweifach NHC-stabilisierten Nickel(0)-Komplex **5** voraus. Dabei wird das Addukt **5rad.** gebildet, welches $51.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ über dem Energieniveau der Startverbindungen **5** und C_6F_6 liegt. In **5rad.** ist die Bindungssituation des C_6F_6 Molekül nahezu unverändert und die C–F-Bindungsabstände liegen mit 1.315 und 1.323 Å in dem Bereich, der für unkoordiniertes C_6F_6 gefunden wird (ca. 1.32 Å).^[88] Die Zwischenstufe **5rad.** stabilisiert

sich über van-der-Waals π -stacking Wechselwirkungen zwischen dem Fluoraromaten und dem NHC-Mesitylsubstituenten, welche nahezu parallel zueinander liegen. Der $C_{\text{Mesityl}}-C_{\text{Fluoraromat}}$ -Abstand in der Zwischenstufe **5^{rad.}** liegt zwischen 3.510 und 3.728 Å und liegt damit in einem ähnlichen Bereich, der bei der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Benzol und C_6F_6 gefunden wird (3.4 bzw. 3.7 Å).^[7a, 26h, 89] Die Fluorid-Abstraktion verläuft dann über den frühen Übergangszustand **TS-30^{rad.}**, wobei ausgehend von **5** und C_6F_6 eine Energiebarriere von $68.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ überwunden werden muss. In **TS-30^{rad.}** ist die C–F-Bindung des Fluoraromaten mit 1.380 Å bereits etwas aufgeweitet (in **5^{rad.}**: 1.315 bis 1.323 Å), jedoch ist die Ni–F-Bindung mit einem Abstand von 2.317 Å noch nicht vollständig ausgebildet. Die Bindungssituation ändert sich in der Zwischenstufe **30^{rad.}**. Die Ni–F-Bindung ist in **30^{rad.}** mit 1.967 Å fast vollständig ausgebildet und der C–F-Abstand in Hexafluorbenzol nimmt mit 2.089 Å deutlich zu. Das Produkt **30**, welches aus der vollständigen Fluorid-Abstraktion resultiert, weist nun eine vollständig ausgebildete Ni–F-Bindung (1.958 Å) auf. Der Bindungsabstand zwischen dem Zentralatom und dem Carben-Kohlenstoffatom in **30** beträgt 1.916 Å und einen Bindungswinkel von 164.6° in der $C_{\text{Carben}}\text{-Ni-}C_{\text{Carben}}$ -Achse. Auch wenn der Prozess der Fluorid-Abstraktion mit $31.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ endotherm ist, kann die Triebkraft der Reaktion durch die stark exothermen Folgereaktionen der entstandenen Radikale $C_6F_5\cdot$ und **30** erklärt werden (Abbildung 44).

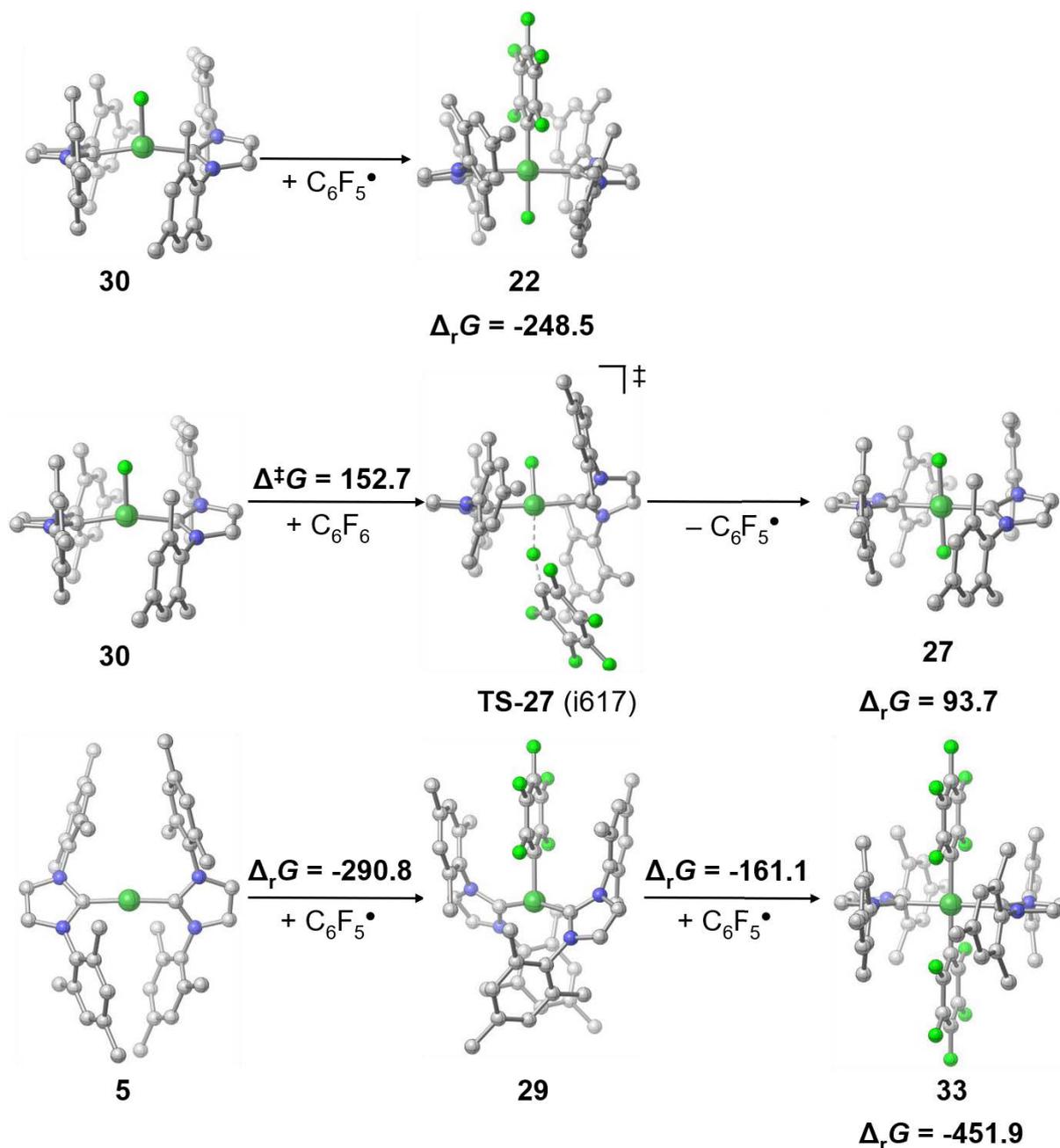


Abbildung 44: Durch DFT-Rechnungen ermittelte freie Enthalpien (PBE0-D3BJ/def2-TZVP/COSMO(THF)) zu möglichen radikalischen Reaktionsschritten von $\text{C}_6\text{F}_5^\bullet$ mit $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**), $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**29**) und $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})]$ (**30**) (ΔG^{298} in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

So ist beispielsweise die Rekombination von $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})]$ (**30**) und dem Pentafluorophenylradikal $\text{C}_6\text{F}_5^\bullet$ zu **22** mit $-248.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ eine stark exotherme Reaktion (Abbildung 44, oben). Ausgehend von **5** und C_6F_6 resultiert daraus eine thermodynamische Triebkraft der gesamten Reaktion von $-217.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mit einer maximalen Energiebarriere von $68.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, zur Ausbildung des Übergangszustandes **TS-30^{rad}**. Die alternative Reaktion von $\text{C}_6\text{F}_5^\bullet$ mit einem Molekül **5** zu dem Metallradikal $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**29**) ist mit $-290.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ebenso stark

exergonisch, wie die Addition eines weiteren Äquivalents $C_6F_5\cdot$ an **29** zum Bis(aryl)-Komplex *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(C₆F₅)₂] (**33**) (-161.1 kJ·mol⁻¹) (Abbildung 44, unten). Damit ergibt sich für die Reaktion von **5** und C₆F₆ zu **33** eine Gesamtenergie von -420.5 kJ·mol⁻¹. Die über DFT-Rechnung optimierten Geometrien von Komplex **29** mit einer Ni–C_{Carben}-Bindungslänge von 1.933 Å, einem Ni–C_{Fluoroaryl}-Abstand von 1.993 Å und einem Bindungswinkel C_{Carben}-Ni-C_{Carben} von 160.8 ° stimmen gut mit den experimentell ermittelten kristallographischen Daten für Verbindung **29** (Ni–C_{Carben} 1.923(2) Å, Ni–C_{Fluoroaryl} 1.984(3) Å, C_{Carben}-Ni-C_{Carben} 159.8(8) °) überein (Abbildung 36, links; Tabelle 5). Die DFT-optimierten Bindungslängen für den Bis(aryl)-Komplex *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(C₆F₅)₂] (**33**) sagen für Ni–C_{Carben} und Ni–C_{Fluoroaryl} Abstände von 2.003 bzw. 1.955 Å voraus und die optimierten Bindungswinkel für C_{Carben}-Ni-C_{Fluoroaryl} betragen jeweils 90.00 °. Zusätzlich wurde die Energiebarriere für die Bildung des, ebenfalls experimentell beobachteten Difluorido-Komplexes *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)₂] (**27**) ausgehend von **30** und einem weiteren Molekül C₆F₆ berechnet, die über eine weitere Fluorid-Abstraktion von C₆F₆ erfolgen kann (Abbildung 44, Mitte). Die Energiebarriere ist mit 152.7 kJ·mol⁻¹ sehr hoch, jedoch kann der hohe Energieaufwand durch die Bereitstellungen eines weiteren Moleküls C₆F₅· kompensiert werden. Somit beträgt die höchste zu überwindende Energiebarriere des radikalischen Reaktionspfades, mit Fluorid-Abstraktion von C₆F₆ als Schlüsselschritt zu *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (**22**) 68.2 kJ·mol⁻¹. Dieser Reaktionspfad würde zusätzlich die Entstehung der weiteren experimentell beobachteten Produkte *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)₂] (**27**), [Ni^I(Mes₂Im)₂(C₆F₅)] (**29**), [Ni^I(Mes₂Im)₂(F)] (**30**) und *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(C₆F₅)₂] (**33**) erklären.

Des Weiteren wurde ein NHC-assistierter Mechanismus ausgehend von **5** und C₆F₆ zu dem C–F-Bindungsaktivierungsprodukt *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (**22**) quantenchemisch untersucht (Abbildung 45).

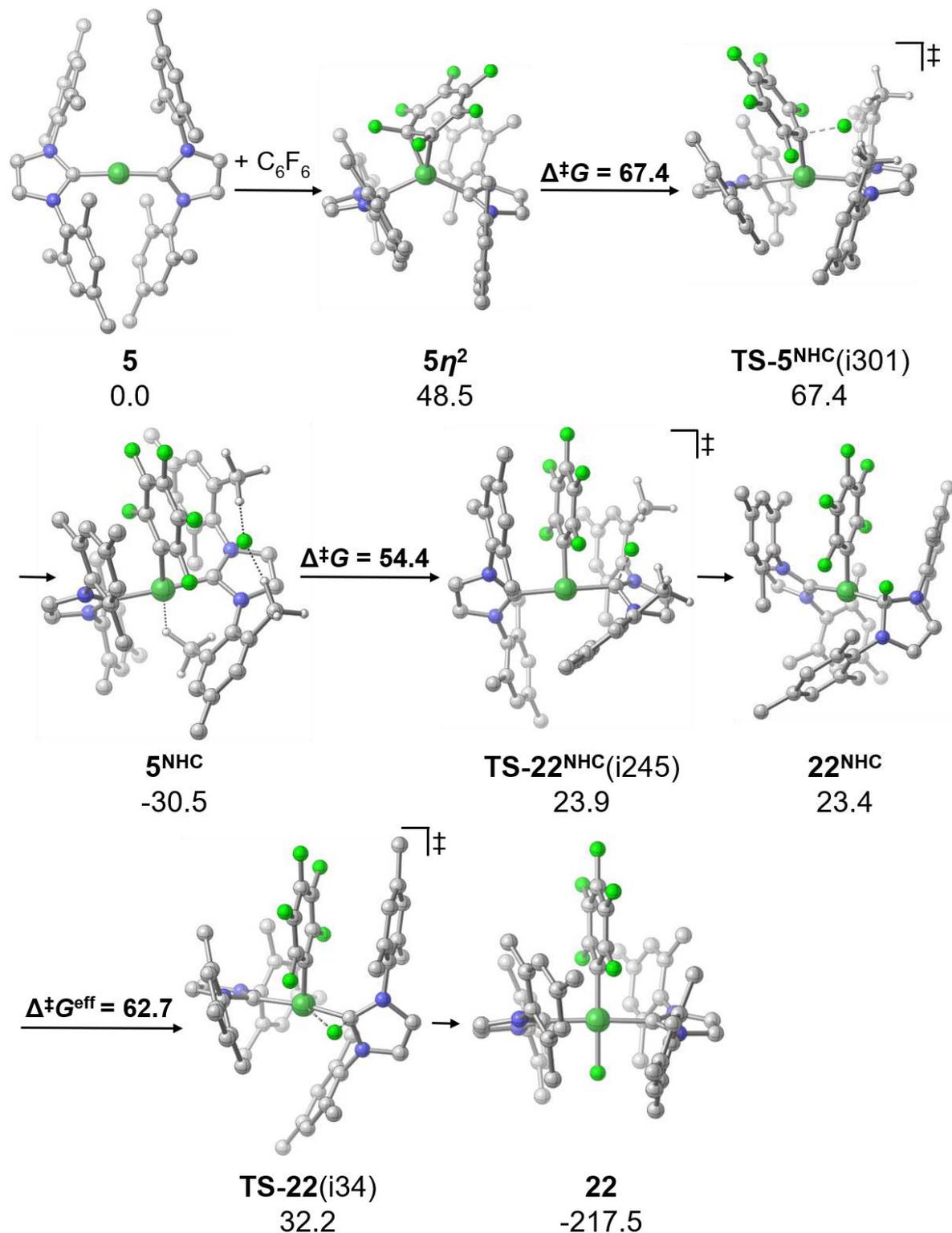


Abbildung 45: DFT-Rechnungen (PBE0-D3BJ/def2-TZVP/COSMO(THF)) zur Reaktion von $[Ni(Mes_2Im)_2]$ (**5**) mit C_6F_6 über einen NHC-assistierte Mechanismus zu $trans-[Ni(Mes_2Im)_2(F)(C_6F_5)]$ (**22**) (ΔG^{298} in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Die räumliche Annäherung von C_6F_6 an **5** erfolgt beim NHC-assistierte Reaktionspfad über ein η^2 -(C,C)-koordiniertes Addukt $[Ni(Mes_2Im)_2(\eta^2-C_6F_6)]$ (**5 η^2**), welches als

lokales Minimum mit einem Energieniveau von $48.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ermittelt werden konnte (Abbildung 45). Der π -Komplex $5\eta^2$ ist das energetisch günstigste C_6F_6 -Addukt und weist eine reduzierte Ladungsdichte des C_6F_6 -Fragments auf ($q_{\text{NPA}}(\text{C}_6\text{F}_6) = -0.69$). In Abbildung 46 ist die DFT-optimierte Struktur $5\eta^2$ mit ausgewählten Bindungslängen gezeigt. Die unsymmetrische Koordination des η^2 -(C,C)- C_6F_6 -Liganden von $5\eta^2$ hat einen Ni–C_{Fluoroaryl}-Abstand der beiden koordinierten Kohlenstoffatome von 1.889 und 2.056 Å zur Folge. Der C–C-Bindungsabstand der beiden an das Nickelatom koordinierten Kohlenstoffatome ist mit 1.456 Å im Vergleich zu den C–C-Bindungsabständen von 1.394 Å in dem restlichen Kohlenstoffgerüst des Fluoraromaten aufgeweitet. Bei den C–F-Bindungen der an diese Kohlenstoffatome gebundenen Fluorsubstituenten ist mit 1.396 bzw. 1.366 Å ebenso eine Bindungsverlängerung im Vergleich zu den restlichen C–F-Bindungen (1.3190 Å) zu beobachten.

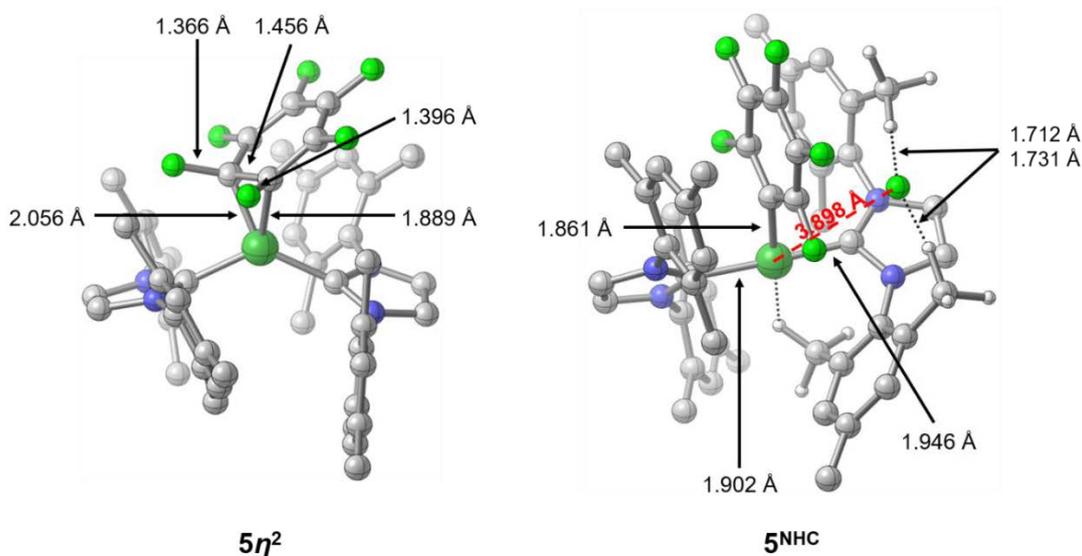


Abbildung 46: Ausgewählte Bindungslängen der DFT-optimierten Strukturen $5\eta^2$ (links) und 5^{NHC} (rechts) (PBE0-D3BJ/def2-TZVP/COSMO(THF)). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet (Mit Ausnahme der Wasserstoffatome der Methylgruppen von 5^{NHC}).

Ausgehend von **5** und C_6F_6 ist der heterolytische C–F-Bindungsbruch über den Übergangszustand $\text{TS-}5^{\text{NHC}}$ mit einer Aktivierungsbarriere von $67.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ verbunden (Abbildung 45). Die daraus resultierende Zwischenstufe $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)]^+[\text{F}]^-$ (5^{NHC}) (Abbildung 46, rechts) geht mit einem Energiegewinn von $97.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ einher. Das Kation $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)]^+$ in 5^{NHC} nimmt eine T-förmige Struktur ($\text{C}_{\text{NHC}}\text{-Ni-C}_{\text{Fluoroaryl}}$: 94.15° bzw. 85.21°) mit einer vollständig ausgebildeten Ni–C_{Fluoroaryl}-Bindung (1.861 Å) ein. Die Bindungsabstände zwischen dem Zentralatom

und den beiden NHCs betragen 1.946 bzw. 1.902 Å. Das Fluoridanion ist weder an das Nickelatom (Ni–F: 3.898 Å), noch an das Carben-Kohlenstoffatom ($C_{\text{Carben}}\text{–F}$: 3.086 Å) oder an den Fluoraromaten ($C_{\text{Fluoroarom}}\text{–F}$: 2.7598 Å) gebunden. Es wird in der Tasche zwischen den Mesitylsubstituenten eines NHCs durch die Wasserstoffatome der *N*-Mesityl Methylgruppen stabilisiert ($H_{\text{Methyl}}\text{–F}$: 1.7126 bzw. 1.7306 Å). Anschließend wird das Fluoridion über den Übergangszustand **TS-22^{NHC}** ($\Delta^\ddagger G = 54.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) auf einen NHC-Ligand übertragen. Durch Ausbildung einer $C_{\text{Carben}}\text{–F}$ -Bindung (1.420 Å) wird die Zwischenstufe **22^{NHC}** gebildet. Durch Überwindung einer Energiebarriere von $62.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ findet eine Rotation des NHC-Liganden über die Zwischenstufe **TS-22** statt. Schließlich wird das C–F-Aktivierungsprodukt *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (**22**) durch die Übertragung des Fluorids auf das kationische Nickelatom gebildet. Ausgehend von **TS-22** ist der Fluoridtransfer mit einem Energiegewinn von $-249.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ stark exergon. Somit beträgt die höchste zu überwindende Energiebarriere des NHC-assistierten Reaktionspfad für die C–F-Bindungsaktivierung $67.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Die quantenchemischen Untersuchungen im Zuge der Insertion von **5** in die Kohlenstoff-Fluor-Bindung von Hexafluorbenzol zeigen, dass sowohl ein radikalischer (Abbildung 43) als auch ein NHC-assistierter Reaktionspfad (Abbildung 45) zum C–F-Aktivierungsprodukt *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (**22**) in Frage kommt. Die berechneten maximalen Energiebarrieren unterscheiden sich in beiden Reaktionswegen nur um $0.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, was innerhalb der Genauigkeit der Methode liegt. Der radikalische Reaktionspfad verläuft über eine Fluorid-Abstraktion von C₆F₆ durch **5**. Die Annäherung von C₆F₆ erfolgt durch eine *end-on* Koordination des Fluoraromaten über einen der Fluorsubstituenten an das Nickelatom. Nach homolytischem C–F-Bindungsbruch werden die Radikale [Ni^I(Mes₂Im)₂(F)] (**30**) und C₆F₅• mit einer maximalen Energiebarriere von $68.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gebildet (Abbildung 43). Die Entstehung von **30** ist mit $31.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zunächst leicht endergonisch, jedoch ist die Rekombination der entstandenen Radikale C₆F₅• und **30** zu *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (**22**) stark exergon ($\Delta_r G = -248.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Zusätzlich können über den radikalischen Reaktionspfad die experimentell beobachteten Produkte *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)₂] (**27**), [Ni^I(Mes₂Im)₂(C₆F₅)] (**29**) und *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(C₆F₅)₂] (**33**) durch Rekombinationsreaktionen (Abbildung 44) erklärt werden.

Der NHC-assistierte Reaktionsmechanismus für die C–F-Bindungsaktivierung von **5** und C₆F₆ startet über den η^2 -(C,C)-koordinierten Komplex [Ni(Mes₂Im)₂(η^2 -C₆F₆)] (**5 η^2**) (48.5 kJ·mol⁻¹). Durch eine heterolytische C–F-Bindungsspaltung wird der kationische Nickel-Komplex [Ni(Mes₂Im)₂(C₆F₅)]⁺ und ein Fluoridanion gebildet (**TS-5^{NHC}**, Abbildung 45). Das Fluoridanion wird von einem NHC-Liganden eingefangen und nach anschließender Rotation des NHCs wird das Fluorid auf das Nickelatom übertragen und *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (**22**) gebildet (Abbildung 45). Die Ausbildung von **22** über den NHC-assistierten Reaktionsmechanismus verläuft über eine maximale Energiebarriere von 67.4 kJ·mol⁻¹ und ist insgesamt stark exergon (-217.5 kJ·mol⁻¹). Nachdem die berechnete Aktivierungsbarriere des konzertierten Reaktionsmechanismus (89.1 kJ·mol⁻¹ für **TS-22^{cis}**, Abbildung 42) zu **22^{cis}** deutlich höher als für den radikalischen (68.2 kJ·mol⁻¹ für **TS-30^{rad.}**, Abbildung 43) oder den NHC-assistierten Reaktionspfad (67.4 kJ·mol⁻¹ für **TS-5^{NHC}**, Abbildung 45) liegt, sollte dieser keine Rolle in der Reaktion von **5** und C₆F₆ spielen.

Vergleich der Insertion von [Ni(*i*Pr₂Im)₂] (**1a**) und [Ni(Mes₂Im)₂] (**5**) in die C–F-Bindung von C₆F₆

Experimentelle Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus von [Ni(*i*Pr₂Im)₂] (**1a**) und [Ni(Mes₂Im)₂] (**5**) gegenüber Fluoraromaten sowie quantenchemische Berechnungen zum Mechanismus der C–F-Aktivierung von C₆F₆ durch die NHC-stabilisierten Nickel(0)-Komplexe geben ein umfassendes Bild. Sowohl mit dem kleinen NHC *i*Pr₂Im als auch mit dem sterisch anspruchsvolleren NHC Mes₂Im ist die Bildung von *trans*-[Ni(NHC)₂(F)(C₆F₅)] (NHC = *i*Pr₂Im **3**, = Mes₂Im **22**) eine stark exotherme Reaktion ($\Delta G^{298}(\textit{iPr}_2\text{Im}) = -238.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta G^{298}(\text{Mes}_2\text{Im}) = -217.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und gegenüber der Ausbildung des *cis*-Isomers sowohl kinetisch als auch thermodynamisch bevorzugt. Als möglicher Reaktionspfad wurde für die Reaktion **1a** und **5** mit C₆F₆ jeweils ein konzertierter, ein NHC-assistierter und ein radikalischer Reaktionsmechanismus durch quantenchemische Rechnungen überprüft.

Bei der Reaktion von **1a** und C₆F₆ wird zunächst der η^2 -(C,C)-koordinierte Komplex [Ni(*i*Pr₂Im)₂(η^2 -C₆F₆)] (**2**) gebildet, welcher dann zu *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (**3**) weiter reagiert. Ausgehend von **2** ist sowohl ein konzertierter (Abbildung 47, oben) als auch ein NHC-assistierter (Abbildung 47, unten) Reaktionsmechanismus möglich.

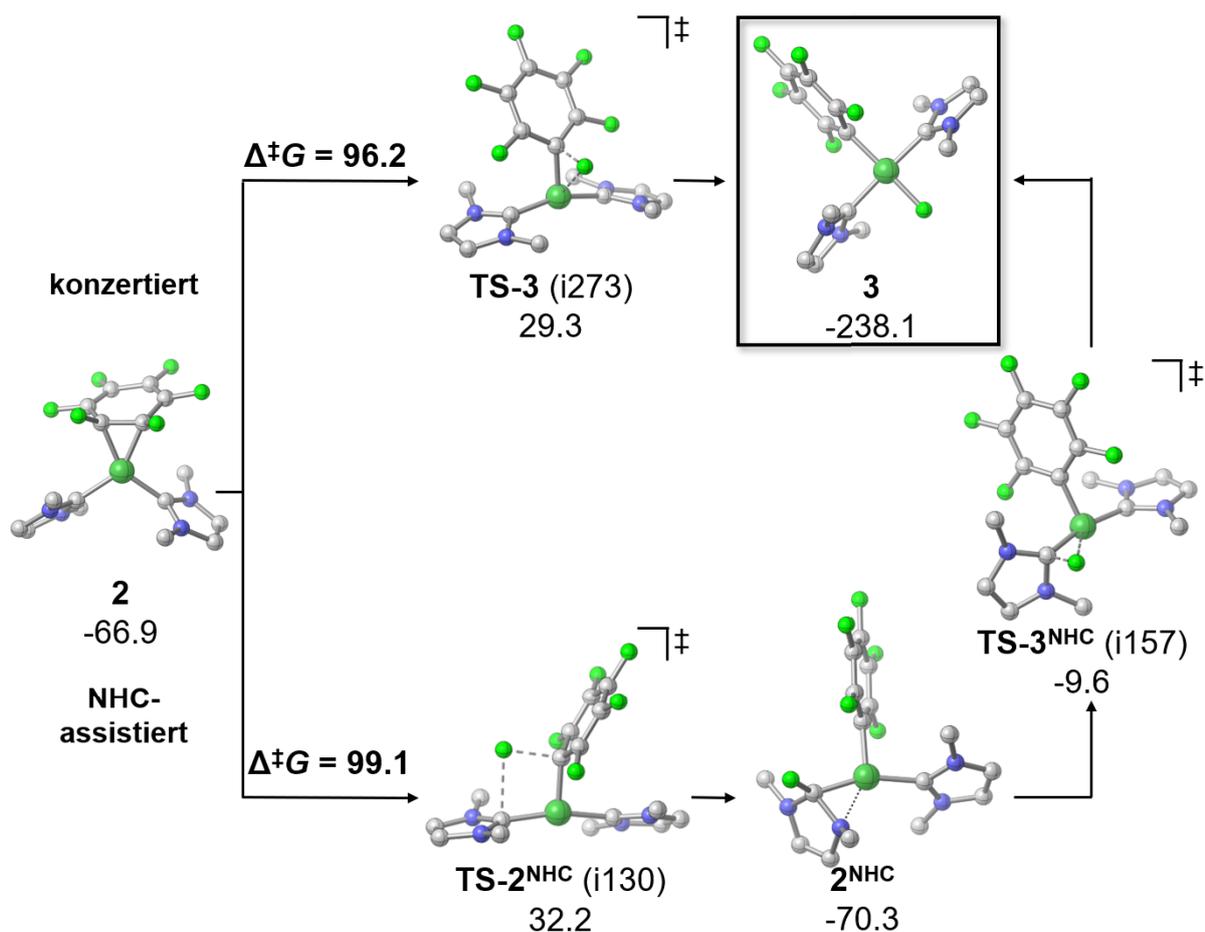


Abbildung 47: DFT-Rechnungen (PBE0-D3BJ/def2-TZVP/COSMO(THF)) zur Reaktion von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ (**1a**) mit C_6F_6 ausgehend von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$ (**2**) zu dem C–F-Aktivierungsprodukt $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**3**) über einen konzertierten (oben) und über einen NHC-assistierten Reaktionsmechanismus (unten) (ΔG^{298} in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht und die *iso*-Propylgruppe von Pr_2Im als Kohlenstoffatom abgebildet.

Die Energiebarrieren zu den entscheidenden Übergangszuständen **TS-3** ($\Delta^\ddagger G(\text{konzertiert}) = 96.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und **TS-2^{NHC}** ($\Delta^\ddagger G(\text{NHC-assistiert}) = 99.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) der beiden plausiblen Reaktionsmechanismen unterscheiden sich nur um $2.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, wobei der konzertierte Mechanismus energetisch leicht bevorzugt ist. Beim konzertierten Reaktionsmechanismus befindet sich die Ebene des Fluoraromaten im entscheidenden Übergangszustand **TS-3** senkrecht zur NHC-Ni-NHC-Ebene, woraufhin im Laufe der C–F-Bindungsspaltung direkt das *trans*-koordinierte Produkt **3** ausgebildet wird (Abbildung 47, oben). Beim NHC-assistierten Reaktionsmechanismus befindet sich die Ebene des Fluoraromaten in der NHC-Ni-NHC-Ebene, woraufhin ein Fluorid im Lauf der C–F-Bindungsspaltung

zunächst auf das Carben-Kohlenstoffatom übertragen wird (**2^{NHC}**) und nach Rotation des NHCs (**TS-3^{NHC}**) unter Ausbildung von **3** auf das Nickelatom transferiert wird. Im Vergleich dazu ist Bildung von *cis*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (**3^{cis}**) über einen konzertierten Reaktionsmechanismus mit einer um 15.9 kJ·mol⁻¹ höheren Energiebarriere verbunden. Der radikalische Reaktionspfad zu **3** ist mit einer Energiebarriere von 32.2 kJ·mol⁻¹ gegenüber den anderen Reaktionspfaden energetisch deutlich benachteiligt.

Bei der Reaktion von **5** und C₆F₆ zu *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (**22**) ist sowohl ein NHC-assistierter (Abbildung 48, oben) als auch ein radikalischer (Abbildung 48, unten) Reaktionsmechanismus möglich. Die beiden plausiblen Reaktionsmechanismen unterscheiden sich in ihrer maximalen Energiebarriere zu den entscheidenden Übergangszuständen **TS-5^{NHC}** ($\Delta^\ddagger G(\text{NHC-assistiert}) = 67.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und **TS-30^{rad.}** ($\Delta^\ddagger G(\text{radikalisch}) = 68.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) nur um 0.8 kJ·mol⁻¹, wobei der NHC-assistierte Reaktionspfad energetisch minimal bevorzugt ist. Entscheidend für die Wahl des Reaktionsmechanismus (NHC-assistiert (**5 η^2**) vs. radikalisch (**5^{rad.}**)) ist die Annäherung des Fluoraromaten an den Nickel(0)-Komplex **5** (Abbildung 48).

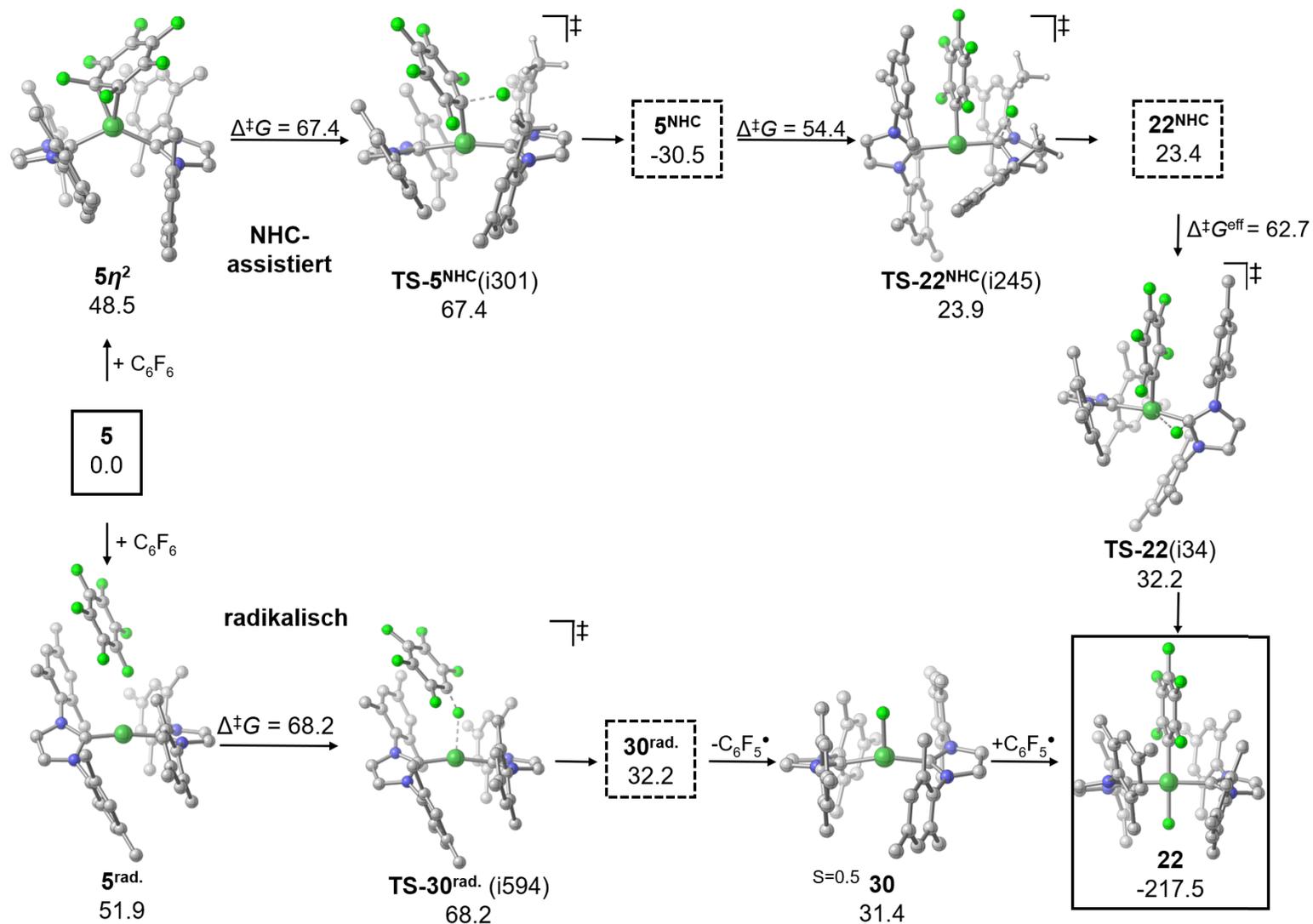


Abbildung 48: DFT-Rechnungen (PBE0-D3BJ/def2-TZVP/COSMO(THF)) zur Reaktion von $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) mit C_6F_6 zum C–F-Aktivierungsprodukt $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**22**) über einen NHC-assistierten (oben) und radikalischen Reaktionsmechanismus (unten) (ΔG^{298} in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Erfolgt die Annäherung von C_6F_6 über den η^2 -(C,C)-koordinierten Komplex $[Ni(Mes_2Im)_2(\eta^2-C_6F_6)]$ (**5 η^2**) erfolgt die C–F-Bindungsaktivierung über einen NHC-assistierten Reaktionspfad. Im entscheidenden Übergangszustand **TS-5^{NHC}** befindet sich die Ebene des Fluoraromaten nahezu senkrecht zu der NHC-Ni-NHC-Ebene. Dadurch wird bei der C–F-Bindungsspaltung das Fluorid in die Koordinationssphäre des NHC-Liganden übertragen und nach anschließender Rotation des NHCs unter Ausbildung von **22** wieder auf das Nickelatom transferiert. Beim radikalischen Reaktionspfad erfolgt die Annäherung von C_6F_6 an **5** über einen Fluorsubstituenten des Fluoraromaten (**5^{rad.}**), der im Lauf der Reaktion abstrahiert wird und folglich die Radikale **30** und $C_6F_5\cdot$ gebildet werden. Ausgehend von den gebildeten reaktiven Radikalen **30** und $C_6F_5\cdot$ kann nicht nur die Bildung von **22**, sondern auch die Bildung der weiteren experimentell beobachteten Produkte *trans*- $[Ni(Mes_2Im)_2(F)_2]$ (**27**), $[Ni^I(Mes_2Im)_2(C_6F_5)]$ (**29**) und *trans*- $[Ni(Mes_2Im)_2(C_6F_5)_2]$ (**33**) erklärt werden (Abbildung 32 und 38). Die Bildung der Radikale **30** und $C_6F_5\cdot$ ist zwar leicht endergonisch, jedoch stellen die Folgereaktionen wie zum Beispiel die Rekombination von **30** und $C_6F_5\cdot$ zu **22** oder die Bildung von **29** durch Addition von $C_6F_5\cdot$ an **5** die thermodynamische Triebkraft der Reaktion dar (Abbildung 44). Im Vergleich dazu führt ein konzertierter Reaktionsmechanismus zur Bildung des energetisch deutlich weniger bevorzugten *cis*-Isomeren *cis*- $[Ni(Mes_2Im)_2(F)(C_6F_5)]$ (**22^{cis}**) (**22^{cis}**: $-111.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, **22**: $-217.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Zusätzlich ist die Energiebarriere um $21.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $20.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ höher als beim radikalischen bzw. NHC-assistierten Reaktionsmechanismus.

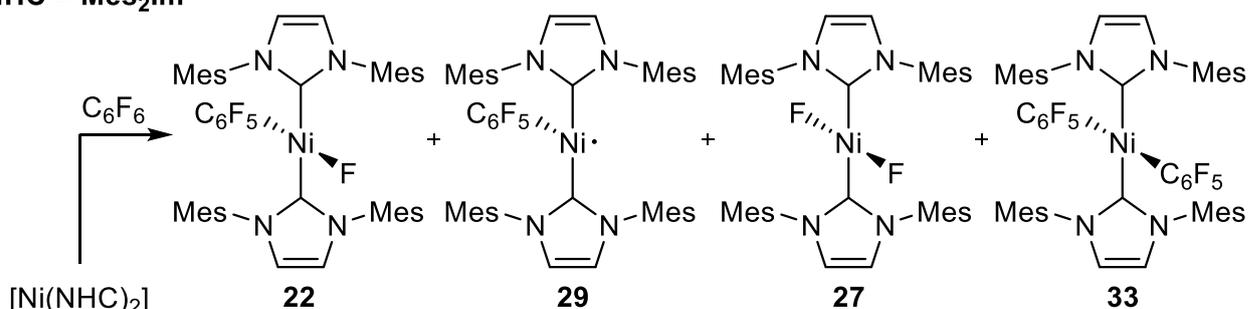
Somit können die kürzlich veröffentlichten quantenchemischen Arbeiten zur Kohlenstoff-Halogen-Bindungsaktivierung von Ph-X (X = Cl, Br, I) mit $[Ni(NHC)_2]$ -Komplexen von D. J. Nelson und F. Maseras nur teilweise auf die C–F-Bindungsaktivierung von C_6F_6 übertragen werden. Die Rechnungen von D. J. Nelson und F. Maseras zeigen, dass der Reaktionspfad maßgeblich von der Sterik der NHC-Liganden bestimmt wird. So bevorzugen kleine NHC-Liganden (NHC = Me_2Im^{Me}) einen konzertierten, wohingegen sterisch anspruchsvolle NHC-Liganden (NHC = Mes_2Im) einen radikalischen Reaktionsmechanismus bevorzugen.^[87]

Die quantenchemischen Rechnungen in dieser Arbeit bestätigen, dass die C–F-Bindungsaktivierung von C_6F_6 mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Nickel(0)-Komplex **1a** einem konzertierten und mit dem sterisch anspruchsvollen

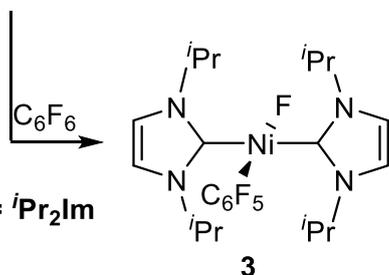
Nickel(0)-Komplex $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) einem radikalischen Reaktionsmechanismus folgt. Jedoch konnte zusätzlich gezeigt werden, dass für die C–F-Bindungsaktivierung von Hexafluorbenzol mit $[\text{Ni}(\text{NHC})_2]$ -Komplexen zusätzlich eine NHC-assistierter Reaktionsmechanismus in Betracht gezogen werden muss. Der sowohl für sterisch anspruchsvolle (Mes_2Im) als auch für sterisch weniger anspruchsvolle ($i\text{Pr}_2\text{Im}$) NHCs energetisch plausibel ist.

Zusätzlich sagen die quantenchemischen Rechnungen für die C–F-Bindungsaktivierung von C_6F_6 mit dem sterisch anspruchsvolleren Nickel(0)-Komplex **5** im Vergleich zu **1a** insgesamt eine um ca. $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ niedrigere Energiebarriere voraus (**5**: $\Delta^\ddagger G(\text{NHC-assistiert}) = 67.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta^\ddagger G(\text{radikalisch}) = 68.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ vs. **1a**: $\Delta^\ddagger G(\text{konzertiert}) = 96.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta^\ddagger G(\text{NHC-assistiert}) = 99.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Daher sollte die C–F-Bindungsaktivierung von C_6F_6 mit **5** zum Insertionsprodukt $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**22**) thermodynamisch deutlich bevorzugt ablaufen, jedoch führt der radikalische Reaktionsmechanismus (Abbildung 48, unten) neben **22** zur überproportionalen Ausbildung von, bei Raumtemperatur stabilen, Nebenprodukten. Die experimentellen Ergebnisse belegen, dass es sich bei den, bei Raumtemperatur stabilen, Nebenprodukten um die Nickel(II)- und Nickel(I)-Verbindungen **27**, **29** und **33** handelt (Schema 43, oben).

NHC = Mes_2Im



NHC = $i\text{Pr}_2\text{Im}$



Schema 43: Bei Raumtemperatur stabile Produkte der C–F-Bindungsaktivierung von C_6F_6 mit $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**, oben) und mit $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ (**1a**, unten).

Die C–F-Bindungsaktivierung von C₆F₆ mit **1a** weist im Vergleich zu **5** zwar eine um ca. 30 kJ·mol⁻¹ höhere Energiebarriere zur Ausbildung des Insertionsproduktes [Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (**3**) auf, jedoch werden bei dem konzertierten bzw. NHC-assistierten Reaktionsmechanismus neben **3** keine Nebenprodukte beobachtet (Schema 43, unten). Daher ist **1a** in der C–F-Bindungsaktivierung von C₆F₆ effizienter und selektiver und somit zu bevorzugen.

Für die Anwendung in katalytischen Defluorierungsprozessen von C₆F₆ bedeutet dies für **5**, dass durch die Bildung von stabilen, katalytisch vermutlich nicht aktiven Nebenprodukten, der Nickel-Katalysator **5** verbraucht und damit die Katalyse gehemmt wird. Dies könnte die geringeren Ausbeuten der in 3.3.1 bereits diskutierten katalytischen C–F-Borylierung von C₆F₆ durch **5** erklären. So werden zu Beginn des Katalysezyklus der Defluoroborylierung von C₆F₆ mit **5** im C–F-Aktivierungsschritt zunächst die Nickel(I)-Verbindungen **29** und **30** gebildet. In einem produktiven Katalysezyklus der Borylierung reagieren **29** und/oder **30** zum katalytisch aktiven Nickel(II)-Komplex **22** und die Borylierung von C₆F₆ findet statt. Jedoch reagiert ein Teil der Nickel(I)-Verbindungen zu katalytisch nicht aktiven Nebenprodukten, welche so den Katalysator **5** verbrauchen und die Katalyse hemmen.

Zusammenfassend zeigen die Untersuchungen der C–F-Bindungsaktivierung von C₆F₆ mit zweifach NHC-stabilisierten Nickel(0)-Komplexen, dass der Nickel(0)-Komplex **1a** des sterisch weniger anspruchsvollen NHC ⁱPr₂Im eine oxidative Additionsreaktion über die η²-(C,C)-koordinierte Zwischenstufe **2** in einem konzertierten und/oder NHC-assistierten Reaktionsmechanismus bevorzugt. Im Vergleich dazu folgt die Reaktion von C₆F₆ mit dem Nickel(0)-Komplex **5** des sterisch anspruchsvollen NHC-Liganden Mes₂Im einem radikalischen und/oder NHC-assistierten Reaktionsmechanismus. Somit wurde einerseits gezeigt, dass der Mechanismus der C–F-Bindungsaktivierung stark von den sterischen Eigenschaften des NHC-Liganden abhängt (NHC = ⁱPr₂Im: konzertiert/NHC-assistiert; NHC = Mes₂Im: radikalisch/NHC-assistiert) und andererseits, dass der NHC-Ligand wesentlich am Reaktionsgeschehen beteiligt ist.

Das Konzept der Ligand-assistierten C–F-Bindungsaktivierung ist für Phosphanliganden in der Literatur bereits bekannt,^[29c, 34f, 85b, 86c, 90] jedoch für NHC-Liganden bisher kaum untersucht. R. N. Perutz *et al.* postulierte beispielsweise gestützt durch DFT-Rechnungen bei der Umsetzung von [Pt(PCy₃)₂] mit

Perfluorpyridin einen Vier-Zentren-Übergangszustand (Abbildung 49, links), wobei der Phosphanligand als Fluor-Akzeptor dient. Der postulierte Übergangszustand reagiert nicht zum Platinfluorido-Komplex sondern es findet ein Alkyltransfer zu $[\text{PtCy}(\text{PCy}_3)(\text{PCy}_2\text{F})(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})]$ statt.^[90g] Des Weiteren berechnete S. A. Macgregor *et al.* bei der Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2]$ mit Perfluorpyridin eine ungewöhnliche C–F-Bindungsaktivierung in *ortho*-Position zum Nickelfluorido-Komplex $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2(\text{F})(2,3,4,5\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})]$. Anhand von quantenchemischen Rechnungen kann die ungewöhnliche Selektivität über eine Phosphan-assistierte C–F-Bindungsspaltung erklärt werden. Das zunächst gebildete η^2 -(N,C)-Addukt $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2(\eta^2\text{-C}_5\text{NF}_5)]$ überträgt das Fluorid in *ortho*-Position auf den Phosphanliganden und bildet den in Abbildung 49 (rechts) gezeigten Übergangszustand. Schließlich findet ein Fluoridtransfer auf das Nickelatom statt und der Nickelfluorido-Komplex $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2(\text{F})(2,3,4,5\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})]$ wird gebildet.^[34f]

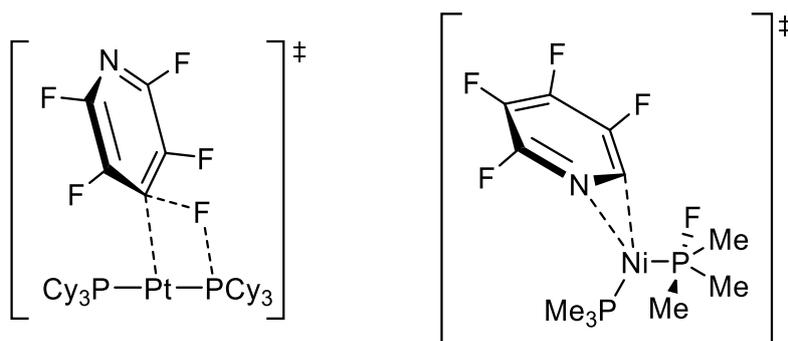
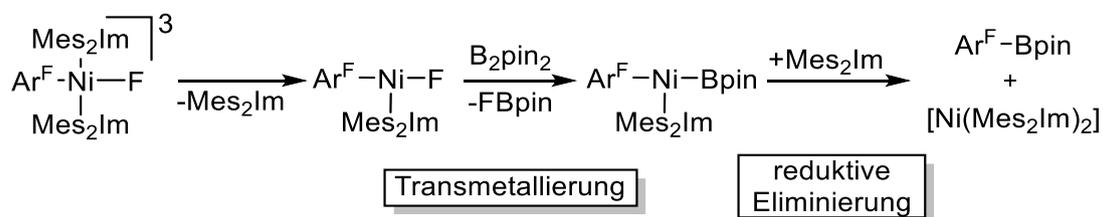


Abbildung 49: Postulierte Übergangszustände der Phosphan-assistierte C–F-Bindungsaktivierung von $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ ^[90g] (links) und $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2]$ ^[34f] (rechts) mit Perfluorpyridin.

Diese Arbeit zeigt, dass die NHCs in **1a** und **5** aufgrund der Lewis-Acidität des NHC-Liganden wesentlich am Reaktionsgeschehen beteiligt sind. Es ist anzunehmen, dass dies wesentlich öfter der Fall ist als bislang in der Literatur angenommen.

3.4 C–F-Bindungsaktivierung von Polyfluoraromaten mit [Ni(Dipp₂Im)(η⁶-C₇H₈)] (**6**) – Dimerisierung deaktiviert

Im vorherigen Kapitel 3.3 wurde der Reaktionsmechanismus der photokatalytischen Borylierung mit dem Katalysator [Ni(Mes₂Im)₂] (**5**) beschrieben (Schema 34). Ein Schlüsselschritt stellt hierbei die Dissoziation eines NHC-Liganden aus dem angeregten Triplett-Zustand [Ni(Mes₂Im)₂(F)(Ar^F)]* zum trigonal-planaren Komplex [Ni(Mes₂Im)(F)(Ar^F)] dar. Am sterisch leichter zugänglichen trigonalen Komplex [Ni(Mes₂Im)(F)(Ar^F)] findet dann die Transmetallierung mit anschließender reduktiver Eliminierung zum Borylierungsprodukt Ar^F-Bpin statt (Schema 44). Schlüsselschritt der photokatalytischen Defluoroborylierung mit **5** ist also die Ausbildung des dreifach koordinierten Komplexes [Ni(Mes₂Im)(F)(Ar^F)].^[42c]



Schema 44: Teilschritte der photokatalytischen Borylierung von Polyfluoraromaten mit Bispinakoldiboran (B₂pin₂) durch [Ni(Mes₂Im)₂] (**5**) und einem Rhodium-Biphenyl-Komplex.^[42c]

Es ist davon auszugehen, dass die Verwendung einfach NHC-substituierter Koordinationsverbindungen die Transmetallierung im Vergleich zu den Bis-NHC-Komplexen beschleunigt aber gegebenenfalls auch einen Einfluss auf die reduktive Eliminierung hat. Auf der anderen Seite sollte aber in Abwesenheit einer der stabilisierenden, guten NHC-Donorliganden die Elektronendichte am Metallatom abnehmen, wodurch der Schritt der C–F-Bindungsaktivierung betroffen wäre. Daher wurde die Reaktivität einfach NHC-stabilsierter Nickel(0)-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Liganden gegenüber Polyfluoraromaten und in der Defluoroborylierung untersucht. Neben zahlreichen [Ni⁰(NHC)₂]-Komplexen^[36g, 91] sind in der Literatur verschiedene einfach NHC-stabilisierte Nickel(0)-Komplexe, wie [Ni(NHC)(CO)_n] (n = 2,3)^[92] (Abbildung 50, links), [Ni(NHC)(η²-Olefin)₂] oder [Ni(NHC){μ-(η²:η²)-Dien}]^[93] (Abbildung 50, Mitte) bekannt, welche als Quelle für ein reaktives [Ni⁰(NHC)]-Fragment dienen könnten. Im Vergleich dazu sind nur wenige [Ni(NHC)(η⁶-Aren)]-Komplexe (Abbildung 50, rechts) publiziert.^[94]

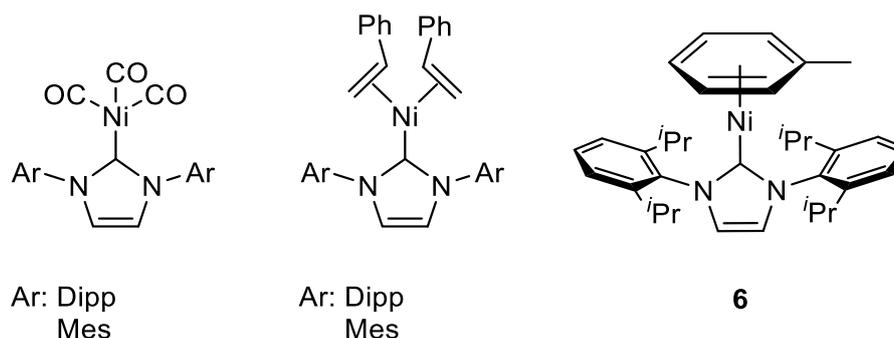
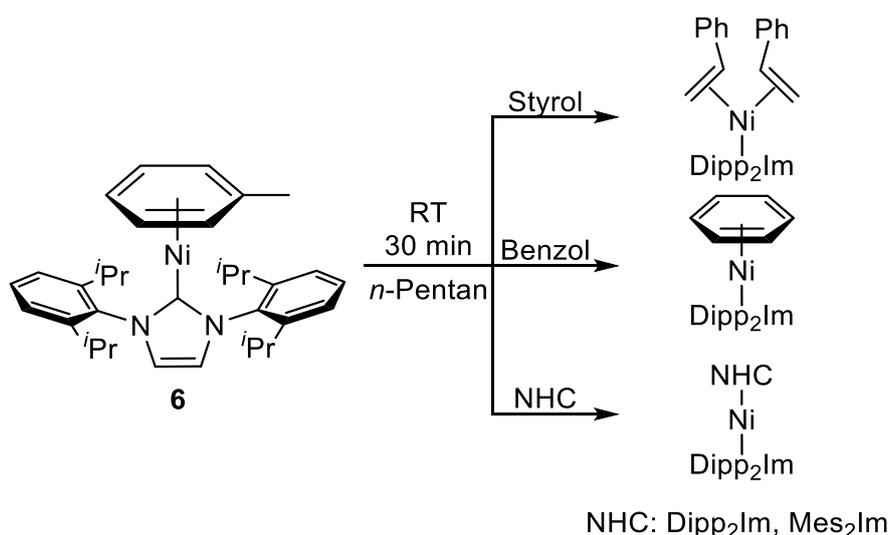


Abbildung 50: Literaturbekannte, einfach NHC-substituierte Nickel(0)-Komplexe: $[\text{Ni}(\text{Ar}_2\text{Im})(\text{CO})_3]$ (links)^[92b, 92c], $[\text{Ni}(\text{Ar}_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CHPh})_2]$ (Mitte)^[93b] und $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**, rechts).^[94c]

Durch die mehrfach koordinierten Liganden dienen diese Verbindungstypen als Quelle für das ungesättigte Nickel(0)-Fragment $[\text{Ni}^0(\text{NHC})]$, welches allgemein eine vielversprechende katalytische Reaktivität zeigt.^[26d, 93b, 93c, 93e, 95] Ein Vorteil der Komplexe $[\text{Ni}(\text{NHC})(\eta^6\text{-Aren})]$ ist, dass der η^6 -koordinierende Arenligand labiler als Olefin- oder CO-Liganden an das Nickelatom gebunden ist.^[94c] Bereits die ersten Reaktivitätsuntersuchungen des Komplexes $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) von S. Ogoshi *et al.* zeigen die Labilität des Toluolliganden. So kann bei Raumtemperatur in Lösung der η^6 -koordinierende Toluolligand durch Benzol, Styrol oder ein weiteres NHC ausgetauscht werden, ohne dass die Abspaltung von Dipp_2Im zu beobachten wäre (Schema 45).^[94c]



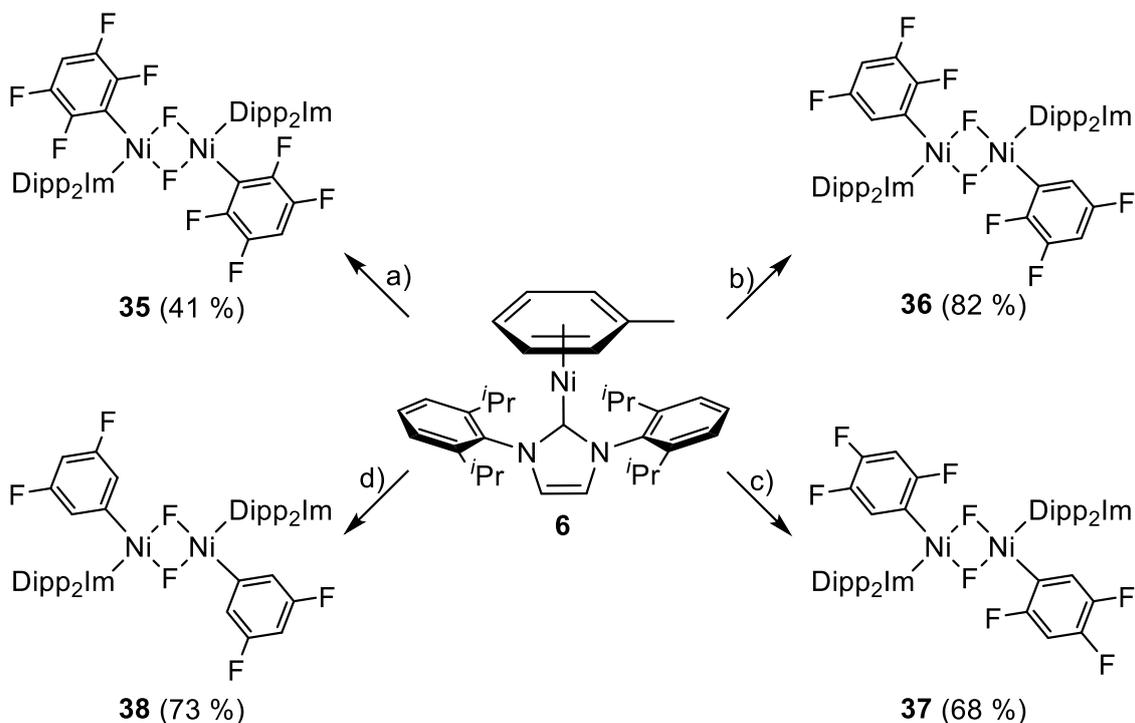
Schema 45: Reaktivität von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) in *n*-Pentan bei Raumtemperatur gegenüber Styrol, Benzol und Dipp_2Im bzw. Mes_2Im .^[94c]

Aufgrund des interessanten Reaktionsverhaltens von **6** sollte, analog zu $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**), der Komplex $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ synthetisiert und die Reaktivität dieser

Verbindung gegenüber Polyfluoraromaten genauer untersucht werden. Jedoch führten Versuche zur Darstellung von $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$, in Analogie zur Literaturvorschrift für **6**, zu einem Gemisch aus dem zweifach NHC-stabilisierten Komplex $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) sowie zu einem nicht identifizierbarem schwarzen Nebenprodukt. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit die Reaktivität des Nickel(0)-Komplexes $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) (Abbildung 50, rechts) gegenüber Polyfluoraromaten genauer untersucht. Die Synthese erfolgte ausgehend von $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ und dem NHC Dipp_2Im nach einer leicht modifizierten Vorschrift von S. Ogoshi *et al.* aus dem Jahr 2014.^[94c] Hierzu wurden $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ und ein Äquivalent des NHCs Dipp_2Im in einer Glovebox in einem Autoklaven in Toluol zusammengegeben. Die Reaktionslösung wurde anschließend über Nacht unter einer Wasserstoffatmosphäre (7 bar) bei Raumtemperatur gerührt und konnte nach Aufarbeitung in exzellenten Ausbeuten von 96 % isoliert werden. Der diamagnetische Komplex **6** wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert. Neben den charakteristischen Signalen für das an das Nickelatom gebundene Dipp_2Im unterscheiden sich die Signale im ^1H -NMR-Spektrum in $\text{THF-}d_8$ für den η^6 -koordinierenden Toluolliganden deutlich von denjenigen des freien Toluols. Die Methylgruppe von η^6 -Toluol wird als Singulett bei 1.55 ppm (CH_3 (freies Toluol): 2.31 ppm) und die Protonen des Aromaten werden zwischen 5.06 und 5.22 ppm (aryl- CH (freies Toluol): 7.10 - 7.19 ppm) detektiert.^[96]

3.4.1 Reaktivität von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) gegenüber Polyfluoraromaten

Um erste Einblicke in die Reaktivität von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) gegenüber Polyfluoraromaten zu erhalten, wurde zunächst **6** in stöchiometrischer Reaktion mit Pentafluorbenzol, 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol, 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol und 1,3,5-Trifluorbenzol umgesetzt (Schema 46).



Schema 46: Die Reaktion von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) bei Raumtemperatur mit a) Pentafluorbenzol, b) 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol, c) 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol d) 1,3,5-Trifluorbenzol zu den dimeren Produkten *trans*-[Ni(Dipp₂Im)(2,3,5,6-C₆F₄H)(μ²-F)]₂ (**35**), *trans*-[Ni(Dipp₂Im)(2,3,5-C₆F₃H₂)(μ²-F)]₂ (**36**), *trans*-[Ni(Dipp₂Im)(2,4,5-C₆F₃H₂)(μ²-F)]₂ (**37**) und *trans*-[Ni(Dipp₂Im)(3,5-C₆F₂H₃)(μ²-F)]₂ (**38**). Die isolierten Ausbeuten sind in Klammern angegeben.

Die Reaktion von **6** mit dem entsprechenden Fluoraromaten kann in *n*-Hexan oder THF bei Raumtemperatur durchgeführt werden und es wird jeweils unter Verlust des Toluolliganden die Insertion von [Ni(Dipp₂Im)] in die Kohlenstoff-Fluor-Bindung beobachtet. Um die Nickel(II)-Komplexe sterisch und elektronisch abzusättigen werden diamagnetische, dinukleare Fluorido-verbrückten Nickel(II)-Komplexe der Form *trans*-[Ni(Dipp₂Im)(Ar^F)(μ²-F)]₂ (Ar^F = 2,3,5,6-C₆F₄H **35**, 2,3,5-C₆F₃H₂ **36**, 2,4,5-C₆F₃H₂ **37**, 3,5-C₆F₂H₃ **38**) ausgebildet. DFT-Rechnungen bezüglich der Dimerisierung des mononuklearen Komplexes [Ni(Dipp₂Im)(F)(C₆F₅)] zu *trans*-[Ni(Dipp₂Im)(C₆F₅)(μ²-F)]₂ zeigen, dass diese mit einem Energiegewinn von -201.14 kJ·mol⁻¹ einhergeht und bestätigen somit, dass es sich bei den

dinuklearen Nickel(II)-Komplexen der Form $trans\text{-}[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Ar}^F)(\mu^2\text{-F})\}_2]$ um das thermodynamisch stabile Produkt handelt.

In der Literatur sind wenige Fluorido-verbrückte und davon nur ein NHC-stabilisierter dinuklearer Nickel-Komplex bekannt. In Abbildung 51 sind ein NHC-stabilisierter Chlorido-verbrückter $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Cl})(\mu^2\text{-Cl})\}_2]$ (**N**)^[97], ein NHC-stabilisierter Fluorido-verbrückter $[\{\text{Ni}(\text{Ad}_2\text{Im})(1,1,3\text{-C}_4\text{F}_3\text{H}_4)(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**O**)^[98] sowie zwei Phosphan-stabilisierte Fluorido-verbrückte dinukleare Nickel-Komplexe $[\{\text{Ni}(\text{PCy}_3)(\text{C}_4\text{F}_3\text{H}_3\text{Ph})(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**P**)^[99] und $[\{\text{Ni}(\text{PCy}_2\text{Me})(\text{C}_4\text{F}_5\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**Q**)^[100] von G. L. Hillhouse *et al.*, R. T. Baker *et al.* sowie M. Ohashi und S. Ogoshi *et al.* gezeigt. Diese werden in der folgenden Diskussion als Vergleich herangezogen.^[97-100]

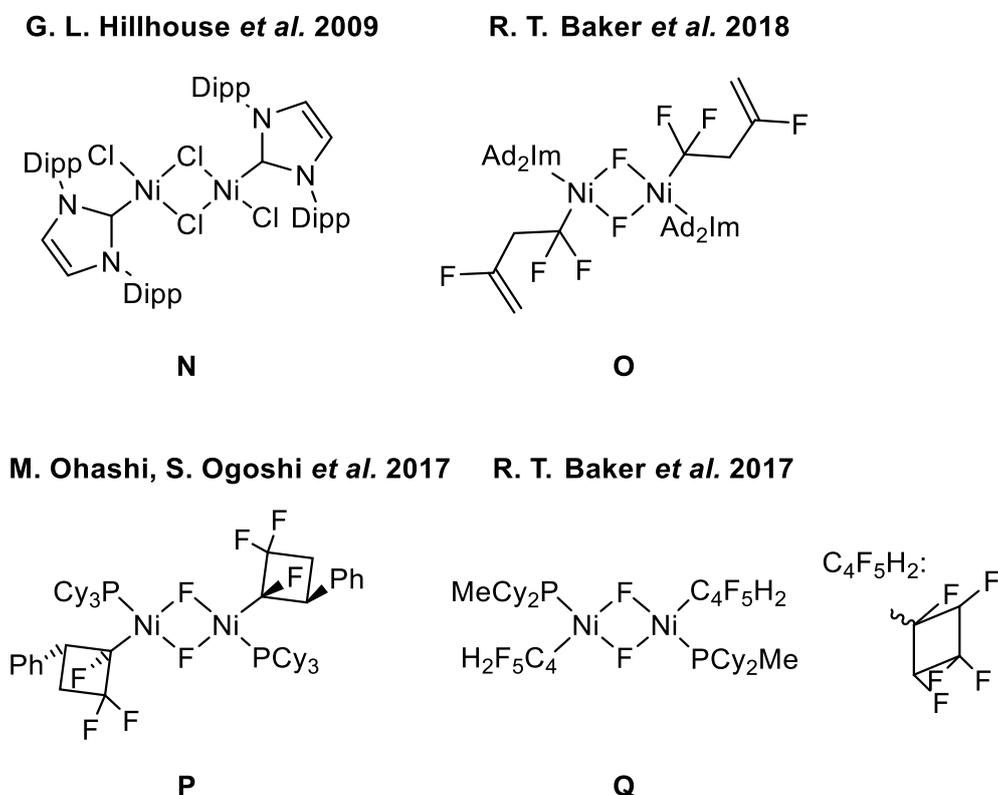


Abbildung 51: Strukturformel von $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Cl})(\mu^2\text{-Cl})\}_2]$ ^[97] (**N**, links oben), $[\{\text{Ni}(\text{Ad}_2\text{Im})(1,1,3\text{-C}_4\text{F}_3\text{H}_4)(\mu^2\text{-Cl})\}_2]$ ^[98] (**O**, rechts oben), $[\{\text{Ni}(\text{PCy}_3)(\text{C}_4\text{F}_3\text{H}_3\text{Ph})(\mu^2\text{-F})\}_2]$ ^[99] (**P**, links unten) und $[\{\text{Ni}(\text{PCy}_2\text{Me})(\text{C}_4\text{F}_5\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})\}_2]$ ^[100] (**Q**, rechts unten).

Alle Verbindungen **35 - 38** wurden mittels Elementaranalyse, ¹H-, ¹⁹F{¹H}- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie charakterisiert und die NMR-spektroskopischen Daten sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindungen **35 - 38** zeigt für die beiden Dipp₂Im-Liganden jeweils zwei Dubletts zwischen 0.87 und 1.48 ppm für die Methylgruppen der Isopropylsubstituenten mit einem Integral von 24 Protonen sowie ein charakteristisches Septett für die acht Methin-Protonen im Bereich

zwischen 2.70 und 2.83 ppm. Das NHC-Rückgrat der beiden NHC-Liganden wird bei allen Verbindungen **35** - **38** jeweils als ein scharfes Signal zwischen 6.14 und 6.24 ppm detektiert.

Tabelle 9: Ausgewählte ^1H -, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **35** - **38** sowie **O**^[98], **P**^[99] und **Q**^[100].

	^1H -NMR [ppm]			$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]	$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]
	<i>i</i> Pr-CH ₃	<i>i</i> Pr-CH	NCHCHN	NHC-C	Ni- μ^2 F-Ni
35	0.87 1.48	2.83	6.14	163.3	-463.2
36	0.88 1.40	2.75	6.18	161.2	-436.6
37	0.87 1.38	2.76	6.16	161.8	-433.5
38	0.87 1.30	2.70	6.24	159.3	-410.3
O ^[98]	-	-	-	-	-426.7
P ^[99]	-	-	-	-	-388.5
Q ^[100]	-	-	-	-	-379.5

Im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **35** - **38** wird die Resonanz der verbrückenden Fluoridoliganden, welche direkt an den Nickelatomen gebunden sind, weit zu hohem Feld verschoben zwischen -463.2 und -410.3 ppm detektiert. Damit ist das Nickelfluorido-Signal ca. 80 - 100 ppm zu höheren Feld verschoben als die bereits in Kapitel 3.3.3 diskutierten monomeren Nickelfluorido-Komplexe **19** und **21** - **25** (-361.9 bis -333.1 ppm). Eine vergleichbare Hochfeld-Verschiebung der Resonanzen für die verbrückenden Fluoridoliganden lässt sich ebenfalls beim NHC-stabilisierten dinuklearen Nickel-Komplex **O** von R. T. Baker *et al.* (-426.7 ppm) beobachten.^[98] Bei den beiden Phosphan-stabilisierten, Fluorido-verbrückenden dinuklearen Nickel-Komplexen **P** und **Q** wird für die beiden verbrückenden Fluoridoliganden jeweils ein Signal bei -388.5 bzw. -379.5 ppm detektiert. Die chemischen Verschiebungen der Ni-F-Signale von **P** und **Q** liegen damit zwischen denen der NHC-stabilisierten monomeren (**19**, **21** - **25**) und der dinuklearen (**35** - **38**) Nickelfluorido-Komplexe. Die

chemische Verschiebung der Nickelfluorido-Signale von **35** - **38** wird, vergleichbar mit den Verbindungen **19** und **21** - **25**, vom Fluorierungsgrad des Fluoroarylliganden beeinflusst. Je höher der Fluorierungsgrad des Fluoroarylliganden ist, desto weiter ist die Resonanz zu hohem Feld verschoben. Für die Fluoridosubstituenten der Fluoraromaten werden die Signale mit den entsprechenden Intergralen im Bereich von -95.9 bis -148.9 ppm beobachtet. Die Resonanzen der Carben-Kohlenstoffatome von **35** bis **38** können im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht detektiert werden, lassen sich jedoch aus der Kopplung mit den Rückgrat-Protonen über 2D-NMR-Korrelationsspektroskopie (HMBC) entnehmen. Die chemischen Verschiebungen liegen dafür im Bereich zwischen 159.3 und 163.3 ppm.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindungen **35**, **36** und **38** wurden durch das Lagern einer gesättigten Lösung des isolierten Feststoffes in *n*-Hexan oder *n*-Pentan bei -30 °C erhalten. Die entsprechenden Molekülstrukturen sind in Abbildung 52 abgebildet und ausgewählte kristallographische Daten in Tabelle 10 zusammengefasst.

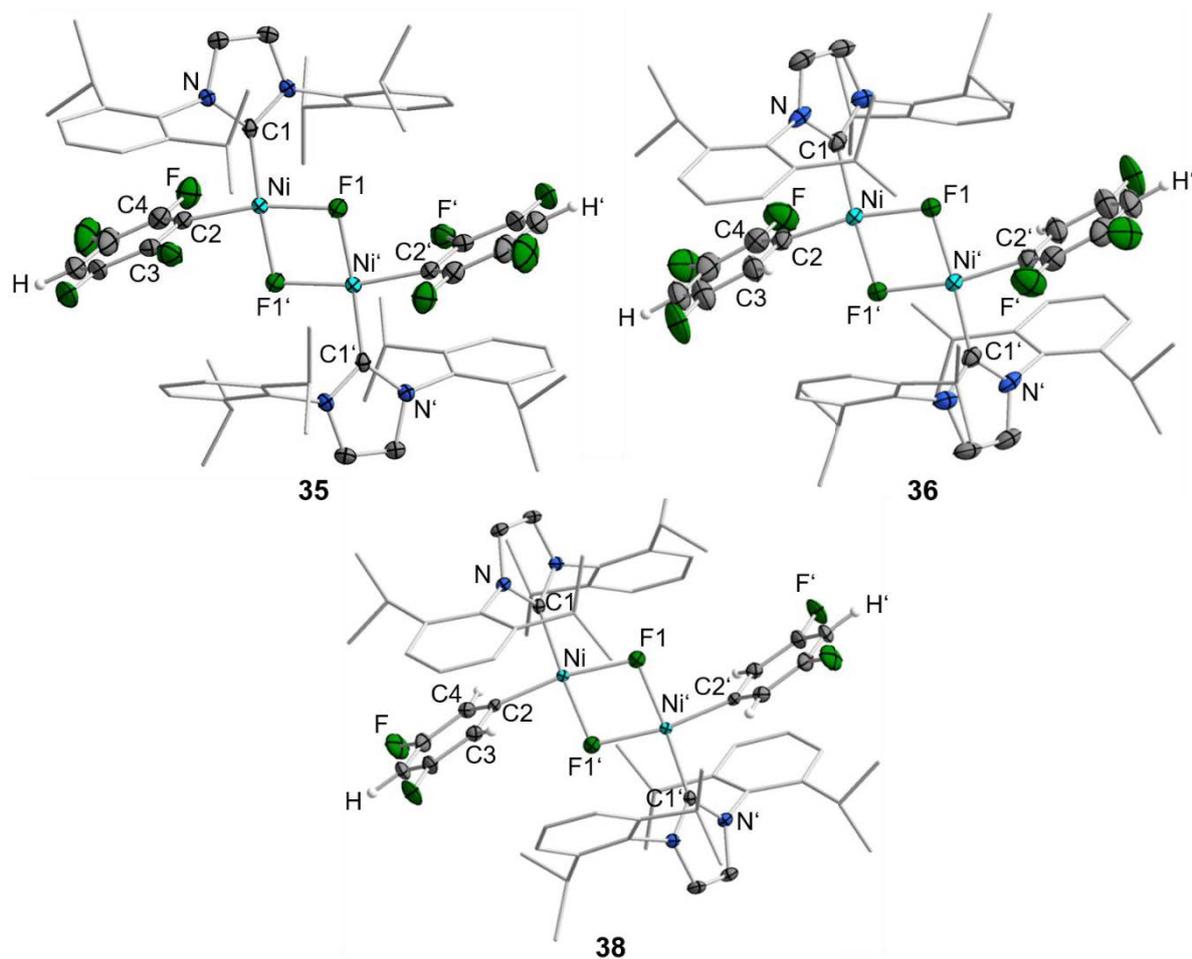


Abbildung 52: Die Molekülstrukturen von *trans*-[Ni(Dipp₂Im)(2,3,5,6-C₆F₄H)(μ²-F)]₂ (**35**, links oben), *trans*-[Ni(Dipp₂Im)(2,3,5-C₆F₃H₂)(μ²-F)]₂ (**36**, rechts oben) und *trans*-[Ni(Dipp₂Im)(3,5-C₆F₂H₃)(μ²-F)]₂ (**38**, Mitte unten) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome (mit Ausnahme der Wasserstoffatome der Fluoraromaten) nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **35**: Ni–C1 1.868(2), Ni–C2 1.880(2), Ni–F1 1.880(1), Ni–F1' 1.889(1), Ni–Ni' 2.900(4); C1–Ni–F1 97.25(8), C1–Ni–C2 94.94(1), C2–Ni–F1' 88.59(8), F1–Ni–F1' 79.40(6), C1–Ni–F1' 174.9(8), C2–Ni–F1 167.6(9), Ni–F1–Ni' 100.6(7), Ni–F1'–Ni' 100.6(7); Ebenen (Ni–F1–Ni–F1'):(N–C1–N) 40.28(1), Ebenen (Ni–F1–Ni–F1'):(C3–C2–C4) 83.29(3). **36**: Ni–C1 1.860(4), Ni–F1 1.891(3), Ni–C2 1.885(4), Ni–F1' 1.893(3), Ni–Ni' 2.889(6); Ni–F1–Ni' 99.56(1), F1–Ni–C1 95.16(2), F1–Ni–C2 169.1(1), F1–Ni–F1' 80.44(1), C1–Ni–C2 95.43(2), C1–Ni–F1' 175.2(2), C2–Ni–F1' 88.89(1), Ni–F1–Ni' 99.56(1), Ni–F1'–Ni' 99.56(1); Ebenen (Ni–F1–Ni'–F1'):(N–C1–N) 54.51(2), Ebenen (Ni–F1–Ni'–F1'):(C2–C3–C4) 74.92(1). **38**: Ni–C1 1.860(2), Ni–F1 1.910(1), Ni–C2 1.873(2), Ni–F1' 1.894(1), Ni–Ni' 2.910(6); Ni–F–Ni' 99.85(5), F1–Ni–C1 95.81(6), F1–Ni–C2 168.9(6), F1–Ni–F1' 80.16(5), C1–Ni–C2 95.04(7), C2–Ni–F1' 88.93(60), C1–Ni–F1' 175.6(7), Ni–F1–Ni' 99.85(5), Ni–F1'–Ni' 99.85(5); Ebenen (Ni–F1–Ni'–F1'):(N–C1–N) 55.32(3), Ebenen (Ni–F1–Ni'–F1'):(C2–C3–C4) 75.69(2).

In den dinuklearen Nickel(II)-Komplexen $trans$ -[Ni(Dipp₂Im)(Ar^F)(μ²-F)]₂ (Ar^F = 2,3,5,6-C₆F₄H **35**, 2,3,5-C₆F₃H₂ **36**, 3,5-C₆F₂H₃ **38**) ist im Einkristall jedes Nickelatom quadratisch-planar von zwei verbrückenden Fluoridoliganden, einem Fluoroaryl- sowie einem NHC-Liganden umgeben. Die Fluoraromaten und das NHC befinden sich jeweils in unterschiedlichen Halbräumen und nehmen somit jeweils eine $trans$ -Konfiguration ein. Die Abstände der Nickelatome zu den symmetrisch verbrückenden Fluoridoliganden sind bei den Verbindungen **35**, **36** und **38** mit einem Bindungsabstand zwischen 1.880(1) und 1.910(1) Å in einem ähnlichen Bereich. Mit abnehmendem Fluorierungsgrad des Polyfluoroarylliganden ist eine minimale Verlängerung der Ni–F1-Bindung (**35**: 1.880(1), **36**: 1.893(3), **38**: 1.910(1) Å) zu beobachten. Die terminal koordinierenden NHC-Liganden der drei Verbindungen weisen mit Bindungslängen Ni–C_{Carben} im Bereich zwischen 1.860(2) und 1.868(2) Å ebenso wie die Fluoroarylliganden mit Bindungslängen Ni–C_{Fluoroaryl} zwischen 1.873(2) und 1.885(4) Å nahezu identische Abstände zum Zentralatom auf. Des Weiteren ist das Imidazolgerüst der NHCs der dinuklearen Komplexe **35** und **38** mit 54.51(2) bzw. 55.32(3) ° weiter aus der Ebene, welche der (Ni-F1-Ni'-F1')-Kern aufspannt, herausgedreht als in **35** (40.28(1) °). Im Vergleich dazu steht der Fluoraromat von **35** mit 83.29(3) ° nahezu senkrecht zum (Ni-F1-Ni'-F1')-Kern und die weniger fluorierten Fluoraromaten der Verbindungen **36** (74.92(1) °) und **38** (75.69(2) °) sind etwas weniger aus dieser Ebene herausgedreht. Dies ist vermutlich auf Packungseffekte zurückzuführen.

Tabelle 10: Ausgewählte kristallographische Daten der Verbindungen **35**, **36** und **38**.

	Ni–C1 [Å]	Ni–C2 _(Ar^F) [Å]	Ni–μ ² F [Å]	Ni–Ni' [Å]	Ni–μ ² F1–Ni' [°]	μ ² F1–Ni–μ ² F1' [°]
35	1.868(2)	1.880(2)	F1: 1.880(1) F1': 1.889(1)	2.900(4)	100.6(7)	79.40(6)
36	1.860(4)	1.885(4)	F1: 1.891(3) F1': 1.893(3)	2.889(6)	99.56(1)	80.44(1)
38	1.860(2)	1.873(2)	F1: 1.910(1) F1': 1.894(1)	2.910(6)	99.85(5)	80.16(5)

Ausgewählte Bindungslängen der literaturbekannten dimeren Halogenido-verbrückten Nickel-Komplexe $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Cl})(\mu^2\text{-Cl})\}_2]$ (**N**)^[97, 101], $[\{\text{Ni}(\text{PCy}_3)(\text{C}_4\text{F}_3\text{H}_3\text{Ph})(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**P**)^[99] und $[\{\text{Ni}(\text{PCy}_2\text{Me})(\text{C}_4\text{F}_5\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**Q**)^[100] sind in Tabelle 11 gezeigt und werden mit den bereits diskutierten Verbindungen **35**, **36** und **38** in Tabelle 10 verglichen. **P** und **Q** weisen ebenfalls eine quadratisch-planare Koordination der Liganden um das Nickelatom auf. Der Chlorido-verbrückte dinukleare Nickel-Komplex **N** von G. L. Hillhouse *et al.* aus dem Jahr 2009 nimmt eine Sonderrolle ein. Die Kristallstruktur zeigt eine quadratisch-planare Anordnung der Liganden um das Nickelatom und sollte somit eine diamagnetische Nickel(II)-Verbindung sein. Da die Verbindung in Lösung jedoch paramagnetische Eigenschaften zeigt, geht die Gruppe um G. L. Hillhouse von einer tetraedrigen Verzerrung der Planarität in Lösung aus.^[97, 102] Diese Vermutung konnte 2013 von D. G. Nocera *et al.* durch Kristallisation beider Strukturisomere **N**^{tetraedrisch} und **N**^{quad.-planar} bestätigt werden.^[101] Die beiden Phosphan-stabilisierten Fluorido-verbrückten Verbindungen **P** und **Q** weisen etwas längere Ni–F-Bindungen (1.89 - 1.92 Å) auf als **35**, **36** und **38**. Aufgrund des größeren van-der-Waals-Radius von Chlor (1.75 Å) im Vergleich zu Fluor (1.47 Å),^[8] ist der Bindungsabstand zwischen dem Nickelatom und den verbrückenden Chloratomen in den Verbindungen **N**^{tetraedrisch} und **N**^{quad.-planar} mit 2.304(3) bzw. 2.182(7) - 2.253(7) Å wie zu erwarten deutlich größer. Sowohl die Fluorido-verbrückten Nickelatome der Dimere **P** und **Q** als auch die Verbindungen **35**, **36** und **38** sind mit Abständen zwischen 2.89 und 2.97 Å ähnlich weit voneinander entfernt und es wird nicht von einer Bindung zwischen den beiden Nickelatomen ausgegangen. Ni–Ni-Bindungsabstände, die mit einer Ni–Ni-Bindung assoziiert sind, liegen bei ca. 2.5 Å.^[97, 101, 103] In **N**^{tetraedrisch} und **N**^{quad.-planar} ist der Nickel-Nickel-Abstand durch die größeren verbrückenden Chloridoliganden mit 3.19 und 3.254(6) Å deutlich größer. Die Ni-F-Ni-Einheiten von **P**, **Q**, **35**, **36** und **38** bilden jeweils zwei identische stumpfe (99.21(1) - 101.4 °) und die F-Ni-F-Einheit jeweils zwei identische spitze (78.6 - 80.79(1) °) Winkel aus und nehmen so die Form einer Raute ein. In dem Chlorido-verbrückten NHC-stabilisierten Komplex **N**^{quad.-planar} ist die Winkelsituation aufgrund der Größe der verbrückenden Chloridoliganden umgekehrt.

Tabelle 11: Ausgewählte kristallographische Daten der Verbindungen **N**^{tetraedrisch[101]}, **N**^{quad.-planar[97]}, **P**^[99] und **Q**^[100].

	Ni- μ^2 X [Å]	Ni-Ni [Å]	Ni- μ^2 X-Ni [°]	μ^2 X-Ni- μ^2 X [°]
N ^{tetraedrisch[101]}	CI: 2.304(3)	3.19	87.7	92.34(1)
N ^{quad.-planar[97]}	CI1: 2.253(7) CI2: 2.182(7)	3.254(6)	94.38(3)	85.62(2)
P ^[99]	F1: 1.92 F2: 1.92	2.97	101.4	78.6
Q ^[100]	F1: 1.893(3) F2: 1.910(2)	2.896(9)	99.21(1)	80.79(1)

Um einen Einblick in den Mechanismus der C–F-Bindungsaktivierung von Polyfluoraromaten mit $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) zu erhalten, wurden $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Zeitverlaufsexperimente durchgeführt. Hierzu wurde die stöchiometrische Reaktion von **6** und $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ in deuteriertem THF- d_8 in einem Young-NMR-Rohr bei Raumtemperatur durchgeführt und jeweils nach 1 h ein $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. In Abbildung 53 ist das $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Zeitverlaufsexperiments im Bereich zwischen -350 und -475 ppm gezeigt.

3 Diskussion der Ergebnisse

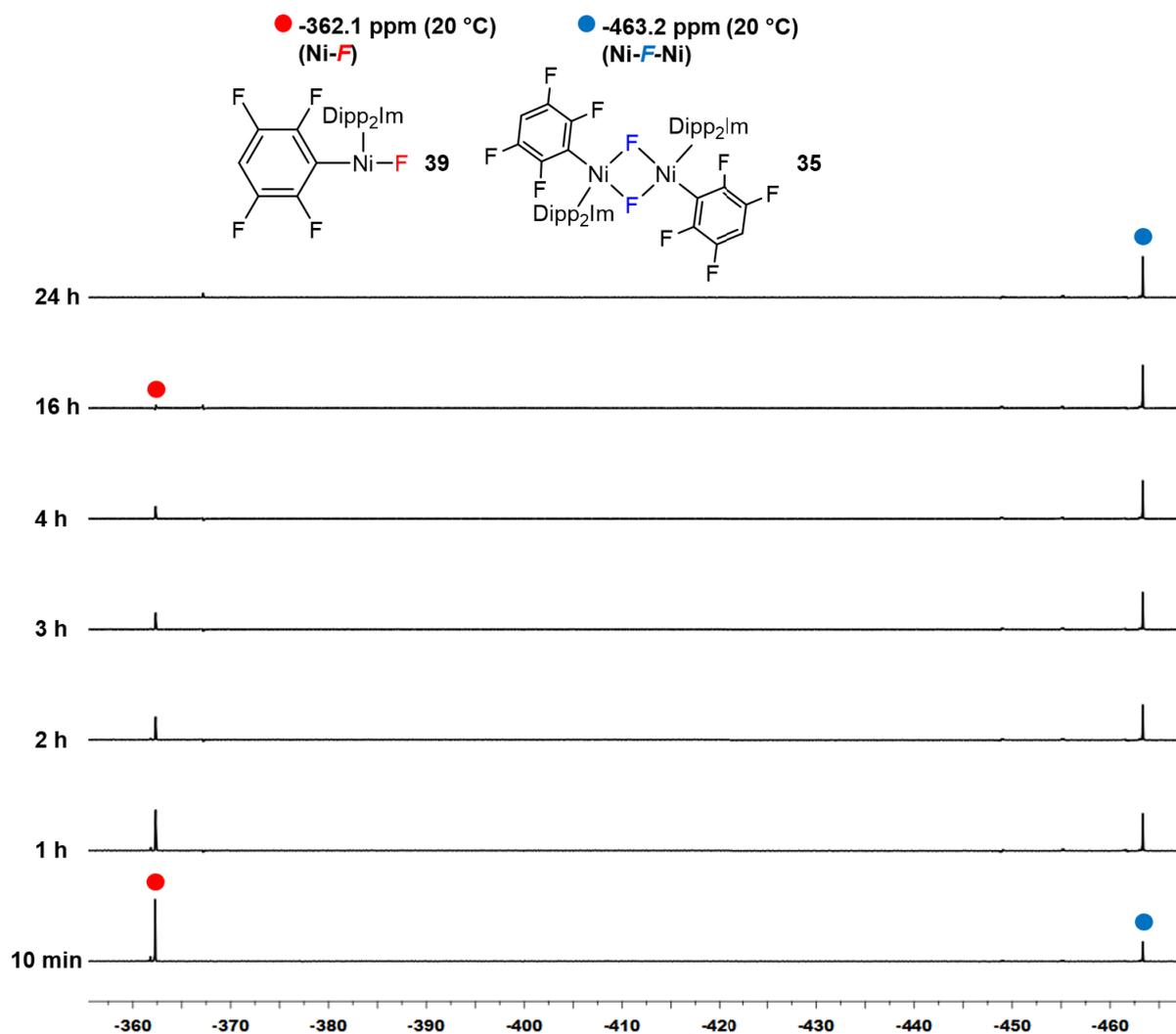


Abbildung 53: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verlaufsspektren (376.8 MHz) der stöchiometrischen Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ bei Raumtemperatur zu verschiedenen Zeiten in $\text{THF-}d_8$ im Bereich von -350 bis -475 ppm. ●: $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{F})(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})]$ (**39**), ●: $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**35**).

In der Literatur und für die in Kapitel 3.3.3 beschriebenen Verbindungen **19** und **21 - 25** werden für NHC-stabilisierte monomere Nickelfluorido-Komplexe die charakteristischen Ni–F-Resonanzen im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum im Bereich von -330 bis -390 ppm gefunden.^[37b] Signale für Fluorido-verbrückte dinukleare Nickel-Komplexe weisen einen deutlichen Hochfeld-Shift für die Ni–F-Resonanz im Bereich von -420 bis -465 ppm auf.^[98] Nach 10 min bei Raumtemperatur ist in einem Verhältnis von 4:1 sowohl ein Signal bei -362 ppm (●) als auch bei -463 ppm (●) zu beobachten. Das Signal (●) bei -362 ppm spricht für die Bildung eines NHC-stabilisierten monomeren Nickelfluorido-Komplexes, wobei es sich um den monomeren dreifach koordinierten Nickel(II)-Komplex $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{F})(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})]$ (**39**) handeln sollte. Das ebenfalls detektierte Signal (●) bei -463 ppm ist dem

verbrückenden Fluoridoliganden der Verbindung $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**35**) zuzuordnen. Mit zunehmender Reaktionszeit nimmt die Intensität der monomeren Verbindung **39** (•) ab bis die Resonanz nach ca. 16 h verschwindet. Gleichzeitig nimmt die Intensität des Signals bei -463 ppm (•) für den dimeren Komplex **35** in gleichem Maße zu. Sowohl bei ca. -365 ppm als auch im Bereich zwischen -440 bis -460 ppm sind noch weitere Signale mit geringer Intensität zu beobachten, welche jedoch keiner definierten Verbindung zugeordnet werden können. Im Bereich von -440 bis -460 ppm könnte ein mögliches *cis*-Isomer der dimeren Verbindung **35** detektiert werden. In Abbildung 54 ist das $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Zeitverlaufsexperiments bei Raumtemperatur der stöchiometrischen Reaktion von **6** und $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ im Bereich von -110 bis -170 ppm gezeigt.

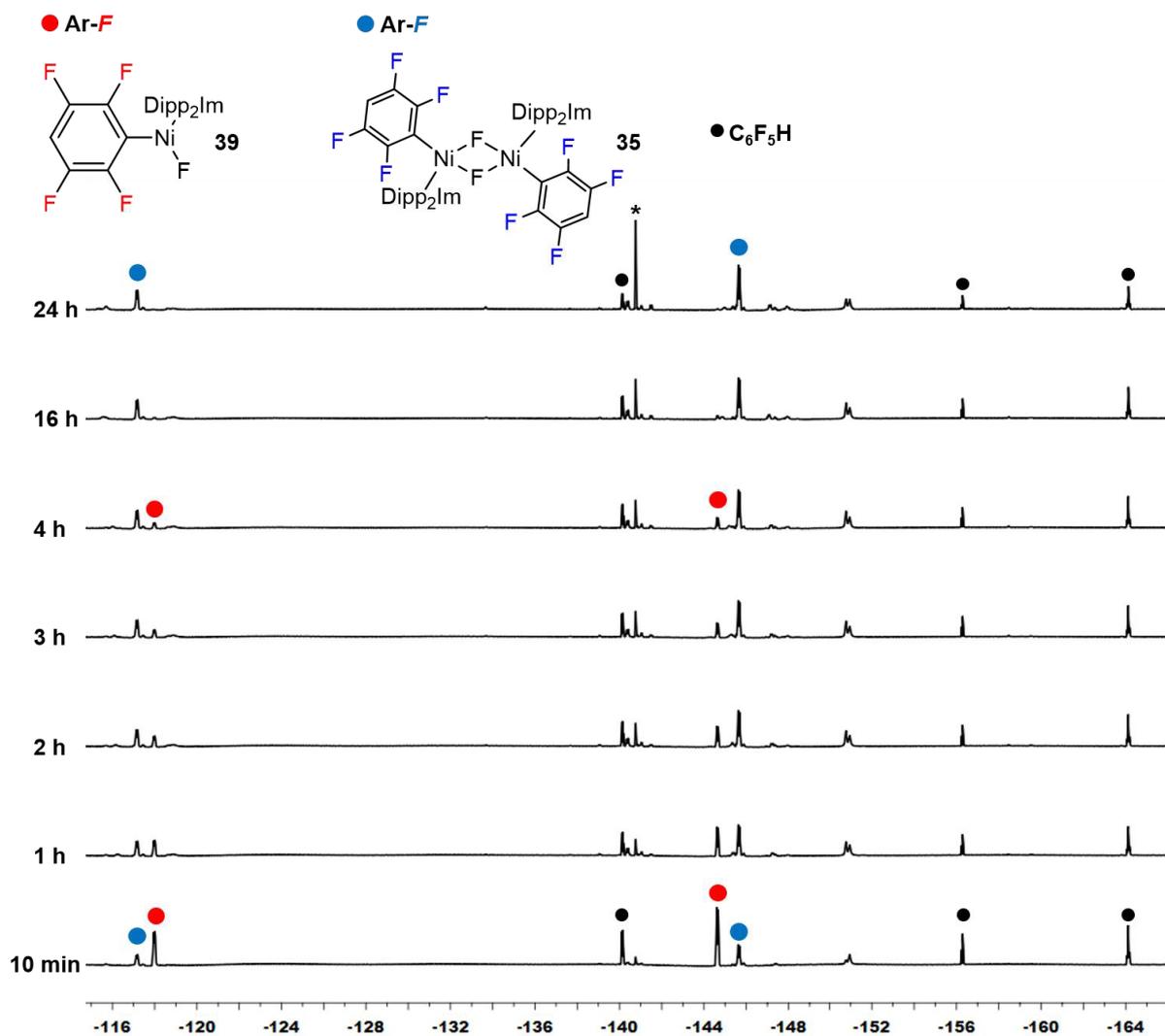
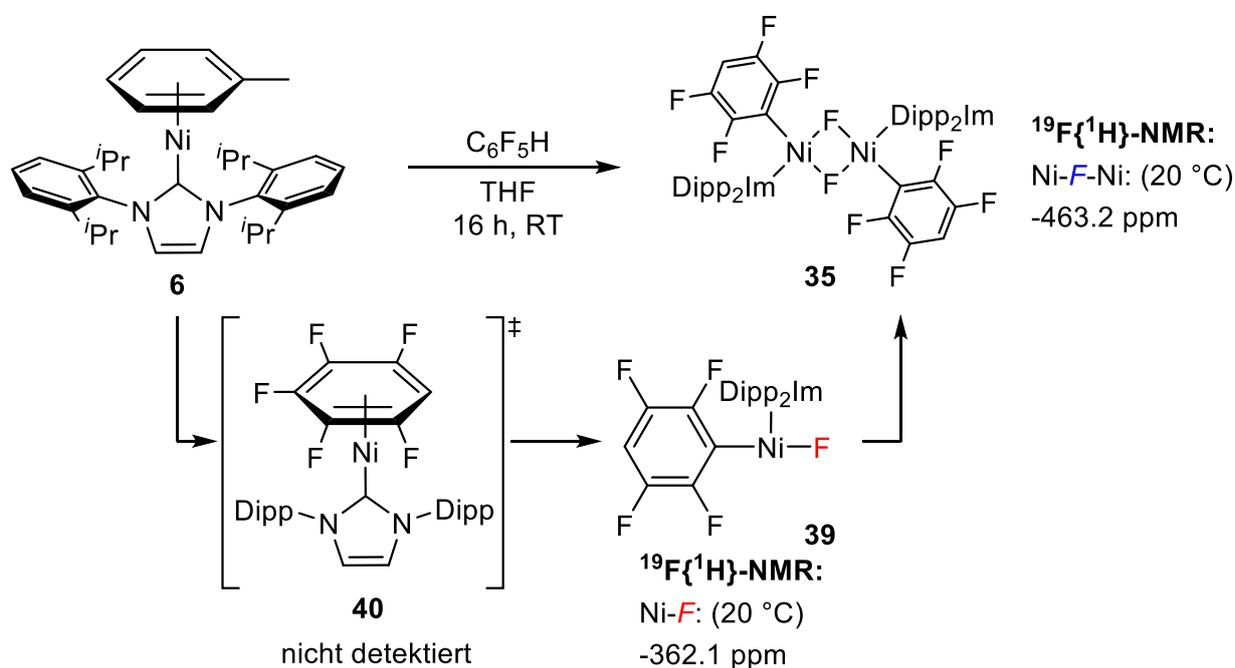


Abbildung 54: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verlaufsspektren (376.8 MHz) der stöchiometrischen Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ bei Raumtemperatur zu verschiedenen Zeiten in $\text{THF-}d_8$ im Bereich von -115 bis -165 ppm. \bullet : $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{F})(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})]$ (**39**), \circ : $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**35**), \circ : $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$, $*$: mögliches HDF-Nebenprodukt 1,2,4,5- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$.

Der Signalsatz (\circ) bei -139, -154 und -162 ppm ist dem Edukt $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ zuzuordnen. Analog zum $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verlaufsspektrum in Abbildung 53 sind bei Raumtemperatur bereits nach 10 min zwei Signalsätze für den monomeren **39** (\bullet) und dimeren **35** (\circ) Komplex zu sehen. Die Signale bei -118 und -145 ppm deuten auf die Bildung des monomeren Komplexes **39** hin und die Signale (\circ) bei -117 und -145 ppm sind dem dimeren Komplex **35** zuzuordnen. Die Signalsätze, welche jeweils aus zwei Signalen in einem Verhältnis von 1:1 bestehen, deuten auf eine C–F-Bindungsaktivierung in *para*-Position des Fluoraromaten hin. Mit zunehmender Reaktionszeit nehmen die beiden Signale (\bullet), welche dem Monomer **39** zugeschrieben werden, ab, während gleichzeitig die Zunahme des dinuklearen Komplexes **35** beobachtet wird. Die

Abnahme der Signale für das Monomer **39** (•) und gleichzeitige Zunahme der Signale (•) spricht für eine Dimerisierung von **39** (•) zu **35** (•) (Abbildung 53 und 54).

Das $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Zeitverlaufsexperiment der Reaktion von **6** mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ bei Raumtemperatur zeigt die Insertion von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})]$ in die C–F-Bindung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ in *para*-Position (Abbildung 53 und 54). Es deutet daraufhin, dass zunächst der dreifach koordinierte Nickelfluorido-Komplex **39** gebildet wird, welcher sich dann sterisch zum Fluorido-verbrückten dinuklearen Komplex **35** absättigt (Schema 47). Da bereits bei Raumtemperatur ein Austausch des Toluolliganden von **6** mit Benzol beobachtet wird^[94c] (Schema 45), ist eine mögliche kurzlebige Zwischenstufe der Form $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_5\text{H})]$ (**40**) denkbar. In der Literatur sind im Zuge der mechanistischen Untersuchungen im Rahmen der C–F-Bindungsaktivierung von Polyfluoraromaten bereits Zwischenstufen von NHC- und Phosphan-stabilisierten Nickel(0)-Komplexen der Form $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-Ar}^{\text{F}})]$ bzw. $[\text{Ni}(\text{PR}_3)_2(\eta^2\text{-Ar}^{\text{F}})]$ bekannt (siehe Kapitel 1, Schema 9).^[34a, 37b, 38a, 39-40] **40** reagiert dann durch Insertion in die *para*-ständige C–F-Bindung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ zum monomeren Komplex **39**, welcher schließlich zu **35** dimerisiert.



Schema 47: Postulierter Mechanismus für die Reaktion von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ zu $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**35**).

Des Weiteren wurden VT-NMR Experimente in einem Temperaturbereich zwischen -50 bis +60 °C durchgeführt, welche die Beobachtung der

Zeitverlaufsexperimente bei Raumtemperatur (Abbildung 53 und 54) bestätigen (Abbildung 55 und 56).

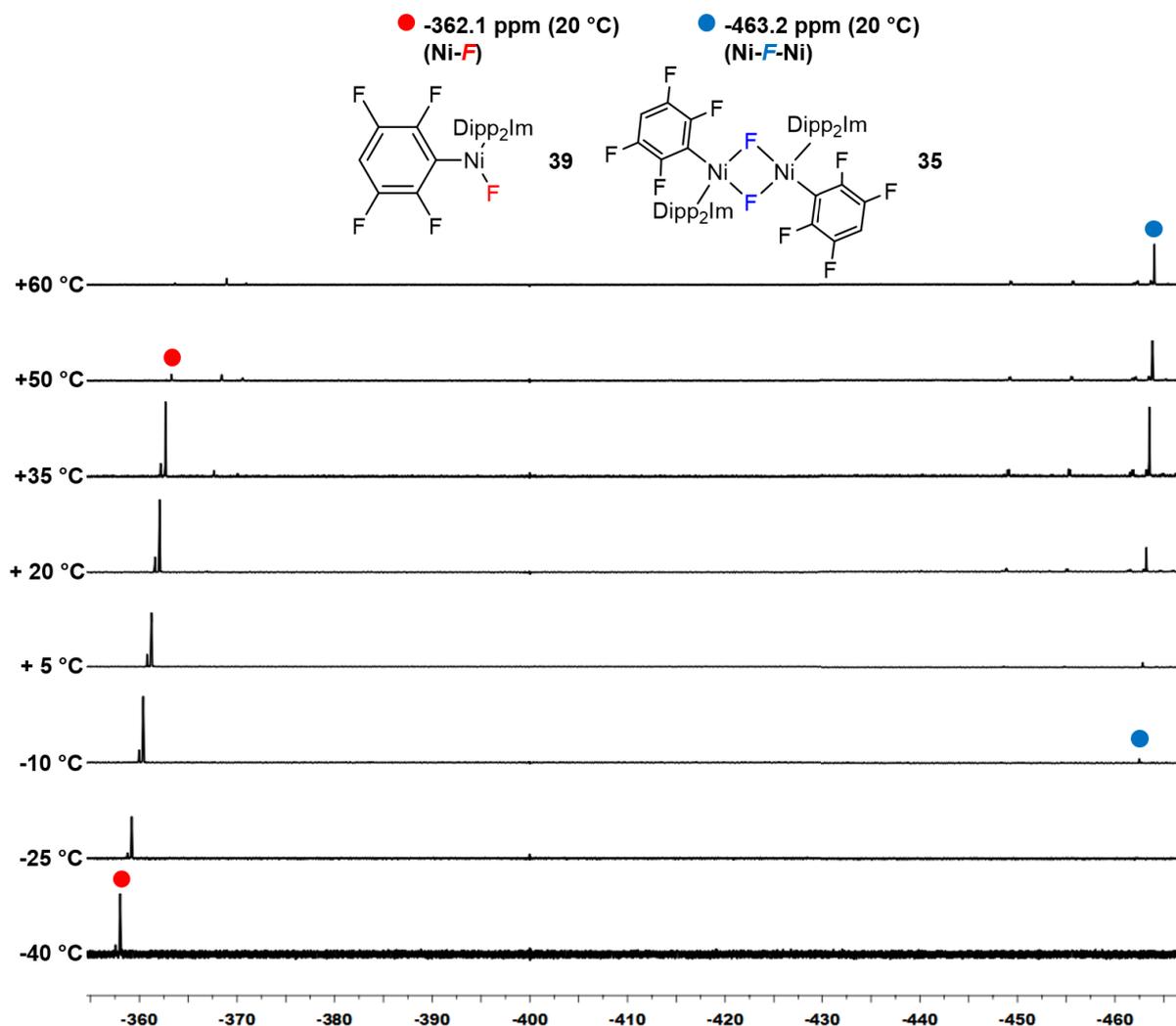


Abbildung 55: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -VT-NMR-Spektrum (376.8 MHz) der stöchiometrischen Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ im Temperaturbereich von $-40\text{ }^\circ\text{C}$ bis $+60\text{ }^\circ\text{C}$ in $\text{THF-}d_8$ im Bereich von -350 bis -475 ppm . \bullet : $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{F})(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})]$ (**39**), \circ : $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**35**).

So kann bereits bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ die Insertion in die C–F-Bindung unter Ausbildung des Monomers **39** (\bullet) beobachtet werden. Anschließend kann ab ca. $+5\text{ }^\circ\text{C}$ die Dimerisierung von **39** (\bullet) zum dinuklearen Komplex **35** (\circ) beobachtet werden. Auch wenn die Dimerisierung von **39** zu **35** bei tiefen Temperaturen verlangsamt werden kann, haben die NMR-Zeitverlaufsexperimente gezeigt, dass es sich bei der Dimerisierung um ein zeitliches und kein temperaturabhängiges Phänomen handelt.

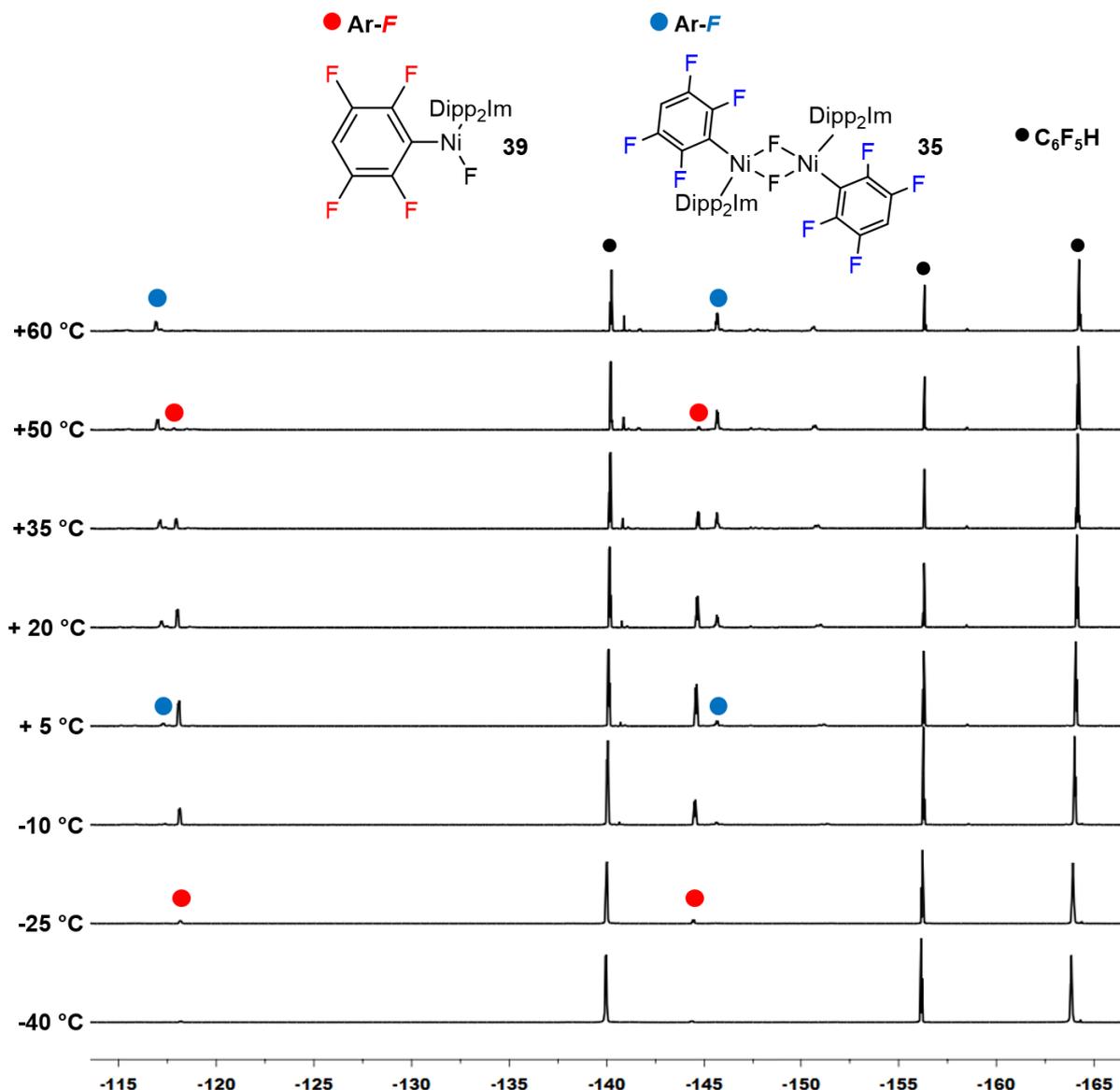


Abbildung 56: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -VT-NMR-Spektrum (376.8 MHz) der stöchiometrischen Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ im Temperaturbereich von -40 °C bis +60 °C in THF-d_8 im Bereich von -110 bis -170 ppm. ●: $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{F})(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})]$ (**39**), ●: $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**35**), ●: $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$.

Des Weiteren wird in ^1H -NMR-Tieftemperaturexperimenten innerhalb eines Messbereiches von +20 bis -30 ppm kein Signal detektiert. Somit gibt es zum jetzigen Zeitpunkt keinen Hinweis auf die Ausbildung eines Nickelhydrido-Komplexes der Form $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ als mögliche Zwischenstufe.

Anschließend wurde überprüft, ob der in Schema 47 postulierte Mechanismus auf Polyfluoraromaten mit niedrigerem Fluorierungsgrad übertragen werden kann. So wurde die Reaktion von $1,2,3,5\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ bei Raumtemperatur durchgeführt und NMR-spektroskopisch untersucht. So ist bei Raumtemperatur nach 1.5 h nur der dinukleare Komplex **36** ($^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR: -436.6 ppm) und keine Resonanz im Bereich

zwischen -300 und -400 ppm zu detektieren, was dafür spricht, dass nach 1.5 h bei Raumtemperatur das Monomer $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{F})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ (**41**) bereits vollständig zu **36** dimerisiert ist. Deswegen wird davon ausgegangen, dass die Dimerisierung von **41** zu **36** mit dem niedriger fluorierten und damit sterisch weniger anspruchsvollen Fluoroarylliganden $-\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ schneller abläuft. Wird die Umsetzung von **6** und $1,2,3,5\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt und der Reaktionsfortschritt mittels $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -VT-NMR-Spektroskopie überprüft, kann die Dimerisierung von **41** zu **36** so verlangsamt werden, dass das Monomer **41** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann. So ist bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ charakteristisch für terminal am Nickelatom gebundene Fluoridoliganden ein Signal bei -342 ppm zu beobachten, welches dann mit zunehmender Zeit und Temperatur verschwindet und im gleichen Maße bei -436.6 ppm die Resonanz für die dimere Verbindung **36** entsteht. Dies zeigt, dass der in Schema 47 postulierte Reaktionsmechanismus auf die Umsetzung von **6** mit $1,2,3,5\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ übertragen werden kann.

Im vorherigen Kapitel 3.3.3 wurde durch experimentelle und quantenchemische Untersuchungen gezeigt, dass bei der C–F-Aktivierung des zweifach NHC-stabilisierten Komplexes $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) mit Polyfluoraromaten Radikale eine entscheidende Rolle spielen. Daher wurde die Reaktion von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) mit $1,2,3,5\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ ESR-spektroskopisch bei $70\text{ K}^{[76]}$ untersucht (Abbildung 57, links).

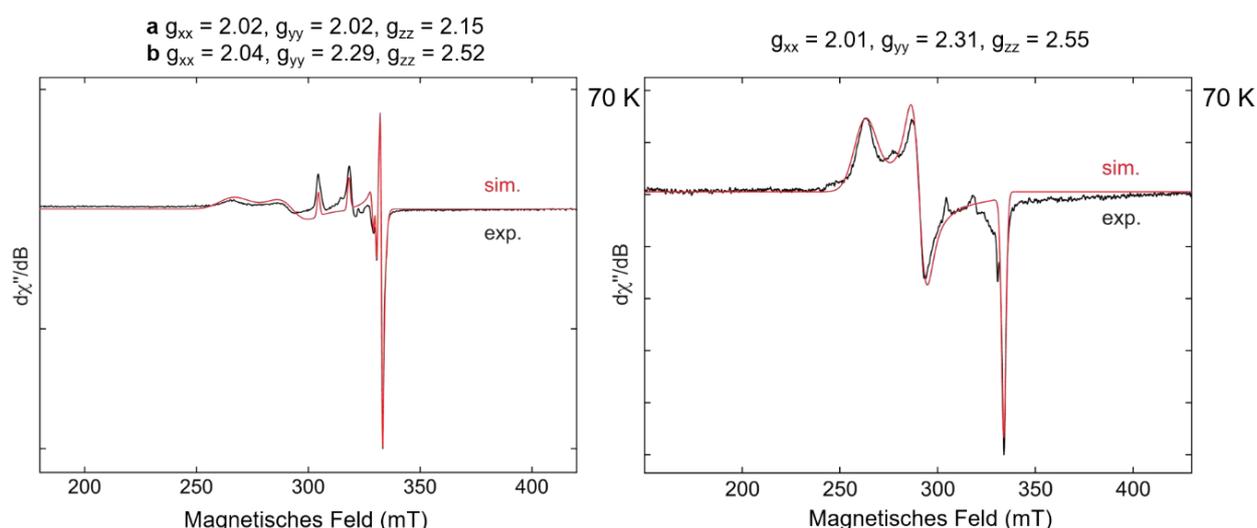


Abbildung 57: ESR-Spektrum der Reaktionslösung von **6** und $1,2,3,5\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ (links) und der isolierten Verbindung **6** (rechts).

Hierzu wurde **6** bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in THF in einem ESR-Rohr vorgelegt und nach Zugabe von $1,2,3,5\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}_2$, die Probe, und somit die Reaktion sofort (nach ca. 5 s) in flüssigem

Stickstoff eingefroren. Die gefrorene Reaktionsmischung wurde in die vorgekühlte Kavität des ESR-Spektrometers eingebracht und bei 70 K ein ESR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 57, links). Das ESR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt zwei verschiedene Signale **a** ($g_{xx} = 2.02$, $g_{yy} = 2.02$, $g_{zz} = 2.15$) und **b** ($g_{xx} = 2.04$, $g_{yy} = 2.29$, $g_{zz} = 2.52$). Da die ESR-Signale keiner definierten radikalischen Verbindung zugeordnet werden konnten wurde als Kontrollexperiment der isolierte Komplex **6** in Abwesenheit von Polyfluoraromaten ESR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 57, rechts). Da im Edukt **6** bereits ein ESR-Signal ($g_{xx} = 2.01$, $g_{yy} = 2.31$, $g_{zz} = 2.55$) detektierbar ist, welches mit den g -Werte des ESR-Signals **b** aus der Reaktion von **6** und 1,2,3,5-C₆F₄H₂ übereinstimmt, ist davon auszugehen, dass es sich bei dem Signal, welches für die Reaktion zu beobachten ist, um eine Verunreinigung des Eduktes handelt. Da während der experimentellen Arbeiten keine paramagnetische Verbindung kristallisiert bzw. isoliert werden konnte wird vermutet, dass es sich bei dem Signal **a** aus der Reaktion von **6** und 1,2,3,5-C₆F₄H₂ (Abbildung 55, links) um ein Folgeprodukt der paramagnetischen Verunreinigung von **6** mit 1,2,3,5-C₆F₄H₂ handelt.

Lösungsmittelabhängigkeit der C–F-Bindungsaktivierung von Polyfluoraromaten mit [Ni(Dipp₂Im)(η^6 -C₇H₈)] (6**)**

Im Laufe der experimentellen Untersuchungen zur Reaktivität von **6** gegenüber Polyfluoraromaten wurde beobachtet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der C–F-Bindungsaktivierung deutlich von der Wahl des Lösungsmittels abhängt. Um dies zu überprüfen, wurde die Reaktion von **6** mit 1.5 Äquivalenten 1,2,3,5-C₆F₄H₂ in verschiedenen Lösungsmitteln (THF, Toluol) anhand von ¹⁹F{¹H}-NMR-Zeitverlaufsexperimenten bei Raumtemperatur genauer untersucht (Abbildung 58 und 59). Bei der Umsetzung von **6** mit 1.5 Äquivalenten 1,2,3,5-C₆F₄H₂ in THF kann bereits nach 1.5 h bei Raumtemperatur die Insertion des Nickelatoms in die C–F-Bindung unter Ausbildung des dinuklearen Komplexes $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**36**) beobachtet werden. Im ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum kann im Bereich von -300 und -500 ppm ausschließlich das charakteristische, weit zu hohem Feld verschobene Nickelfluorido-Signal des Dimers **36** für die verbrückenden Fluoratome bei ca. -436 ppm detektiert werden. Nach

weiteren 18 h bei Raumtemperatur ist keine Zunahme von **36** zu beobachten (Abbildung 58).

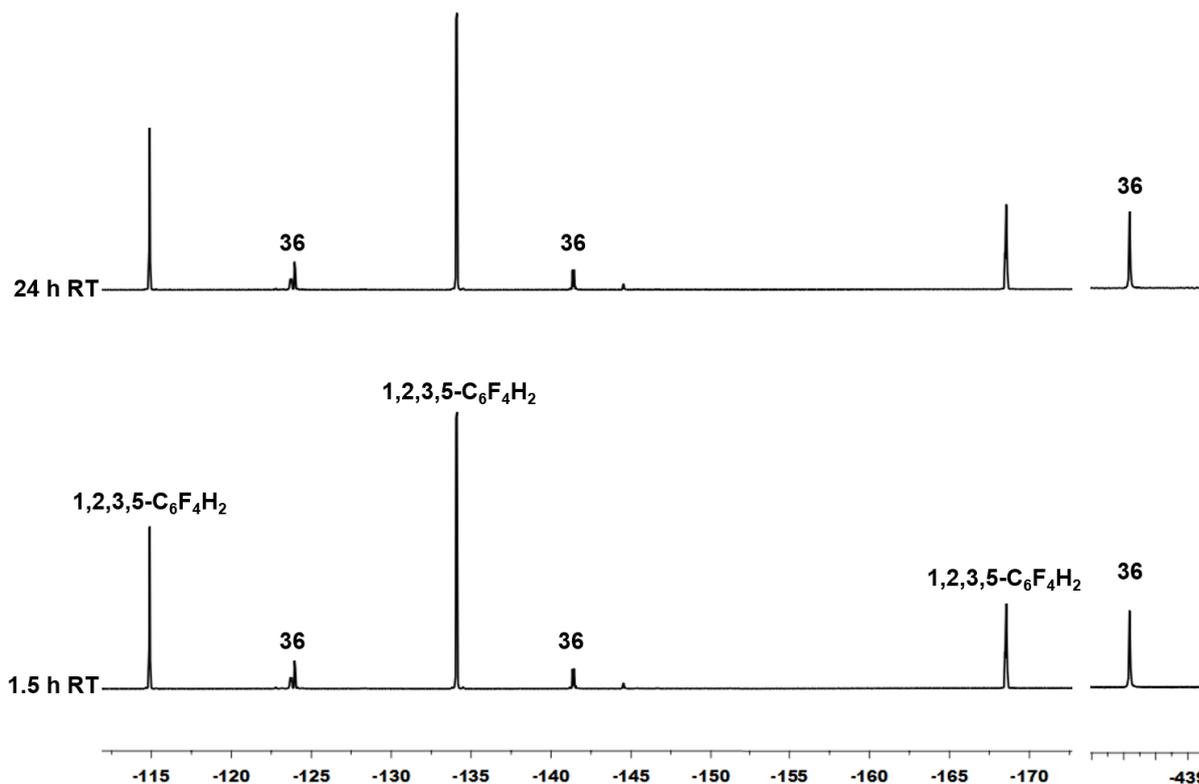


Abbildung 58: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Zeitverlaufsexperiments bei Raumtemperatur der Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) mit $1,2,3,5\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ in THF.

Wird die Reaktion in Toluol durchgeführt, kann nach 1.5 h bei Raumtemperatur weder das monomere noch das dimere C–F-Aktivierungsprodukt **41** bzw. **36** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Erst nach weiteren 0.5 h bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ wird in Spuren die Bildung von **36** im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet. Nach weiteren 24 h bei Raumtemperatur ist keine weitere Produktbildung erkennbar (Abbildung 59).

3 Diskussion der Ergebnisse

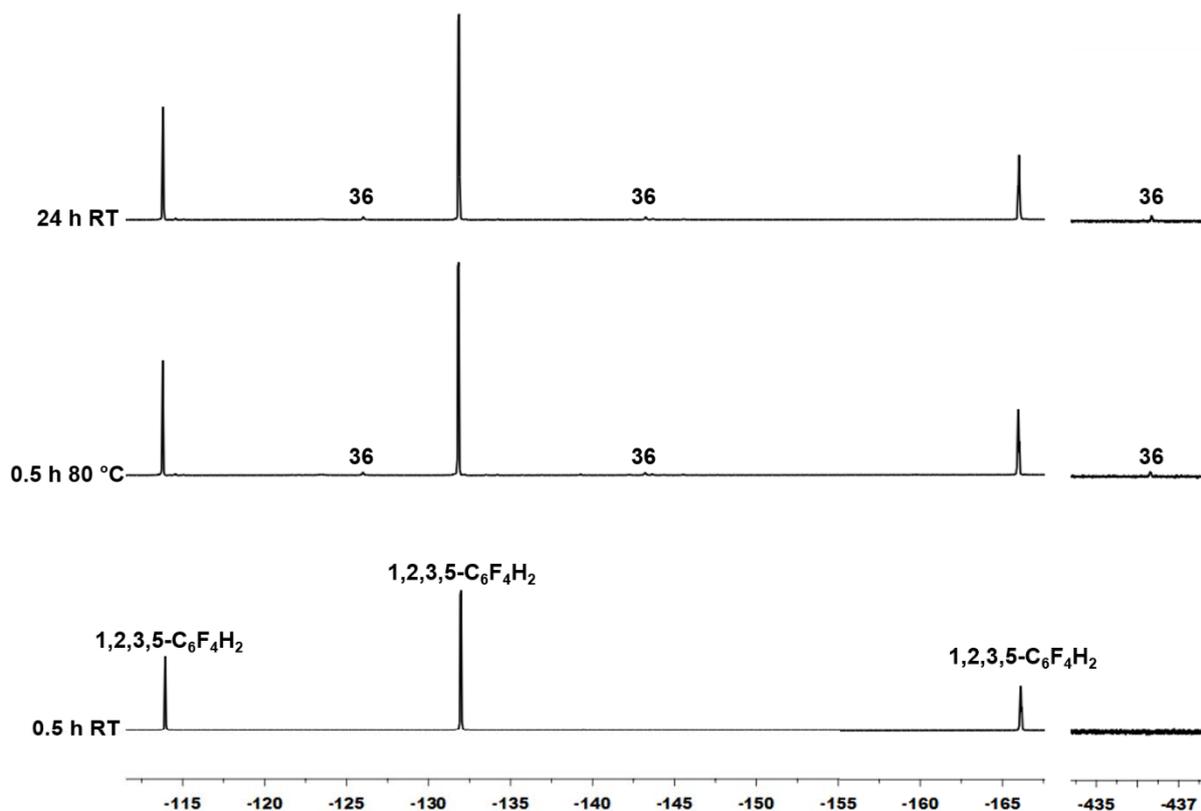


Abbildung 59: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Zeitverlaufsexperiments der Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) mit 1,2,3,5- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ in Toluol bei Raumtemperatur und bei 80 °C.

Somit liegt das Gleichgewicht der Reaktion von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) mit 1,2,3,5- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ in Toluol auf der Seite des Eduktes **6**. Als Kontrollexperiment wurde das entsprechende isolierte C–F-Bindungsaktivierungsprodukt **36** in Toluol gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 60). Sowohl nach 16 h bei Raumtemperatur als auch nach 24 h bei 60 °C und 20 h bei 115 °C ist keine Abnahme der Intensität der Signale für **36** oder die Bildung von 1,2,3,5- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu detektieren.

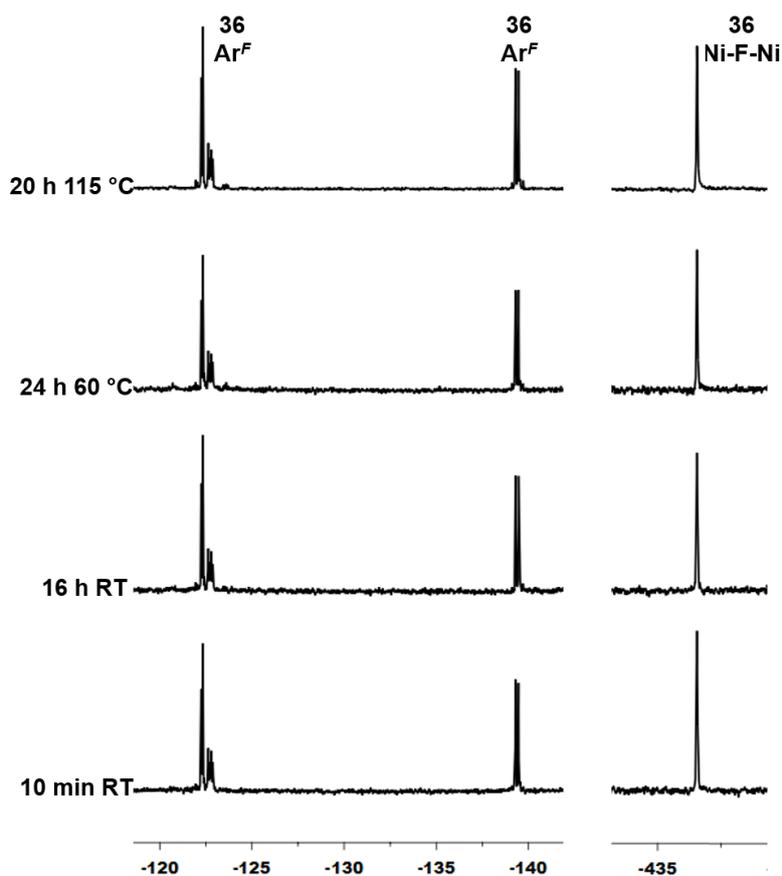
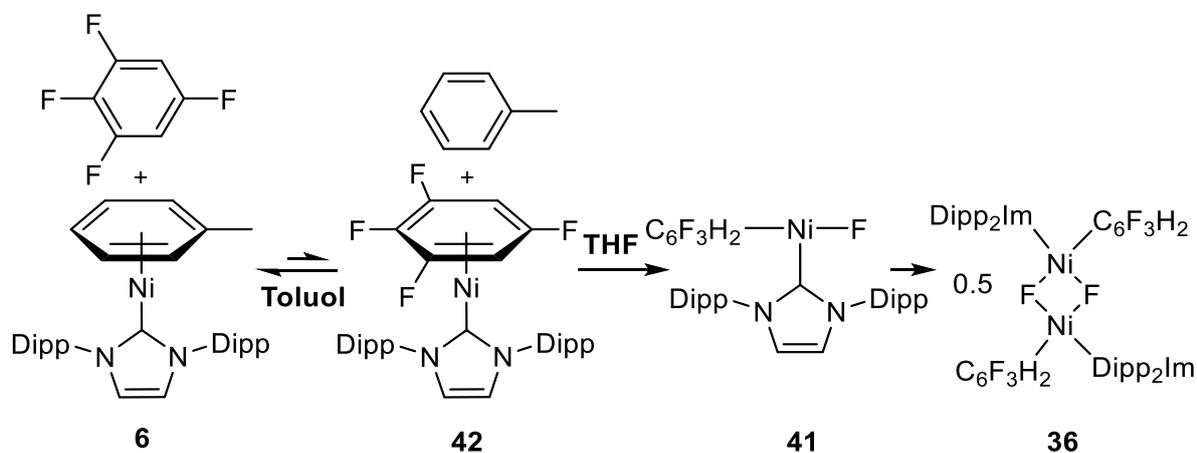


Abbildung 60: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**36**) in Toluol zu verschiedenen Zeiten und bei verschiedenen Temperaturen.

Dies lässt darauf schließen, dass kein direktes Gleichgewicht zwischen dem dinuklearen Insertionsprodukt **36** und dem Nickel(0)-Komplex **6** vorliegt. Das heißt sobald das Übergangsmetallatom in die C–F-Bindung insertiert und der dinukleare Komplex **36** gebildet wird, kann keine erneute Spaltung durch Toluol hin zum Komplex **6** erfolgen. Dies spricht für ein vorgelagertes Gleichgewicht zwischen **6** und einer weiteren Zwischenstufe der Form $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-}1,2,3,5\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}_2)]$ (**42**), aus welchem dann die Insertion in die C–F-Bindung unter Ausbildung des Monomers mit anschließender Dimerisierung zum dinuklearen Nickel-Komplex erfolgt.

Somit wird davon ausgegangen, dass bei der Reaktion von **6** mit $1,2,3,5\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ in Toluol das Gleichgewicht zwischen **6** und $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-}1,2,3,5\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}_2)]$ (**42**) konzentrationsbedingt auf die Seite des Edukts **6** verschoben wird. Wird die Reaktion in THF durchgeführt, liegt durch den fehlenden Überschuss von Toluol und aufgrund der besseren π -Akzeptoreigenschaften von $1,2,3,5\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ im Vergleich zu Toluol das Gleichgewicht auf der Seite von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-}1,2,3,5\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}_2)]$ (**42**), welches anschließend unter Insertion in die C–F-Bindung in $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ (**41**)

umgewandelt wird. Der monomere Komplex $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ (**41**) dimerisiert anschließend zum entsprechenden dinuklearen Komplex $\{[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})]_2\}$ (**36**), was im Falle von 1,2,3,5- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ wohl schnell auf der NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur erfolgt (Schema 48).



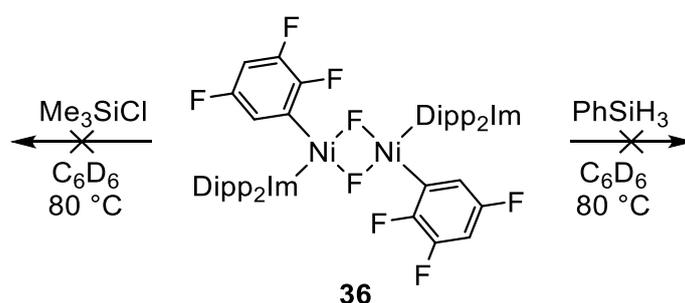
Schema 48: Mögliches vorgelagertes Gleichgewicht zwischen $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) und $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}_2)]$ (**42**).

Reaktivität des dimeren Komplexes $\{[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})]_2\}$ (**36**)

Es wurde bereits gezeigt, dass der Komplex $\{[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})]_2\}$ (**36**) in Toluol eine hohe thermische Stabilität aufweist (Abbildung 60). So zeigt **36** bei 115 °C in Toluol weder Zersetzung der dinuklearen Struktur noch eine Rückreaktion mit Toluol zum Edukt **6**. Daraufhin sollte allgemein die Reaktivität der dimeren Verbindung **36** genauer untersucht werden.

Im eigenen Arbeitskreis wurde 2008 im Zuge der Untersuchungen zur stöchiometrischen C–F-Bindungsaktivierung von Perfluoraromaten mit $[\text{Ni}_2(\textit{iPr}_2\text{Im})_4\{\mu\text{-}(\eta^2\text{:}\eta^2)\text{-COD}\}]$ (**1**) der Austausch des am Nickelatom gebundenen Fluoridoliganden des Insertionsproduktes *trans*- $[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**3**) realisiert. So wurde in Gegenwart der Silane PhSiH₃, Me₃SiCl und Me₃SiH der Austausch des Fluoridoliganden mit einem Hydrid oder Halogenid unter Ausbildung des Nickelhydrido-Komplexes *trans*- $[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ bzw. der Nickelhalogenido-Komplexe *trans*- $[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\text{X})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (X = Cl, I) beobachtet.^[41b, 53] In Folgearbeiten konnte aus diesen Beobachtungen eine effektive katalysierte Hydrodefluorierung von Perfluoraromaten entwickelt werden (Schema 10).^[41b] In dieser Arbeit wurde in ersten Experimenten versucht, diese Substitution von

Fluoridoliganden mit Silanen auf die dimere Verbindung **36** zu übertragen. Hierzu wurde $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**36**) jeweils mit 2.2 Äquivalenten PhSiH_3 bzw. Me_3SiCl gelöst, für 20 h auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und anschließend ^1H - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Im ^1H - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnte sowohl bei der Umsetzung mit PhSiH_3 als auch mit Me_3SiCl keine Reaktion detektiert werden. Die Abwesenheit einer Si–F-Spezies der Form PhSiF_3 (-140.6 ppm) oder PhSiH_2F (-187.0 ppm) im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestätigt dies (Schema 49).^[79b] Somit ist weder die Substitution der verbrückenden Fluoridoliganden, die Spaltung des Dimers oder Zersetzung von **36** zu beobachten.

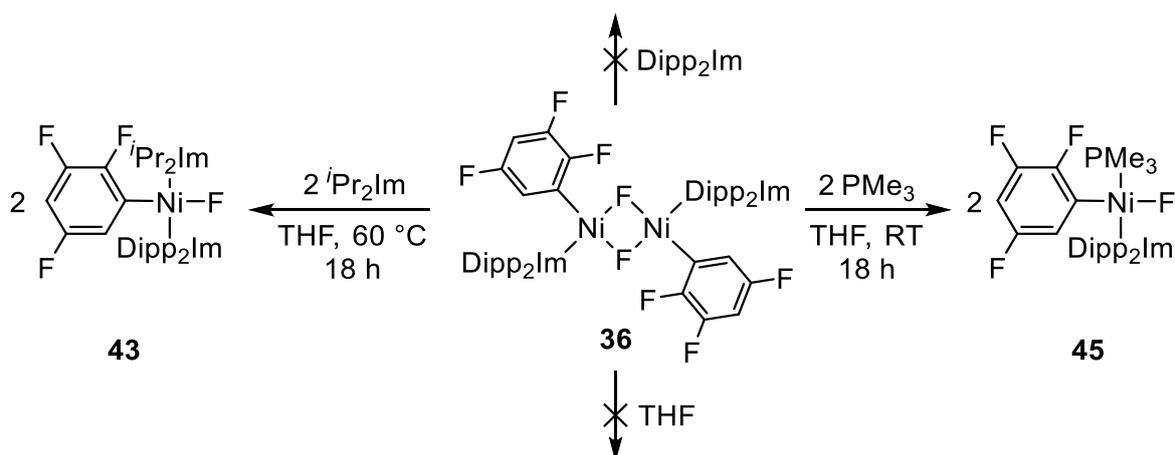


Schema 49: Umsetzung von $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**36**) mit den Silanen Me_3SiCl und Ph_3SiH in C_6D_6 für 20 h bei $80\text{ }^\circ\text{C}$.

Da das gebildete dinukleare C–F-Bindungsaktivierungsprodukt **36** keine Reaktivität gegenüber PhSiH_3 zeigt, sollte $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) nicht als Katalysator für Hydrodefluorierungsreaktionen von Polyfluoraromaten geeignet sein. Dies konnte durch Umsetzungen von einem Äquivalent Hexafluor- bzw. Pentafluorbenzol mit fünf Äquivalenten PhSiH_3 in Gegenwart von 5 mol% **6** in C_6D_6 bestätigt werden. So wurde nach 7 Tagen bei $85\text{ }^\circ\text{C}$ nur in Spuren Hydrodefluorierungsprodukte mittels GC/MS detektiert.

Des Weiteren wurde die Umsetzung von **36** mit Pentafluorbenzol in Xylol auf eine mögliche Spaltung des dimeren Komplexes **36** unter einer weiteren oxidativen Addition von Pentafluorbenzol durch **36** untersucht. Dies würde zur Ausbildung einer möglichen Ni(IV)-Spezies der Form $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})(\text{F})_2]$ führen. Jedoch konnte auch bei erhöhten Temperaturen von $115\text{ }^\circ\text{C}$ keine Reaktion beobachtet werden. Schließlich wurde die Stabilität von **36** gegenüber den unterschiedlichen Lewis-Basen THF, Dipp_2Im , $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ und PMe_3 untersucht. Hierzu wurde **36** zunächst in THF gelöst und durch ^1H - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie zu verschiedenen Zeiten und Temperaturen untersucht. Hierbei konnte keine Spaltung zu

einem monomeren Komplex der Form $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{F})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\text{THF})]$ beobachtet werden. Die Umsetzung von **36** mit zwei Äquivalenten des sterisch anspruchsvollen Dipp_2Im in C_6D_6 zeigt nach 48 h bei $85\text{ }^\circ\text{C}$ ebenfalls keine Reaktion. Im ^1H - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird ausschließlich freies NHC (Dipp_2Im) und der dinukleare Nickel(II)-Komplex **36** detektiert. Folglich wurde für weitere Reaktivitätsuntersuchungen das sterisch weniger anspruchsvolle NHC $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ gewählt. Hierzu wurde **36** mit 2.2 Äquivalenten $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ in THF umgesetzt und es wurde nach 20 h bei Raumtemperatur neben dem Edukt **36** und freiem $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ die Bildung des monomeren Nickelfluorido-Komplexes *trans*- $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(^i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{F})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ (**43**) im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert. Um den Umsatz zu vervollständigen wurde das Reaktionsgemisch für 16 h auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, wobei der gemischt-NHC-stabilisierte, monomere Nickel(II)-Komplex **43** isoliert wurde (Schema 50, links).



Schema 50: Umsetzung von $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**36**) mit den verschiedenen Lewis-Basen THF, Dipp_2Im , $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ und PMe_3 .

43 wurde mittels Elementaranalyse, ^1H -, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie und Einkristallstrukturanalyse charakterisiert. Die NMR-spektroskopischen Daten von **43** sind in Tabelle 12 zusammengefasst und werden mit den NHC-stabilisierten Nickel(II)-Komplexen *trans*- $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ (**19**), *trans*- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,3\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)]$ ^[37b] (**44**) und dem Edukt $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**36**) verglichen.

Tabelle 12: Ausgewählte ^1H -, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **19**, **36**, **43**, **44**^[37b] und **45**.

	^1H -NMR [ppm]	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]	$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]
	NCHCHN	NHC-C	Ni-F
19	5.90	180.3	-344.2
36	6.18	161.2	-436.6
43	$i\text{Pr}_2\text{Im}$: 6.01 Dipp ₂ Im: 6.54	$i\text{Pr}_2\text{Im}$: 173.6 Dipp ₂ Im: 184.5	-363.1
44 ^[37b]	6.34	–	-356.1
45	6.54	183.5	-361.3 (dd)

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **43** zeigt jeweils einen Signalsatz für Dipp₂Im und $i\text{Pr}_2\text{Im}$. Die Methylgruppen der jeweiligen *iso*-Propyl-Einheiten spalten jeweils in zwei Dubletts bei 0.85 und 1.07 ppm für den $i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden bzw. bei 1.04 und 1.45 ppm für den Dipp₂Im-Liganden auf. Das charakteristische Septett mit einem Integral von zwei für die Methinprotonen des $i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden ist mit 5.76 ppm deutlich zu tieferem Feld verschoben als das Signal des Dipp₂Im-Liganden bei 3.36 ppm, welches als breites Signal mit einem Integral von vier detektiert wird. Das Rückgrat der beiden NHC-Liganden ist jeweils als ein Singulett bei 6.01 ($i\text{Pr}_2\text{Im}$) bzw. 6.54 (Dipp₂Im) zu sehen. Es liegt damit in einem vergleichbaren Bereich wie die Rückgratprotonen für die C–F-Insertionsprodukte **19** (5.90 ppm) mit den zwei sterisch anspruchsvollen NHCs Mes₂Im und **44** (6.34 ppm) mit den beiden weniger anspruchsvollen NHCs $i\text{Pr}_2\text{Im}$. Für die NHC-Liganden Dipp₂Im der dimeren Verbindung **36** wird das Rückgrat bei 6.18 ppm detektiert. Die Carben-Kohlenstoffatome der monomeren Komplexe **19** und **43** sind charakteristisch bei einer chemischen Verschiebung zwischen 173.6 und 184.5 ppm zu finden. Ein eindeutiges Indiz für die Spaltung der dinuklearen Verbindung **36** durch die starke Lewis-Base $i\text{Pr}_2\text{Im}$ zur monomeren Verbindung **43** liefert das $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Das Nickelfluorido-Signal für **43** (-363.1 ppm) ist im Vergleich zur dinuklearen Ausgangsverbindung **36** (-436.6 ppm) deutlich zu tiefem Feld verschoben und liegt im charakteristischen Bereich, der auch für andere monomere C–F-Bindungsaktivierungsprodukte mit terminalen Fluoridoliganden wie **19** (-344.2 ppm) und **44** (-356.1 ppm) beobachtet wird.

Ein zur Strukturanalyse geeigneter Einkristall der Verbindung **43** wurde durch Lagern der Mutterlauge der Reaktion von **36** mit ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$ in *n*-Hexan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 61 gezeigt. Die Qualität des Einkristalls reicht allerdings nicht für eine detaillierte Diskussion der Bindungslängen und Bindungswinkel aus, jedoch soll die Struktur als Beweis für die Spaltung des dinuklearen Komplexes **36** zum monomeren Komplex **43** dienen und bestätigt die *trans*-Koordination der beiden NHC-Liganden Dipp₂Im und ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$ (Abbildung 61).

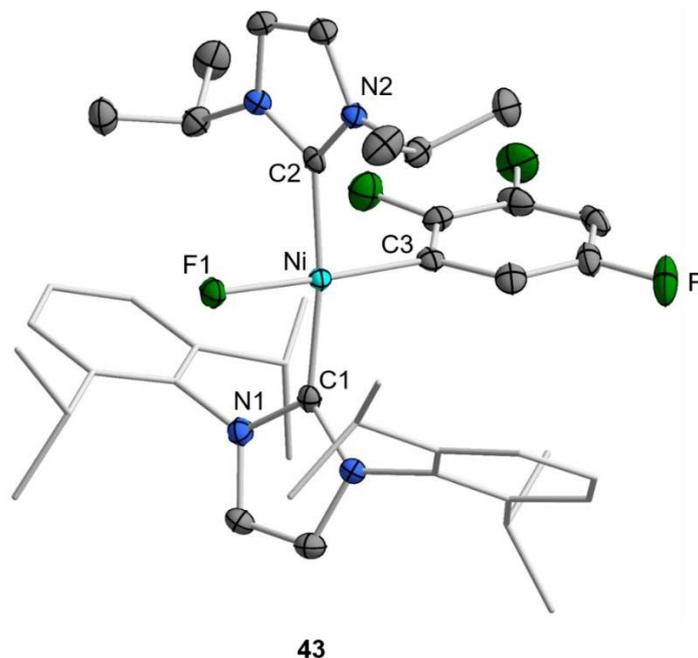


Abbildung 61: Molekülstruktur von *trans*-[Ni(Dipp₂Im)(${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$)(F)(2,3,5-C₆F₃H₂)] (**43**) (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Zusätzlich wurde $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**36**) mit 2.2 Äquivalenten der starken Lewis-Base PMe₃ in THF umgesetzt und es konnte bereits nach 20 Minuten bei Raumtemperatur ein Farbumschlag von rot zu gelb beobachtet werden. Der nach Aufarbeitung erhaltene isolierte Feststoff konnte mittels Elementaranalyse, ${}^1\text{H}$ -, ${}^{19}\text{F}\{{}^1\text{H}\}$ -, ${}^{19}\text{F}$ -, ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ -, ${}^{31}\text{P}$ - und ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie als der monomere Nickelfluorido-Komplex [Ni(Dipp₂Im)(F)(2,3,5-C₆F₃H₂)(PMe₃)] (**45**) identifiziert werden (Schema 50, rechts). In Abbildung 62 ist das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, sowie charakteristische Ausschnitte der ${}^{31}\text{P}$ -, ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ - und ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren gezeigt.

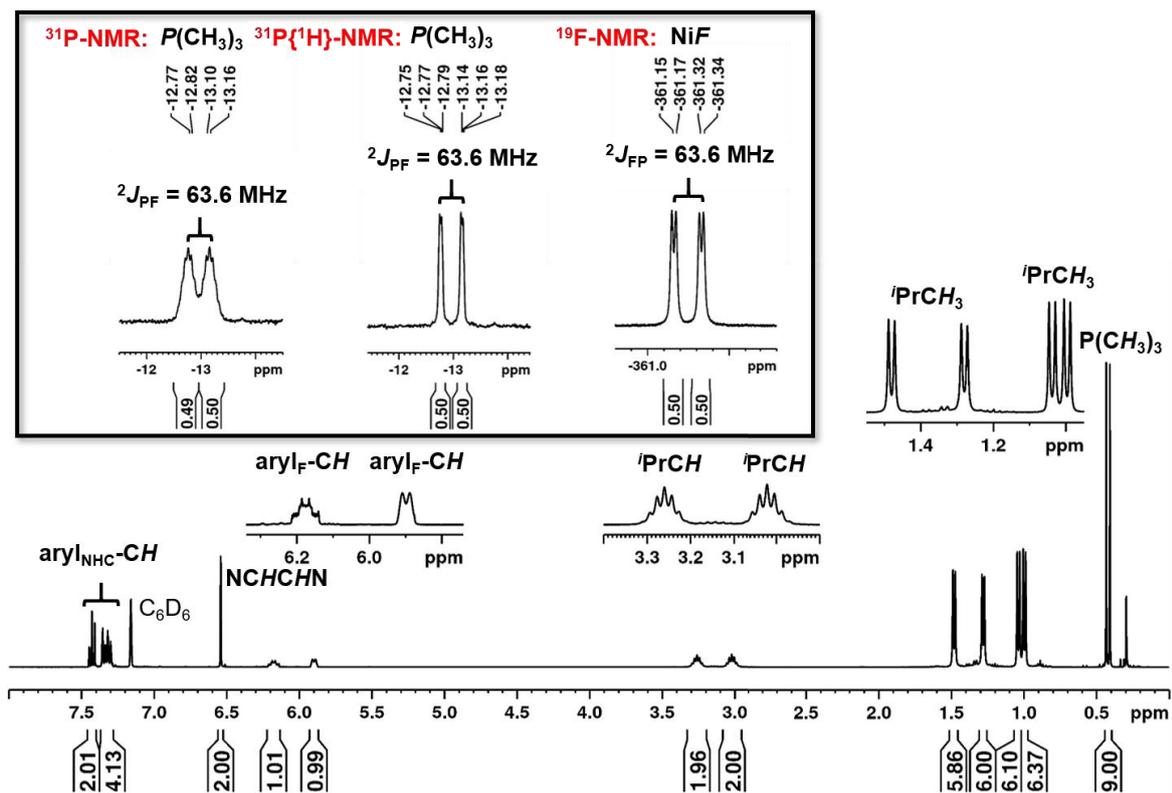
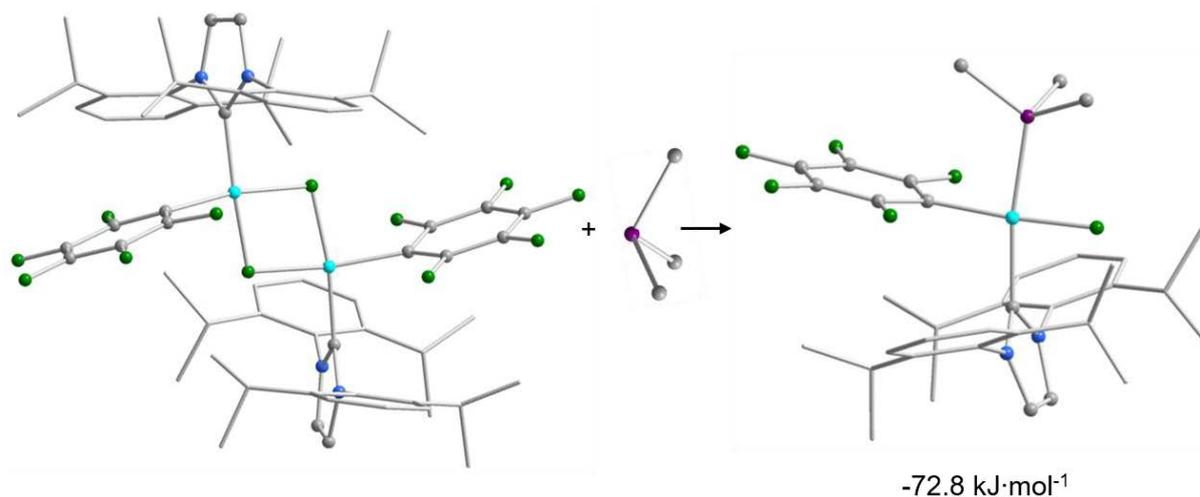


Abbildung 62: 1H - (400.4 MHz), ^{31}P - (161.9 MHz, links oben), $^{31}P\{^1H\}$ - (161.9 MHz, Mitte oben) und ^{19}F -NMR-Spektrum (376.8 MHz, rechts oben) von $[Ni(Dipp_2Im)(F)(2,3,5-C_6F_3H_2)(PMe_3)]$ (**45**) in C_6D_6 .

Im 1H -NMR-Spektrum spalten die vier *iso*-Propylgruppen der Di-*iso*-propylreste des NHCs $Dipp_2Im$ in zwei Signalsätze auf. So ergeben sich für die acht Methylgruppen vier Dubletts mit einem Integral von jeweils sechs bei 1.00, 1.04, 1.28 und 1.48 ppm. Die vier Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen spalten in zwei charakteristische Septetts bei 3.02 und 3.26 ppm mit jeweils einem Integral von zwei auf. Für die beiden aromatischen Protonen des Fluoroarylliganden wird jeweils ein Multiplett bei 5.90 und 6.18 ppm detektiert. Die beiden Protonen des Carben-Rückgrats des NHCs werden als Singulett bei 6.54 ppm und die sechs Protonen des Aromaten zwischen 7.29 und 7.45 ppm als Multiplett detektiert. Die Spaltung des dinuklearen Komplexes **36** zum Monomer **45** wird durch eine deutliche Tieffeld-Verschiebung des Nickelfluorido-Signals im $^{19}F\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von -436.6 ppm (**36**) zu -361.3 ppm (**45**) bestätigt. Das Nickelfluorido-Signal der Verbindung **45** im $^{19}F\{^1H\}$ -NMR-Spektrum spaltet durch die Wechselwirkung mit dem Phosphoratom des Phosphans in ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{FP} = 63.6$ auf (Abbildung 62, rechts oben). Die Kopplungskonstante von 63.6 Hz findet sich sowohl als Dublett im $^{31}P\{^1H\}$ - als auch in Form eines Dubletts von Multipletts im ^{31}P -NMR-Spektrum wieder (Abbildung 62, links oben). Die intakte, an das Nickelatom koordinierte, PMe_3 -Einheit

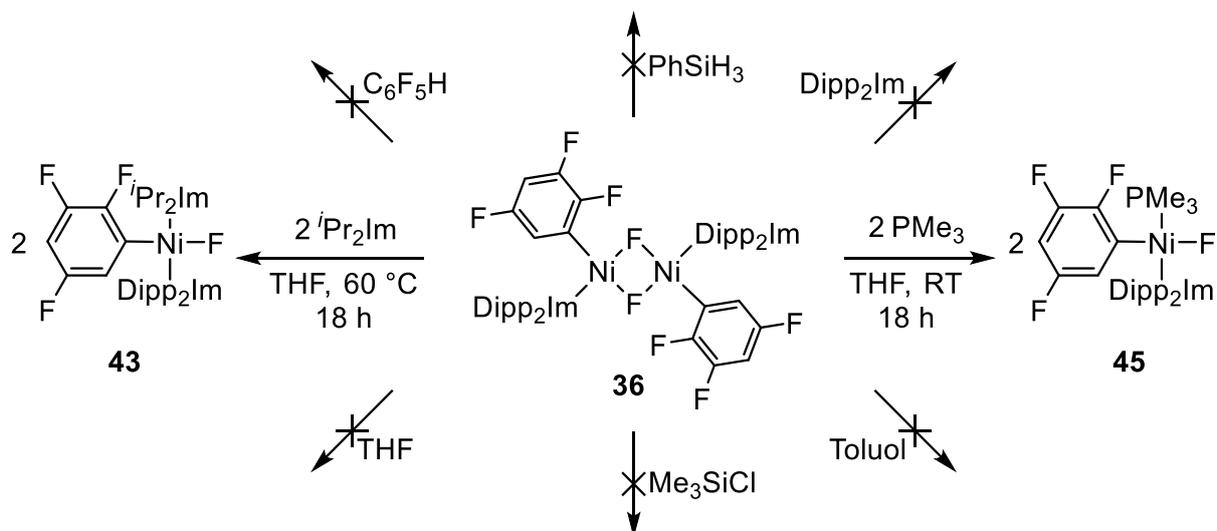
wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als Dublett mit einem Integral von neun bei 0.42 ppm detektiert.

Zusätzlich wurde mittels DFT-Rechnungen gezeigt, dass die Reaktion von $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{C}_6\text{F}_5)(\mu^2\text{-F})\}_2]$ mit der starken Lewis-Base PMe_3 zum mononuklearen Komplex $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_3)]$ führt, was mit einem Energiegewinn von $\Delta G^{298} = -72.84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ einhergeht (Schema 51).



Schema 51: DFT-Rechnungen (PBE0-D3BJ/def2-TZVP-SVP) zur Reaktion $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{C}_6\text{F}_5)(\mu^2\text{-F})\}_2]$ mit PMe_3 zu $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_3)]$ ($\Delta G^{298} = -72.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Somit konnte die Reaktivität der dinuklearen Nickel(II)-Komplexe **35** - **38** beispielhaft an **36** gegenüber Pentafluorbenzol, Toluol, Silanen und verschiedenen Lewis-Basen untersucht werden (Schema 52).



Schema 52: Reaktivitätsuntersuchungen der dinuklearen Nickel(II)-Komplexes $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**36**) gegenüber Toluol, THF, Pentafluorbenzol, PhSiH_3 , Me_3SiCl , Dipp_2Im , $i\text{Pr}_2\text{Im}$ und PMe_3 .

Bei der Umsetzung von Pentafluorbenzol, Toluol und den Silanen PhSiH_3 und Me_3SiCl mit **36** konnte keine Reaktion beobachtet werden. Die Lewis-Basen THF und Dipp_2Im zeigen ebenfalls keine Reaktion gegenüber **36**, jedoch ist bei der Umsetzung von **36** mit den sterisch weniger anspruchsvollen Lewis-Basen $i\text{Pr}_2\text{Im}$ und PMe_3 eine Spaltung der dimeren Struktur von **36** zu den Monomeren **43** und **45** zu beobachten. Die Umsetzung von **36** mit PMe_3 zeigt bereits nach 20 min bei Raumtemperatur eine vollständige Umsetzung zu **45**, wohingegen die Reaktion mit $i\text{Pr}_2\text{Im}$ erst nach ca. 16 h bei 60°C vollständigen Umsatz zu **43** zeigt.

Zusammenfassend zeigen die experimentellen Untersuchungen, dass der verbrückende Fluoridoligand in der Ni-F-Ni-Brücke wesentlich reaktionsträger als der terminale Fluoridoligand in der Ni-F-Bindung ist. So kann weder eine Substitution mit Silanen wie PhSiH_3 und Me_3SiCl noch eine weitere oxidative Addition mit Pentafluorbenzol beobachtet werden. Des Weiteren lassen sich die Fluorido-verbrückten dinuklearen Nickel-Komplexe nur schwer spalten. Eine Spaltung kann nur durch sehr starke, sterisch wenig anspruchsvolle Lewis-Basen wie PMe_3 oder $i\text{Pr}_2\text{Im}$ erreicht werden.

Reaktivität von [Ni(Dipp₂Im)(η^6 -C₇H₈)] (6) gegenüber C₆F₆

Bei den Untersuchungen zur Verwendung des Nickel(0)-Komplexes [Ni(Mes₂Im)₂] (**5**) in der C–F-Bindungsaktivierung (Kapitel 3.3) konnte bereits gezeigt werden, dass bei Umsetzung mit dem Perfluoraromaten Hexafluorbenzol deutlich schlechtere Ausbeuten des Insertionsprodukts *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (**22**) (< 20 %) erhalten werden, als bei der Umsetzung mit den teilfluorierten Aromaten zu *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(Ar^F)] (Ar^F = 2,3,5,6-C₅F₄N **23**, 2,3,5,6-C₆F₄H **24**, 2,3,5-C₆F₃H₂ **19**, 3,5-C₆F₂H₃ **25**) (52 - 70 %; Kapitel 3.3.3, Schema 35). Die detaillierten experimentellen und quantenchemischen mechanistischen Untersuchungen der Reaktion von C₆F₆ mit **5** zeigen, dass es sich hierbei vermutlich um einen gemischten radikalischen/NHC-assistierten Reaktionsmechanismus handelt. Dadurch werden neben **22** die diamagnetischen Verbindungen *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)₂] (**27**) und *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(C₆F₅)₂] (**33**) sowie die paramagnetischen Verbindungen [Ni^I(Mes₂Im)₂(F)] (**30**) und [Ni^I(Mes₂Im)₂(C₆F₅)] (**29**) gebildet. Daher sollte die Reaktion des einfach NHC-stabilisierten Nickel(0)-Komplexes [Ni(Dipp₂Im)(η^6 -C₇H₈)] (**6**) mit Hexafluorbenzol überprüft werden. Nach den bereits durchgeführten stöchiometrischen Reaktionen von **6** mit teilfluorierten Aromaten (Schema 46), welche die C–F-Insertionsprodukte *trans*-[Ni(Dipp₂Im)(Ar^F)(μ^2 -F)]₂ (Ar^F = 2,3,5,6-C₆F₄H **35**, 2,3,5-C₆F₃H₂ **36**, 2,4,5-C₆F₃H₂ **37**, 3,5-C₆F₂H₃ **38**) als Hauptprodukte liefern, würde man bei der Umsetzung von **6** mit C₆F₆ analog dazu die Ausbildung des dinuklearen Nickel(II)-Komplexes [Ni(Dipp₂Im)(C₆F₅)(μ^2 -F)]₂ erwarten.

Hierzu wurde die stöchiometrische Reaktion von **6** mit C₆F₆ zunächst in THF durchgeführt und ein gelber, in C₆D₆ löslicher Feststoff isoliert. Die NMR-Experimente zeigen für den gelben Feststoff im ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektrum einen Signalsatz, der einer Dipp₂Im- und einer C₆F₅-Einheit zugeordnet werden kann (Abbildung 63). Jedoch kann im ¹⁹F-NMR-Spektrum keine Resonanz für einen Nickel-gebundenen Fluoridoliganden detektiert werden, was gegen eine Insertion in die C–F-Bindung unter Ausbildung eines Nickelfluorido-Komplexes spricht. Es kann weder im charakteristischen Bereich für monomere Nickelfluorido-Komplexe (-300 bis -400 ppm) noch im charakteristischen Bereich für dimere Nickelfluorido-Komplexe (-400 bis -550 ppm) ein Signal beobachtet werden.

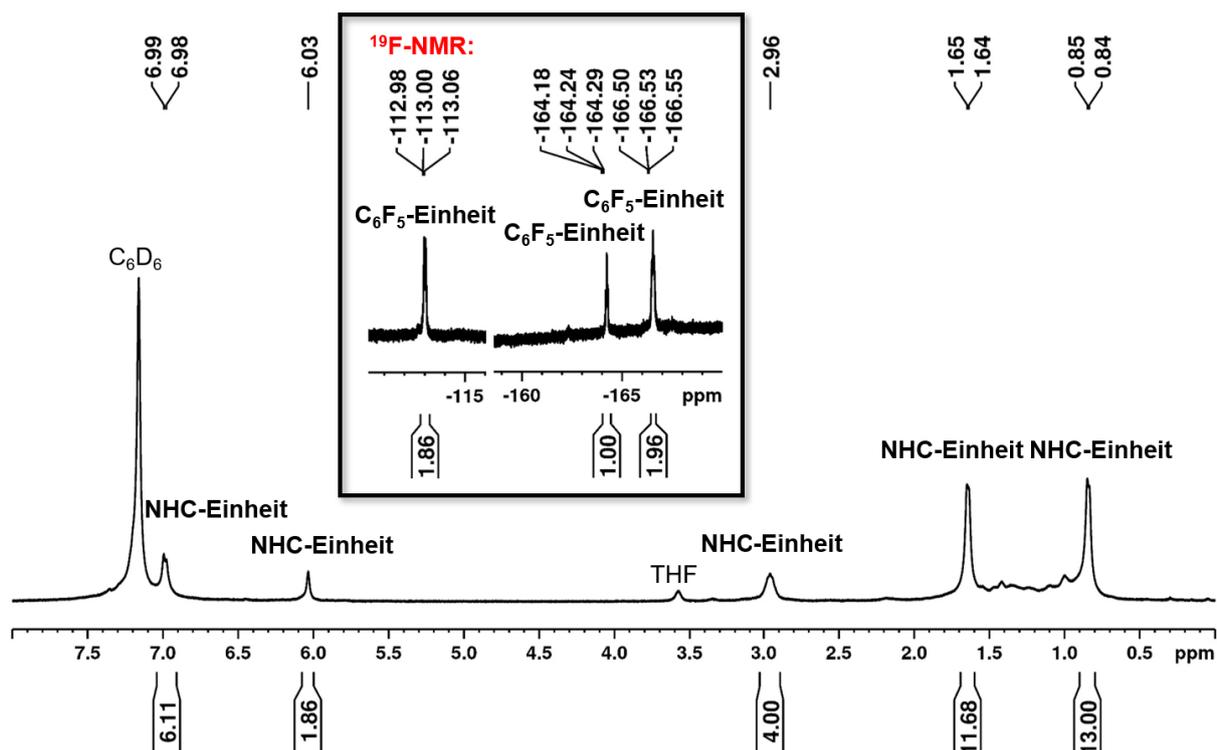


Abbildung 63: ^1H - (400.1 MHz) und ^{19}F -NMR-Spektrum (376.8 MHz, oben Mitte) des isolierten gelben Feststoffes aus der Reaktion von **6** und C_6F_6 in THF (gemessen in C_6D_6).

Die erhaltenen Signalsätze können weder dem freiem NHC Dipp₂Im, dem Edukt **6**, dem zweifach NHC-stabilisierten Nickel(0)-Komplex $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})_2]$, Pentafluorbenzol oder einer Nickelfluorido-Spezies zugeordnet werden. Des Weiteren kann im ^1H -NMR-Spektrum kein Signal für einen Nickelhydridoliganden (Messbereich: +20 bis -40 ppm) detektiert werden. Da die Signalsätze des isolierten Feststoffes keiner Verbindung zugeordnet werden konnten, wurde anschließend die Mutterlauge der Reaktion ^1H - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. In der Mutterlauge können neben dem Signalsatz, welcher identisch mit dem des isolierten gelben Feststoff (Abbildung 63) ist, sowohl im ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektrum eine Vielzahl weiterer Signalsätze detektiert werden. Im ^1H -NMR-Spektrum der Mutterlauge ist bei -6.71 ppm ein Singulett zu beobachten, wobei die Verschiebung zu hohem Feld charakteristisch für ein an ein Nickelatom gebundenes Hydrid ist.^[41b, 53, 80] Im Bereich zwischen -370 und -520 ppm im ^{19}F -NMR-Spektrum können sechs Signale detektiert werden, welche für die Bildung eines monomeren und mehrerer dimerer Nickelfluorido-Komplexe sprechen.

Zusätzlich wurden aus der Reaktion von **6** mit C_6F_6 in THF nach Abtrennung des isolierten gelben Feststoffes (Abbildung 63) und Lagern der THF-Mutterlauge bei -30 °C zur Strukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindungen

trans-[Ni(Dipp₂Im)(C₆F₅)(μ²-F)]₂ (**46**), (Dipp₂Im)-(C₆F₅) (**47**) und dem freiem Carben Dipp₂Im erhalten. Die entsprechenden Molekülstrukturen von **46** und **47** sind in Abbildung 64 gezeigt. Die geringe Ausbeute und die unselektive Kristallisation ließ keine NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen **46** und **47** zu.

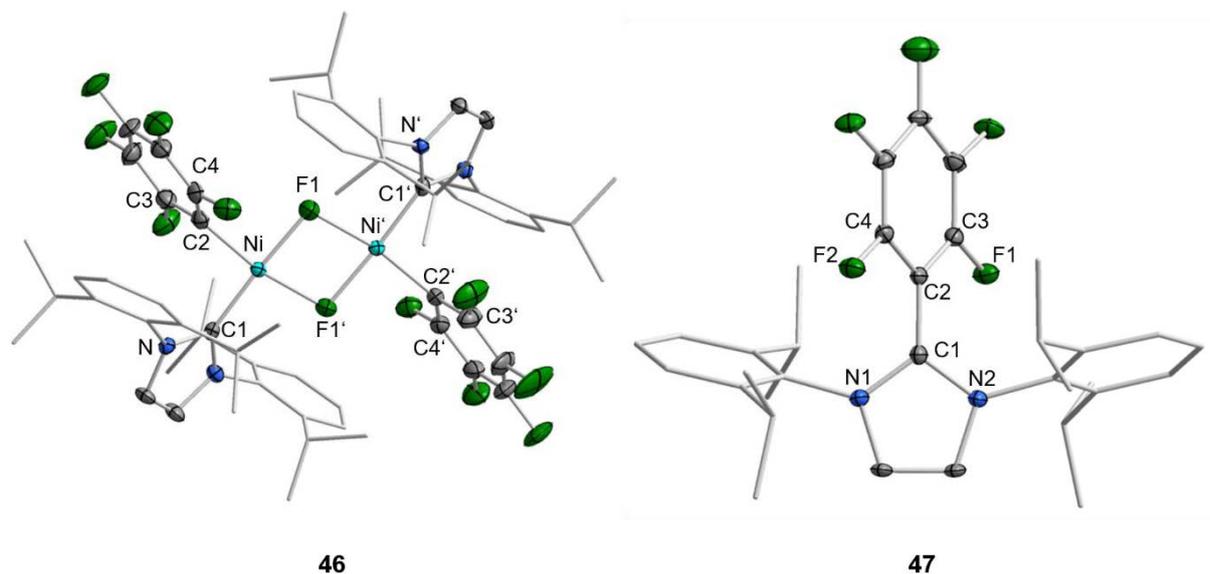
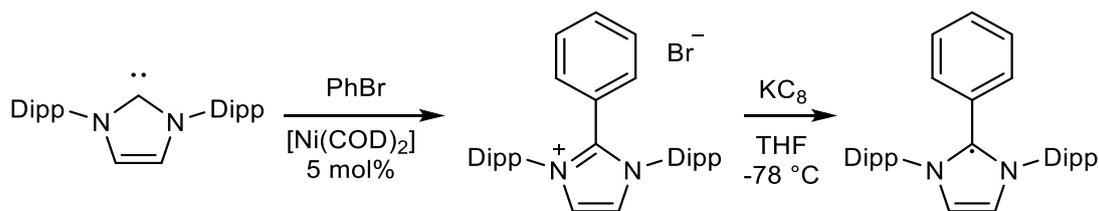


Abbildung 64: Molekülstruktur von *trans*-[Ni(Dipp₂Im)(C₆F₅)(μ²-F)]₂ (**46**, links) und (Dipp₂Im)-(C₆F₅) (**47**, rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **46**: Ni–C1 1.875(4), Ni–C2 1.884(4), Ni–F1 1.900(3), Ni–F1' 1.897(2), Ni–Ni' 2.911(6), Ni'–C1' 1.865(4), Ni'–C2' 1.890(4), Ni'–F1 1.893(2) Ni'–F1' 1.896(3); C1–Ni–F1 176.3(1), C1–Ni–C2 94.56(2), C2–Ni–F1' 168.6(2), F1–Ni–F1' 79.63(1), C1–Ni–F1' 96.75(1), C2–Ni–F1 89.07(1), Ni–F1–Ni' 100.3(1), Ni–F1'–Ni' 100.3(1); Ebenen (Ni–F1–Ni–F1'):(N–C1–N) 42.96(2), Ebenen (Ni–F1–Ni–F1'):(N'–C1'–N') 47.32(2), Ebenen (Ni–F1–Ni–F1'):(C3–C2–C4) 72.77(3), Ebenen (Ni–F1–Ni–F1'):(C3–C2–C4) 72.44(3). **47**: C1–C2 1.449(3), C1–N1 1.349(2), C1–N2 1.349(2), C2–C3 1.398(2), C2–C4 1.398(2); N1–C1–N2 106.9(9), N1–C1–C2 126.5(7), N2–C1–C2 126.5(7), C3–C2–C4 115.5(1), C3–C2–C1 122.3(8), C4–C2–C1 122.3(8); Ebenen (N1–C1–N2):(C2–C3–C4) 52.51(8).

Analog zu den Verbindungen *trans*-[Ni(Dipp₂Im)(Ar^F)(μ²-F)]₂ **35** bis **38** liegt **46** (Abbildung 64, links) als dinuklearer *trans*-koordinierter Nickel(II)-Komplex vor, wobei die beiden Nickelzentren über zwei Fluoratome verbrückt sind. Jedes Nickelatom ist jeweils von einem NHC (Dipp₂Im), dem fluorierten Aromaten (C₆F₅-) und den beiden verbrückenden Fluoratomen quadratisch-planar umgeben. Der Bindungsabstand zwischen den verbrückenden Fluoratomen F1/F1' und den Nickelatomen Ni/Ni' liegen mit 1.893(2) und 1.900(3) Å in einem vergleichbaren Bereich wie diejenigen der teilfluorierten Verbindungen **35** bis **38** (1.880 - 1.910(1) Å). Die Fluoroarylliganden sind mit einem Bindungsabstand von 1.884(4) bzw. 1.890(4) Å minimal weiter von dem Zentralatom entfernt als die NHC-Liganden (1.865(9) bzw. 1.875(4) Å). Des Weiteren

ist das Imidazolgerüst der NHCs mit 42.96(2) bzw. 47.32(2) ° deutlich weniger aus der Ebene, welche der Ni-F-Ni'-F'-Kern aufspannt, herausgedreht als die Fluoroarylliganden mit 72.44(3) bzw. 72.77(3) °. Neben dem dinuklearen Komplex **46** konnte das organische Molekül (Dipp₂Im)-(C₆F₅) (**47**) röntgenographisch identifiziert werden. In Verbindung **47** koordiniert das NHC direkt, unter Verlust eines Fluorosubstituenten, an das ehemalige Hexafluorbenzol. Somit sollte es sich der erhaltenen Kristallstruktur zur Folge um ein neutrales, organisches Radikal handeln. Dafür spricht, dass in der Elementarzelle kein Gegenion gefunden werden konnte, das NHC weiterhin eine planare Struktur (sp²-hybridisiert, Winkelsumme: 359.9 °) aufweist und somit kein Proton an das Carben-Kohlenstoffatom gebunden sein sollte. Der über das Carben-Kohlenstoffatom koordinierte Fluoraromat ist um 52.51(8) ° zur Ebene, welche das Imidazolgerüst aufspannt, verdreht. Der Bindungsabstand zwischen dem Fluoraromaten und dem NHC liegt mit 1.449(3) Å im Bereich zwischen einer C-C Einfach- und Doppelbindung. Vergleicht man den Bindungsabstand mit den literaturbekannten organischen NHC-Aryl-Radikalen (^SDipp₂Im)-(C₆H₅) (C1-C2: 1.398(5) Å) und (^SDipp₂Im)-(4-Tol) (C1-C2: 1.406(2) Å) liegt dieser in einem ähnlichen Bereich.^[104]

Jedoch lassen sich die erhaltenen Kristallstrukturen *trans*-[{Ni(Dipp₂Im)(C₆F₅)(μ²-F)}₂] (**46**), (Dipp₂Im)-(C₆F₅) (**47**) und das freie Carben Dipp₂Im nicht mit den NMR-spektroskopischen Daten des isolierten Feststoffes aus der Reaktion von **6** und C₆F₆ in THF in Einklang bringen (Abbildung 63). Verbindung **46** kann vermutlich einem der sechs Signale im Bereich zwischen -370 und -520 ppm im ¹⁹F-NMR-Spektrum der THF-Mutterlauge zugeordnet werden. Die Verbindung **47** könnte aus einer Folgereaktion der Abspaltung des Carbens Dipp₂Im von **6** bei der Umsetzung mit C₆F₆ resultieren. So konnte beispielsweise die Gruppe um R. S. Ghadwal das organische Radikal (Dipp₂Im)-(C₆H₅) durch Reduktion des Imidazoliumsalzes [(Dipp₂Im)-(C₆H₅)]⁺[Br]⁻ mit KC₈ darstellen.^[104] Das verwendete Imidazoliumsalz [(Dipp₂Im)-(C₆H₅)]⁺[Br]⁻ kann durch eine Nickel-katalysierte Kupplung von freiem Dipp₂Im und Brombenzol dargestellt werden (Schema 53).^[105] Das organische Radikal (Dipp₂Im)-(C₆H₅) von R. S. Ghadwal *et al.* konnte aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften nicht NMR-spektroskopisch charakterisiert werden, was dafür spricht dass es sich bei dem vermutlich diamagnetischen isolierten gelben Feststoff nicht um Verbindung **47** handelt (Abbildung 63).



Schema 53: Darstellung des organischen Radikals Dipp_2ImPh aus freiem NHC Dipp_2Im und Ph-Br .

47 könnte auf einem ähnlichen Reaktionspfad, durch ein im Laufe der Reaktion entstandene Verbindung, welche die Rolle des Reduktionsmittel einnimmt (z.B. Ni^0), entstanden sein. Die Kristallisation der verschiedenen Verbindungen **46**, **47** und freiem Dipp_2Im zeigt, dass die Reaktion von **6** und C_6F_6 in THF unselektiv verläuft und mehreren Reaktionspfaden zu folgen scheint. So sind mindestens die Reaktionskanäle a) C–F-Bindungsaktivierung, b) Zersetzung von **6** unter Abspaltung des NHCs und c) Elektronentransfer-Prozesse an dem Reaktionsverlauf beteiligt.

Um einen Einblick in die Reaktion zu erhalten, wurden ^1H - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -VT-NMR-Zeitverlaufsexperimente bei tiefen Temperaturen (-50 ° bis $+30\text{ }^\circ\text{C}$) durchgeführt (Abbildung 65 und 66). Hierzu wurde **6** in $\text{THF-}d_8$ in einem Young-NMR-Rohr bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ vorgelegt, C_6F_6 in leichtem Überschuss zugegeben und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Die Probe wurde nach jeder Messung im NMR-Spektrometer um $10\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und dann erneut vermessen. Die ^1H -VT-NMR-Spektren des Experiments sind in Abbildung 65 gezeigt.

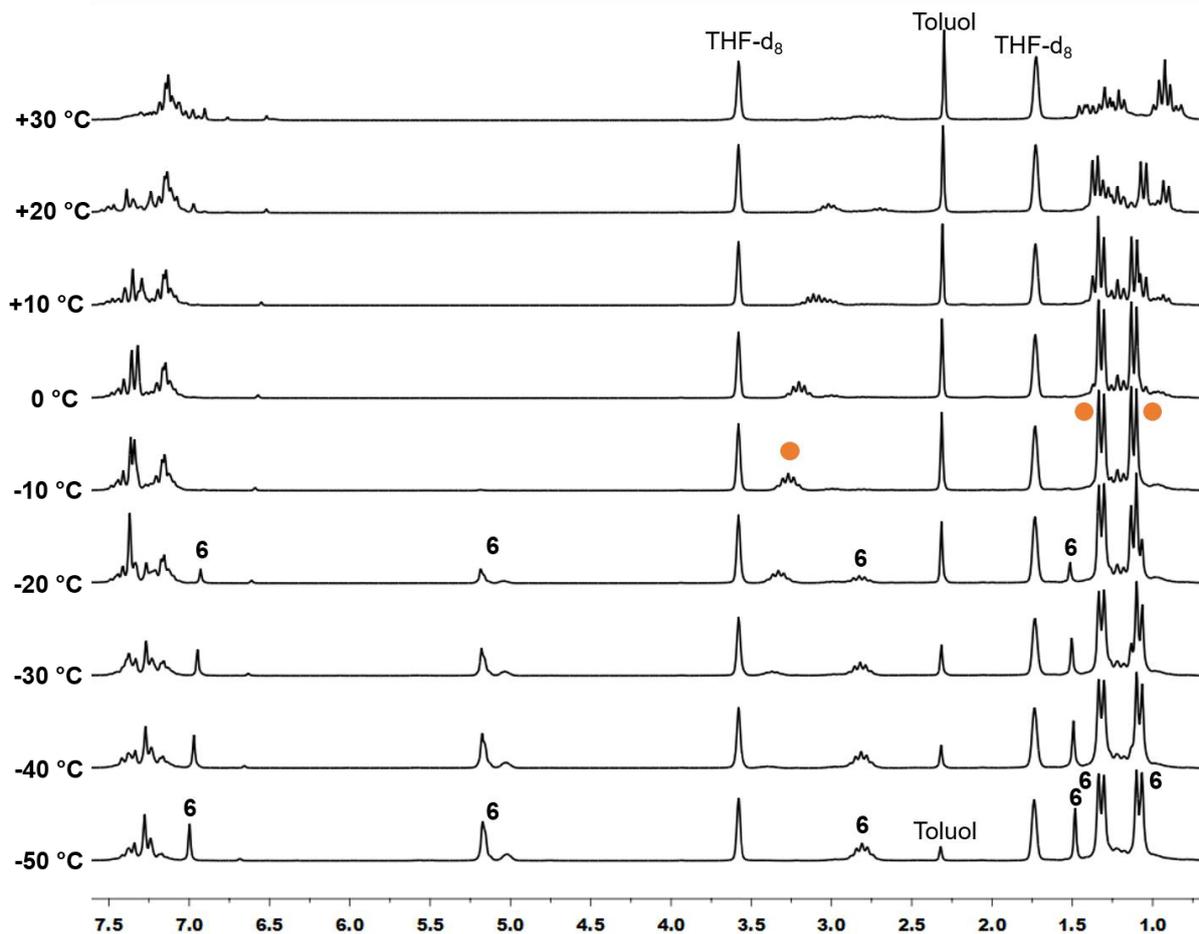


Abbildung 65: ^1H -VT-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) mit C_6F_6 von -50 °C bis $+30\text{ °C}$ in $\text{THF-}d_8$. \bullet : **48** oder **49**.

Bei -50 °C ist keine Reaktion zu beobachten und es kann nur das Edukt **6** detektiert werden. Während der Temperaturerhöhung von -50 °C auf -20 °C ist die Abnahme der Signale für **6** im Bereich von 5.06 bis 5.22 ppm sowie dem Signal bei 1.48 ppm zu beobachten. Dieser Signalsatz ist dem η^6 -koordinierenden Toluolliganden von **6** zuzuordnen. Die Abspaltung des Toluolliganden von **6** kann durch die Zunahme von freiem Toluol (2.31, 7.10 und 7.19 ppm) im ^1H -NMR-Spektrum im gleichen Temperaturfenster bestätigt werden. Gleichzeitig erfolgt ab -30 °C eine Verschiebung der charakteristischen NHC-Signale des Edukts **6** zu höherem Feld. Bei -10 °C sind die Resonanzen welche dem Edukt **6** zugeordnet werden können vollständig verschwunden und ein neuer Signalsatz (\bullet) wurde gebildet. Jedoch ist eine weitere Temperaturerhöhung mit einer Abnahme dieser Signale (\bullet) verbunden, welche schließlich ab $+10\text{ °C}$ zu Zersetzung und/oder zur Bildung mehrerer nicht identifizierbarer Folgeprodukte führt.

Die entsprechenden $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -VT-NMR-Spektren des Tieftemperaturperiments dieser Reaktion sind in Abbildung 66 gezeigt.

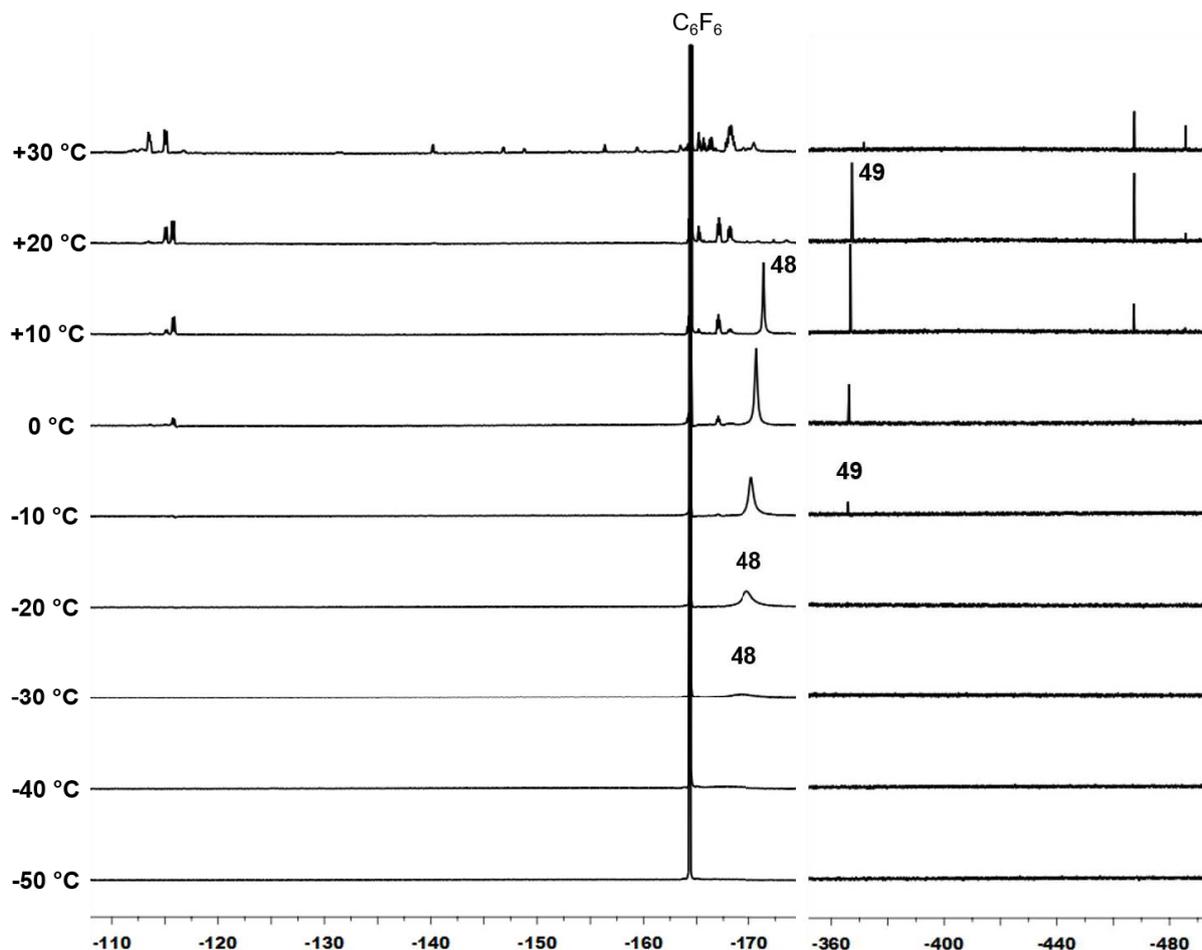


Abbildung 66: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -VT-NMR-Spektren der Reaktionslösung von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) mit C_6F_6 von -50 °C bis $+30\text{ °C}$ in $\text{THF-}d_8$. Durch Erhöhung der Intensität überlagern die Signale für freies C_6F_6 bei -164.1 ppm .

Bei -50 °C ist analog zum ^1H -NMR-Spektrum zunächst keine Reaktion im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zusehen. Im Temperaturfenster von -30 °C bis $+10\text{ °C}$ ist die Entstehung eines Singulett bei -171.4 ppm (**48**) zu beobachten, welches bis $+10\text{ °C}$ zunimmt und schließlich bei $+20\text{ °C}$ nicht mehr detektiert werden kann. Die Entstehung des Signals bei -171.4 ppm ist mit einer gleichzeitigen Abnahme von C_6F_6 verbunden und sollte daher auf einen Austausch des η^6 -gebundenen Toluolliganden mit Hexafluorbenzol unter Ausbildung des Komplexes der $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)]$ (**48**) hindeuten. Im eigenen Arbeitskreis wurde im Zuge der mechanistischen Untersuchungen zur C–F-Bindungsaktivierung von C_6F_6 mit $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ (**1a**), der Nickel-Komplex $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$ im ^{19}F -NMR-Spektrum bei 0 °C bei einer chemischen Verschiebung von -169.2 ppm detektiert^[37b], was ein weiteres Indiz für die

Bildung von **48** als Zwischenstufe der Reaktion von **6** und C₆F₆ ist. Gleichzeitig entsteht zwischen -10 °C bis +20 °C ein weiteres Singulett bei -365.9 ppm, welches charakteristisch für einen terminal an ein Nickelatom koordinierten Fluoridoliganden ist. Somit sollte sich der dreifach koordinierte Nickelfluorido-Komplex [Ni(Dipp₂Im)(F)(C₆F₅)] (**49**) ausgebildet haben. Bei der im ¹H-VT-NMR-Spektrum (Abbildung 65) entstandenen neuen Verbindung (*) in dem Temperaturfenster zwischen -20 °C und +10 °C sollte es sich um den Nickel-Komplex **48** oder **49** handeln. Des Weiteren ist ab 0 °C bei -467.9 ppm die Entstehung eines Singuletts zu beobachten, welches bei +20 °C die maximale Intensität erreicht und bei +30 °C wieder abnimmt. Parallel dazu entsteht ab +10 °C bei -485.7 ppm ein weiteres weit zu hohem Feld verschobenes Signal. Resonanzen in diesem Bereich sind charakteristisch für dinukleare Fluorido-verbrückte Nickel-Komplexe. Bei diesen Signalen sollte es sich um die dinuklearen Komplexe *cis*- und *trans*-[Ni(Dipp₂Im)(C₆F₅)(μ²-F)]₂ (**46^{cis}** bzw. **46**) handeln. Im Bereich zwischen -100 und -180 ppm entstehen ab einer Temperatur von 0 °C mehrere Signalsätze, die mit steigender Temperatur weiter zunehmen und keiner definierten Verbindung zugeordnet werden können.

Die VT-NMR-Tieftemperaturexperimente der Reaktion von **6** und C₆F₆ in THF lassen analog zu dem in Schema 47 postulierten Mechanismus vermuten, dass zunächst bei tiefen Temperaturen (-30 °C) ein Austausch des Toluolliganden von **6** mit Hexafluorbenzol stattfindet und ein Komplex der Form [Ni(Dipp₂Im)(η⁶-C₆F₆)] (**48**) gebildet wird. Anschließend findet ab ca. -10 °C die Insertion des Übergangsmetallatoms in eine Kohlenstoff-Fluor-Bindung des η⁶-gebundenen Fluoraromaten statt. Hierbei bildet sich der monomere Nickelfluorido-Komplex [Ni(Dipp₂Im)(F)(C₆F₅)] (**49**), welcher dann durch Dimerisierung zum koordinativ gesättigten Nickel(II)-Komplex *trans*-[Ni(Dipp₂Im)(C₆F₅)(μ²-F)]₂ (**46**) reagiert. Jedoch scheint diese Verbindung thermolabil zu sein und sich bei Raumtemperatur zu weiteren nicht identifizierten Nickelfluorido-Komplexen zu zersetzen. Um dies zu umgehen, wurde die stöchiometrische Reaktion von **6** und C₆F₆ wiederholt und bei tiefen Temperaturen (-20 °C) aufgearbeitet. Jedoch konnte auch durch diese Reaktionsführung keine definierte Verbindung isoliert werden.

Da die Reaktion von **6** mit C₆F₆ in THF unselektiv abläuft und das im Laufe der Reaktion entstehende Produkt **46** in Lösung nicht stabil zu sein scheint, wurde die

Reaktion in Benzol und anschließend in *n*-Hexan erneut durchgeführt. Dabei kann jeweils ein in C_6D_6 löslicher und *n*-Hexan unlöslicher beiger Feststoff isoliert werden. Die Ergebnisse der 1H - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie sind in Abbildung 67 gezeigt.

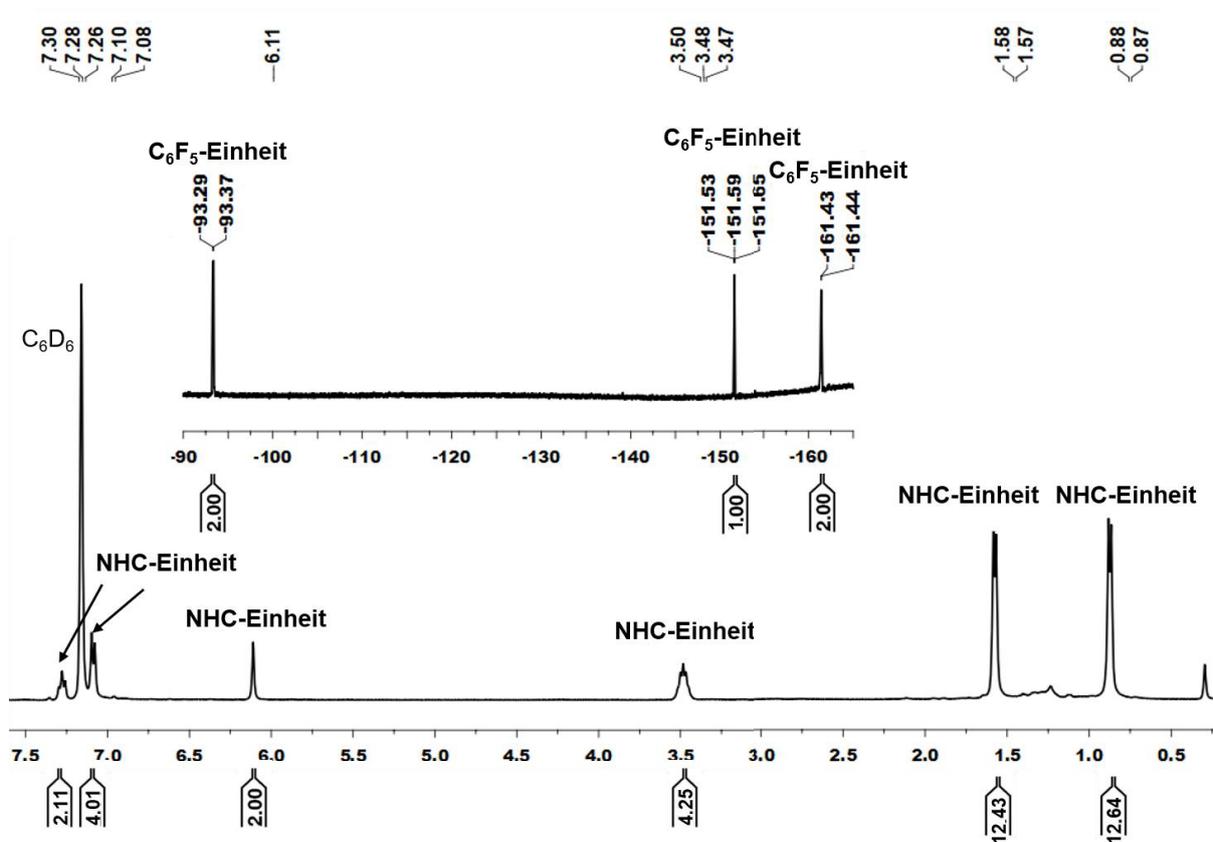
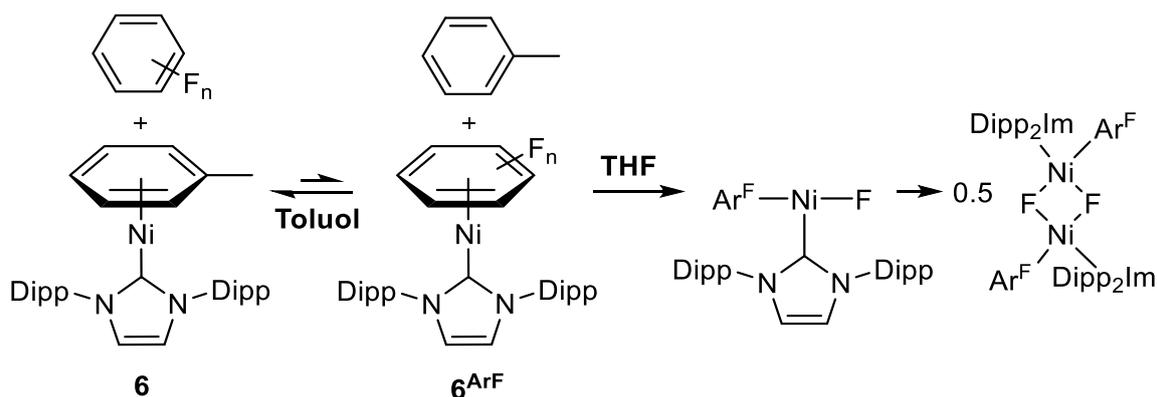


Abbildung 67: 1H - (400.1 MHz) und ^{19}F -NMR-Spektrum (376.8 MHz, oben Mitte) des isolierten beigen Feststoffes aus der Reaktion von **6** und C_6F_6 in *n*-Hexan (gemessen in C_6D_6).

Dieser isolierte Feststoff zeigt im 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum jeweils nur einen definierten Signalsatz für die $Dipp_2Im$ -Einheit. Die Resonanz bei 182.3 ppm im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum spricht für eine Koordination des NHCs über das Carben-Kohlenstoffatom an das Metallatom. Das $^{19}F\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigt ebenfalls drei Resonanzen (93.3, 151.6, 161.4 ppm), welche für das Vorliegen eines C_6F_5 -Substituenten sprechen, jedoch ist wiederum kein Signal für eine Nickelfluorido-Einheit in dem Bereich von -300 bis -550 ppm zu detektieren und somit ist kein Nickelfluorido-Komplex isoliert worden. Die erhaltenen Signalsätze können weder dem freiem NHC $Dipp_2Im$, $[Ni(Dipp_2Im)_2]$, dem Edukt **6**, Pentafluorbenzol oder der Zwischenstufe $[Ni(Dipp_2Im)(\eta^6-C_6F_6)]$ (**48**) zugeordnet werden. Die definierten Signale sowohl im 1H -, $^{19}F\{^1H\}$ - als auch im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum sprechen gegen ein mögliches organisches Radikal $(Dipp_2Im)-(C_6F_5)$ (**47**) und die gute Löslichkeit in C_6D_6 sowie die Resonanz im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum bei -182.3 ppm, welche

charakteristisch für ein an ein Nickelatom gebundenes Carben-Kohlenstoffatom ist, gegen die Bildung eines Carbensalzes der Form $[(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{C}_6\text{F}_5)^+]$. Des Weiteren unterscheidet sich der erhaltene Signalsatz der NMR-spektroskopischen Experimente der Reaktion in *n*-Hexan und Benzol deutlich von dem Signalsatz des gelben Feststoffes, der aus der Reaktion von **6** mit C_6F_6 in THF erhalten wird.

Somit lässt sich bei Reaktion von **6** und C_6F_6 in *n*-Hexan und THF nach Aufarbeitung jeweils ein unterschiedlicher Feststoff isolieren, der trotz definierter Signalsätze im Rahmen dieser Arbeit keiner definierten Verbindung zugeordnet werden konnte. Allerdings geben die Tieftemperaturverlaufsspektren der Reaktion von **6** und C_6F_6 (Abbildung 65 und 66) im Kontext mit den Untersuchungen zur Reaktion von **6** mit den teilfluorierten Aromaten Pentafluor- und 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol einen umfassenden Einblick in den Mechanismus zur C–F-Bindungsaktivierung von Polyfluoraromaten mit **6** und deuten auf den in Schema 54 postulierten Reaktionsmechanismus hin.



Schema 54: Postulierter Reaktionsmechanismus der C–F-Bindungsaktivierung von Polyfluoraromaten mit **6**.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass allgemein bei der C–F-Aktivierung von Polyfluoraromaten mit **6** zunächst unter Bildung des Komplexes $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-Ar}^{\text{F}})]$ (**6**^{ArF}) ein Austausch des Toluolliganden mit dem Fluoraromaten stattfindet. Die Bildung von **6**^{ArF} ist lösungsmittelabhängig und wird durch Toluol stark gehemmt. So liegt das Gleichgewicht zwischen **6** und **6**^{ArF} in Toluol konzentrationsbedingt auf Seite des Edukts **6**. In nicht koordinierenden Lösemitteln wie THF liegt das Gleichgewicht aufgrund des fehlenden Überschusses von Toluol sowie der besseren π -Akzeptorfähigkeit der Fluoraromaten (im Vergleich zu Toluol) auf der Seite von **6**^{ArF}. Ausgehend von **6**^{ArF} findet dann die Insertion in die C–F-Bindung des Fluoraromaten unter Ausbildung des monomeren Komplexes $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ statt. Die Insertion in die C–F-Bindung verläuft bei teilfluorierten

Aromaten deutlich schneller. So kann bei der Reaktion von **6** mit dem Perfluoraromaten C_6F_6 mittels VT-NMR-Experimenten zwischen $-30\text{ }^\circ\text{C}$ und $+10\text{ }^\circ\text{C}$ der η^6 -Komplex $[Ni(Dipp_2Im)(\eta^6-C_6F_6)]$ (**48**) im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -VT-NMR-Spektrum bei -171.4 ppm nachgewiesen werden (Abbildung 66), welcher dann durch Insertion den terminalen Nickelfluorido-Komplex $[Ni(Dipp_2Im)(F)(C_6F_5)]$ (**49**) ausbildet. Im Vergleich dazu ist bei den VT-NMR-Experimenten sowohl bei der Reaktion von **6** mit C_6F_5H als auch mit 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol kein Komplex der Form $[Ni(Dipp_2Im)(\eta^6-Ar^F)]$ (**6^{ArF}**) zu beobachten, sondern es können bereits ab $-40\text{ }^\circ\text{C}$ die Insertionsprodukte $[Ni(Dipp_2Im)(F)(2,3,5,6-C_6F_4H)]$ (**39**) und $[Ni(Dipp_2Im)(F)(2,3,5-C_6F_3H_2)]$ (**41**) NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Anschließend findet eine Dimerisierung von $[Ni(Dipp_2Im)(F)(Ar^F)]$ zu den dinuklearen Nickel(II)-Komplexen $\{[Ni(Dipp_2Im)(Ar^F)(\mu^2-F)]_2\}$ statt. Die Geschwindigkeit der Dimerisierung nimmt hierbei mit abnehmendem Fluorierungsgrad zu. So kann bei der Reaktion von **6** und C_6F_5H im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach 10 min bei RT ein Gemisch des Monomers $[Ni(Dipp_2Im)(F)(2,3,5,6-C_6F_4H)]$ (**39**) und Dimers $\{[Ni(Dipp_2Im)(2,3,5,6-C_6F_4H)(\mu^2-F)]_2\}$ (**35**) im Verhältnis von ca. 7:1 beobachtet werden und erst nach ca. 16 h bei Raumtemperatur ist **39** vollständig zur dinuklearen Verbindung **35** dimerisiert. Bei der Reaktion von **6** und 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol kann bei Raumtemperatur nach bereits 1.5 h nur das Dimer $\{[Ni(Dipp_2Im)(2,3,5-C_6F_3H_2)(\mu^2-F)]_2\}$ (**36**) im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert und das Monomer $[Ni(Dipp_2Im)(F)(2,3,5-C_6F_3H_2)]$ (**41**) kann bei tiefen Temperaturen (ca. $-30\text{ }^\circ\text{C}$) durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Des Weiteren sind die dinuklearen Nickel(II)-Komplexe mit den teilfluorierten Fluoroarylliganden **35** und **36** bei Raumtemperatur stabil und können isoliert und vollständig charakterisiert werden, wohingegen der dinukleare Nickel(II)-Komplex **46** in Lösung nicht stabil zu sein scheint und zur Zersetzung neigt, weswegen eine vollständige Charakterisierung von **46** nicht möglich war.

Die Dimerisierung zu den dinuklearen Komplexen $\{[Ni(Dipp_2Im)(Ar^F)(\mu^2-F)]_2\}$ führt zu einem erheblichen Verlust der Reaktivität. So weist der dinukleare Nickel(II)-Komplex *trans*- $\{[Ni(Dipp_2Im)(2,3,5-C_6F_3H_2)(\mu^2-F)]_2\}$ (**36**) gegenüber Silanen, Pentafluorbenzol, $Dipp_2Im$, THF und Toluol eine hohe (thermische) Stabilität auf. Die dimere Struktur lässt sich nur mit den starken, sterisch nicht zu anspruchsvollen Lewis Basen iPr_2Im und PMe_3 zu den vierfach koordinierten Nickelfluorido-Komplexen

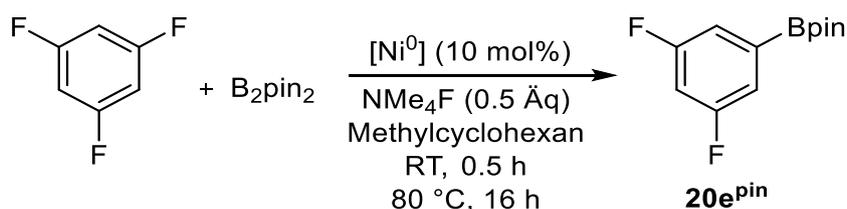
[Ni(Dipp₂Im)(*i*Pr₂Im)(F)(2,3,5-C₆F₃H₂)] (**43**) und [Ni(Dipp₂Im)(PMe₃)(F)(2,3,5-C₆F₃H₂)] (**45**) spalten (Schema 52).

Die Untersuchungen zur C–F-Bindungsaktivierung von **6** mit Polyfluoraromaten lassen darauf schließen, dass **6** ein wertvoller Katalysator in Defluorierungsprozessen sein kann, falls die Insertion in die C–F-Bindung selektiv und unter den Bedingungen der Katalyse schnell genug erfolgt, was für die teilfluorierten Aromaten zutrifft. Zusätzlich sollte die Dimerisierung zu den stabilen dinuklearen Komplexen gehemmt werden, um den Transmetallierungsschritt der Katalyse zu erleichtern. Dies könnte durch eine hohe Verdünnung der Monomere [Ni(Dipp₂Im)(F)(Ar^F)] sowie einer hohen Konzentration eines starken Transmetallierungsreagenzes möglich sein. Daher wurde im Folgenden die katalytische Aktivität von **6** in der thermisch induzierten Borylierung von Polyfluoraromaten *via* C–F-Aktivierung untersucht.

3.4.2 Defluoroborylierung von Polyfluoraromaten mit [Ni(Dipp₂Im)(η^6 -C₇H₈)] (**6**)

Wie bereits gezeigt, bildet die Verbindung **6** in stöchiometrischen Reaktionen mit Polyfluoraromaten unter Standardbedingungen die dinuklearen Nickel(II)-Komplexe **35** - **38** (Schema 46). In dieser Arbeit sollte überprüft werden, welche Rolle das dinukleare C–F-Aktivierungsprodukt $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Ar}^{\text{F}})(\mu^2\text{-F})\}_2]$ in der Defluoroborylierung spielt und ob **6** katalytisch aktiv ist. Um die katalytische Aktivität von [Ni(Dipp₂Im)(η^6 -C₇H₈)] (**6**) in der C–F-Borylierung von Polyfluoraromaten genauer zu untersuchen und vergleichen zu können, wurde zunächst die thermische Borylierung des symmetrischen 1,3,5-Trifluorbenzols mit einer Vielzahl von NHC-stabilisierten Nickel(0)-Komplexen durchgeführt. Es wurden die acht verschiedenen NHC-stabilisierten Nickel(0)-Komplexe [Ni₂(*i*Pr₂Im)₄{ μ -(η^2 : η^2)-COD}] (**1**), [Ni(*i*Pr₂Im)₂(η^2 -C₂H₄)] (**1b**), [Ni(Mes₂Im)₂] (**5**), [Ni(Dipp₂Im)(η^6 -C₇H₈)] (**6**), [Ni(Dipp₂Im)(CO)₃] (**50**), [Ni(Me₂Im)₂(η^2 -C₂H₄)] (**51**), [Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(CO)₂] (**52**) und [Ni(*i*Pr₂Im)₂(CO)₂] (**53**) getestet und miteinander verglichen (Tabelle 13). Hierbei wurden sowohl Komplexe eingesetzt, welche mit sterisch anspruchsvollen NHCs (Dipp₂Im, Mes₂Im) als auch mit weniger anspruchsvollen NHCs (Me₂Im, Me₂Im^{Me}, *i*Pr₂Im, *i*Pr₂Im^{Me}) stabilisiert sind. Bei den Komplexen [Ni(Dipp₂Im)(η^6 -C₇H₈)] (**6**) und [Ni(Dipp₂Im)(CO)₃] (**50**) handelt es sich jeweils um einfach NHC-stabilisierte Nickel(0)-Komplexe. Um die katalytische Aktivität miteinander vergleichen zu können, wurden die gleichen Reaktionsbedingungen gewählt, welche in der thermisch

induzierten Defluoroborylierung mit $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) gewählt wurden.^[42a] Als Modellreaktion wurde der Fluoraromat 1,3,5-Trifluorbenzol (1.1 Äquivalente), die Borquelle B_2pin_2 (1 Äquivalent), die Hilfsbase NMe_4F (0.5 Äquivalente), der entsprechende NHC-stabilisierte Nickel(0)-Katalysator $[\text{Ni}^0]$ (10 mol%) und das hochsiedende Lösungsmittel Methylcyclohexan verwendet. Die Ausbeute des Borylierungsproduktes 1-Bpin-3,5- $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ (**20e^{pin}**) wurde sowohl nach 0.5 h bei Raumtemperatur als auch nach 16 h bei 80 °C mittels GC/MS bestimmt. (Schema 55, Tabelle 13).



Schema 55: Modellreaktion zur Borylierung von 1,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_3$ unter Variation des Nickel(0)-Katalysators $[\text{Ni}^0]$. Reaktionsbedingungen: 1,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_3$ (1.1 Äq.), B_2pin_2 (1 Äq.), NMe_4F (0.5 Äq.) und $[\text{Ni}^0]$ (10 mol%) in Methylcyclohexan.

Durch die Variation der Nickel(0)-Katalysatoren, bei sonst gleichbleibenden Reaktionsbedingungen, konnte **20e^{pin}** in Ausbeuten zwischen 0 und 30 % nach 0.5 h bei Raumtemperatur und zwischen 0 und 80 % nach 16 h bei 80 °C mittels GC/MS mit Dodecan als internem Standard ermittelt werden (Tabelle 13, siehe 4.1.5 GC/MS-Untersuchungen).

Tabelle 13: Ausbeuten von 1-Bpin-3,5-C₆F₂H₃ (**20e^{pin}**) der Borylierung von 1,3,5-C₆F₃H₃ (1.1 Äq.) mit B₂pin₂ (1 Äq.), NMe₄F (0.5 Äq.) unter Verwendung verschiedener Nickel(0)-Katalysatoren [Ni⁰] (10 mol%) in Methylcyclohexan nach 0.5 h (RT) und 16 h (80 °C).

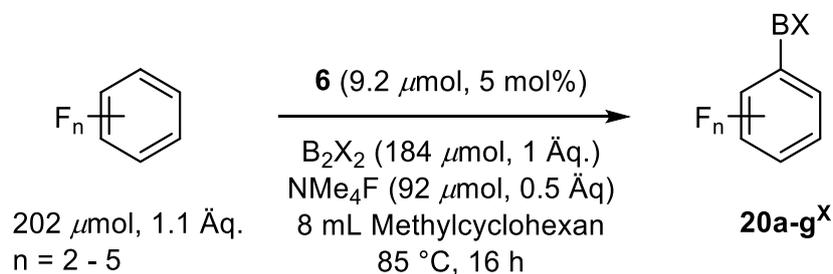
[Ni ⁰]	Ausbeute von 20e^{pin} 0.5 h (RT) [%] ^{a)}	Ausbeute von 20e^{pin} 16 h (80 °C) [%] ^{a)}
[Ni(Dipp ₂ Im)(η ⁶ -C ₇ H ₈)] (6)	30	80
[Ni(Mes ₂ Im) ₂] (5)	25	75
[Ni(Dipp ₂ Im)(CO) ₃] (50)	0	35
[Ni(Me ₂ Im) ₂ (η ² -C ₂ H ₄)] (51)	0	5
[Ni ₂ (ⁱ Pr ₂ Im) ₄ {μ-(η ² :η ²)-COD}] (1)	0	3
[Ni(ⁱ Pr ₂ Im ^{Me}) ₂ (CO) ₂] (52)	2	3
[Ni(ⁱ Pr ₂ Im) ₂ (η ² -C ₂ H ₄)] (1b)	0	0
[Ni(ⁱ Pr ₂ Im) ₂ (CO) ₂] (53)	0	0

^{a)} Ausbeute wurden mittels GC/MS aus der Reaktionsmischung mit Dodecan als internem Standard bestimmt.

Die sterisch weniger anspruchsvollen NHC-stabilisierten Nickel(0)-Katalysatoren **1**, **1b**, **51**, **52** und **53** zeigen bei Raumtemperatur keinen und nach 16 h bei 80 °C nur in Spuren Umsatz von 1,3,5-C₆F₃H₃ zum Borylierungsprodukt **20e^{pin}**. Bei den sterisch anspruchsvollen NHC-stabilisierten Nickel(0)-Katalysatoren [Ni(Mes₂Im)₂] (**5**) und [Ni(Dipp₂Im)(η⁶-C₇H₈)] (**6**) kann bereits nach einer halben Stunde bei Raumtemperatur ein Umsatz von 25 bzw. 30 % Umsatz zu **20e^{pin}** beobachtet werden, der nach 16 h bei 80 °C auf 75 bzw. 80 % gesteigert werden kann. Der Komplex **50** zeigt bei Raumtemperatur keine Reaktivität und nach Erhitzen auf 80 °C für 16 h kann die Bildung von **20e^{pin}** in 35 % mittels GC/MS beobachtet werden. Somit eignen sich die Verbindungen **1**, **1b**, **50**, **51**, **52** und **53** nicht als Katalysator für die Borylierung von Polyfluoraromaten unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen. Die einfach und zweifach NHC-stabilisierten Komplexe **5** und **6** zeigen unter den gewählten Reaktionsbedingungen vergleichbar gute Ausbeuten des borylierten Fluoraromaten **20e^{pin}**.

Die katalytische Aktivität von **6** wurde ferner durch Variation der Polyfluoraromaten und der Borquellen getestet. Hierzu wurden 5 mol% [Ni(Dipp₂Im)(η⁶-C₇H₈)] (**6**) als Katalysator, jeweils ein Äquivalent der Borquelle B₂X₂ (X = cat, pin, neop),

0.5 Äquivalente der Base NMe_4F und 1.1 Äquivalente des entsprechenden Fluoraromaten in dem nicht koordinierenden Lösungsmittel Methylcyclohexan für 16 h bei 85 °C zur Reaktion gebracht (Schema 56).



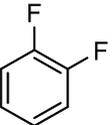
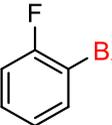
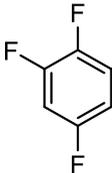
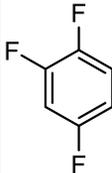
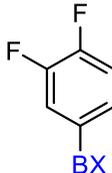
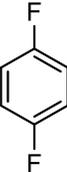
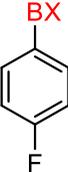
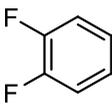
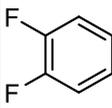
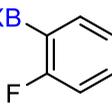
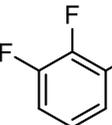
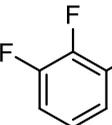
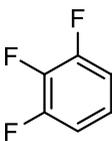
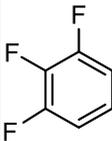
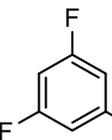
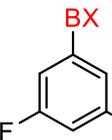
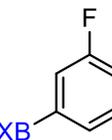
X = cat, pin, neop

Schema 56: Thermische Borylierung verschiedener Polyfluoraromaten (220 μmol , 1.1 Äq.) mit $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) (9.2 μmol , 5 mol%) mit B_2X_2 (X = cat, pin, neop, 184 μmol , 1 Äq.) und NMe_4F (92 μmol , 0.5 Äq.) nach 16 h bei 85 °C.

Die Ausbeuten der erhaltenen borylierten Fluoraromaten **20a-g^X** (X = cat, pin, neop) wurden mittels $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt (Tabelle 14). Die Ausbeuten und die Regioselektivität der Borylierung hängen stark vom Polyfluoraromaten und der ausgewählten Borquelle ab. Allgemein kann mit der Borquelle B_2cat_2 kein Borylierungsprodukt (außer in Spuren bei der Umsetzung mit Pentafluorbenzol) mittels GC/MS detektiert werden. Der Einsatz von B_2pin_2 und B_2neop_2 führt, abhängig vom gewählten Polyfluoraromaten, zu einem Gemisch von ein- und zweifach substituierten Borylierungsprodukten. So verläuft beispielsweise die Borylierung von 1,3,5-Trifluorbenzol mit B_2pin_2 mit hoher Regioselektivität in 90 % Ausbeute zum einfach substituierten Borylierungsprodukt 1-Bpin-3,5- $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ (**20e^{pin}**) und in nur 4 % zum zweifach substituierten Borylierungsprodukt 1,3-(Bpin)₂-5- C_6FH_3 (**20e^{'pin}**). Im Vergleich dazu wird bei der Borylierung von 1,3,5-Trifluorbenzol mit der Borquelle B_2neop_2 ein Gemisch im Verhältnis von ca. 2:1 zwischen dem ein- und zweifach substituierten Borylierungsprodukt 1-Bneop-3,5- $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ **20e^{neop}** (60 %) und 1,3-(Bneop)₂-5- $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ **20e^{'neop}** (36 %) erhalten (Tabelle 14).

3 Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 14: Ausbeuten der thermischen Borylierung verschiedener Polyfluoraromaten (220 μmol , 1.1 $\text{\AA}\text{q.}$) mit $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) (9.2 μmol , 5 mol%) mit B_2X_2 (X = cat, pin, neop, 184 μmol , 1 $\text{\AA}\text{q.}$) und NMe_4F (92 μmol , 0.5 $\text{\AA}\text{q.}$) nach 16 h bei 85 $^\circ\text{C}$.

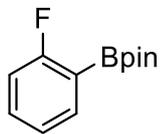
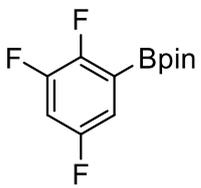
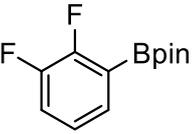
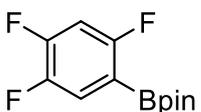
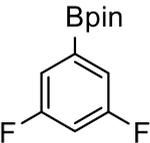
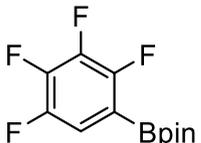
Ar^{F}	$\text{Ar}^{\text{F}}\text{-BX}$			Ar^{F}	$\text{Ar}^{\text{F}}\text{-BX}$		
		X = cat (/) pin (63 %) neop (67 %)	20b^{cat} 20b^{pin} 20b^{neop}		 	X = cat (/) pin (63 %, 10 %) neop (36 %, 28 %)	20a^{cat} 20a^{pin} 20a^{'pin} 20a^{neop} 20a^{'neop}
		X = cat (/) pin (12 %) neop (30 %)	20c^{cat} 20c^{pin} 20c^{neop}		 	X = cat (/) pin (36 %, 41 %) neop (80 %, 11 %)	20f^{cat} 20f^{pin} 20f^{'pin} 20f^{neop} 20f^{'neop}
		X = cat (/) pin (61 %) neop (77 %)	20d^{cat} 20d^{pin} 20d^{neop}			X = cat (4 %) pin (70 %) neop (65 %)	20g^{cat} 20g^{pin} 20g^{neop}
	 	X = cat (/) pin (90 %, 4 %) neop (60 %, 36 %)	20e^{cat} 20e^{pin} 20e^{'pin} 20e^{neop} 20e^{'neop}				

Die Borylierung von 1,3,5-Trifluorbenzol mit B_2pin_2 durch den Katalysator von $[Ni(Dipp_2Im)(\eta^6-C_7H_8)]$ (**6**) wurde beispielhaft unter sonst identischen Reaktionsbedingungen im Gramm-Maßstab durchgeführt und das erhaltene Borylierungsprodukt 1-Bpin-3,5- $C_6F_2H_3$ (**20e^{pin}**) durch Kieselgel-Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat; 10:1) in 73 % Ausbeute (1.37 g) isoliert (siehe Experimenteller Teil, 4.5.2).

Zusätzlich wurde die katalytische C–F-Borylierung mit $[Ni(Dipp_2Im)(\eta^6-C_7H_8)]$ (**6**) in einem NMR-Kontrollexperiment ohne NMe_4F durchgeführt. Hierzu wurden 5 mol% $[Ni(Dipp_2Im)(\eta^6-C_7H_8)]$ (**6**) als Katalysator, jeweils ein Äquivalent der B_2neop_2 und 1.1 Äquivalente von 1,2,3,5- $C_6F_4H_2$ in dem nicht koordinierenden Lösungsmittel Methylcyclohexan für 48 h bei Raumtemperatur und anschließend für 16 h bei 85 °C zur Reaktion gebracht. Hierbei kann ebenfalls die Bildung der Borylierungsprodukte 1-Bneop-2,3,5- $C_6F_3H_2$ (**20a^{neop}**) und 1-Bneop-3,4,5- $C_6F_3H_2$ (**20a'^{neop}**) NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Jedoch fällt die Ausbeute mit einem Gesamtumsatz von ca. 35 % der borylierten Fluoraromaten **20a^{neop}** und **20a'^{neop}** in Abwesenheit von NMe_4F (In Anwesenheit von NMe_4F : ca. 60 %) deutlich geringer aus.

Die in Tabelle 14 *via* $^{19}F\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie ermittelten Ausbeuten der einfach borylierten Fluoraromaten **20a^{pin}**, **20b^{pin}** und **20d^{pin}** - **20g^{pin}** werden in Tabelle 15 mit denen der ebenfalls durch $^{19}F\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie ermittelten Ausbeuten der Borylierung mit dem Katalysator $[Ni(Mes_2Im)_2]$ (**5**) verglichen.^[42a]

Tabelle 15: Vergleich der Ausbeuten der mit den Katalysatoren $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) und $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) durchgeführten thermischen Borylierung von Polyfluoraromaten. Die Ausbeuten wurden mittels $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie ermittelt.^[42a]

Ar ^F -Bpin	Katalysator		Ar ^F -Bpin	Katalysator	
	6	5		6	5
	63 %	48 %		63 %	99 %
20b^{pin}			20a^{pin}		
	61 %	79 %		36 %	70 %
20d^{pin}			20f^{pin}		
	90 %	83 %		70 %	85 %
20e^{pin}			20g^{pin}		

Bei den Ausbeuten der thermischen Borylierung von **20b^{pin}**, **20d^{pin}**, **20e^{pin}** und **20g^{pin}** ist kein eindeutiger Trend erkennbar. Je nach eingesetztem Fluoraromat zeigt **5** oder **6** eine höhere katalytische Aktivität. Im Fall von **20b^{pin}** und **20e^{pin}** zeigt der einfach NHC-substituierte Katalysator **6** eine höhere katalytische Aktivität und bei **20d^{pin}** und **20g^{pin}** der zweifach substituierte NHC-stabilisierte Katalysator **5**. Jedoch unterscheiden sich die Ausbeuten der Borylierungsprodukte **20b^{pin}**, **20d^{pin}**, **20e^{pin}** und **20g^{pin}** lediglich um 7 bis maximal 18 %. Bei den borylierten Fluoraromaten **20a^{pin}** und **20f^{pin}** zeigt der zweifach NHC-stabilisierte Katalysator **5** um 34 bzw. 36 % höhere Ausbeuten im Vergleich zu **6**. Somit kann keinem der beiden Katalysatoren eine allgemein gültige höhere katalytische Aktivität zugeschrieben werden.

chemische Verschiebung (16.5 - 17.8 ppm) im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum deutlich zu der, welche für mögliche Neben- bzw. Folgeprodukte wie $[\text{BneopF}_2]^-$, $[\text{BneopF}(\text{Dipp}_2\text{Im})]$ oder $[\text{B}_2\text{neop}_2\text{F}]^-$ zu erwarten wäre unterscheiden^[70b, 71, 106] und im eigenen Arbeitskreis bei den mechanistischen Untersuchungen der thermischen Borylierung von 1,2,3,5- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ mit B_2pin_2 und dem Katalysator $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) ebenfalls die Bildung einer unbekanntenen Bor-Spezies bei 22.1 ppm beobachtet wurde, wird hier ebenfalls von einem unbekanntenen Borhaltigen-Zersetzungsprodukt, welches im Laufe der Nickel-katalysierten Defluoroborylierung entsteht, ausgegangen.^[42a, 42c]

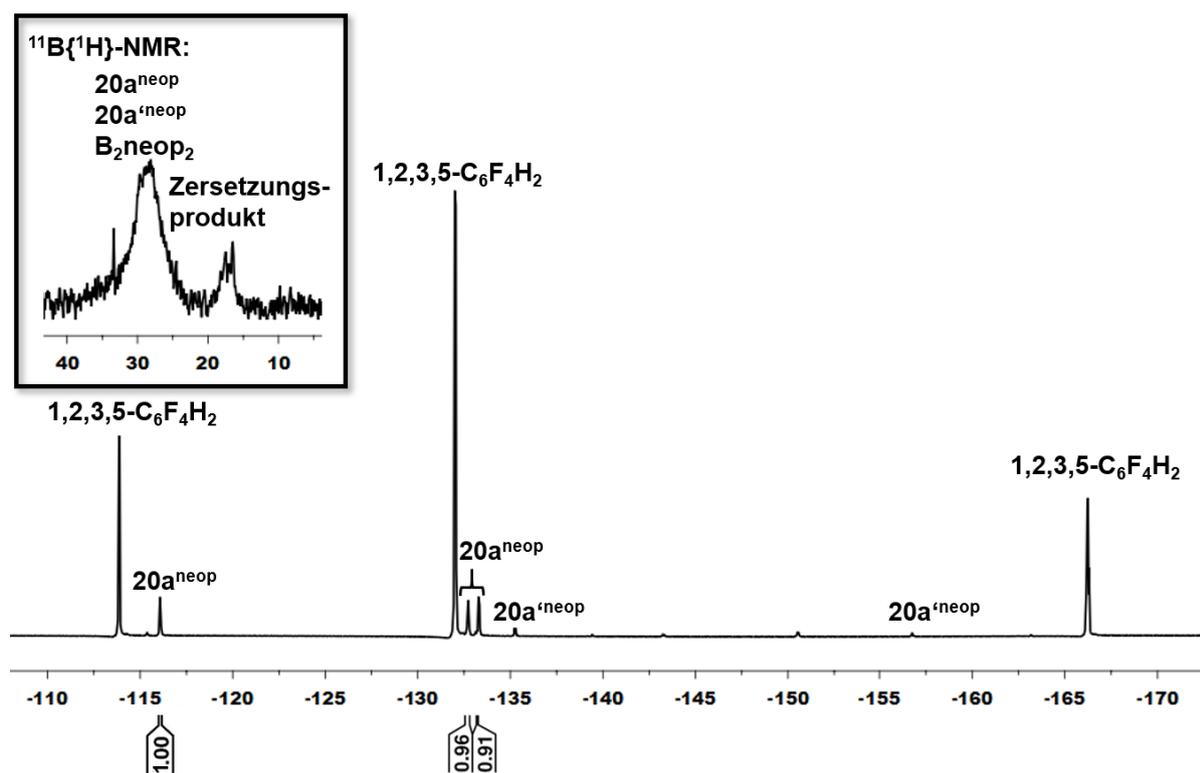
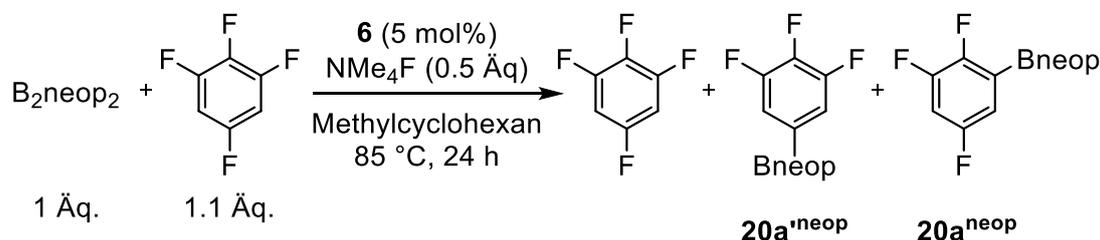


Abbildung 68: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - (376.8 MHz) und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (128.5 MHz, links oben) der Reaktion von B_2neop_2 (1 Äq.), NMe_4F (0.5 Äq.), 1,2,3,5- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ (1.1 Äq.) und **6** (5 mol%) in Methylcyclohexan nach 6 h bei Raumtemperatur ohne weitere Aufarbeitung.

Da nach 24 h bei Raumtemperatur keine signifikante Umsatzsteigerung der Borylierungsprodukte **20a^{neop}** und **20a'^{neop}** beobachtet wird, wurde die Reaktionslösung anschließend für 24 h auf 85 °C erhitzt und erneut NMR-spektroskopisch untersucht. Während des Erhitzens ist ein Farbumschlag des Reaktionsgemisches von dunkelorange zu braun, sowie die Bildung eines farblosen Niederschlags zu beobachten. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung können überschüssiges 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol und die beiden Borylierungsprodukte 1-Bneop-2,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ (**20a^{neop}**) sowie 1-Bneop-3,4,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$

(**20a**^{neop}) nachgewiesen werden (Schema 58). Nach 24 h bei 85 °C kann wiederum im ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum kein C–F-Aktivierungsprodukt beobachtet werden (Abbildung 69).



Schema 58: Umsetzung von B₂neop₂ (1 Äq.), NMe₄F (0.5 Äq.), 1,2,3,5-C₆F₄H₂ (1.1 Äq.) und **6** (5 mol%) in Methylcyclohexan nach 24 h bei 85 °C.

Im ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist die Bildung des Gemisches der Borylierungsprodukte **20a**^{neop} und **20a**^{'neop} im Verhältnis von ca. 1:0.75 und einem Gesamtumsatz von ca. 60 % zu beobachten (Abbildung 69). Dies ist im Einklang mit den ermittelten Ausbeuten der thermischen Borylierung von 1,2,3,5-C₆F₄H₂ mit [Ni(Dipp₂Im)(η⁶-C₇H₈)] (**6**) in Tabelle 14.

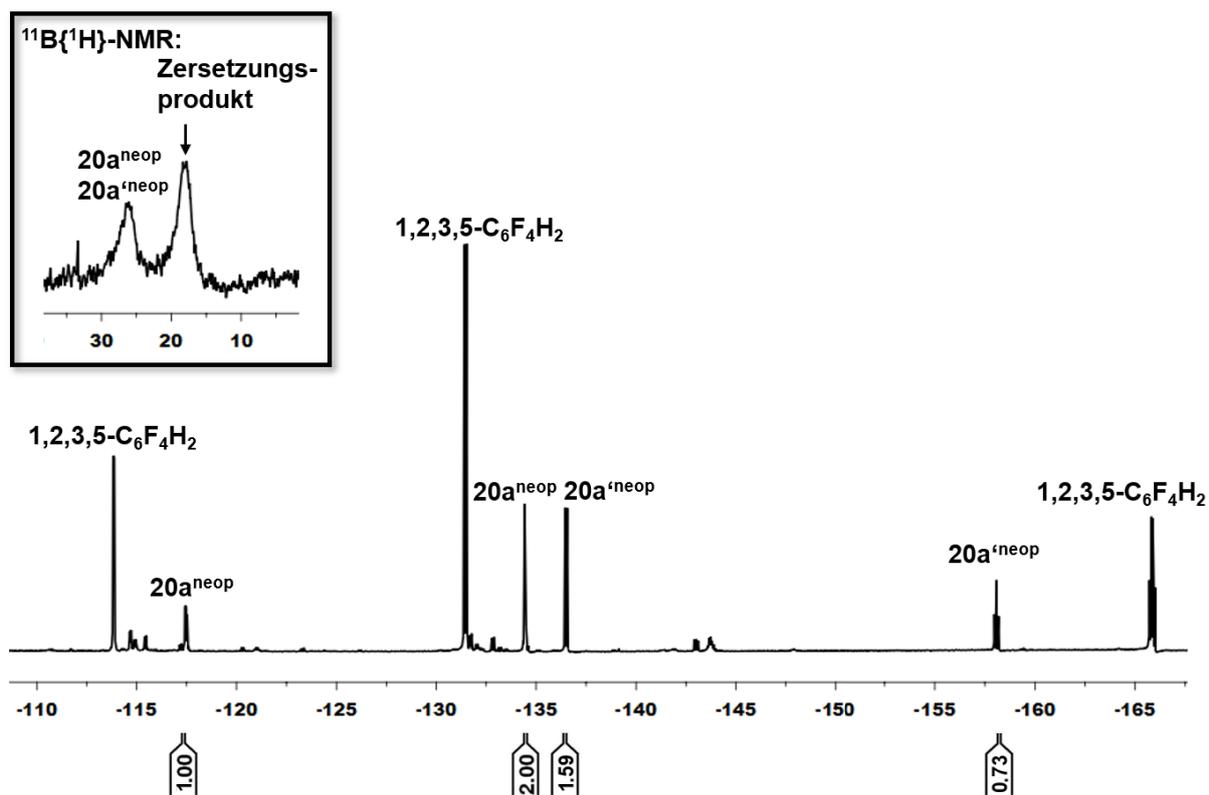


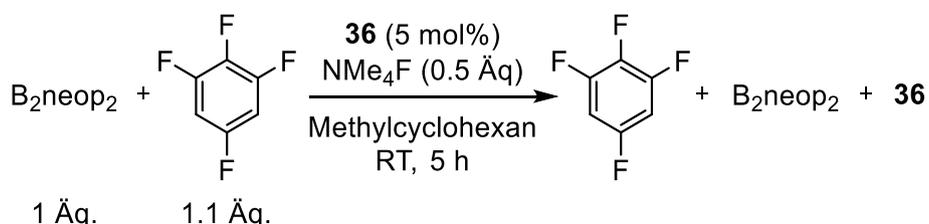
Abbildung 69: ¹⁹F{¹H}- (188.8 MHz) und ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum (64.1 MHz) der Reaktion von B₂neop₂ (1 Äq.), NMe₄F (0.5 Äq.), 1,2,3,5-C₆F₄H₂ (1.1 Äq.) und **6** (5 mol%) in Methylcyclohexan nach 24 h bei 85 °C ohne weitere Aufarbeitung.

Die Resonanzen bei -117.5 und -134.4 ppm können **20a**^{neop} und die Resonanzen bei -136.5 und -158.1 ppm können **20a'**^{neop} zugeordnet werden. Des Weiteren kann im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum neben den Borylierungsprodukten **20a**^{neop} und **20a'**^{neop} kein B₂neop₂ mehr detektiert werden. Das unbekannte Borhaltige Zersetzungsprodukt ist weiterhin bei 17.8 ppm zu sehen.

Defluoroborylierung mit $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**36**) als Katalysator

Ausgehend vom Katalysator $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) konnte im Laufe der Katalyse im ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum weder das monomere $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{F})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ (**41**) noch das dimere $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**36**) C–F-Aktivierungsprodukt detektiert werden (Abbildung 68 und 69). Da jedoch in Abwesenheit von **6** keine Defluoroborylierung beobachtet werden kann und in der stöchiometrischen Reaktion von **6** mit 1,2,3,5-C₆F₄H₂ eine Insertion in die C–F-Bindung zunächst zum Monomer $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{F})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ (**41**) mit anschließender Dimerisierung zu $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**36**) beobachtet wurde, sollte im Folgenden überprüft werden, ob die katalytische Defluoroborylierung ausgehend vom dinuklearen Nickel(II)-Komplex **36** bei sonst identischen Reaktionsbedingungen möglich ist.

Hierzu wurden B₂neop₂ (1 Äq.), NMe₄F (0.5 Äq.), 1,2,3,5-C₆F₄H₂ (1.1 Äq.) und **36** (5 mol%) in Methylcyclohexan bei Raumtemperatur zusammengegeben und nach 5 h mittels ¹¹B{¹H}- und ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektroskopie untersucht. Hierbei kann nicht reagiertes B₂neop₂, 1,2,3,5-C₆F₄H₂ und der als Katalysator eingesetzte dinukleare Komplex **36** detektiert werden (Schema 59). Im Vergleich zur Katalyse ausgehend von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) kann hier bei Raumtemperatur kein Borylierungsprodukt beobachtet werden.



Schema 59: Umsetzung von B₂neop₂ (1 Äq.), NMe₄F (0.5 Äq.), 1,2,3,5-C₆F₄H₂ (1.1 Äq.) und **36** (5 mol%) in Methylcyclohexan nach 5 h bei Raumtemperatur.

Im ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum kann, durch den Einsatz katalytischer Mengen von **36** (5 mol%), der dinukleare Komplex **36** nur in geringer Intensität bei -123.5, -123.9

und -436.6 ppm detektiert werden. Charakteristisch für das Dimer **36** ist das Signal der verbrückenden Fluoratome bei -436.6 ppm. Des Weiteren sind die Edukte B_2neop_2 im $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum bei 28.2 ppm und 1,2,3,5-Tetrafluorenbzöl im $^{19}F\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zu sehen (Abbildung 70).

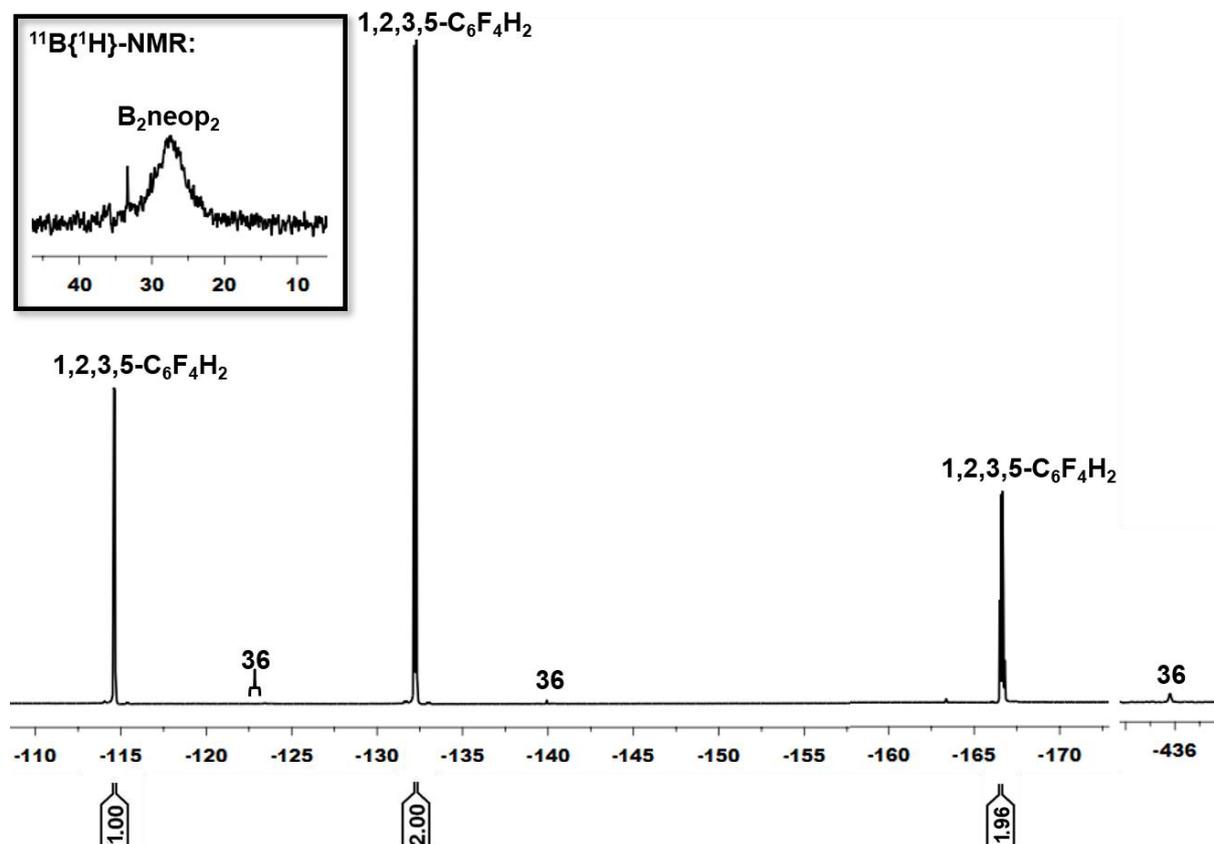
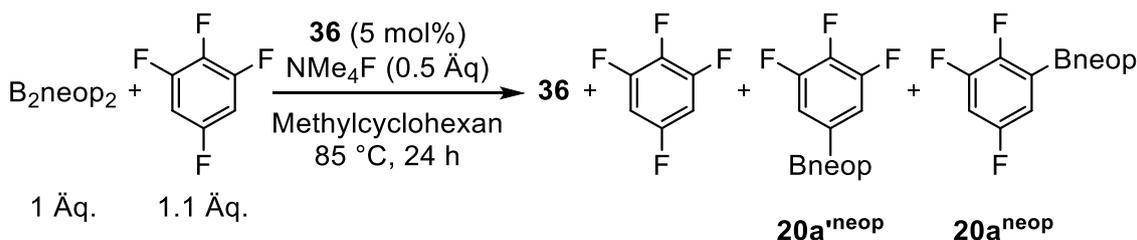


Abbildung 70: $^{19}F\{^1H\}$ - (188.8 MHz) und $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (64.1 MHz) der Reaktion von B_2neop_2 (1 Äq.), NMe_4F (0.5 Äq.), 1,2,3,5- $C_6F_4H_2$ (1.1 Äq.) und **36** (5 mol%) in Methylcyclohexan nach 5 h bei Raumtemperatur ohne weitere Aufarbeitung.

Da bei Raumtemperatur keine C–F-Borylierung beobachtet werden kann, wurde die Reaktionslösung anschließend für 24 h auf 85 °C erhitzt und erneut NMR-spektroskopisch untersucht. Im $^{11}B\{^1H\}$ - und $^{19}F\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung können überschüssiges 1,2,3,5-Tetrafluorenbzöl, die beiden Borylierungsprodukte 1-Bneop-2,3,5- $C_6F_3H_2$ (**20a^{neop}**) sowie 1-Bneop-3,4,5- $C_6F_3H_2$ (**20a^{neop}**) und weiterhin der dinukleare Katalysator **36** nachgewiesen werden (Schema 60). Des Weiteren kann der vollständige Verbrauch von B_2neop_2 beobachtet werden.



Schema 60: Umsetzung von B_2neop_2 (1 Äq.), NMe_4F (0.5 Äq.), $1,2,3,5-C_6F_4H_2$ (1.1 Äq.) und **36** (5 mol%) in Methylcyclohexan nach 24 h bei 85 °C.

So können im $^{19}F\{^1H\}$ -NMR-Spektrum die Resonanzen bei -117.4 und -134.5 ppm dem Borylierungsprodukt $20a^{neop}$ und die Resonanzen bei -136.5 und -158.2 ppm $20a'^{neop}$ zugeordnet werden. Der Umsatz beträgt, vergleichbar mit der C–F-Borylierung durch den Katalysator **6**, ca. 60 % Umsatz in einem Verhältnis von $20a^{neop}$ und $20a'^{neop}$ von ca. 1:0.75. Der eingesetzte Katalysator **36** liegt am Ende der Katalyse immer noch vor und kann durch das Signal der verbrückenden Fluoratome bei -436.6 ppm identifiziert werden (Abbildung 71). Des Weiteren kann im $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum neben den Borylierungsprodukten $20a^{neop}$ und $20a'^{neop}$ und dem unbekanntem Borhaltigen Zersetzungsprodukt bei 17.8 ppm, kein B_2neop_2 mehr detektiert werden.

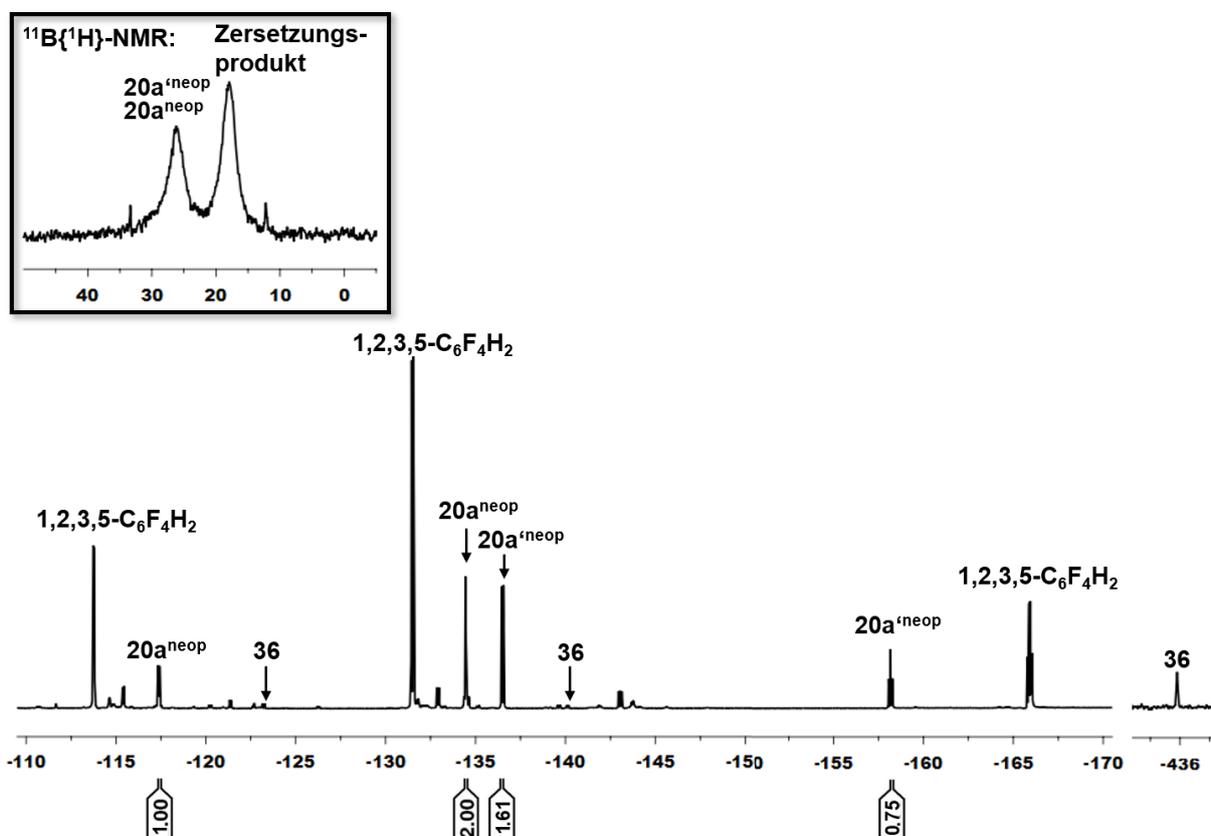


Abbildung 71: $^{19}F\{^1H\}$ - (188.8 MHz) und $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (64.1 MHz) der Reaktion von B_2neop_2 (1 Äq.), NMe_4F (0.5 Äq.), $1,2,3,5-C_6F_4H_2$ (1.1 Äq.) und **36** (5 mol%) in Methylcyclohexan nach 24 h bei 85 °C ohne weitere Aufarbeitung.

Sowohl bei der Verwendung des Nickel(0)-Komplexes **6** als auch des C–F-Aktivierungsproduktes **36** als Katalysator kann während des Erhitzens auf 85 °C für 24 h die Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet werden. Der gebildete farblose Niederschlag wurde abgetrennt und NMR-spektroskopisch in CD₃CN untersucht und als ein Gemisch bestehend aus den Salzen [NMe₄]⁺[BF₄]⁻ und [NMe₄]⁺[F₂Bneop]⁻ identifiziert (Abbildung 72).

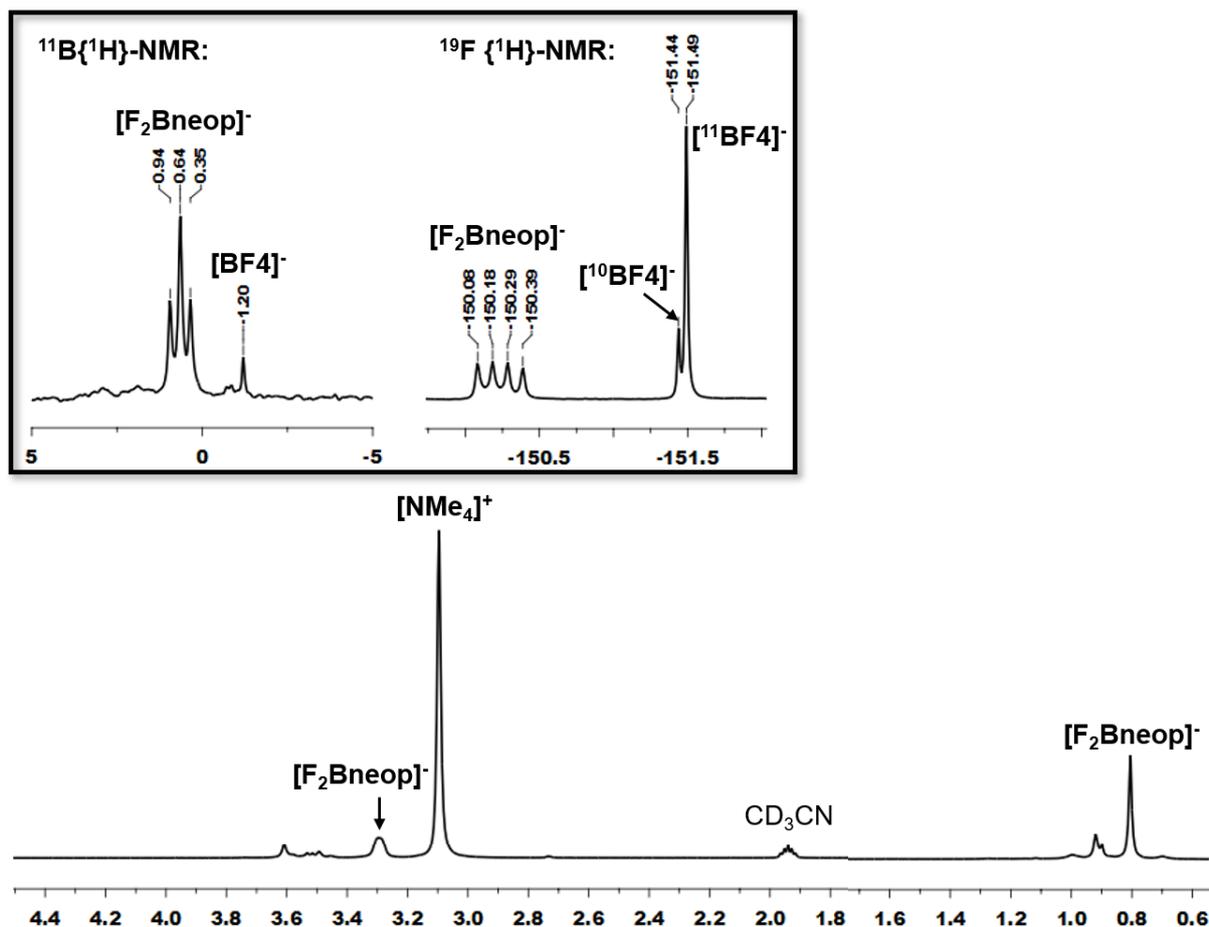


Abbildung 72: ¹H- (200.1 MHz), ¹¹B{¹H}- (64.1 MHz, links oben) und ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum (188.8 MHz, rechts oben) des farblosen Niederschlags in CD₃CN der Reaktion von B₂neop₂ (1 Äq.), NMe₄F (0.5 Äq.), 1,2,3,5-C₆F₄H₂ (1.1 Äq.) und **6** (5 mol%) in Methylcyclohexan bei 85 °C nach 24 h.

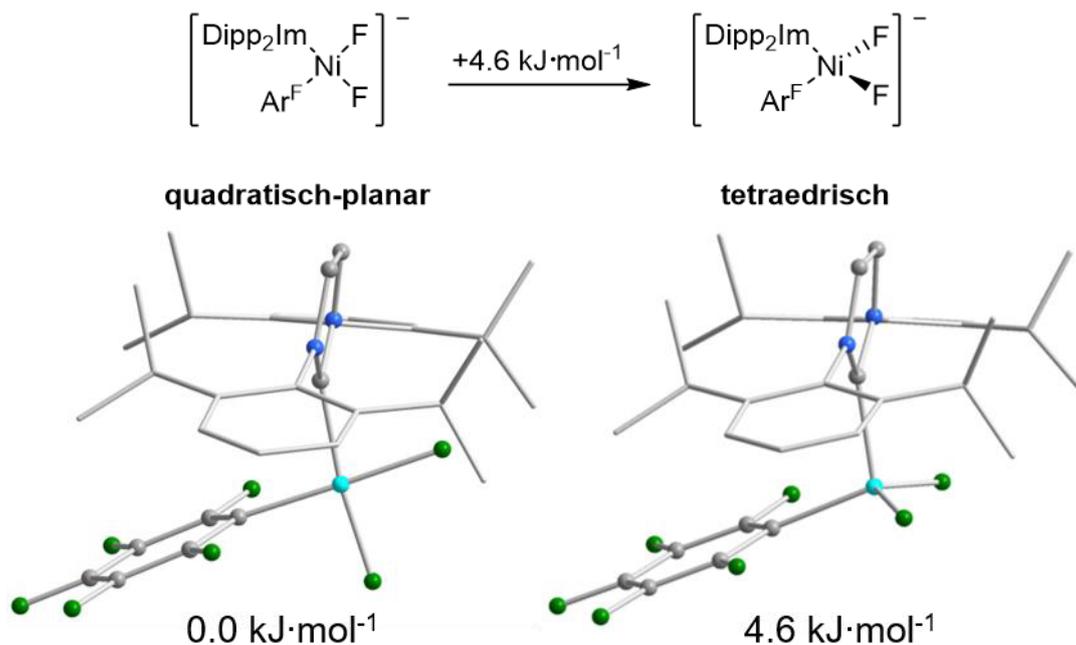
Im ¹H-NMR-Spektrum kann für das Anion [F₂Bneop]⁻ jeweils ein Singulett bei 0.81 bzw. 3.30 ppm (breit) und für das Kation [NMe₄]⁺ ein Singulett bei 3.10 ppm detektiert werden. Durch die Kopplung zwischen den beiden Fluoratomen und dem Boratom spaltet das Anion [F₂Bneop]⁻ im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum in ein Tripletts bei 0.64 ppm und im ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum in ein Quartett bei -150.2 ppm auf. Für Das Anion [BF₄]⁻ ist im ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum sowohl das ¹⁰B- als auch das ¹¹B-Isotop jeweils als Singulett bei -151.4 und -151.5 ppm zu finden. Die Intensität der beiden Signale

entspricht dem charakteristischen Isotopenverhältnis von $1(^{10}\text{B}):4(^{11}\text{B})$. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist zusätzlich ein Signal bei -1.20 ppm dem Anion $[\text{BF}_4]^-$ zuzuordnen (Abbildung 72).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen somit, dass bei der Defluoroborylierung von 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol mit $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) nach 6 h bei Raumtemperatur in Anwesenheit von B_2neop_2 und NMe_4F bereits die Borylierungsprodukte 20a^{neop} und $20\text{a}'^{\text{neop}}$ gebildet werden (Schema 57). Wird an Stelle des Nickel(0)-Komplexes das dinukleare C–F-Aktivierungsprodukt $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**36**) als Katalysator eingesetzt wird bei Raumtemperatur keine Borylierung von 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol beobachtet (Schema 59). Somit scheint die dimere Verbindung **36** bei Raumtemperatur nicht katalytisch aktiv zu sein. In Schema 54 wurde bereits gezeigt, dass bei der stöchiometrischen Reaktion von **6** und 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol bereits bei tiefen Temperaturen der kurzlebige, monomere, dreifach koordinierte Komplex $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{F})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ (**41**) gebildet wird, der bei Raumtemperatur zum dinuklearen Nickel(II)-Komplex **36** dimerisiert. Dies lässt vermuten, dass unter den Bedingungen der Katalyse mit **6**, das heißt bei geringer Konzentration von **6** (5 mol%) und hohen Konzentrationen des Transmetallierungsreagenz B_2neop_2 (1 Äq) sowie 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol (1.1 Äq), das gebildete monomere C–F-Aktivierungsprodukt **41** als katalytisch aktive Spezies dient, bevor die Dimerisierung von **41** zu **36** abläuft. Da nach 24 h bei Raumtemperatur keine Steigerung des Umsatzes der Borylierungsprodukte 20a^{neop} und $20\text{a}'^{\text{neop}}$ beobachtbar ist, wird vermutet, dass der katalytisch aktive, monomere Komplex **41** zu einer katalytisch inaktiven Verbindung reagiert und so dem Katalysezyklus entzogen wird, wodurch die Katalyse zum Erliegen kommt. Die Dimerisierung des Monomers **41** zum bei Raumtemperatur katalytisch inaktiven, dinuklearen Komplex **36** (Schema 59, Abbildung 70) würde dies erklären. Jedoch kann im Laufe der C–F-Borylierung kein Nickelfluorido-Komplex NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Ein Erklärungsansatz wäre, dass unter den Reaktionsbedingungen der Katalyse die Dimerisierung nicht zum quadratisch-planaren dinuklearen Komplex **36** sondern zum tetraedrisch koordinierten dinuklearen Nickelkomplex $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})\}_2]$ führt, welche als paramagnetische Verbindung NMR-spektroskopisch nicht detektierbar wäre. G.L. Hillhouse *et al.* und D. G. Nocera *et al.* konnten bei dem im Festkörper quadratisch-planaren dinuklearen Nickel-Komplex $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Cl})(\mu^2\text{-Cl})\}_2]$ (**N**) in

Lösung eine tetraedrischen Verzerrung der Planarität zum paramagnetischen tetraedrischen Komplex beobachten.^[97, 101-102] Eine weitere Möglichkeit wäre die Reaktion des dreifach koordinierten monomeren Komplexes **41** mit NMe₄F zum tetraedrischen Komplex [Ni(Dipp₂Im)(C₆F₃H₂)(F)₂][NMe₄] (**54**), welcher wiederum aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften NMR-spektroskopisch nicht detektierbar wäre. Es ist davon auszugehen, dass der vierfach koordinierte anionische Komplex [Ni(Dipp₂Im)(C₆F₃H₂)(F)₂]⁻ (**54**) aufgrund des terminalen Fluoridoliganden bei hohen Temperaturen (80 °C) katalytisch aktiv ist und die Katalyse somit reaktiviert wird. So wird bei der stöchiometrischen Reaktion von **6** mit 1,2,3,5-C₆F₄H₂ bei Raumtemperatur die Bildung des dinuklearen Komplexes **36** beobachtet, wohingegen in Anwesenheit eines Äquivalents NMe₄F weder die Bildung des Monomers **41** noch des quadratisch-planaren Dimers **36** NMR-spektroskopisch detektiert werden kann. Dies deutet daraufhin, dass NMe₄F durch die Reaktion mit dem monomeren Komplex **41** die Dimerisierung zu **36** verhindert.

DFT-Rechnungen zeigen, dass sich die quadratisch-planare und die tetraedrische Struktur eines anionischen Nickeldifluordio-Komplexes [Ni(Dipp₂Im)(C₆F₅)(F)₂]⁻ bei Raumtemperatur lediglich um 4.6 kJ·mol⁻¹ unterscheiden, wobei die quadratisch-planare Koordination energetisch leicht bevorzugt ist (Schema 61). Durch den geringen Energieunterschied der tetraedrischen und quadratisch-planaren Koordination von [Ni(Dipp₂Im)(C₆F₅)(F)₂]⁻ ist die Bildung des tetraedrischen und somit NMR-inaktiven Komplexes [Ni(Dipp₂Im)(C₆F₃H₂)(F)₂]⁻ (**54**) im Laufe der Katalyse nicht auszuschließen.



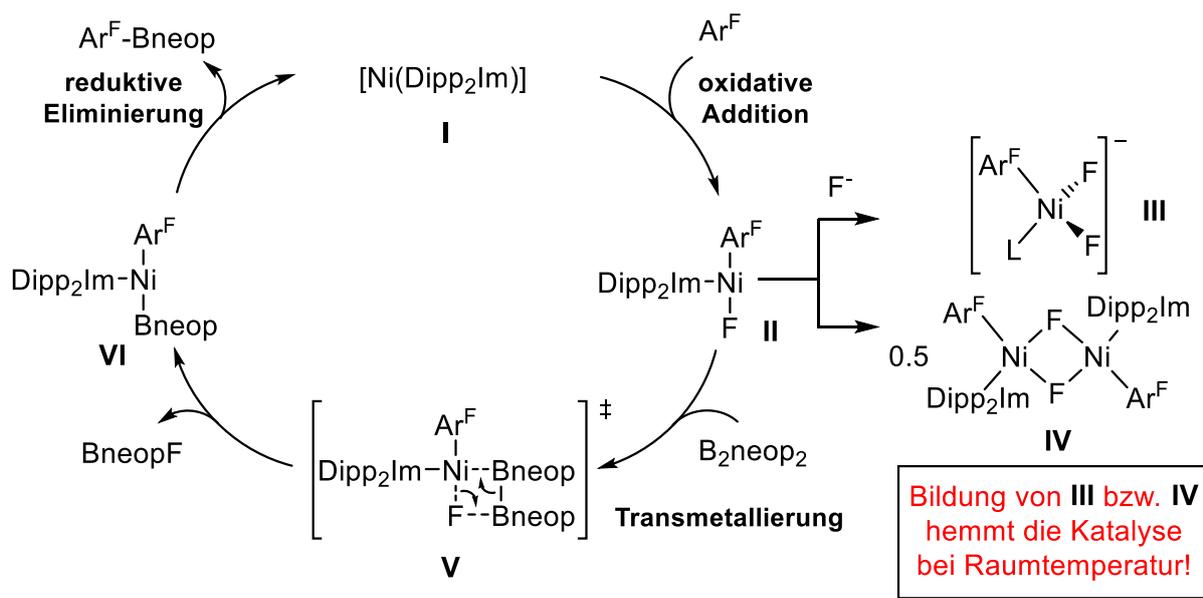
Schema 61: DFT-Rechnungen (PBE0-D3BJ/def2-TZVP-SVP) zu den Energieunterschieden der quadratisch-planaren (links) und tetraedrischen (rechts) Struktur von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{F})_2]^-$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Anschließend wurde gezeigt, dass nach Erhitzen für 24 h auf 85 °C sowohl mit **6** als auch mit **36** als Katalysator unter vollständigem Verbrauch von B_2neop_2 die Borylierungsprodukte 20a^{neop} und $20\text{a}'^{\text{neop}}$ (ca. 60 %), ein nicht identifizierbares Borhaltiges Zersetzungsprodukt sowie die Salze $[\text{NMe}_4]^+[\text{BF}_4]^-$ und $[\text{NMe}_4]^+[\text{F}_2\text{Bneop}]^-$ entstehen. Dies deutet daraufhin, dass bei 85 °C eine Spaltung des Dimers **36** in Gegenwart von B_2neop_2 und NMe_4F zum Monomer **41** oder einer anderen katalytisch aktiven Verbindung möglich ist und so die Defluoroborylierung ablaufen kann. Wird die Katalyse mit **36** als Katalysator durchgeführt, liegt dieser nach Erhitzen der Reaktionslösung am Ende der Katalyse weiterhin vor. Des Weiteren deutet dies darauf hin, dass bei der Katalyse ausgehend von **6** der möglicherweise gebildete tetraedrische Nickel-Komplex $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\text{F})_2]^-$ (**54**) bei hohen Temperaturen katalytisch aktiv ist und die Rolle des Katalysators in der C–F-Borylierung übernimmt.

Zusätzlich wurde der Nickel(0)-Komplex **6** in stöchiometrischen Reaktionen mit den Diboranen B_2X_2 (X = cat, pin, neop) in THF umgesetzt, wobei auch bei 80 °C nach 24 h nur die Edukte **6** und B_2X_2 NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnten. Nach ca. 80 h bei 80 °C kann bei der stöchiometrischen Umsetzung von **6** mit B_2neop_2 in Spuren die Entstehung eines breiten Peaks zwischen 16 und 18 ppm beobachtet werden. Hierbei handelt es sich vermutlich um ein vergleichbares nicht identifiziertes

Borhaltiges Zersetzungsprodukt, welches auch am Ende der thermischen Borylierung beobachtet werden kann.^[42a]

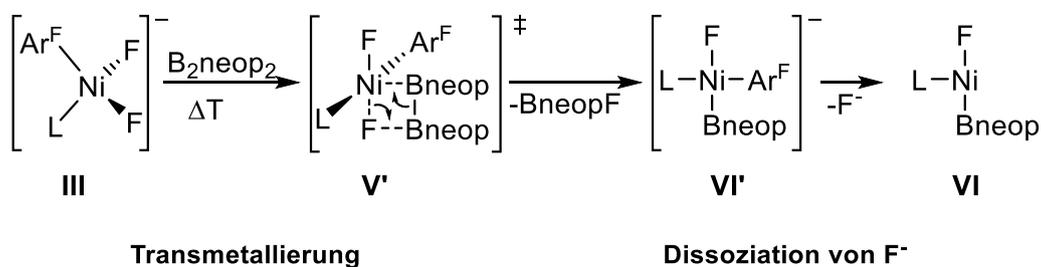
Unter Berücksichtigung der durchgeführten NMR-spektroskopischen mechanistischen Untersuchungen (Abbildung 68 - 72), der stöchiometrischen Umsetzungen von **6** mit Polyfluoraromaten (Schema 47, Kapitel 3.4.1) und der Reaktivitätsuntersuchung der dinuklearen Verbindung **36** (Schema 52, Kapitel 3.4.1) wurde der in Schema 62 gezeigte Mechanismus postuliert.



Schema 62: Postulierter Katalysezyklus der thermischen Borylierung von Polyfluoraromaten mit $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**).

Es wird angenommen, dass im ersten Schritt bei Raumtemperatur in einer oxidativen Addition des polyfluorierten Aromaten an $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})]$ (**I**) der katalytisch aktive, dreifach koordinierte, mononukleare Komplex $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ (**II**) gebildet wird. Das Monomer **II** dient bereits bei Raumtemperatur solange als aktiver Katalysator für die Defluoroborylierung, bis **II** in einer Konkurrenzreaktion in Anwesenheit von NMe_4F bzw. F^- zum tetraedrischen Komplex $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Ar}^{\text{F}})(\text{F})_2]^-$ (**III**) reagiert, welcher erst bei hohen Temperaturen ($80\text{ }^\circ\text{C}$) katalytisch aktiv ist. Die Dimerisierung von **II** zum katalytisch nicht aktiven dinuklearen Nickel(II)-Komplex $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Ar}^{\text{F}})(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**IV**) würde ebenso zum Erliegen der Katalyse bei Raumtemperatur führen. Die katalytisch aktive Spezies **II** reagiert bei Raumtemperatur mit der Borquelle B_2neop_2 über die postulierte vierfach koordinierte Zwischenstufe **V** zum Nickelboryl-Komplex $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Bneop})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ (**VI**), welcher schließlich unter reduktiver Eliminierung zum Borylierungsprodukt $\text{Ar}^{\text{F}}\text{-Bneop}$ und **I** zerfällt. Da bei Raumtemperatur nach einer

gewissen Zeit der katalytisch aktive Komplex **II** vollständig zu den Komplexen **III** und/oder **VI** abreagiert, kommt die Katalyse bei Raumtemperatur zum Erliegen. Durch Erhitzen kann die Katalyse reaktiviert werden. Es wird vermutet, dass der Nickel-Komplex **III** bei hohen Temperaturen (85 °C) über die vierfach koordinierte Zwischenstufe **V'** zum vierfach koordinierten Nickelboryl-Komplex $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{F})(\text{Bneop})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ (**VI'**) reagiert (Schema 63). Durch Dissoziation eines Fluorid-Anions wird wiederum der dreifach koordinierte Nickelboryl-Komplex $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Bneop})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ (**VI**) gebildet, und die Katalyse folgt wiederum dem in Schema 62 postulierten Katalysezyklus. Das Fluorid-Anion reagiert in Folge wieder mit dem Monomer **II** zu **III**, wodurch **III** bei hohen Temperaturen die Rolle des Katalysators in der C–F-Borylierung übernimmt.

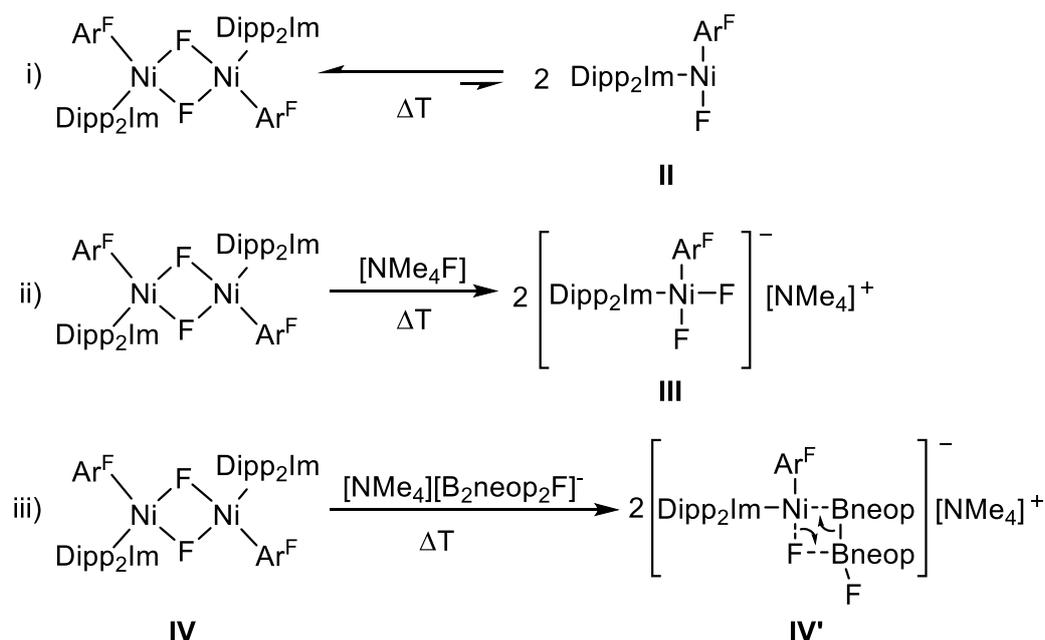


L = Dipp₂Im

Schema 63: Postulierte Teilschritte der katalytischen C–F-Borylierung mit $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Ar}^{\text{F}})(\text{F})_2]^{-}$ (**III**) als Katalysator bei hohen Temperaturen (85 °C).

Wird der dinuklearen Nickel(II)-Komplex $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Ar}^{\text{F}})(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**IV**) gebildet, ist zur Reaktivierung der Katalyse erst die Spaltung des Dimers **IV** nötig. Da bei Raumtemperatur mit dem dinuklearen Komplex **36** als Katalysator keine Katalyse beobachtet wird (Schema 59, Abbildung 70), ist davon auszugehen, dass eine Spaltung unter den Reaktionsbedingungen der Katalyse nur bei hohen Temperaturen (85 °C) möglich ist. In Schema 64 sind drei denkbare Spaltungsreaktionen des dinuklearen Komplexes **IV** zu den monomeren katalytisch aktiven Komplexen **II**, **III** und **IV'** vorgeschlagen.

Mögliche Spaltungsreaktionen des Dimers:

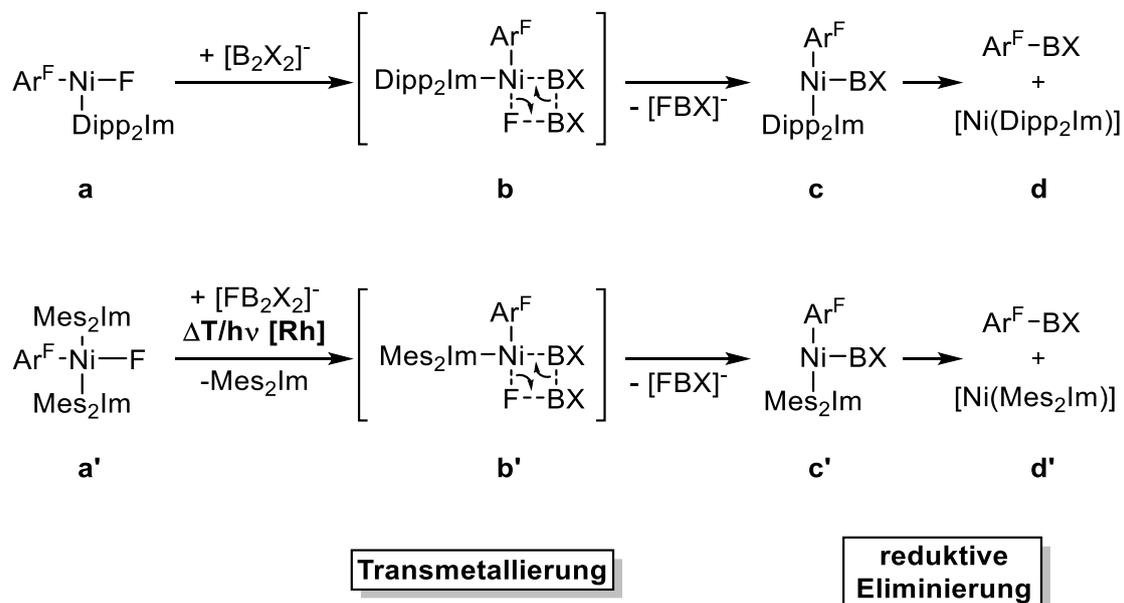


Schema 64: Mögliche Spaltungsreaktionen des katalytisch nicht aktiven dimeren Nickel(II)-Komplexes $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{C}_6\text{F}_5)(\mu^2\text{-F})\}_2]$ in katalytisch aktive monomere Komplexe.

Eine Möglichkeit ist, dass bei hohen Temperaturen ein mögliches Gleichgewicht zwischen der dimeren und monomeren Struktur vorliegt und der *in situ* gebildete monomere Komplex den in Schema 62 postulierten Katalysezyklus reaktiviert. Es wird vermutet, dass das Gleichgewicht weit auf Seiten des koordinativ gesättigten Dimers liegt, jedoch geringste Mengen des Monomers für die Katalyse ausreichen (Schema 64, i)). Des Weiteren könnte die eingesetzte Fluorid-Base $[\text{NMe}_4\text{F}]$ durch einen nukleophilen Angriff des Fluorid-Anions an das Nickelatom zu einer Spaltung des Dimers zu $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{F})_2(\text{Ar}^{\text{F}})]^-$ $[\text{NMe}_4]^+$ (III) führen, welches wie in Schema 63 beschrieben bei hohen Temperaturen als Katalysator dienen könnte (Schema 64, ii)). DFT-Rechnungen haben gezeigt, dass eine Spaltung des Dimers durch die Addition von Fluorid zu der mononuklearen Verbindung $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{F})_2(\text{Ar}^{\text{F}})]^-$ in Methylcyclohexan eine stark exotherme Reaktion ist. Die Rechnung sagt für die Spaltung von IV zu III durch die Addition eines Fluorids in Methylcyclohexan einen Energiegewinn von $\Delta G^{298} = -572.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($-262.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pro mononuklearen Komplex) voraus. Unter den Reaktionsbedingungen der Katalyse ist davon auszugehen, dass beispielsweise durch Wechselwirkungen des Fluorid-Anions mit Bestandteilen in Lösung, der Wert etwas geringer ausfällt. Jedoch zeigt die Rechnung, dass es sich hierbei um eine stark exotherme Reaktion handelt, welche in Betracht

gezogen werden muss. Zusätzlich ist eine Spaltung durch die aktivierte Diboran-Verbindung $[\text{NMe}_4][\text{B}_2\text{neop}_2\text{F}]$ denkbar (Schema 64, iii)). Es wird vermutet, dass die Borquelle B_2neop_2 und die Fluorid-Base NMe_4F bei hohen Temperaturen ($85\text{ }^\circ\text{C}$) zur aktivierten Diboran-Verbindung $[\text{NMe}_4][\text{B}_2\text{neop}_2\text{F}]$ reagieren. Das postulierte Salz $[\text{NMe}_4][\text{B}_2\text{neop}_2\text{F}]$ konnte in der Reaktionsmischung nicht detektiert werden, jedoch ist die verwandte Verbindung $[\text{NMe}_4][\text{B}_2\text{pin}_2\text{F}]$ bekannt. $[\text{NMe}_4][\text{B}_2\text{pin}_2\text{F}]$ kann bei ca. $70\text{ }^\circ\text{C}$ in THF durch die Reaktion von NMe_4F mit B_2pin_2 dargestellt werden und kann in Boryltransfer-Reaktionen als Quelle für ein nukleophiles Boryl-Anion dienen.^[71] So wäre eine Spaltung des dinuklearen C–F-Aktivierungsproduktes $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Ar}^{\text{F}})(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**IV**) durch $[\text{NMe}_4][\text{B}_2\text{neop}_2\text{F}]$ unter Ausbildung der vierfach koordinierten Nickel-Zwischenstufe **IV'** (Schema 64, iii)) denkbar. Das gebildete Diboran $[\text{NMe}_4][\text{B}_2\text{neop}_2\text{F}]$ dient in diesem Schritt als Quelle für ein Boryl-Nukleophil,^[71] welches an dem Nickelatom unter Spaltung des Dimers **IV** angreift. Durch Abspaltung des $[\text{NMe}_4][\text{BneopF}_2]$ -Salzes, in Form eines farblosen Niederschlags (Abbildung 72), wird der Boryl-Rest Bneop auf das Metall übertragen und der Nickelboryl-Komplex $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Bneop})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ (**V**) gebildet. Anschließend würde die Defluoroborylierung wieder dem postulierten Katalysezyklus in Schema 62 folgen. Nachdem im Laufe der mechanistischen Untersuchungen kein Nickelboryl-Komplex beobachtet werden konnte, wird davon ausgegangen, dass die reduktive Eliminierung sehr schnell abläuft. Ein Blick in die Literatur zeigt, dass bisher nur sehr wenige nachgewiesene Nickelboryl-Komplexe bekannt sind,^[107] was ein weiteres Indiz dafür ist, dass der mögliche gebildete Nickelboryl-Komplex $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Bneop})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ (**VI**) sehr kurzlebig ist und in kurzer Zeit unter reduktiver Eliminierung zerfällt.

In Schema 65 sind die entscheidenden Teilschritte der ein- und zweifach NHC-stabilisierten Nickel-katalysierten C–F-Borylierung von Polyfluoraromaten dargestellt und werden miteinander verglichen.

C–F-Borylierung: [Ni(NHC)] (oben) vs [Ni(NHC)₂] (unten)

Schema 65: Teilschritte der C–F-Borylierung von Polyfluoraromaten mit B_2X_2 ($\text{X} = \text{pin}, \text{neop}$) durch den zweifach NHC-stabilisierten Nickel(0) Komplex $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) und den einfach NHC-stabilisierten Nickel(0) Komplex $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})]$ (**6**) im Vergleich.

Der Schritt der C–F-Bindungsaktivierung verläuft sowohl mit **5** als auch mit **6** bereits bei Raumtemperatur ab. Der einfach NHC-stabilisierte Katalysator **6** reagiert mit Polyfluoraromaten zunächst zum mononuklearen Komplex $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ (**a**) und der zweifach NHC-stabilisierte Katalysator **5** zum vierfach koordinierten Komplex $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ (**a'**) (Schema 65). Bei der Katalyse mit **6** ist das mononukleare oxidative Additionsprodukt $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ (**a**) die katalytisch aktive Spezies. Bei der Katalyse mit **5** wird zunächst von einer Dissoziation eines NHC-Liganden Mes_2Im von **a'** ausgegangen, um den Komplex zugänglich für das Transmetallisierungsreagenz zu machen. Bei beiden Systemen wird für die Transmetallisierung ein vierfach koordinierter Übergangszustand **b** bzw. **b'** postuliert, welcher jeweils zum dreifach koordinierten Nickelboryl-Komplex **c** bzw. **c'** reagiert. Der gebildete Nickelboryl-Komplex reagiert dann unter reduktiver Eliminierung zum borylierten Fluoraromaten $\text{Ar}^{\text{F}}-\text{BX}$ sowie dem entsprechenden Nickel(0)-Fragment **d** bzw. **d'**. Bei der C–F-Borylierung mit **5** wird somit Energie für die Dissoziation eines NHC-Liganden von **a'** (ΔT oder $h\nu$, $[\text{Rh}]$)^[42a, 42c] benötigt, um das Nickelatom für die Transmetallierung sterisch zugänglich zu machen. Die Borylierung mit **6** läuft bereits bei Raumtemperatur ab, jedoch wird vermutet, dass der mononukleare katalytisch aktive Komplex **a** in

Anwesenheit von NMe_4F bzw. F^- bei Raumtemperatur im Laufe der Katalyse zu $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{F})_2(\text{Ar}^{\text{F}})]^-$ reagiert, wodurch die Katalyse bei Raumtemperatur zunächst zum Erliegen kommt. Es wird davon ausgegangen, dass bei hohen Temperaturen $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{F})_2(\text{Ar}^{\text{F}})]^-$ die Rolle des Katalysators der C–F-Borylierung übernimmt.

Insgesamt zeigen die ein- (**6**) und zweifach (**5**) NHC-stabilisierten Nickel(0)-Komplexe eine vergleichbare katalytische Aktivität in der C–F-Borylierung von Polyfluoraromaten.

Da der kritische Schritt der beiden Katalysen die Bereitstellung des katalytisch aktiven dreifach koordinierten Nickel-Komplexes $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ ist, um eine für das Borylierungsreagenz freie Koordinationsstelle zu generieren, wäre für zukünftige Übergangsmetall-katalysierte Borylierungen von Polyfluoraromaten ein bei Raumtemperatur ausreichend stabiles dreifach koordiniertes oxidatives Additionsprodukt der Form $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ vielversprechend.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Anmerkungen

4.1.1 Arbeitstechniken

Alle Arbeitsschritte die hydrolyse- und oxidationsempfindliche Verbindungen beinhalteten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Hierzu wurden sämtliche Reaktions- und Aufbewahrungsgefäße über Schlauchverbindungen an eine Hochvakuumapparatur angeschlossen, dreimal bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-2}$ bis $1 \cdot 10^{-5}$ mbar evakuiert und unter Argonatmosphäre gesetzt. Das verwendete Argon wurde von Linde bezogen und vor Verwendung über Silicagel und Phosphorpentoxid vorgetrocknet.^[108] Die Einwaage hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoffe, deren Aufbewahrung sowie die Probenvorbereitung für spektroskopische Analysen erfolgte in Gloveboxen der Firma BRAUN (Uni Lab MB 150B-G-I) beziehungsweise der Firma Innovative Technology (Pure Lab HE-2GB) unter nachgereinigter Argonatmosphäre oder mittels klassischer Schlenktechnik.^[109]

4.1.2 Lösungsmittel

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt, getrocknet und mit Argon gesättigt, vor ihrer Verwendung frisch destilliert oder in Schlenkgefäßen unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt.^[110] Diethylether (Et_2O), Benzol und Xylol wurden durch Ketyltrocknung (Refluxieren über Natrium in Anwesenheit von Benzophenon) getrocknet. *n*-Pentan wurde über Lithiumaluminiumhydrid getrocknet. Tetrahydrofuran (THF) und Toluol wurde entweder durch Ketyltrocknung getrocknet oder aus einer SPS-Anlage der Firma Innovative Technology bezogen. *N*-Hexan wurde aus einer SPS-Anlage der Firma Innovative Technology bezogen. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel C_6D_6 , THF- d_8 und Toluol- d_8 wurden auf analoge Weise getrocknet und anschließend über Molsieb (4 Å) gelagert. CD_2Cl_2 und CDCl_3 wurde über Molsieb (4 Å) getrocknet.^[108]

4.1.3 Startmaterialien

Alle Startmaterialien wurden von den Chemikalienanbietern ABCR und Sigma Aldrich sowie der Chemikalienausgabe der Universität Würzburg bezogen und in der Regel ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt. Die eingesetzten *N*-heterozyklischen Carbene wurden jeweils nach literaturbekannter Synthesevorschrift dargestellt: $i\text{Pr}_2\text{Im}$;^[111] Cy_2Im ;^[112] Mes_2Im ;^[113] Dipp_2Im ^[113b].

4.1.4 Spektroskopische Untersuchungen

Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektren wurden an einem Alpha Platinum-ATR-Spektrometer der Firma Bruker vermessen. Die eingesetzten Substanzen wurden als Reinsubstanzen mit einem Diamantaufsatz gemessen. Die Spektren wurden in einem Bereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} aufgenommen. Bei den Angaben der Intensitäten der einzelnen Schwingungsbanden wurden folgende Zuordnungen getroffen. Sehr stark (vs), stark (s), mittel (m), schwach (w), sehr schwach (vw). Die Zuordnung charakteristischer Schwingungen erfolgte mit Hilfe tabellierter Werte und die verwendete Abkürzung ν_{ij} beschreibt die Streckerschwingung der Atome *i* und *j*.^[114]

Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit den Geräten Bruker Avance 200 (^1H : 200.1 MHz, ^{19}F : 188.1 MHz, ^{31}P : 80.9 MHz, ^{11}B : 64.1 MHz, ^{13}C : 50.3 MHz), Bruker Avance 400 (^1H : 400.1 MHz, ^{19}F : 376.8 MHz, ^{31}P : 162.0 MHz, ^{11}B : 128.5 MHz, ^{13}C : 100.6 MHz,) und Bruker Avance 500 (^1H : 500.1 MHz, ^{19}F : 470.6 MHz, ^{31}P : 202.5 MHz, ^{11}B : 160.0 MHz, ^{13}C : 125.8 MHz) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ der einzelnen Resonanzen werden in parts per million (ppm) angegeben und beziehen sich auf das interne Restprotonensignal des jeweiligen deuterierten Lösungsmittels $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ (^1H : $\delta = 7.16$ ppm, C_6D_6), $\text{C}_7\text{D}_7\text{H}$ (^1H : $\delta = 2.08, 6.97, 7.01, 7.09$ ppm, Toluol- d_8), $\text{C}_4\text{D}_7\text{HO}$ (^1H : $\delta = 1.72, 3.58$ ppm, THF- d_8), CDHCl_2 (^1H : $\delta = 5.32$ ppm, CD_2Cl_2) CHCl_3 (^1H : $\delta = 7.26$ ppm, CDCl_3), CD_2HCN (^1H : $\delta = 1.94$ ppm, CD_3CN) beziehungsweise auf die Resonanzen des natürlich auftretenden ^{13}C -Isotops des

deuterten Lösungsmittels C_6D_6 (^{13}C : $\delta = 128.06$ ppm), Toluol- d_8 (^{13}C : $\delta = 20.43$, 125.13, 127.96, 128.87, 137.48 ppm), THF- d_8 (^{13}C : $\delta = 25.31$, 67.21 ppm), CD_2Cl_2 (^{13}C : $\delta = 53.84$ ppm), $CDCl_3$ (^{13}C : $\delta = 77.16$ ppm), CD_3CN (^{13}C : $\delta = 1.32$, 118.26 ppm), externes Cl_3CF (^{19}F : $\delta = 0$ ppm), externe 85 %ige H_3PO_4 (^{31}P : $\delta = 0$ ppm).^[96] Alle Kopplungskonstanten (J) werden in Hertz (Hz) angegeben. Für die Angabe der Multiplizitäten wurden folgende Abkürzungen getroffen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept = Septett, m = Multiplett, br = breit. Die Zuordnung der Protonenresonanzen wurde mit Hilfe von 1H - 1H -COSY und 1H - ^{13}C -COSY Korrelationsexperimenten durchgeführt. Alle $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren wurden Protonenbreitband entkoppelt aufgenommen. Die ^{13}C -Resonanzen wurden anhand von DEPT-90, DEPT-135, 1H - ^{13}C -HSQC und 1H - ^{13}C -HMBC Experimenten zugeordnet. Wenn möglich wurden die entsprechenden Resonanzen durch Indizes den jeweiligen Gruppen im Molekül zugeordnet. NMR-Proben von hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Verbindungen wurden grundsätzlich unter Inertgasbedingungen abgefüllt. Alle anderen Spinsysteme wurden als Multipletts aufgeführt oder deren virtuellen Multiplizitäten mit den zugehörigen Summen der heteronuklearen Kopplungskonstanten im Betrag angegeben. In einigen Fällen erscheinen die Resonanzen der Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen aufgrund der magnetischen Inäquivalenz der Methylprotonen als virtuelle Septetts. Diese wurden grundsätzlich als Septetts beschrieben. Bei temperaturabhängigen NMR-Experimenten wurde der Probenkopf samt Probe auf die entsprechende Temperatur gebracht. Erst nach Erreichen der Temperaturkonstanz wurde das Experiment gestartet.

Magnetische Messungen

Das magnetische Moment von paramagnetischen Substanzen in Lösung wurde bei Raumtemperatur anhand der Evans Methode bestimmt.^[115] Hierfür wird in einem Young NMR-Rohr eine genaue Menge einer Substanz in einer definierten Menge deuterierten Lösungsmittel gelöst und ein 1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Zur Referenzierung wird der Probe eine abgeschmolzene Kapillare mit dem entsprechenden deuterierten Lösungsmittel zugegeben. Die magnetische Suszeptibilität wird aus der paramagnetischen Verschiebung ($\Delta\nu$) des Restprotonensignals des Lösungsmittels zu tieferem Feld im Vergleich zum

Referenzsignal des Lösungsmittels in der abgeschmolzenen Kapillare und der Konzentration der Lösung ermittelt. Die Berechnung erfolgt nach Evans *et al.*^[115a]

$$\chi_P = \chi_0 + \frac{3 \cdot \Delta\nu}{2 \cdot \pi \cdot \nu_0 \cdot c} + \frac{\chi_0 \cdot (\rho_0 - \rho_s)}{c}$$

χ_P : Massenssuszeptibilität der Verbindung [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$] (cgs-System)

χ_0 : Massenssuszeptibilität des Lösungsmittels [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$] (cgs-System)

$\Delta\nu$: Verschiebungsdifferenz von Lösungsmittelsignal zu paramagnetisch verschobenem Signal [Hz]

ν_0 : Messfrequenz [Hz]

c : Konzentration [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]

ρ_0 : Dichte des reinen Lösemittels [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]

ρ_s : Dichte der Lösung [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]

Da bei den heutigen Hochfeld-FT-NMR-Spektrometern die Probe parallel zum magnetischen Feld rotiert, muss nach S. K. Sur der Faktor $\frac{3}{2}\pi$ zu $\frac{3}{4}\pi$ geändert werden.^[115b]

$$\chi_P = \chi_0 + \frac{3 \cdot \Delta\nu}{4 \cdot \pi \cdot \nu_0 \cdot c} + \frac{\chi_0 \cdot (\rho_0 - \rho_s)}{c}$$

Wie durch D. H. Grant gezeigt, führt die Vernachlässigung des ersten und des letzten Terms zu einem relativ kleinen Fehler, da es sich dabei um diamagnetische Suszeptibilitäten handelt.^[116] Somit ergibt sich nach Umwandlung in das SI-System (Multiplikation mit $4\pi \cdot 10^{-3}$) die Gleichung:

$$\chi_{ges}^M = \frac{3 \cdot \Delta\nu}{10^3 \cdot \nu_0 \cdot c}$$

χ_{ges}^M : molare Suszeptibilität der Verbindung [$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$] (SI-System)

$\Delta\nu$: Verschiebungsdifferenz von Lösungsmittelsignal zu paramagnetisch verschobenem Signal [Hz]

ν_0 : Messfrequenz [Hz]

c : Konzentration [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]

Das magnetische Moment der Verbindung in Lösung wird anschließend durch die nachfolgende Formel ermittelt:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{\chi_{\text{para}}^M \cdot 3 \cdot k \cdot T}{\mu_B^2 \cdot \mu_0 \cdot N_A}}$$

μ_{eff} : effektives magnetisches Moment [μ_B]

χ_{para}^M : molare paramagnetische Suszeptibilität [$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$] (SI-System)

k : $1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ (Boltzmann-Konstante, SI-System)

T : Temperatur [K]

μ_B : $9.27401 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$ (Bohr'sches Magneton, SI-System)

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

N_A : $6.02213 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (Avogadro-Konstante)

Die Anzahl der ungepaarten Elektronen ergibt sich dadurch zu:

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

Die Temperatur der Probe wurde mit der Temperaturmeseinheit des Spektrometers bestimmt.

Elektronenspinresonanz-Spektroskopie

Die ESR-Spektren wurden mit einem X-Band (9.4 GHz) Spektrometer (ELEXSYS E580 CW/FT) der Firma Bruker aufgenommen, welches mit einem Oxford Instruments Helium Kryostat (ESR900) und einer MercuryITC Temperatur Steuerung ausgestattet ist. Zur Simulation der Spektren wurde die Software MATLAB 9.6 (R2019a) und die EasySpin 5.2.25 toolbox verwendet.

4.1.5 Analytische Methode

Mikroelementaranalyse

Der prozentuale Gehalt der einzelnen Elemente (C, H, N) wurde durch eine Verbrennungsanalyse mit dem Gerät ELEMENTAR Vario Micro Cube (C, H, N, S) der Firma Elementar Analysensysteme GmbH bestimmt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

GC/MS-Untersuchungen

Die GC/MS-Untersuchungen wurden an einem Thermo Fisher Scientific Trace 1310 (TG-SQC Silica-Kapillarsäule der Firma Thermo Fisher, 15, \varnothing 0.25 mm, Trägergas: Helium, Durchflussrate: $1.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) Gaschromatograph durchgeführt.

Die Quantifizierung des Umsatzes der katalytischen Borylierung von 1,3,5-Trifluorbenzol, welche in Kapitel 3.4.2 „Defluoroborylierung von Polyfluoraromaten mit $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**)“ beschrieben ist, wurde mit Hilfe eines internen Standards durchgeführt. Hierfür wurden definierte Mischungen des Edukts (1,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_3$) und Produkts (1-Bpin-3,5- $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$) gegen eine definierte Menge eines inerten internen Standards, in diesem Fall Dodecan, kalibriert. Um die Abhängigkeit der Messungen von der Konzentration auszugleichen, wurden die Konzentrationen der Substanzen (Edukt, Produkt, interner Standard) so gewählt, wie sie in den entsprechenden Reaktionen vorliegen. Die Mischungen des internen Standards mit Edukt und Produkt in Verhältnissen von 3:1, 1:1 und 1:3 wurden je dreimal gemessen. Der Response-Faktor (RF) des internen Standards wurde gemäß folgender Gleichung bestimmt:^[117]

$$RF_{\text{interner Standard}} = \frac{\text{Integral}_{\text{interner Standard}} \cdot \text{Anteil}_{\text{Edukt/Produkt}}}{\text{Anteil}_{\text{interner Standard}} \cdot \text{Integral}_{\text{Edukt/Produkt}}}$$

Mit dem bekannten Response-Faktor kann der Anteil (mol oder g) an Edukt und Produkt durch folgende Gleichung berechnet werden:

$$\text{Anteil}_{\text{Edukt/Produkt}} = \frac{\text{Anteil}_{\text{interner Standard}} \cdot \text{Integral}_{\text{Edukt/Produkt}} \cdot RF_{\text{interner Standard}}}{\text{Integral}_{\text{interner Standard}}}$$

4.1.6 Quantenmechanische Berechnungen

Die quantenchemischen Rechnungen, welche in den Kapiteln 3.1 und 3.3 diskutiert werden, wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe um M. Holthausen aus Frankfurt durchgeführt.^[50] Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit Gaussian 16,^[118] unter der Annahme von Gasphasenbedingungen, durchgeführt.

ESR-Parameter: Das D3-BJ^[119] Dispersion-korrigierte GGA Funktional PBE-D^[120] wurde in Kombination mit den Basissätzen def2-SVP^[121] und der entsprechenden Coulomb-Anpassung nach Weigend^[122] zur Geometrie-Optimierung und der Hessian-Matrix Berechnung eingesetzt; (PBE-D/def2-SVP/W06). Die ESR-Parameter wurden durch *single-point*-Berechnungen mit dem Dispersion-korrigierten hybrid-GGA Funktional PBE0-D^[123] in Kombination mit dem Polarisations-konsistenten Basissatz pcSseg-2 von Jensen^[124] ermittelt. Dieser ist speziell für die Berechnungen von magnetischen Eigenschaften optimiert (PBE0-D/pcSseg-2).

Mechanistische Untersuchungen der Reaktion von 1a bzw. 5 mit C₆F₆: Die Geometrie-Optimierungen und Frequenzrechnungen wurde auf den PBE0-D/def2-SVP-Level der DFT durchgeführt. Die Null-Punkt Schwingungsenergie und die thermischen Beiträge der freien Gibbs Energie bei 298.15 K wurden auf diesem Level mit dem Standard Verfahren der DFT Implementierung des Programmpaketes Gaussian berücksichtigt. Die relativen Energien wurden mit dem Funktional PBE0-D mit dem split-valence triple-zeta orbital Basissatz def2-TZVP^[121] und dem implizierten Lösungsmittel Modell COSMO (Lösungsmittel: Tetrahydrofuran)^[125] berechnet; (PBE0-D/def2-TZVP-COSMO(THF)). Die DFT-Energien der „*broken-symmetry*“ Wellenfunktionen wurde nach „*Yamaguchi's spin-projection*“ Formel^[126] korrigiert:

$$E_S = E_T - \frac{2 (E_T - E_{BS})}{\langle S^2 \rangle_T - \langle S^2 \rangle_{BS}}$$

Die quantenchemischen Rechnungen, welche in Kapitel 3.4 diskutiert werden, wurden mit der DFT-Implementierung des Programmpaketes TURBOMOLE (Version V7.2, 2017) durchgeführt.^[127] Die Geometrie-Optimierungen wurden mittels (RI-)DFT

Rechnungen^[128] und dem Funktional PBE0^[120] mit dem def2-TZVP für Nickel und dem def2-SVP Basissatz für C-, H-, N- und F-Atome durchgeführt.^[129] Schwingungsfrequenzen wurden mit dem AOFORCE^[130] Modul auf dem gleichen Level gerechnet und alle Strukturen sind ohne imaginäre Frequenz gezeigt. Lösungsmittel Effekte wurden mit dem in TURBOMOLE implizierten Lösungsmittel Modell COSMO berücksichtigt. Für das Lösungsmittel Methylcyclohexan wurde die Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 2.024$ verwendet.

4.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

4.2.1 Synthesen nach Literaturvorschrift

Darstellung von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4\{\mu-(\eta^2:\eta^2)\text{-COD}\}]$ (1)^[37a]

Eine Lösung aus $\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}$ (5.05 mL, 5.00 g, 32.8 mmol) in 40 mL Toluol wird langsam zu einer Suspension von $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ (4.51 g, 16.4 mmol) in 200 mL Toluol bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft und die Reaktionslösung wird innerhalb von 20 h unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 180 mL *n*-Hexan suspendiert. Das Produkt wird abfiltriert, dreimal mit 30 mL *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 5.12 g (6.14 mmol, 75 %) eines gelben Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.19$ (d, 48 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{}^i\text{Pr-CH}_3$), 2.21 (m, 4 H, COD- CH_2), 2.42 (d, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 10.5$ Hz, COD- CH_2), 2.89 (d, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, COD-CH), 5.51 (sept, 8 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{}^i\text{Pr-CH}$), 6.50 (s, 8 H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 23.8$ ($\text{}^i\text{Pr-CH}_3$), 32.0 (COD- CH_2), 38.6 (COD-CH), 50.6 ($\text{}^i\text{Pr-CH}$), 54.6 (COD-CH), 113.9 (NCHCHN), 204.2 (NCN).

Darstellung von $[\text{Ni}_2(\text{Cy}_2\text{Im})_4\{\mu-(\eta^2:\eta^2)\text{-COD}\}]$ (4)^[62]

Eine Lösung von Cy_2Im (845 mg, 3.64 mmol) in 15 mL THF wird zu einer Suspension von $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ (500 mg, 1.82 mmol) in 20 mL THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft und innerhalb von 20 h unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 30 mL *n*-Pentan suspendiert. Das Produkt wird abfiltriert, dreimal mit 15 mL *n*-Pentan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 881 mg (1.40 mmol, 77 %) eines gelben Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.04 - 2.18$ (m, 84 H, Cy- CH_2 , COD- CH_2), 2.54 (m, 4 H, COD- CH_2), 2.87 (m, 4 H, COD-CH), 5.10 (m, 8 H, NCH), 6.61 (s, 8 H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 25.8 - 35.1 (Cy- CH_2), 38.6 (COD- CH_2), 54.7 (COD- CH), 57.6 (NCH), 114.8 (NCHCHN), 205.3 (NCN).

Darstellung von $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (5)^[69]

Eine Lösung von Mes_2Im (4.44 g, 14.6 mmol) in 50 mL THF wird zu einer Suspension von $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ (2.00 g, 7.27 mmol) in 50 mL THF bei Raumtemperatur zugetropft und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die dunkelblaue Reaktionslösung wird über Celite filtriert. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 60 mL *n*-Pentan suspendiert. Das Produkt wird abfiltriert, zweimal mit 20 mL *n*-Pentan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 3.64 g (5.45 mmol, 75 %) eines schwarzen Feststoffes.

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 2.10 (s, 24 H, $\text{arylNHC-CH}_{3\text{ortho}}$), 2.30 (s, 12 H, $\text{arylNHC-CH}_{3\text{para}}$), 5.98 (s, 4 H, NCHCHN), 6.82 (s, 8 H, $\text{arylNHC-CH}_{\text{meta}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 17.8 ($\text{arylNHC-CH}_{3\text{ortho}}$), 17.9 ($\text{arylNHC-CH}_{3\text{ortho}}$), 19.1 ($\text{arylNHC-CH}_{3\text{ortho}}$), 19.2 ($\text{arylNHC-CH}_{3\text{ortho}}$), 20.8 ($\text{arylNHC-CH}_{3\text{para}}$), 22.0 ($\text{arylNHC-CH}_{3\text{para}}$), 116.8 (NCHCHN), 116.9 (NCHCHN), 118.7 (NCHCHN), 118.8 (NCHCHN), 127.6 ($\text{arylNHC-CH}_{\text{meta}}$), 129.1 ($\text{arylNHC-CH}_{\text{meta}}$), 135.3 ($\text{arylNHC-C}_{\text{ortho}}$), 135.4 ($\text{arylNHC-C}_{\text{ortho}}$), 136.1 ($\text{arylNHC-C}_{\text{para}}$), 136.2 ($\text{arylNHC-C}_{\text{para}}$), 138.7 ($\text{arylNHC-C}_{\text{ipso}}$), 192.4 (NCN).

Darstellung von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (6)^[94c]

$[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ (1.14 g, 4.13 mmol) und Dipp_2Im (1.59 g, 4.13 mmol) werden in einem Autoklaven in 50 mL Toluol zusammengegeben. Die Reaktionslösung wird unter Wasserstoff-Atmosphäre (7 bar) gesetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Wasserstoff-Atmosphäre wird erneut auf 7 bar erhöht und weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Celite filtriert und alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 2.14 g (3.97 mmol, 96 %) eines dunkelroten Feststoffes.

^1H -NMR (500.1 MHz, $\text{THF-}d_8$, 296 K): δ = 1.08 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.32 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.55 (s, 3 H, $\eta^6\text{-Toluol-CH}_3$), 2.85 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} =$

6.9 Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 5.06 (tt, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, $\eta^6\text{-Toluol-CH}_{\text{para}}$), 5.16 - 5.22 (m, 4 H, $\eta^6\text{-Toluol-CH}_{\text{ortho/meta}}$), 6.85 (s, 2 H, NCHCHN), 7.24 (d, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $\text{aryl}_{\text{NHC-CH}}_{\text{meta}}$), 7.35 (t, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $\text{aryl}_{\text{NHC-CH}}_{\text{para}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, THF- d_8 , 296 K): $\delta = 21.2$ ($\eta^6\text{-Toluol-CH}_3$) 23.5 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 24.5 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 29.0 ($^i\text{Pr-CH}$), 87.7 ($\eta^6\text{-Toluol-CH}$), 89.1 ($\eta^6\text{-Toluol-CH}$), 90.0 ($\eta^6\text{-Toluol-CH}$), 101.7 ($\eta^6\text{-Toluol-CH}$) 120.4 (NCHCHN), 123.6 ($\text{aryl}_{\text{NHC-CH}}$), 129.5 ($\text{aryl}_{\text{NHC-CH}}$), 139.9 ($\text{aryl}_{\text{NHC-C}_{\text{ortho}}}$), 147.0 ($\text{aryl}_{\text{NHC-C}_{\text{ipso}}}$), 195.7 (NCN).

[Ni(Dipp₂Im)($\eta^6\text{-C}_6\text{D}_6$)] ([Ni(Dipp₂Im)($\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8$)] in C_6D_6):

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.12$ (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.40 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 2.91 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 6.37 (s, 2 H, NCHCHN), 7.19 (m, 4 H, $\text{aryl}_{\text{NHC-CH}}_{\text{meta}}$), 7.30 (m, 2 H, $\text{aryl}_{\text{NHC-CH}}_{\text{para}}$).

Darstellung von [Ni($^i\text{Pr}_2\text{Im}$)₂(F)(C_6F_5)] (3)^[37a]

Perfluorbenzol (75.9 μL , $d = 1.616$ g·cm⁻³, 122.6 mg, 0.66 mmol) wird zu einer Lösung von [Ni₂($^i\text{Pr}_2\text{Im}$)₄{ μ -(η^2 : η^2)-COD}] (1) (250 mg, 0.30 mmol) in 10 mL THF bei Raumtemperatur zugegeben und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 12 mL *n*-Pentan suspendiert. Das Produkt wird abfiltriert, zweimal mit 5 mL *n*-Pentan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 234 mg (0.43 mmol, 65 %) eines gelben Feststoffes.

^1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.10$ (s, 12 H, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.41 (s, 12 H, $^i\text{Pr-CH}_3$), 6.25 (s, 4 H, NCHCHN), 6.52 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -116.3$ (d, 2 F, $^3J_{\text{FF}} = 30.1$ Hz, $\text{aryl-CF}_{\text{ortho}}$), -163.4 (t, 1 F, $^3J_{\text{FF}} = 19.9$ Hz, $\text{aryl-CF}_{\text{para}}$), -165.2 (m, 2 F, $\text{aryl-CF}_{\text{meta}}$), -374.3 (s, 1 F, NiF).

Darstellung von [Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(4-CF₃-C₆F₄)] (7)^[41a]

Perfluortoluol (175.4 μ L, $d = 1.668 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 292.5 mg, 1.24 mmol) wird zu einer Lösung von [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄{ μ -(η^2 : η^2)-COD}] (1) (470 mg, 0.56 mmol) in 15 mL THF bei Raumtemperatur zugegeben und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan suspendiert. Das Produkt wird abfiltriert, zweimal mit 5 mL *n*-Pentan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 543 mg (0.90 mmol, 80 %) eines gelben Feststoffes.

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 1.09$ (s, 12 H, ⁱPr-CH₃), 1.40 (s, 12 H, ⁱPr-CH₃), 6.22 (s, 4 H, NCHCHN), 6.49 (sept, 4 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁱPr-CH).

¹⁹F{¹H}-NMR (188.1 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = -55.3$ (t, 3 F, ⁴J_{FF} = 20.8 Hz, CF₃), -115.7 (m, 2 F, aryl-CF_{ortho}), -146.2 (m, 2 F, aryl-CF_{meta}), -373.0 (s, 1 F, NiF).

Darstellung von [Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(4-C₆F₅-C₆F₄)] (8)^[41a]

Decafluorbiphenyl (67.3 μ L, $d = 1.785 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 120.1 mg, 0.36 mmol) wird zu einer Lösung von [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄{ μ -(η^2 : η^2)-COD}] (1) (150 mg, 0.18 mmol) in 10 mL Toluol bei Raumtemperatur zugegeben und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan suspendiert. Das Produkt wird abfiltriert, zweimal mit 5 mL *n*-Pentan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 170 mg (0.24 mmol, 67 %) eines gelben Feststoffes.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 1.17$ (s (br), 12 H, ⁱPr-CH₃), 1.43 (s (br), 12 H, ⁱPr-CH₃), 6.25 (s, 4 H, NCHCHN), 6.55 (sept, 4 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁱPr-CH).

¹⁹F{¹H}-NMR (376.8 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = -116.3$ (m, 2 F, aryl-CF_{3,5}), -139.8 (m, 2 F, aryl-CF_{2,6}), -143.8 (m, 2 F, aryl-CF_{2,6'}), -153.2 (t, 1 F, ³J_{FF} = 21.8 Hz, aryl-CF_{4'}), -162.2 (m, 2 F, aryl-CF_{3',5'}), -370.7 (s, 1 F, NiF).

4.2.2 Modifizierte Synthesevorschriften

Darstellung von [Ni(COD)₂]^[131]**[Ni(Cl)₂(py)₄]**

Eine Suspension aus wasserfreiem Nickel(II)chlorid (15.4 g, 118 mmol) in frisch destilliertem Pyridin (180 ml, 2.23 mol) wird 20 h bei 125 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der entstandene türkisfarbene, kristalline Feststoff abfiltriert, zweimal mit 50 mL *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 50.0 g (112 mmol, 95 %) eines türkisfarbenen, kristallinen Feststoffes.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit in allen herkömmlichen Lösungsmitteln wurde [Ni(Cl)₂(py)₄] ohne weitere Charakterisierung weiter umgesetzt.

[Ni(COD)₂]

Eine Suspension von [Ni(Cl)₂(py)₄] (12.7 g, 28.5 mmol) in 50 mL THF wird 0.5 h bei -25 °C gerührt und anschließend frisch destilliertes 1,5-Cyclooctadien (11.6 mL, $d = 0.882 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 10.2 g, 94 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird weitere 2 h bei -25 °C gerührt und anschließend Natrium (2.14 g, 93.1 mmol) sowie eine Spatelspitze Naphthalin innerhalb von 15 min bei -25 °C zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 20 h bei -25 °C gerührt und anschließend innerhalb von 20 min auf Raumtemperatur erwärmt. Überschüssiges Natrium, welches im Reaktionskolben zurückbleibt, wird unter Schutzgas erst mit Isopropanol und dann mit Wasser deaktiviert. Das Gemisch wird in 50 mL getrocknetes Methanol überführt, wobei [Ni(COD)₂] in Form eines gelben Feststoffes ausfällt. Direkt nach Stoppen des Rührens wird, nachdem sich [Ni(COD)₂] in Form eines gelben Feststoffes abgesetzt hat, die überstehende NaCl-Suspension entfernt. Dieser Schritt (Waschen mit Methanol und abpipetieren der NaCl-Suspension) wird so oft wiederholt, bis NaCl vollständig entfernt wurde. Das Produkt wird abfiltriert, zweimal mit 30 mL Methanol gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 5.58 g (3.20 mmol, 84 %) eines gelben Feststoffes.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 2.08$ (s, 16 H, CH₂), 4.30 (s, 8 H, CH).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 30.9$ (CH₂) 89.7 (CH).

4.3 $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4\{\mu-(\eta^2:\eta^2)\text{-COD}\}]$ (1) in der Hiyama- und Negishi-Kreuzkupplungsreaktion

4.3.1 Untersuchungen zur katalytischen Aktivität von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4\{\mu-(\eta^2:\eta^2)\text{-COD}\}]$ (1) in der Hiyama- und Negishi-Kreuzkupplung

Hiyama-Kupplung

Darstellung von 2,3,4,5,6-Pentafluor-1-1'-biphenyl; ($\text{C}_6\text{F}_5\text{-Ph}$)

Hexafluorbenzol (44.3 μL , $d = 1.616 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 71.6 mg, 385 μmol) und Trimethoxy(phenyl)silan (65.2 μL , $d = 1.060 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 69.1 mg, 349 μmol) werden bei Raumtemperatur zu einer Suspension von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4\{\mu-(\eta^2:\eta^2)\text{-COD}\}]$ (1) (15.0 mg, 17.5 μmol) in 10 mL Toluol zugegeben und die Reaktionslösung 48 h bei 110 °C gerührt. Anschließend wird Wasser (30 mL) zugegeben und viermal mit jeweils 5 mL Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt (orangefarbenes Öl) wird in *n*-Pentan (50 mL) gelöst und über Celite filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt und das Produkt wird durch Sublimation bei 45 °C und einem Druck von $2\cdot 10^{-2}$ mbar erhalten.

Ausbeute: 50 mg (205 μmol , 59 %) eines farblosen Feststoffes.

Die Verwendung von Triethoxy(phenyl)silan (statt Trimethoxy(phenyl)silan) führt zu einer Ausbeute von 39 mg (160 μmol , 46 %) eines farblosen Feststoffes.

Die NMR-spektroskopischen Daten für ($\text{C}_6\text{F}_5\text{-Ph}$) stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[47d, 132]

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 296 K): $\delta = 7.41 - 7.48$ (m, 5 H, aryl-CH).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (376.8 MHz, CDCl_3 , 296 K): $\delta = -143.3$ (m, 2 F, aryl- CF_{ortho}), -155.7 (t, 1 F, aryl- CF_{para}), -162.3 (m, 2 F, aryl- CF_{meta}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 296 K): $\delta = 144.3$ (dm, $^1J_{\text{CF}} = 247.6$ Hz, aryl-CF), 140.5 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 253.9$ Hz, aryl-CF), 134.0 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 253.0$ Hz, aryl-CF), 130.3 (m), 129.5 (s), 128.9 (s), 126.6 (s), 116.1 (m).

**Darstellung von 2,3,5,6-Tetrafluor-4-(trifluormethyl)-1-1'-biphenyl;
(1-CF₃-4-Ph-C₆F₄)**

Perfluortoluol (54.5 μL , $d = 1.668 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 90.9 mg, 385 μmol) und Trimethoxy(phenyl)silan (65.2 μL , $d = 1.060 \text{ g}/\text{cm}^3$, 69.1 mg, 349 μmol) werden bei Raumtemperatur zu einer Suspension von $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4\{\mu-(\eta^2:\eta^2)\text{-COD}\}]$ (**1**) (15.0 mg, 17.5 μmol) in 10 mL Toluol zugegeben und die Reaktionslösung 48 h bei 110 °C gerührt. Anschließend wird Wasser (30 mL) zugegeben und viermal mit jeweils 5 mL Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt (orangefarbenes Öl) wird in *n*-Pentan (50 mL) gelöst und über Celite filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt und das Produkt wird durch Sublimation bei 45 °C und einem Druck von $2\cdot 10^{-2}$ mbar erhalten.

Ausbeute: 71 mg (241 μmol , 69 %) eines farblosen Feststoffes.

Die Verwendung von Triethoxy(phenyl)silan (statt Trimethoxy(phenyl)silan) führt zu einer Ausbeute von 67 mg (228 μmol , 65 %) eines farblosen Feststoffes.

Die NMR-spektroskopischen Daten für (1-CF₃-4-Ph-C₆F₄) stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[41a, 47d, 132b]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 296 K): $\delta = 7.45 - 7.56$ (m, 5 H, aryl-CH).

¹⁹F{¹H}-NMR (376.8 MHz, CDCl_3 , 296 K): $\delta = -56.3$ (t, 3 F, CF_3), -140.8 (m, 2 F, aryl- CF_{meta}), -141.6 (m, 2 F, aryl- CF_{ortho}).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 296 K): $\delta = 144.6$ (dm, $^1J_{\text{CF}} = 259.0$ Hz, aryl-CF), 144.3 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 247.9$ Hz, aryl-CF), 130.2 (s), 130.1 (m), 129.0 (s), 126.2 (s), 125.1 (m), 122.4 (m), 119.7 (m).

Negishi-Kupplung

Darstellung von 2,3,4,5,6-Pentafluortoluol; (C₆F₅-Me)

Hexafluorbenzol (27.6 μL , $d = 1.616 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 44.6 mg, 240 μmol) und Dimethylzink (0.41 mL (10 % Lösung in *n*-Hexan), 57.2 mg, 600 μmol) werden bei Raumtemperatur zu einer Suspension von [Ni₂(^{*i*}Pr₂Im)₄{ μ -(η^2 : η^2)-COD}] (**1**) (10.0 mg, 12.0 μmol) in 10 mL Toluol zugegeben und bei 115 °C für 24 h gerührt. Die Ausbeute (5 %) wird durch ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektroskopie mit Fluorbenzol als internen Standard ermittelt.

Die NMR-spektroskopischen Daten für (C₆F₅-Me) stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[133]

¹⁹F{¹H}-NMR (188.1 MHz, Toluol, 296 K): $\delta = -144.6$ (m, 2 F, aryl-CF_{ortho}), -160.2 (t, 1 F, aryl-CF_{para}), -164.7 (m, 2 F, aryl-CF_{meta}).

Darstellung von 1-Ethyl-2,3,4,5,6-pentafluorbenzol; (C₆F₅-Et)

Hexafluorbenzol (27.6 μL , $d = 1.616 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 44.6 mg, 240 μmol) und Diethylzink (0.60 mL (1 M Lösung in *n*-Hexan), 74.1 mg, 600 μmol) werden bei Raumtemperatur zu einer Suspension von [Ni₂(^{*i*}Pr₂Im)₄{ μ -(η^2 : η^2)-COD}] (**1**) (10.0 mg, 12.0 μmol) in 10 mL Toluol zugegeben und bei 115 °C für 24 h gerührt. Die Ausbeute (4 %) wird durch ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektroskopie mit Fluorbenzol als internen Standard ermittelt.

Die NMR-spektroskopischen Daten für (C₆F₅-Et) stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[134]

¹⁹F{¹H}-NMR (188.1 MHz, Toluol, 296 K): $\delta = -146.1$ (m, 2 F, aryl-CF_{ortho}), -157.3 (t, 1 F, aryl-CF_{para}), -163.8 (m, 2 F, aryl-CF_{meta}).

**Darstellung von 1,2,4,5-Tetrafluor-3-methyl-6-(trifluormethyl)benzol;
(1-CF₃-4-Me-C₆F₄)**

Perfluortoluol (33.9 μL , $d = 1.668 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 56.5 mg, 240 μmol) und Dimethylzink (0.41 mL (10 % Lösung in *n*-Hexan), 57.2 mg, 600 μmol) werden bei Raumtemperatur zu einer Suspension von $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4\{\mu-(\eta^2:\eta^2)\text{-COD}\}]$ (**1**) (10.0 mg, 12.0 μmol) in 10 mL Toluol zugegeben und werden bei 115 °C für 24 h gerührt. Die Ausbeute (1 %) wird durch $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie mit Benzotrifluorid als internen Standard ermittelt.

Die NMR-spektroskopischen Daten für (1-CF₃-4-Me-C₆F₄) stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[135]

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188.1 MHz, Toluol, 296 K): $\delta = -56.7$ (t, 3 F, CF₃), -142.0 (m, 2 F, aryl-CF_{ortho}), -143.0 (m, 2 F, aryl-CF_{meta}).

**Darstellung von 1,2,4,5-Tetrafluor-3-ethyl-6-(trifluormethyl)benzol;
(1-CF₃-4-Et-C₆F₄)**

Perfluortoluol (33.9 μL , $d = 1.668 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 56.5 mg, 240 μmol) und Diethylzink (0.60 mL (1 M Lösung in *n*-Hexan), 74.1 mg, 600 μmol) wird bei Raumtemperatur zu einer Suspension von $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4\{\mu-(\eta^2:\eta^2)\text{-COD}\}]$ (**1**) (10.0 mg, 12.0 μmol) in 10 mL Toluol zugegeben und bei 115 °C für 24 h gerührt. Die Ausbeute (4 %) wird durch $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie mit Benzotrifluorid als internen Standard ermittelt.

Die NMR-spektroskopischen Daten für (1-CF₃-4-Me-C₆F₄) stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[132b]

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188.1 MHz, Toluol, 296 K): $\delta = -57.2$ (t 3 F, CF₃), -141.5 (m, 4 F, aryl-CF_{ortho/meta}).

4.3.2 Darstellung von *i*Pr₂Im-stabilisierten Nickel-Alkyl-Verbindungen**Darstellung von *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Me)(C₆F₅)] (9)**

ZnMe₂ (0.52 mL (10 % Lösung in *n*-Hexan), 72.5 mg, 0.76 mmol) wird zu einer Lösung von [Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (**3**) (200 mg, 0.36 mmol) in 10 mL THF bei -78 °C zugetropft, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 20 h gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 5 mL Toluol suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird über Celite filtriert, *in vacuo* getrocknet und der Rückstand in 5 ml *n*-Hexan suspendiert. Das Produkt wird abfiltriert, zweimal mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 121 mg (0.22 mmol, 62 %) eines gelben Feststoffes.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -0.47 (s, 3 H, Ni-CH₃), 1.23 (d, 12 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, *i*Pr-CH₃), 1.30 (d, 12 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, *i*Pr-CH₃), 6.23 (sept, 4 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, *i*Pr-CH), 6.26 (s, 4 H, NCHCHN).

¹⁹F{¹H}-NMR (376.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -114.7 (m, 2 F, aryl-CF_{ortho}), -164.7 (m, 3 F, aryl-CF_{meta/para}).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -9.6 (Ni-CH₃), 22.9 (*i*Pr-CH₃), 24.0 (*i*Pr-CH₃), 51.5 (*i*Pr-CH), 116.0 (NCHCHN), 190.3 (NCN).

IR (ATR [cm⁻¹]): ν = 2977(m), 2934 (m), 2874 (w), 1628 (w), 1603 (vw), 1510 (w), 1486 (s), 1472 (m), 1457 (m), 1447 (w), 1428 (vs), 1388 (s), 1371 (s), 1339 (w), 1319 (w), 1300 (s), 1281 (w), 1212 (vs), 1172 (vw), 1150 (w), 1135 (w), 1082 (w), 1056 (w), 1035 (s), 997 (w), 937 (vs), 881 (vw), 826 (vw), 748 (m), 729 (vw), 721 (vw), 712 (w).

C₂₅H₃₅F₅N₄Ni [545.27 g·mol⁻¹] berechnet (gefunden): C, 55.07 (55.05); H, 6.47 (6.37); N, 10.28 (10.04).

Darstellung von *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Me)(4-CF₃-C₆F₄)] (10)

ZnMe₂ (0.56 mL (10 % Lösung in *n*-Hexan), 78.3 mg, 0.82 mmol) wird zu einer Lösung von [Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(4-CF₃-C₆F₄)] (7) (232 mg, 0.39 mmol) in 10 mL THF bei -78 °C zugetropft, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 72 h gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 5 mL Toluol suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird über Celite filtriert, *in vacuo* getrocknet und der Rückstand in 8 mL *n*-Hexan suspendiert. Das Produkt wird abfiltriert, zweimal mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 94 mg (0.16 mmol, 41 %) eines gelben Feststoffes.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -0.48 (s, 3 H, Ni-CH₃), 1.21 (d, 12 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, *i*Pr-CH₃), 1.28 (d, 12 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, *i*Pr-CH₃), 6.18 (sept, 4 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, *i*Pr-CH), 6.23 (s, 4 H, NCHCHN).

¹⁹F{¹H}-NMR (376.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -55.1 (t, 3 F, ⁴J_{FF} = 20.8 Hz, CF₃), -114.4 (m, 2 F, aryl-CF_{ortho}), -146.1 (m, 2 F, aryl-CF_{meta}).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -9.0 (Ni-CH₃), 22.9 (*i*Pr-CH₃), 24.0 (*i*Pr-CH₃), 51.6 (*i*Pr-CH), 116.2 (NCHCHN), 189.3 (NCN).

IR (ATR [cm⁻¹]): ν = 2978 (m), 2935 (m), 2875 (w), 1657 (vw), 1613 (m), 1562 (w), 1506 (vw), 1472 (m), 1466 (m), 1457 (m), 1415 (s), 1399 (s), 1371 (s), 1339 (w), 1299 (vs), 1261 (w), 1215 (s), 1173 (m), 1123 (vs), 1023 (m), 999 (w), 935 (s), 901 (m), 805(w), 754 (w), 706 (s).

C₂₆H₃₅F₇N₄Ni [595.28 g·mol⁻¹] berechnet (gefunden): C, 52.46 (52.10); H, 5.93 (6.42); N, 9.41 (9.21).

Darstellung von *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Me)(4-C₆F₅-C₆F₄)] (11)

ZnMe₂ (0.26 mL (10 % Lösung in *n*-Hexan), 36.1 mg, 0.38 mmol) wird zu einer Lösung von [Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(4-C₆F₅-C₆F₄)] (8) (128 mg, 0.18 mmol) in 10 mL THF bei -78 °C zugetropft, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 24 h gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 5 mL Toluol suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird über Celite filtriert, *in vacuo* getrocknet und

der Rückstand in 8 mL *n*-Hexan suspendiert. Das Produkt wird abfiltriert, zweimal mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 93 mg (0.13 mmol, 74 %) eines gelben Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -0.42$ (s, 3 H, Ni- CH_3), 1.29 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.32 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 6.23 (s, 4 H, NCHCHN), 6.26 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $i\text{Pr-CH}$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (376.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -114.8$ (m, 2 F, aryl- $\text{CF}_{3,5}$), -139.2 (m, 2 F, aryl- $\text{CF}_{2,6}$), -143.7 (m, 2 F, aryl- $\text{CF}_{2,6}$), -154.3 (t, 1 F, $^3J_{\text{FF}} = 21.8$ Hz, aryl- CF_4), -162.9 (m, 2 F, aryl- $\text{CF}_{3,5}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -9.1$ (Ni- CH_3), 22.9 ($i\text{Pr-CH}_3$), 24.0 ($i\text{Pr-CH}_3$), 51.6 ($i\text{Pr-CH}$), 116.1 (NCHCHN), 189.6 (NCN).

IR (ATR [cm^{-1}]): $\nu = 2979$ (m), 2935 (m), 2874 (w), 1627 (w), 1617 (w), 1576 (w), 1560 (w), 1541 (w), 1525 (m), 1493 (m), 1472 (s), 1466 (m), 1457 (m), 1447 (w), 1423 (vs), 1405 (vs), 1371 (s), 1339 (w), 1300 (s), 1213 (vs), 1173 (w), 1130 (w), 1107 (m), 1024 (w), 993 (m), 933 (s), 709 (m).

$\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{F}_9\text{N}_4\text{Ni}$ [$693.33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$] berechnet (gefunden): C, 53.70 (54.07); H, 5.09 (5.29); N, 8.08 (8.12).

Darstellung von *trans*-[Ni($i\text{Pr}_2\text{Im}$) $_2$ (Et)(C_6F_5)] (12)

ZnEt_2 (0.76 mL (1 M Lösung in *n*-Hexan), 93.4 mg, 0.76 mmol) wird zu einer Lösung von [Ni($i\text{Pr}_2\text{Im}$) $_2$ (F)(C_6F_5)] (3) (200 mg, 0.36 mmol) in 10 mL THF bei -78°C zugetropft, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 24 h gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 5 mL Toluol suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird über Celite filtriert, *in vacuo* getrocknet und der Rückstand in 5 mL *n*-Hexan suspendiert. Das Produkt wird abfiltriert, zweimal mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 88 mg (0.16 mmol, 44 %) eines gelben Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 0.54$ (q, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, Ni- CH_2CH_3), 0.89 (t, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, Ni- CH_2CH_3), 1.20 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.30 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 6.15 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $i\text{Pr-CH}$), 6.27 (s, 4 H, NCHCHN).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -114.1$ (m, 2 F, aryl- CF_{ortho}), -164.6 (m, 3 F, aryl- $\text{CF}_{meta/para}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 3.8$ (Ni- CH_2CH_3), 17.8 (Ni- CH_2CH_3), 23.2 ($i\text{Pr-CH}_3$), 23.9 ($i\text{Pr-CH}_3$), 51.5 ($i\text{Pr-CH}$), 115.9 (NCHCHN), 190.3 (NCN).

IR (ATR [cm^{-1}]): $\nu = 2979$ (m), 2941 (w), 2876 (w), 2836 (w), 1628 (vw), 1510 (vw), 1485 (m), 1472 (w), 1457 (m), 1448 (w), 1421 (s), 1405 (m), 1389 (m), 1371 (m), 1339 (vw), 1298 (m), 1213 (vs), 1172 (vw), 1153 (w), 1131 (vw), 1080 (vw), 1055 (w), 1033 (m), 997 (vw), 937 (s), 880 (vw), 748 (w), 721 (vw), 711 (vw).

$\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{F}_5\text{N}_4\text{Ni}$ [$559.30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$] berechnet (gefunden): C, 55.84 (55.69); H, 6.67 (6.98); N, 10.02 (9.70).

Darstellung von *trans*-[Ni($i\text{Pr}_2\text{Im}$) $_2$ (Et)(4- CF_3 - C_6F_4)] (13)

ZnEt_2 (0.53 mL (1 M Lösung in *n*-Hexan), 65.5 mg, 0.53 mmol) wird zu einer Lösung von [Ni($i\text{Pr}_2\text{Im}$) $_2$ (F)(4- CF_3 - C_6F_4)] (7) (150 mg, 0.25 mmol) in 10 mL THF bei -78°C zugetropft, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 72 h gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 5 mL Toluol suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird über Celite filtriert, *in vacuo* getrocknet und der Rückstand in 5 mL *n*-Hexan suspendiert. Das Produkt wird abfiltriert, zweimal mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 61 mg (0.10 mmol, 40 %) eines gelben Feststoffes.

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 0.53$ (q, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, Ni- CH_2CH_3), 0.86 (t, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, Ni- CH_2CH_3), 1.17 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.28 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 6.10 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $i\text{Pr-CH}$), 6.24 (s, 4 H, NCHCHN).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -55.1$ (t, 3 F, $^4J_{\text{FF}} = 20.7$ Hz, CF_3), -113.9 (m, 2 F, aryl- CF_{ortho}), -145.9 (m, 2 F, aryl- CF_{meta}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 4.3$ (Ni- CH_2CH_3), 17.7 (Ni- CH_2CH_3), 23.2 ($i\text{Pr-CH}_3$), 23.8 ($i\text{Pr-CH}_3$), 51.6 ($i\text{Pr-CH}$), 116.1 (NCHCHN), 189.3 (NCN).

IR (ATR [cm^{-1}]): $\nu = 2976$ (s), 2944 (m), 2878 (m), 2840 (w), 1642 (w), 1614 (w), 1563 (w), 1518 (vw), 1472 (m), 1465 (m), 1457 (m), 1417 (vs), 1402 (s), 1371 (s), 1339 (w),

1298 (vs), 1214 (vs), 1175 (m), 1147 (s), 1130 (m), 1111 (s), 1024 (w), 998 (vw), 936 (s), 900 (m), 815 (vw), 706 (s).

$C_{27}H_{37}F_7N_4Ni$ [$609.30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$] berechnet (gefunden): C, 53.22 (53.19); H, 6.12 (5.88); N, 9.20 (9.70).

Darstellung von *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(Et)(4-C₆F₅-C₆F₄)] (14)

ZnEt₂ (0.61 mL (1 M Lösung in *n*-Hexan), 75.3 mg, 0.61 mmol) wird zu einer Lösung von [Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(4-C₆F₅-C₆F₄)] (8) (200 mg, 0.29 mmol) in 10 mL THF bei -78 °C zugetropft, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 74 h gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 5 mL Toluol suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird über Celite filtriert, *in vacuo* getrocknet und der Rückstand in 5 mL *n*-Hexan suspendiert. Das Produkt wird abfiltriert, zweimal mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 82 mg (0.12 mmol, 40 %) eines gelben Feststoffes.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 0.59 (q, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9 \text{ Hz}$, Ni-CH₂CH₃), 0.92 (t, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9 \text{ Hz}$, Ni-CH₂CH₃), 1.26 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, *i*Pr-CH₃), 1.32 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, *i*Pr-CH₃), 6.20 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, *i*Pr-CH), 6.25 (s, 4 H, NCHCHN).

¹⁹F{¹H}-NMR (376.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -114.4 (m, 2 F, aryl-CF_{3,5}), -139.3 (m, 2 F, aryl-CF_{2,6}), -143.6 (m, 2 F, aryl-CF_{2,6}), -154.2 (t, 1 F, $^3J_{\text{FF}} = 21.7 \text{ Hz}$, aryl-CF₄), -162.9 (m, 2 F, aryl-CF_{3,5}).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 4.1 (Ni-CH₂CH₃), 17.8 (Ni-CH₂CH₃), 23.1 (*i*Pr-CH₃), 23.9 (*i*Pr-CH₃), 51.6 (*i*Pr-CH), 116.0 (NCHCHN), 189.8 (NCN).

IR (ATR [cm^{-1}]): ν = 2976 (m), 2940 (m), 2876 (m), 2838 (w), 1628 (w), 1576 (w), 1560 (w), 1541 (w), 1526 (m), 1493 (m), 1472 (m), 1465 (m), 1457 (m), 1448 (w), 1422 (vs), 1404 (vs), 1371 (s), 1339 (w), 1298 (m), 1214 (vs), 1172 (m), 1151 (w), 1129 (w), 1105 (m), 1023 (w), 991 (m), 946 (w), 930 (s), 913 (s).

$C_{32}H_{37}F_9N_4Ni$ [$707.36 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$] berechnet (gefunden): C, 54.34 (54.93); H, 5.27 (5.72); N, 7.92 (8.06).

4.4 C–F-Bindungsaktivierung von Polyfluoraromaten mit den NHC-stabilisierten Nickel(0)-Komplexen $[\text{Ni}_2(\text{Cy}_2\text{Im})_4\{\mu-(\eta^2:\eta^2)\text{-COD}\}]$ (**4**), $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) und $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**)

4.4.1 C–F-Bindungsaktivierung von Polyfluoraromaten mit $[\text{Ni}_2(\text{Cy}_2\text{Im})_4\{\mu-(\eta^2:\eta^2)\text{-COD}\}]$ (**4**)

Darstellung von $[\text{Ni}(\text{Cy}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**16**)

Hexafluorbenzol (20.0 μL , $d = 1.616 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 32.4 mg, 174 μmol) wird zu einer Lösung von $[\text{Ni}_2(\text{Cy}_2\text{Im})_4\{\mu-(\eta^2:\eta^2)\text{-COD}\}]$ (**4**) (100 mg, 86.6 μmol) in 10 mL Toluol bei Raumtemperatur zugegeben und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 mL *n*-Pentan suspendiert. Das Produkt wird abfiltriert, zweimal mit 5 mL *n*-Pentan gewaschen und abschließend *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 87.3 mg (123 μmol , 71 %) eines gelben Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 0.97 - 2.79$ (m, 40 H, CH_2) 6.19 (m, 4 H, N-CH), 6.35 (s, 4 H, NCHCHN).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (376.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -115.2$ (d, 2 F, $^3J_{\text{FF}} = 27.8 \text{ Hz}$, aryl- CF_{ortho}), -163.3 (t, 1 F, $^3J_{\text{FF}} = 20.2 \text{ Hz}$, aryl- CF_{para}), -164.8 (m, 2 F, aryl- CF_{meta}), -370.9 (s, 1 F, NiF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 25.9 - 35.3$ (CH_2), 60.0 (N-CH), 116.6 (NCHCHN), 175.2 (NCN).

IR (ATR [cm^{-1}]): $\nu = 2929$ (m), 2857 (m), 1699 (w), 1684 (w), 1457 (w), 1439 (vs), 1237 (s), 1176 (s), 884 (vs), 697 (vs).

$\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{F}_6\text{N}_4\text{Ni}$ [$709.49 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$] berechnet (gefunden): C, 60.94 (60.41); H, 6.82 (7.06); N, 8.27 (7.87).

Darstellung von [Ni(Cy₂Im)₂(F)(4-CF₃-C₆F₄)] (17)

Perfluortoluol (24.6 μL , $d = 1.668 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 41.1 mg, 174 μmol) wird zu einer Lösung von [Ni₂(Cy₂Im)₄{ μ -(η^2 : η^2)-COD}] (4) (100 mg, 86.6 μmol) in 10 mL Toluol bei Raumtemperatur hinzugefügt und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 mL *n*-Pentan suspendiert. Das Produkt wird abfiltriert, zweimal mit 5 mL *n*-Pentan gewaschen und abschließend *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 75.6 mg (99.5 μmol , 63 %) eines gelben Feststoffes.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 0.95 - 2.71$ (m, 40 H, CH₂), 6.12 (m, 4 H, N-CH), 6.34 (s, 4 H, NCHCHN).

¹⁹F{¹H}-NMR (376.8 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = -55.3$ (t, 3 F, ⁴J_{FF} = 20.8 Hz, CF₃), -114.7 (m, 2 F, aryl-CF_{ortho}), -145.9 (m, 2 F, aryl-CF_{meta}) -370.3 (s, 1 F, NiF).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 25.9 - 35.2$ (CH₂), 60.0 (N-CH), 116.7 (NCHCHN), 174.6 (NCN).

IR (ATR [cm⁻¹]): $\nu = 3051$ (w), 2933 (m), 2920 (m), 2853 (m), 1643 (w), 1621 (w), 1561 (w), 1431 (s), 1309 (vs), 1264 (w), 1245 (w), 1235 (w), 1191 (m), 1160 (m), 1132 (s), 1030 (w), 997 (w), 985 (w), 949 (s), 910 (m), 894 (m), 709 (vs).

C₃₇H₄₈F₈N₄Ni [759.50 g·mol⁻¹] berechnet (gefunden): C, 58.51 (58.37); H, 6.37 (6.42); N, 7.38 (7.33).

Darstellung von [Ni(Cy₂Im)₂(F)(2,3,5,6-C₆F₄H)] (18)

Pentafluorbenzol (19.3 μL , $d = 1.514 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 29.2 mg, 174 μmol) wird zu einer Lösung von [Ni₂(Cy₂Im)₄{ μ -(η^2 : η^2)-COD}] (4) (100 mg, 86.6 μmol) in 10 mL Toluol bei Raumtemperatur hinzugefügt und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 mL *n*-Pentan suspendiert. Das Produkt wird abfiltriert, zweimal mit 5 mL *n*-Pentan gewaschen und abschließend *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 75.0 mg (109 μmol , 70 %) eines gelben Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 0.98 - 2.79$ (m, 40 H, CH_2), 6.19 - 6.30 (m, 5 H, N-CH , $\text{aryl-F-CH}_{\text{para}}$), 6.36 (s, 4 H, NCHCHN).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (376.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -117.0$ (m, 2 F, aryl-CF), -142.7 (m, 2 F, aryl-CF), -367.5 (s, 1 F, NiF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 26.0 - 35.3$ (CH_2), 60.0 (N-CH), 116.6 (NCHCHN), 176.0 (NCN).

IR (ATR [cm^{-1}]): $\nu = 3141$ (w), 2928 (m), 2856 (w), 1439 (s), 1236 (w), 1195 (m), 1176 (m), 884 (s), 820 (w), 807 (w), 758 (w), 723 (w), 698 (vs).

$\text{C}_{36}\text{H}_{49}\text{F}_5\text{N}_4\text{Ni}$ [$691.50 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$] berechnet (gefunden): C, 62.53 (63.04); H, 7.14 (7.54); N, 8.10 (8.12).

4.4.2 C–F-Bindungsaktivierung von Polyfluoraromaten mit $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**)

Darstellung von *trans*- $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ (**19**) ^[42a]

1,2,3,5-Tetrafluorbenzol ($39.0 \mu\text{L}$, $d = 1.393 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 54.0 mg , $360 \mu\text{mol}$) wird zu einer Lösung von $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) (239 mg , $350 \mu\text{mol}$) in 20 mL Toluol bei Raumtemperatur zugegeben und die Reaktionslösung für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 8 mL *n*-Hexan suspendiert. Das Produkt wird abfiltriert, dreimal mit 10 mL *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 200 mg ($245 \mu\text{mol}$, 70%) eines gelben Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.90$ (s (br), 12 H, $\text{aryl}_{\text{NHC-CH}}_{3\text{ortho}}$), 2.12 (s (br), 12 H, $\text{aryl}_{\text{NHC-CH}}_{3\text{ortho}}$), 2.42 (s, 12 H, $\text{aryl}_{\text{NHC-CH}}_{3\text{para}}$), 5.52 (d (br), 1 H, $\text{aryl-F-CH}_{\text{ortho}}$) 5.90 (s, 4 H, NCHCHN), 6.13 - 6.18 (m, 1 H, $\text{aryl-F-CH}_{\text{para}}$), 6.87 (s, 4 H, $\text{aryl}_{\text{NHC-CH}}_{\text{meta}}$), 6.94 (s, 4 H, $\text{aryl}_{\text{NHC-CH}}_{\text{meta}}$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (470.6 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -116.9$ (m, 1 F, $\text{aryl-CF}_{\text{meta}(3)}$), -122.8 (m, 1 F, $\text{aryl-CF}_{\text{meta}(5)}$), -141.1 (d (br), 1 F, $^3J_{\text{FF}} = 32 \text{ Hz}$, $\text{aryl-CF}_{\text{ortho}}$), -344.2 (s, 1 F, NiF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 18.1$ ($\text{aryl}_{\text{NHC-CH}}_{3\text{ortho}}$), 21.5 ($\text{aryl}_{\text{NHC-CH}}_{3\text{para}}$), 96.2 ($\text{aryl-F-CH}_{\text{para}}$), 121.0 ($\text{aryl-F-CH}_{\text{ortho}}$), 122.2 (NCHCHN), 128.9

(aryl_{NHC}-CH_{meta}), 129.1 (aryl_{NHC}-C_{ortho}), 137.1 (aryl_{NHC}-C_{para}), 137.8 (aryl_{NHC}-C_{ipso}), 180.3 (NCN).

IR (ATR [cm⁻¹]): ν = 3008 (w), 2944 (w), 2914 (m), 2855 (w), 1607 (m), 1574 (m), 1486 (m), 1433 (m), 1399 (m), 1380 (m), 1319 (m), 1264 (m), 1221 (m), 1191 (m), 1160 (m), 1093 (m), 1036 (m), 975 (m), 928 (m), 887 (m), 848 (s), 799 (m), 759 (m), 703 (s), 577 (m), 518 (s), 496 (s).

C₄₈H₅₀F₄N₄Ni [817.64 g·mol⁻¹] berechnet (gefunden): C, 70.51 (70.09); H, 6.16 (5.83); N, 6.85 (6.93).

Darstellung von *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(4-CF₃-C₆F₄)] (21)

Perfluortoluol (53.1 μ L, $d = 1.67 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 88.6 mg, 375 μ mol) wird zu einer Lösung von [Ni(Mes₂Im)₂] (5) (250 mg, 375 μ mol) in 15 mL *n*-Pentan bei Raumtemperatur zugegeben und die Reaktionslösung für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 30 mL *n*-Pentan hinzugegeben, das Reaktionsgemisch über Celite filtriert und zweimal mit 30 mL *n*-Pentan gewaschen. Alle flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 8 mL kalten *n*-Pentan (0 °C) suspendiert. Das Produkt wird abfiltriert, mit 4 mL kaltem *n*-Pentan (0 °C) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 139 mg (154 μ mol, 41 %) eines gelben Feststoffes.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 1.96 (s, 24 H, aryl_{NHC}-CH_{3ortho}), 2.35 (s, 12 H, aryl_{NHC}-CH_{3para}), 5.86 (s, 4 H, NCHCHN), 6.87 (s, 8 H, aryl_{NHC}-CH_{meta}).

¹⁹F{¹H}-NMR (376.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -55.1 (t, 3 F, ⁴J_{FF} = 21.0 Hz, CF₃), -107.5 (m, 2 F, aryl-CF_{ortho}), -149.2 (m, 2 F, aryl-CF_{meta}), -360.8 (s, 1 F, NiF).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 18.1 (aryl_{NHC}-CH_{3ortho}), 21.3 (aryl_{NHC}-CH_{3para}), 122.5 (NCHCHN), 128.8 (aryl_{NHC}-CH_{meta}), 136.6 (aryl_{NHC}-C_{ortho}), 136.9 (aryl_{NHC}-C_{para}), 138.0 (aryl_{NHC}-C_{ipso}), 175.3 (NCN).

IR (ATR [cm⁻¹]): ν = 3134 (w), 2961 (w), 2918 (w), 2858 (w), 1626 (w), 1610 (w), 1567 (w), 1486 (m), 1434 (s), 1399 (m), 1378 (w), 1313 (vs), 1261 (s), 1155 (m), 1119 (s), 1015 (m), 946 (s), 847 (m), 806 (m).

$C_{49}H_{48}F_8N_4Ni$ [$903.63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$] berechnet (gefunden): C, 65.13 (64.09); H, 5.35 (5.20); N, 6.20 (6.24).

Darstellung von *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (22**), *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)₂] (**27**), [Ni^I(Mes₂Im)₂(C₆F₅)] (**29**) und *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(C₆F₅)₂] (**33**) aus der Reaktionslösung**

Hexafluorbenzol (51.8 μL , $d = 1.616 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 83.7 mg, 450 μmol) wird zu einer Lösung von [Ni(Mes₂Im)₂] (**5**) (297 mg, 445 μmol) in 20 mL THF bei Raumtemperatur zugegeben und die Reaktionslösung für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird über Celite filtriert und zweimal mit 10 mL THF nachgewaschen. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 35 mL *n*-Hexan suspendiert. Das Produkt [Ni(Mes₂Im)₂(F)₂] (**27**) wird in Form eines blassgelben Feststoffes abfiltriert, dreimal mit 40 mL *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet (54 mg, 76.5 μmol , 17 %). Die Mutterlauge wird *in vacuo* getrocknet, der Rückstand in 50 mL *n*-Hexan gelöst und für 72 h zur Kristallisation bei -30 °C gelagert. Die Produkte *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (**22**) und [Ni^I(Mes₂Im)₂(C₆F₅)] (**29**) werden als gelbe (**22**) bzw. orangefarbene (**29**) Kristalle durch Dekantieren der überstehenden Lösung isoliert, *in vacuo* getrocknet und in der Glovebox mit einem Spatel getrennt. Dies wird solange wiederholt bis keine Kristallisation mehr von **22** oder **29** beobachtet werden kann.

***trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (**22**)**

Ausbeute: 53 mg (62.3 μmol , 14 %) eines gelben, kristallinen Feststoffes.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 1.96$ (s, 24 H, aryl_{NHC}-CH_{3ortho}), 2.38 (s, 12 H, aryl_{NHC}-CH_{3para}), 5.88 (s, 4 H, NCHCHN), 6.88 (d (br), 8 H, aryl_{NHC}-CH_{meta}).

¹⁹F{¹H}-NMR (470.6 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = -107.9$ (d, 2 F, ³J_{FF} = 31.4 Hz, aryl-CF_{ortho}), -165.8 (t, 1 F, ³J_{FF} = 20.2 Hz, aryl-CF_{para}), -168.1 (m, 2 F, aryl-CF_{meta}), -361.9 (s, 1 F, NiF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 18.1$ ($\text{aryl}_{\text{NHC}}\text{-CH}_{3\text{ortho}}$), 21.4 ($\text{aryl}_{\text{NHC}}\text{-CH}_{3\text{para}}$), 122.4 (NCHCHN), 128.8 ($\text{aryl}_{\text{NHC}}\text{-CH}_{\text{meta}}$), 136.8 ($\text{aryl}_{\text{NHC}}\text{-C}_{\text{ortho}}$), 137.0 ($\text{aryl}_{\text{NHC}}\text{-C}_{\text{para}}$), 137.9 ($\text{aryl}_{\text{NHC}}\text{-C}_{\text{ipso}}$), 176.4 (NCN).

IR (ATR [cm^{-1}]): $\nu = 2948$ (w), 2915 (w), 2857 (w), 1491 (vs), 1447 (vs), 1400 (m), 1380 (m), 1320 (m), 1266 (m), 1223 (w), 1054 (m), 1044 (m), 953 (vs), 927 (w), 848 (s), 779 (m), 704 (s).

$\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{F}_6\text{N}_4\text{Ni}$ [$853.62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$] berechnet (gefunden): C, 67.54 (67.08); H, 5.67 (5.95); N, 6.56 (6.68).

***trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)₂] (27)**

Ausbeute: 54 mg, (76.5 μmol , 17 %) eines gelben Feststoffes.

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 2.04$ (s, 24 H, $\text{aryl}_{\text{NHC}}\text{-CH}_{3\text{ortho}}$), 2.48 (s, 12 H, $\text{aryl}_{\text{NHC}}\text{-CH}_{3\text{para}}$), 6.02 (s, 4 H, NCHCHN), 7.01 (s, 8 H, $\text{aryl}_{\text{NHC}}\text{-CH}_{\text{meta}}$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -560.0$ (s, 2 F, NiF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 18.0$ ($\text{aryl}_{\text{NHC}}\text{-CH}_{3\text{ortho}}$), 21.5 ($\text{aryl}_{\text{NHC}}\text{-CH}_{3\text{para}}$), 120.9 (NCHCHN), 129.1 ($\text{aryl}_{\text{NHC}}\text{-CH}_{\text{meta}}$), 137.0 ($\text{aryl}_{\text{NHC}}\text{-C}_{\text{para}}$), 137.3 ($\text{aryl}_{\text{NHC}}\text{-C}_{\text{ortho}}$), 137.6 ($\text{aryl}_{\text{NHC}}\text{-C}_{\text{ipso}}$), 174.6 (NCN).

IR (ATR [cm^{-1}]): $\nu = 2922$ (w), 1605 (w), 1547 (w), 1487 (m), 1461 (m), 1382 (w), 1232 (w), 990 (w), 964 (w), 949 (w), 929 (w), 855 (w), 800 (w), 707 (s).

$\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{F}_2\text{N}_4\text{Ni}$ [$705.56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$] berechnet (gefunden): C, 71.50 (71.53); H, 6.86 (6.98); N, 7.94 (7.97).

[Ni^I(Mes₂Im)₂(C₆F₅)] (29)

Ausbeute: 37 mg (44.5 μmol , 10 %) eines orangefarbenen, kristallinen Feststoffes.

IR (ATR [cm^{-1}]): $\nu = 3133$ (w), 3020 (w), 2957 (w), 2918 (w), 2858 (w), 1479 (vs), 1433 (s), 1423 (s), 1392 (s), 1378 (m), 1358 (m), 1339 (m), 1301 (m), 1293 (m), 1258 (m), 1245 (s), 1029 (s), 939 (s), 927 (s), 847 (s).

$C_{48}H_{48}F_5N_4Ni$ [834.63 g·mol⁻¹] berechnet (gefunden): C, 69.08 (69.41); H, 5.80 (5.74); N, 6.71 (6.56).

Magnetisches Moment (Evans): μ_{eff} (C₆D₆, 296 K) = 1.89 μ_B .

In der Reaktionslösung kann vor Aufarbeitung das Nebenprodukt *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(C₆F₅)₂] (**33**) ¹⁹F-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden:

¹⁹F{¹H}-NMR (376.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -107.5 (m, 2 F, aryl-CF_{ortho}), -111.4 (m, 2 F, aryl-CF_{ortho}), -165.9 (m, 2 F, aryl-CF_{meta}), -166.3 (m, 2 F, aryl-CF_{meta}), -167.6 (t, 2 F, ³J_{FF} = 22.6 Hz, aryl-CF_{para}).

Darstellung von *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(2,3,5,6-C₅F₄N)] (**23**)

Perfluorpyridin (19.8 μ L, $d = 1.54$ g·cm⁻³, 30.5 mg, 180 μ mol) wird zu einer Lösung von [Ni(Mes₂Im)₂] (**5**) (118 mg, 177 μ mol) in 12 mL *n*-Pentan bei Raumtemperatur zugegeben und die Reaktionslösung für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 mL *n*-Pentan suspendiert. Das Produkt wird abfiltriert, zweimal mit 5 mL *n*-Pentan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 103 mg (123 μ mol, 70 %) eines gelben Feststoffes.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 1.96 (s, 24 H, aryl_{NHC}-CH_{3ortho}), 2.36 (s, 12 H, aryl_{NHC}-CH_{3para}), 5.86 (s, 4 H, NCHCHN), 6.88 (s, 8 H, aryl_{NHC}-CH_{meta}).

¹⁹F{¹H}-NMR (376.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -104.2 (m, 2 F, aryl-CF_{ortho}) -114.6 (m, 2 F, aryl-CF_{meta}), -357.9 (s, 1 F, NiF).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 18.1 (aryl_{NHC}-CH_{3ortho}), 21.3 (aryl_{NHC}-CH_{3para}), 122.6 (NCHCHN), 128.9 (aryl_{NHC}-CH_{meta}), 136.7 (aryl_{NHC}-C_{ortho}), 136.8 (aryl_{NHC}-C_{para}), 138.1 (aryl_{NHC}-C_{ipso}), 175.3 (NCN).

IR (ATR [cm⁻¹]): ν = 2915 (w), 2855(w), 1613 (w), 1591 (w), 1487 (m), 1430 (s), 1418 (s), 1406 (s), 1380 (m), 1320 (m), 1267 (m), 1225 (w), 1198 (s), 1082 (w), 1034 (m), 928 (m), 917 (s), 847 (vs), 814 (m), 744 (m), 703 (vs), 575 (m), 528 (s), 506 (s).

$C_{47}H_{48}F_5N_5Ni$ [$836.62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$] berechnet (gefunden): C, 67.48 (67.62); H, 5.78 (6.04); N, 8.37 (8.41).

Darstellung von *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(2,3,5,6-C₆F₄H)] (24)

Pentafluorbenzol (38.3 μL , $d = 1.514 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 58.0 mg, 345 μmol) wird zu einer Lösung von [Ni(Mes₂Im)₂] (5) (225 mg, 337 μmol) in 20 mL *n*-Hexan bei Raumtemperatur zugegeben und die Reaktionslösung für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 mL *n*-Pentan suspendiert. Das Produkt wird abfiltriert, zweimal mit 5 mL *n*-Pentan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 180 mg (213 μmol , 64 %) eines gelben Feststoffes.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 2.00$ (s, 24 H, aryl^{NHC}-CH_{3ortho}), 2.40 (s, 12 H, aryl^{NHC}-CH_{3para}), 5.91 (s, 4 H, NCHCHN), 6.14 - 6.23 (m, 1 H, aryl^F-CH_{para}), 6.92 (s, 8 H, aryl^{NHC}-CH_{meta}).

¹⁹F{¹H}-NMR (376.8 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = -109.9$ (m, 2 F, aryl-CF_{ortho}), -145.9 (m, 2 F, aryl-CF_{meta}), -357.2 (s, 1 F, NiF).

¹⁹F-NMR (376.8 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = -109.9$ (m, 2 F, aryl-CF_{ortho}), -145.9 (m, 2 F, aryl-CF_{meta}), -357.2 (s, 1 F, NiF).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 18.1$ (aryl^{NHC}-CH_{3ortho}), 21.4 (aryl^{NHC}-CH_{3para}), 122.4 (NCHCHN), 128.8 (aryl^{NHC}-CH_{meta}), 136.9 (aryl^{NHC}-C_{ortho}), 137.1 (aryl^{NHC}-C_{para}), 137.8 (aryl^{NHC}-C_{ipso}), 177.2 (NCN).

IR (ATR [cm^{-1}]): $\nu = 2913$ (w), 2855 (w), 1608 (w), 1588 (w), 1486 (s), 1434 (s), 1399 (m), 1263 (m), 1156 (m), 1035 (m), 927 (m), 889 (s), 878 (s), 847 (vs), 802 (s), 703 (vs).

$C_{48}H_{49}F_5N_4Ni$ [$835.63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$] berechnet (gefunden): C, 68.99 (69.02); H, 5.91 (6.18); N, 6.70 (6.95).

In der Reaktionslösung kann vor Aufarbeitung das Nebenprodukt *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(2,3,5,6-C₆F₄H)₂] (34) ¹⁹F{¹H}- und ¹⁹F-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden:

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -109.5$ (m, 2 F, aryl- CF_{ortho}), -113.2 (m, 2 F, aryl- CF_{ortho}), -144.1 (m, 2 F, aryl- CF_{meta}), -144.9 (m, 2 F, aryl- CF_{meta}).

^{19}F -NMR (376.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -109.5$ (m, 2 F, aryl- CF_{ortho}), -113.2 (m, 2 F, aryl- CF_{ortho}), -144.1 (m, 2 F, aryl- CF_{meta}), -144.9 (m, 2 F, aryl- CF_{meta}).

Darstellung von *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(3,5-C₆F₂H₃)] (25)

1,3,5-Trifluorbenzol (56.9 μL , $d = 1.277 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 73 mg, 550 μmol) wird zu einer Lösung von [Ni(Mes₂Im)₂] (5) (150 mg, 225 μmol) in 15 mL Toluol bei Raumtemperatur zugegeben und die Reaktionslösung für 30 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 mL *n*-Hexan suspendiert. Das Produkt wird abfiltriert, zweimal mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 94 mg (117 μmol , 52 %) eines gelben Feststoffes.

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.48$ (s (br), 12 H, arylNHC- CH_{3ortho}), 2.42 (s, 12 H, arylNHC- CH_{3para}), 2.52 (s (br), 12 H, arylNHC- CH_{3ortho}), 5.84 (d (br), 2 H, $^3J_{\text{HF}} = 8.3 \text{ Hz}$, arylF- CH_{ortho}), 5.91 (s, 4 H, NCHCHN), 6.12 (tt, 1 H, $^3J_{\text{HF}} = 9.5 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 2.4 \text{ Hz}$, arylF- CH_{para}), 6.91 (s, 8 H, arylNHC- CH_{meta}).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -118.7$ (s, 2 F, aryl- CF_{meta}), -333.3 (s, 1 F, NiF).

^{19}F -NMR (376.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -118.7$ (t, 2 F, $^3J_{\text{FH}} = 7.5 \text{ Hz}$, aryl- CF_{meta}), -333.3 (s (br), 1 F, NiF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 18.1$ (br, arylNHC- CH_{3ortho}), 21.4 (arylNHC- CH_{3para}), 94.1 (arylF- CH_{para}), 120.6 (arylF- CH_{ortho}), 121.8 (NCHCHN), 127.8 – 128.3 (überlagert von $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$, (arylNHC- CH_{meta}), (arylNHC- C_{ortho})), 137.1 (arylNHC- C_{ipso}), 137.8 (arylNHC- C_{para}), 183.2 (NCN).

^1H -NMR (400.1 MHz, THF-*d*₈, 296 K): $\delta = 1.34$ (s (br), 12 H, arylNHC- CH_{3ortho}), 2.21 (s (br), 12 H, arylNHC- CH_{3ortho}), 2.51 (s, 12 H, arylNHC- CH_{3para}), 5.51 (d (br), 2 H, $^3J_{\text{HF}} = 8.1 \text{ Hz}$, arylF- CH_{ortho}), 5.65 (tt, 1 H, $^3J_{\text{HF}} = 9.6 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 2.3 \text{ Hz}$, arylF- CH_{para}), 6.74 (s, 4 H, NCHCHN), 6.89 (s, 8 H, arylNHC- CH_{meta}).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.8 MHz, THF- d_8 , 296 K): $\delta = -119.9$ (s, 2 F, aryl- CF_{meta}), -335.0 (s, 1 F, NiF).

^{19}F -NMR (376.8 MHz, THF- d_8 , 296 K): $\delta = -119.9$ (t, 2 F, $^3J_{\text{FH}} = 7.4$ Hz, aryl- CF_{meta}), -335.0 (s (br), 1 F, NiF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, THF- d_8 , 296 K): $\delta = 18.1$ (br, aryl NHC-CH_{3ortho}), 21.3 (aryl NHC-CH_{3para}), 93.6 (arylF- CH_{para}), 120.7 (arylF- CH_{ortho}), 122.7 (NCHCHN), 129.3 (br, (aryl NHC-CH_{meta}), (aryl NHC-C_{ortho})), 137.6 (aryl NHC-C_{ipso}), 137.9 (aryl NHC-C_{para}), 183.4 (NCN).

IR (ATR [cm^{-1}]): $\nu = 3024$ (w), 3004 (w), 2948 (w), 2916 (m), 2857 (m), 2198 (w), 1582 (m), 1566 (m), 1486 (s), 1399 (m), 1319 (m), 1264 (m), 1242 (m), 1223 (m), 1093 (m), 1034 (m), 958 (m), 926 (m), 848 (s), 808 (m), 701 (s), 577 (m), 522 (m), 485 (s).

$\text{C}_{48}\text{H}_{51}\text{F}_3\text{N}_4\text{Ni}$ [$799.65 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$] berechnet (gefunden): C, 72.10 (71.97); H, 6.43 (6.58); N, 7.01 (7.00).

Darstellung von *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)₂] (27)

Eine Lösung von [Ni(Mes₂Im)₂(I)₂] (28) (52.3 mg, 56.8 μmol) in 10 mL CH_2Cl_2 wird langsam zu einer Suspension aus AgF (40.0 mg, 170 μmol) in 15 mL CH_2Cl_2 bei 0 °C zugetropft und die Reaktionslösung wird für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird über Celite filtriert. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 mL *n*-Hexan suspendiert. Das Produkt wird abfiltriert, zweimal mit 4 mL *n*-Hexan gewaschen und abschließend *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 15 mg (21.3 μmol , 38 %) eines blassgelben Feststoffes.

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 2.04$ (s, 24 H, aryl NHC-CH_{3ortho}), 2.48 (s, 12 H, aryl NHC-CH_{3para}), 6.02 (s, 4 H, NCHCHN), 7.01 (s, 8 H, aryl NHC-CH_{meta}).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -560.0$ (s, 2 F, NiF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 18.0$ (aryl NHC-CH_{3ortho}), 21.5 (aryl NHC-CH_{3para}), 120.9 (NCHCHN), 129.1 (aryl NHC-CH_{meta}), 137.0 (aryl NHC-C_{para}), 137.3 (aryl NHC-C_{ortho}), 137.6 (aryl NHC-C_{ipso}), 174.6 (NCN).

IR (ATR [cm^{-1}]): $\nu = 2922$ (w), 1605 (w), 1547 (w), 1487 (m), 1461 (m), 1382 (w), 1232 (w), 990 (w), 964 (w), 949 (w), 929 (w), 855 (w), 800 (w), 707 (s).

$\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{F}_2\text{N}_4\text{Ni}$ [$705.56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$] berechnet (gefunden): C, 71.50 (71.53); H, 6.86 (6.98); N, 7.94 (7.97).

Darstellung von *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(I)₂] (**28**)

Eine Lösung von I₂ (76.1 mg, 300 μmol) in 5 mL THF wird zu einer Lösung von [Ni(Mes₂Im)₂] (**5**) (200 mg, 300 μmol) in 15 mL THF bei Raumtemperatur zugegeben und die Reaktionslösung wird für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 mL *n*-Hexan suspendiert. Das Produkt wird abfiltriert, zweimal mit 4 mL *n*-Hexan gewaschen und abschließend *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 220 mg (239 μmol , 80 %) eines gelben Feststoffes.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 2.29$ (s, 24 H, arylNHC-CH_{3ortho}), 2.38 (s, 12 H, arylNHC-CH_{3para}), 6.03 (s, 4 H, NCHCHN), 6.95 (s, 8 H, arylNHC-CH_{meta}).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 21.3$ (arylNHC-CH_{3ortho}), 22.8 (arylNHC-CH_{3para}), 124.2 (NCHCHN), 129.9 (arylNHC-CH_{meta}), 136.7 (arylNHC-C_{ortho}), 137.5 (arylNHC-C_{para}), 137.6 (arylNHC-C_{ipso}), 176.5 (NCN).

IR (ATR [cm^{-1}]): $\nu = 3140$ (w), 2956 (w), 2915 (w), 2856 (w), 1607 (w), 1481 (m), 1443 (w), 1396 (m), 1377 (m), 1312 (m), 1260 (m), 1165 (w), 1080 (m), 1027 (m), 961 (m), 850 (m), 729 (m), 699 (s).

$\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{I}_2\text{N}_4\text{Ni}$ [$921.38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$] berechnet (gefunden): C, 54.75 (54.89); H, 5.25 (5.34); N, 6.08 (5.64).

Darstellung von [Ni^I(Mes₂Im)₂(C₆F₅)] (29)

PhSiH₃ (24.6 μL, d = 0.878 g·cm⁻³, 21.6 mg, 200 μmol) wird zu einer Lösung von [Ni(Mes₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (**22**) (80.0 mg, 93.7 μmol) in 10 mL Benzol bei Raumtemperatur zugegeben und für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 mL *n*-Hexan suspendiert. Das Produkt **29** wird in Form eines orangefarbenen Feststoffes abfiltriert, zweimal mit 2 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend *in vacuo* getrocknet (15 mg, 18.0 μmol, 19 %). Die Mutterlauge wird für 20 h zur Kristallisation bei -30 °C gelagert und das Produkt fällt in Form eines orangefarbenen Feststoffes aus. Die überstehende Lösung wird dekantiert und das Produkt *in vacuo* getrocknet (42 mg, 50.3 μmol, 54 %).

Ausbeute: 57 mg (68.3 μmol, 73 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

IR (ATR [cm⁻¹]): ν = 3133 (w), 3020 (w), 2957 (w), 2918 (w), 2858 (w), 1479 (vs), 1433 (s), 1423 (s), 1392 (s), 1378 (m), 1358 (m), 1339 (m), 1301 (m), 1293 (m), 1258 (m), 1245 (s), 1029 (s), 939 (s), 927 (s), 847 (s).

C₄₈H₄₈F₅N₄Ni [834.63 g·mol⁻¹] berechnet (gefunden): C, 69.08 (69.41); H, 5.80 (5.74); N, 6.71 (6.56).

Magnetisches Moment (Evans): μ_{eff} (C₆D₆, 296 K) = 1.89 μ_B.

Darstellung von [Ni^I(Mes₂Im)₂(2,3,5,6-C₆F₄H)] (31)

PhSiH₃ (47.6 μL, d = 0.878 g·cm⁻³, 41.8 mg, 386 μmol) wird zu einer Lösung von [Ni(Mes₂Im)₂(F)(2,3,5,6-C₆F₄H)] (**24**) (80.6 mg, 96.5 μmol) in 8 mL Benzol bei Raumtemperatur zugegeben und für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 5 mL *n*-Hexan suspendiert. Das Produkt **31** wird in Form eines orangefarbenen Feststoffes abfiltriert, zweimal mit 2 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend *in vacuo* getrocknet (18 mg, 22.0 μmol, 23 %). Die Mutterlauge wird für 20 h zur Kristallisation bei -30 °C gelagert und das Produkt fällt in Form eines orangefarbenen Feststoffes aus. Die überstehende Lösung wird dekantiert und das Produkt *in vacuo* getrocknet (37.8 mg, 46.3 μmol, 48 %).

Ausbeute: 56 mg (68.6 μmol, 71 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

IR (ATR [cm^{-1}]): $\nu = 3131$ (w), 2959 (w), 2917 (w), 2857 (w), 1484 (s), 1423 (vs), 1389 (s), 1291 (s), 1258 (vs), 1155 (s), 1144 (s), 1078 (m), 1070 (m), 1030 (m), 1014 (m), 923 (m), 864 (vs), 849 (vs), 798 (s).

$\text{C}_{48}\text{H}_{49}\text{F}_4\text{N}_4\text{Ni}$ [$816.64 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$] berechnet (gefunden): C, 70.60 (70.79); H, 6.05 (6.08); N, 6.86 (6.83).

Darstellung von $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ (**32**)

PhSiH_3 ($29.3 \mu\text{L}$, $d = 0.878 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 25.7 mg , $238 \mu\text{mol}$) wird zu einer Lösung von $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ (**19**) (98.0 mg , $120 \mu\text{mol}$) in 8 mL Toluol bei Raumtemperatur zugegeben und für 5 h bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 5 mL *n*-Hexan suspendiert. Das Produkt wird in Form eines orangefarbenen Feststoffes abfiltriert, zweimal mit 2 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend *in vacuo* getrocknet (5 mg , $6.30 \mu\text{mol}$, 5%). Die Mutterlauge wird für 16 h zur Kristallisation bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert und das Produkt fällt in Form eines orangefarbenen Feststoffes aus. Die überstehende Lösung wird dekantiert und das Produkt *in vacuo* getrocknet (58 mg , $72.6 \mu\text{mol}$, 61%).

Ausbeute: 63 mg ($78.9 \mu\text{mol}$, 66%) eines orangefarbenen Feststoffes.

IR (ATR [cm^{-1}]): $\nu = 3130$ (w), 2962 (w), 2914 (w), 2856 (w), 1602 (w), 1562 (w), 1485 (m), 1433 (m), 1414 (m), 1279 (m), 1258 (s), 1141 (m), 1078 (s), 1015 (s), 964 (m), 923 (m), 848 (m), 794 (vs).

$\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{F}_3\text{N}_4\text{Ni}$ [$798.64 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$] berechnet (gefunden): C, 72.19 (71.27); H, 6.31 (6.55); N, 7.02 (6.87).

NMR-spektroskopischer Nachweis von $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{H}_5)]$

Monofluorbenzol ($2.79 \mu\text{L}$, $d = 1.03 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 2.88 mg , $30.0 \mu\text{mol}$) wird zu einer Lösung von $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) (20.0 mg , $30.0 \mu\text{mol}$) in 0.60 mL C_6D_6 in einem Young-NMR-Rohr bei Raumtemperatur zugegeben und die Reaktionslösung 72 h auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Die Bildung von $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{H}_5)]$ kann ^1H - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, 296 K): δ = 1.46 (s (br), 12 H, aryl_{NHC}-CH_{3ortho}), 2.43 (s, 12 H, aryl_{NHC}-CH_{3para}), 2.60 (s (br), 12 H, aryl_{NHC}-CH_{3ortho}), 5.96 (s, 4 H, NCHCHN), 6.29 – 6.62 (m, 5 H, aryl-CH; 8 H, aryl_{NHC}-CH_{meta}).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (188.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -323.5 (s, 1 F, NiF).

4.4.3 C–F-Bindungsaktivierung von Polyfluoraromaten mit [Ni(Dipp₂Im)(η^6 -C₇H₈)] (**6**)

Darstellung von [Ni(Dipp₂Im)(2,3,5,6-C₆F₄H)(μ^2 -F)]₂ (**35**)

Pentafluorbenzol (38.1 μL , $d = 1.524 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 58.0 mg, 345 μmol) wird zu einer Lösung von [Ni(Dipp₂Im)(η^6 -C₇H₈)] (**6**) (155 mg, 288 μmol) in 9 mL THF bei -78 °C zugegeben und die Reaktionslösung wird für 30 h auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 mL *n*-Pentan suspendiert. Das Produkt wird abfiltriert, zweimal mit 5 mL *n*-Pentan gewaschen und abschließend *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 73 mg (59.0 μmol , 41 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 0.87 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, *i*Pr-CH₃), 1.48 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, *i*Pr-CH₃), 2.83 (sept, 8 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, *i*Pr-CH), 6.14 (s, 4 H, NCHCHN), 6.21 (m, 2 H, aryl_F-CH_{para}), 7.11 (m, 8 H, aryl_{NHC}-CH_{meta}), 7.37 (m, 4 H, aryl_{NHC}-CH_{para}).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (376.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -116.7 (m, 4 F, aryl-CF_{ortho}), -144.4 (m, 4 F, aryl-CF_{meta}), -463.2 (s, 2 F, NiF).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -116.7 (m, 4 F, aryl-CF_{ortho}), -144.3 (m, 4 F, aryl-CF_{meta}), -463.2 (s, 2 F, NiF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 22.9 (*i*Pr-CH₃), 26.4 (*i*Pr-CH₃), 28.9 (*i*Pr-CH), 101.0 (aryl_F-CH_{para}), 123.8 (aryl_{NHC}-CH_{meta}), 125.3 (NCHCHN), 130.1 (aryl_{NHC}-CH_{para}), 135.3 (aryl_{NHC}-C_{ipso}), 145.6 (aryl_{NHC}-C_{ortho}), 163.3 (über 2D-Spektroskopie, HMBC) (NCN).

IR (ATR [cm^{-1}]): $\nu = 2964$ (m), 2928 (w), 2868 (w), 1591 (w), 1454 (vs), 1402 (m), 1385 (m), 1364 (m), 1328 (m), 1272 (m), 1192 (m), 1159 (m), 1118 (w), 1060 (w), 1040 (w), 940 (w), 890 (vs), 823(m), 801 (s), 757 (s), 740 (m), 711 (m).

$\text{C}_{66}\text{H}_{74}\text{F}_{10}\text{N}_4\text{Ni}_2$ [$1230.72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$] berechnet (gefunden): C, 64.41 (64.90); H, 6.06 (5.93); N, 4.55 (4.80).

Darstellung von $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (36)

1,2,3,5-Tetrafluorbenzol ($100 \mu\text{L}$, $d = 1.393 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 139 mg, 928 μmol) wird zu einer Lösung von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (6) (500 mg, 927 μmol) in 20 mL THF bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ hinzugefügt und die Reaktionslösung wird für 16 h auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 15 mL *n*-Pentan suspendiert. Das Produkt wird abfiltriert, zweimal mit 7 mL *n*-Pentan gewaschen und abschließend *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 452 mg (378 μmol , 82 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 0.88$ (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.40 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, $i\text{Pr-CH}_3$), 2.75 (sept, 8 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, $i\text{Pr-CH}$), 6.08 (m, 2 H, aryl-F-CH_{ortho}), 6.18 (s, 4 H, NCHCHN), 6.21 (m, 2 H, aryl-F-CH_{para}), 7.19 (m, 8 H, arylNHC-CH_{meta}), 7.45 (m, 4 H, arylNHC-CH_{para}).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (376.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -122.4$ (m, 2 F, aryl-F-CF_{meta}), -122.6 (m, 2 F, aryl-CF_{meta}), -139.5 (d, 2 F, $^3J_{\text{FF}} = 31.1 \text{ Hz}$, aryl-CF_{ortho}), -436.6 (s, 2 F, NiF).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -122.4$ (m, 2 F, aryl-CF_{meta}), -122.6 (m, 2 F, aryl-CF_{meta}), -139.4 (dd, 2 F, $^3J_{\text{FF}} = 31.1 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{FH}} = 11.3 \text{ Hz}$, aryl-CF_{ortho}), -436.6 (s, 2 F, NiF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 22.8$ ($i\text{Pr-CH}_3$), 26.4 ($i\text{Pr-CH}_3$), 28.9 ($i\text{Pr-CH}$), 99.4 (aryl-F-CH_{para}), 119.8 (aryl-F-CH_{ortho}), 124.0 (arylNHC-CH_{meta}), 124.9 (NCHCHN), 130.2 (arylNHC-CH_{para}), 135.6 (arylNHC-C_{ipso}), 145.8 (arylNHC-C_{ortho}), 161.2 (über 2D-Spektroskopie, HMBC) (NCN).

IR (ATR [cm^{-1}]): $\nu = 2961$ (m), 2926 (w), 2867 (w), 1603 (m), 1580 (m), 1444 (s), 1403 (m), 1362 (w), 1332 (m), 1270 (m), 1209 (w), 1191 (m), 1164 (m), 1117 (w), 1097 (m),

1058 (w), 975 (m), 942 (w), 863 (m), 826 (m), 801 (m), 759 (s), 742 (s), 712 (m), 597 (m), 487 (s), 455 (m).

C₆₆H₇₆F₈N₄Ni₂ [1194.74 g·mol⁻¹] berechnet (gefunden): C, 66.35 (66.39); H, 6.41 (6.89); N, 4.69 (4.83).

Darstellung von **[Ni(Dipp₂Im)(2,4,5-C₆F₃H₂)(μ²-F)]₂ (37)**

1,2,4,5-Tetrafluorbenzol (31.3 μL, d = 1.344 g·cm⁻³, 42.0 mg, 280 μmol) wird zu einer Lösung von [Ni(Dipp₂Im)(η⁶-C₇H₈)] (**6**) (150 mg, 278 μmol) in 12 mL THF bei -78 °C zugegeben und die Reaktionslösung wird für 16 h auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 mL *n*-Pentan suspendiert. Das Produkt wird abfiltriert, zweimal mit 5 mL *n*-Pentan gewaschen und abschließend *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 113 mg (95.0 μmol, 68 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 0.87 (d, 24 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ⁱPr-CH₃), 1.38 (d, 24 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ⁱPr-CH₃), 2.76 (sept, 8 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ⁱPr-CH), 6.11 (m, 4 H, aryl-F-CH_{ortho/meta}), 6.16 (s, 4 H, NCHCHN), 7.15 (m, 4 H, arylNHC-CH_{meta}), 7.18 (m, 4 H, arylNHC-CH_{meta}), 7.43 (m, 4 H, arylNHC-CH_{para}).

¹⁹F{¹H}-NMR (376.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -95.9 (d, 2 F, ⁴J_{FF} = 15.9 Hz, aryl-CF_{ortho}), -146.2 (d, 2 F, ³J_{FF} = 21.0 Hz, aryl-CF_{meta}), -148.9 (m, 2 F, aryl-CF_{para}), -433.5 (s, 2 F, NiF).

¹⁹F-NMR (376.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -95.9 (d (br), 2 F, ⁴J_{FF} = 15.9 Hz, aryl-CF_{ortho}), -146.2 (m, 2 F, aryl-CF_{meta}), -148.9 (m, 2 F, aryl-CF_{para}), -433.5 (s, 2 F, NiF).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 22.8 (ⁱPr-CH₃), 26.4 (ⁱPr-CH₃), 28.8 (ⁱPr-CH), 100.9 (aryl-F-CH_{meta}), 124.0 (arylNHC-CH_{meta}), 124.8 (NCHCHN), 126.2 (aryl-F-CH_{ortho}), 130.0 (arylNHC-CH_{para}), 135.8 (arylNHC-C_{ipso}), 145.9 (arylNHC-C_{ortho}), 161.8 (über 2D-Spektroskopie, HMBC) (NCN).

IR (ATR [cm⁻¹]): ν = 2964 (m), 2928 (w), 2866 (w), 1604 (w), 1562 (w), 1470 (vs), 1402 (m), 1374 (m), 1333 (m), 1270 (m), 1206 (w), 1172 (s), 1119 (s), 1040 (w), 941 (m), 830 (w), 792 (vs), 756 (s), 722 (s), 704 (s).

$C_{66}H_{76}F_8N_4Ni_2$ [1194.74 g·mol⁻¹] berechnet (gefunden): C, 66.35 (66.59); H, 6.41 (6.46); N, 4.69 (4.70).

Darstellung von $[Ni(Dipp_2Im)(3,5-C_6F_2H_3)(\mu^2-F)]_2$ (38)

1,3,5-Trifluorbenzol (29.0 μ L, $d = 1.277$ g·cm⁻³, 37.0 mg, 280 μ mol) wird zu einer Lösung von $[Ni(Dipp_2Im)(\eta^6-C_7H_8)]$ (6) (150 mg, 278 μ mol) in 12 mL THF bei -78 °C zugegeben und für 35 h auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 mL *n*-Pentan suspendiert. Das Produkt wird abfiltriert, zweimal mit 4 mL *n*-Pentan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 118 mg (102 μ mol, 73 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 0.87$ (d, 24 H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, ^{*i*}Pr-CH₃), 1.30 (d, 24 H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, ^{*i*}Pr-CH₃), 2.70 (sept, 8 H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, ^{*i*}Pr-CH), 6.17 (m, 4 H, arylF-CH_{ortho}), 6.24 (s, 4 H, NCHCHN), 6.28 (s (br), 2 H, arylF-CH_{para}), 7.27 (m, 8 H, arylNHC-CH_{meta}), 7.51 (m, 4 H, arylNHC-CH_{para}).

¹⁹F{¹H}-NMR (376.8 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = -117.5$ (s, 4 F, aryl-CF_{meta}), -410.3 (s, 2 F, NiF).

¹⁹F-NMR (376.8 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = -117.5$ (t, 4 F, ³J_{FH} = 9.0 Hz, aryl-CF_{meta}), -410.3 (s, 2 F, NiF).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 22.7$ (^{*i*}Pr-CH₃), 26.4 (^{*i*}Pr-CH₃), 28.9 (^{*i*}Pr-CH), 97.5 (arylF-CH_{para}), 119.3 (arylF-CH_{ortho}), 124.1 (arylNHC-CH_{meta}), 124.6 (NCHCHN), 130.1 (arylNHC-CH_{para}), 135.9 (arylNHC-C_{ipso}), 146.2 (arylNHC-C_{ortho}), 159.3 (über 2D-Spektroskopie, HMBC) (NCN).

IR (ATR [cm⁻¹]): $\nu = 2961$ (m), 2926 (w), 2965 (w), 1588 (m), 1568 (m), 1466 (m), 1458 (m), 1442 (m), 1403 (m), 1389 (m), 1362 (w), 1332 (m), 1245 (m), 1097 (s), 1058 (m), 960 (s), 838 (s), 816 (s), 799 (s), 757 (m), 742 (m), 710 (m), 675 (m), 526 (m), 483 (s).

$C_{66}H_{78}F_6N_4Ni_2$ [1158.76 g·mol⁻¹] berechnet (gefunden): C, 68.41 (68.25); H, 6.79 (6.84); N, 4.84 (4.72).

4.4.3.1 Reaktivität von $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im}(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})_2\}]$ (**36**) gegenüber Lewis Basen

Darstellung von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(^i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{F})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ (**43**)

$^i\text{Pr}_2\text{Im}$ (19.0 μL , 19.0 mg, 125 μmol) wird zu einer Lösung von $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})_2\}]$ (**36**) (71.0 mg, 59.0 μmol) in 10 mL Toluol bei Raumtemperatur zugegeben und 24 h bei 60 °C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 mL *n*-Hexan gelöst. Die Reaktionslösung wird auf -78 °C gekühlt und der entstandene gelbe Niederschlag wird abfiltriert und zweimal mit 2 mL kalten *n*-Hexan (-78 °C) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 48 mg (64.0 μmol , 54 %) eines gelben Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 0.85 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_{3i\text{Pr}}$), 1.04 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_{3\text{Dipp}}$), 1.07 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_{3i\text{Pr}}$), 1.45 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_{3\text{Dipp}}$), 3.36 (s (br), 4 H, $^i\text{Pr-CH}_{\text{Dipp}}$), 5.76 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_{i\text{Pr}}$), 5.94 (m, 1 H, $\text{aryl}_\text{F-CH}_{\text{ortho}}$), 6.01 (s, 2 H, $\text{NCHCHN}_{i\text{Pr}}$), 6.11 (m, 1 H, $\text{aryl}_\text{F-CH}_{\text{para}}$), 6.54 (s, 2 H, $\text{NCHCHN}_{\text{Dipp}}$), 7.39 (m, 4 H, $\text{aryl}_{\text{NHC-CH}}_{\text{meta}}$), 7.44 (m, 2 H, $\text{aryl}_{\text{NHC-CH}}_{\text{para}}$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (376.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = -118.1 (m, 1 F, $\text{aryl-CF}_{\text{meta}(3)}$), -121.2 (d, 1 F, $^4J_{\text{FF}} = 17$ Hz, $\text{aryl-CF}_{\text{meta}(5)}$), -139.8 (d, 1 F, $^3J_{\text{FF}} = 32.2$ Hz, $\text{aryl}_\text{F-CF}_{\text{ortho}}$), -363.1 (s, 1 F, NiF).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = -118.1 (m, 1 F, $\text{aryl-CF}_{\text{meta}(3)}$), -121.2 (m, 1 F, $\text{aryl-CF}_{\text{meta}(5)}$), -139.8 (dd, 1 F, $^3J_{\text{FF}} = 32.2$ Hz, $^4J_{\text{FH}} = 10.5$ Hz, $\text{aryl}_\text{F-CF}_{\text{ortho}}$), -363.1 (s, 1 F, NiF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 22.7 ($^i\text{Pr-CH}_{3\text{Dipp}}$), 22.8 ($^i\text{Pr-CH}_{3i\text{Pr}}$), 24.9 ($^i\text{Pr-CH}_{3i\text{Pr}}$), 26.1 ($^i\text{Pr-CH}_{3\text{Dipp}}$), 28.9 ($^i\text{Pr-CH}_{\text{Dipp}}$), 51.2 ($^i\text{Pr-CH}_{i\text{Pr}}$), 97.6 ($\text{aryl}_\text{F-CH}_{\text{para}}$), 115.7 ($\text{NCHCHN}_{i\text{Pr}}$), 120.2 ($\text{aryl}_\text{F-CH}_{\text{ortho}}$), 123.8 ($\text{NCHCHN}_{\text{Dipp}}$), 124.1 ($\text{aryl}_{\text{NHC-CH}}_{\text{meta}}$), 130.0 ($\text{aryl}_{\text{NHC-CH}}_{\text{para}}$), 137.7 ($\text{aryl}_{\text{NHC-C}}_{\text{ipso}}$), 147.3 ($\text{aryl}_{\text{NHC-C}}_{\text{ortho}}$), 173.6 ($\text{NCN}_{i\text{Pr}}$), 184.5 (NCN_{Dipp}).

IR (ATR [cm^{-1}]): $\nu = 2967$ (m), 2938 (m), 2868 (w), 1616 (m), 1559 (m), 1540 (m), 1453 (s), 1398 (s), 1327 (m), 1214 (m), 1158 (m), 1097 (m), 889 (m), 801 (s), 755 (vs), 707 (m).

$\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{F}_4\text{N}_4\text{Ni}$ [$749.61 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$] berechnet (gefunden): C, 67.30 (67.34); H, 7.26 (7.68); N, 7.47 (7.47).

Darstellung von **[Ni(Dipp₂Im)(PMe₃)(F)(2,3,5-C₆F₃H₂)] (45)**

PMe₃ (22.0 μL , $d = 0.738 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 16.0 mg, 210 μmol) wird zu einer Lösung von $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**36**) (100 mg, 84.0 μmol) in 13 mL THF bei Raumtemperatur zugegeben und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung verfärbt sich innerhalb von 20 Minuten von rot zu gelb. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand zweimal mit 10 mL *n*-Pentan gewaschen. Abschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und das Produkt *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 65 mg (97.0 μmol , 57 %) eines gelben Feststoffes.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 0.42$ (d, 9 H, $^2J_{\text{HP}} = 9.8 \text{ Hz}$, P-CH₃), 1.00 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.04 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.28 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.48 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}_3$), 3.02 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}$), 3.26 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}$), 5.90 (m, 1 H, aryl_F-CH_{ortho}), 6.18 (m, 1 H, aryl_F-CH_{para}), 6.54 (d (br), 2 H, NCHCHN), 7.32 (m, 4 H, aryl_{NHC}-CH_{meta}), 7.43 (m, 2 H, aryl_{NHC}-CH_{para}).

¹⁹F{¹H}-NMR (376.8 MHz, C₆D₆, 296 K) $\delta = -118.6$ (m, 1 F, aryl-CF_{meta(3)}), -120.4 (m, 1 F, aryl-CF_{meta(5)}), -139.1 (d, 1 F, $^3J_{\text{FF}} = 32.6 \text{ Hz}$, aryl-CF_{ortho}), -361.3 (d, 1 F, $^2J_{\text{FP}} = 63.6 \text{ Hz}$, NiF).

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = -13.0$ (dm, 1 P, $^2J_{\text{PF}} = 63.6 \text{ Hz}$, P(CH₃)₃).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = -13.0$ (dm, 1 P, $^2J_{\text{PF}} = 63.6 \text{ Hz}$, P(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 10.9$ (P(CH₃)₃), 22.8 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 26.3 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 28.6 ($^i\text{Pr-CH}$), 28.8 ($^i\text{Pr-CH}$), 97.6 (aryl_F-CH_{para}), 118.5 (aryl_F-CH_{ortho}), 124.1 (aryl_{NHC}-CH_{meta}), 124.1 (NCHCHN), 130.2 (aryl_{NHC}-CH_{para}), 136.8 (aryl_{NHC}-C_{ipso}), 147.2 (aryl_{NHC}-C_{ortho}), 183.5 (NCN).

IR (ATR [cm^{-1}]): $\nu = 2959$ (m), 2941 (m), 2868 (w), 1603 (m), 1574 (m), 1462 (m), 1439 (s), 1405 (s), 1384 (m), 1333 (m), 1275 (m), 1211 (w), 1178 (m), 1098 (m), 1060 (w), 977 (m), 957 (s), 758 (vs), 739 (m), 714 (m).

$\text{C}_{36}\text{H}_{47}\text{F}_4\text{N}_2\text{PNi}$ [$673.45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$] berechnet (gefunden): C, 64.21, (64.20); H, 7.03, (7.31); N, 4.16, (4.16).

4.5 Katalytische Defluoroborylierung von Polyfluoraromaten

4.5.1 Mechanistische Untersuchungen zur C–F-Borylierung von 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol mit $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) als Katalysator

$[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) (11.0 mg, $16.5 \mu\text{mol}$, 15 mol%), B_2pin_2 (27.9 mg, $110 \mu\text{mol}$, 1 Äq) und NMe_4F (10.0 mg, $110 \mu\text{mol}$, 1 Äq) werden in 0.7 mL C_6D_6 in einem Young-NMR-Rohr vorgelegt und anschließend bei Raumtemperatur 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol ($12 \mu\text{L}$, 16.7 mg, $110 \mu\text{mol}$, 1 Äq) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird nach NMR-spektroskopischer Untersuchung für 16 h auf 80°C erhitzt und erneut NMR-spektroskopisch untersucht. Abschließend wird die Probe für weitere 72 h auf 80°C erhitzt. Schließlich wird der entstandene farblose Feststoff abgetrennt und sowohl die Reaktionslösung als auch der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht.

^1H -, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR nach 10 min bei Raumtemperatur:

Nach 10 min bei Raumtemperatur werden $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ (**19**), 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol und B_2pin_2 im NMR-Spektrum detektiert.

$[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ (19**):**

^1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.87$ (s (br), 12 H, $\text{arylNHC-CH}_{3\text{ortho}}$), 2.11 (s (br), 12 H, $\text{arylNHC-CH}_{3\text{ortho}}$), 2.42 (s, 12 H, $\text{arylNHC-CH}_{3\text{para}}$), 5.49 (m, 1 H, $\text{arylF-CH}_{\text{ortho}}$), 5.91 (s, 4 H, NCHCHN), 6.15 (m, 1 H, $\text{arylF-CH}_{\text{para}}$), 6.85 (s, 4 H, $\text{arylNHC-CH}_{\text{meta}}$), 6.95 (s, 4 H, $\text{arylNHC-CH}_{\text{meta}}$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -116.9$ (m, 1 F, aryl- CF_{ortho}), -122.9 (d, 1 F, $^4J_{\text{FF}} = 17$ Hz, aryl- CF_{meta}), -141.4 (d, 1 F, $^3J_{\text{FF}} = 32$ Hz, aryl- CF_{meta}), -344.2 (s, 1 F, NiF).

1,2,3,5-Tetrafluorbenzol:

^1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 5.97$ (m, 2 H, aryl-CH).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -114.0$ (d, 1 F, $^4J_{\text{FF}} = 11$ Hz, aryl- CF), -132.1 (d, 2 F, $^3J_{\text{FF}} = 21$ Hz, aryl- CF), -166.3 (m, 1 F, aryl- CF).

B_2pin_2 :

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 31.6$ (s (br), 2 B, B-B).

^1H -, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR nach 16 h bei 80 °C:

Nach 16 h bei 80 °C werden $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ (**19**), 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol, B_2pin_2 , 1-Bpin-(2,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$) (**20a^{pin}**) und 1-Bpin-(3,4,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$) (**20a^{pin}**) im NMR-Spektrum detektiert.

$[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ (19**):**

^1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.87$ (s (br), 12 H, aryl $_{\text{NHC}}$ - CH_{3ortho}), 2.11 (s (br), 12 H, aryl $_{\text{NHC}}$ - CH_{3ortho}), 2.42 (s, 12 H, aryl $_{\text{NHC}}$ - CH_{3para}), 5.49 (m, 1 H, aryl $_{\text{F}}$ - CH_{ortho}), 5.91 (s, 4 H, NCHCHN), 6.15 (m, 1 H, aryl $_{\text{F}}$ - CH_{para}), 6.85 (s, 4 H, aryl $_{\text{NHC}}$ - CH_{meta}), 6.95 (s, 4 H, aryl $_{\text{NHC}}$ - CH_{meta}).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -116.9$ (m, 1 F, aryl- CF_{ortho}), -122.9 (d, 1 F, $^4J_{\text{FF}} = 17$ Hz, aryl- CF_{meta}), -141.4 (d, 1 F, $^3J_{\text{FF}} = 32$ Hz, aryl- CF_{meta}), -344.2 (s, 1 F, NiF).

1,2,3,5-Tetrafluorbenzol:

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 5.97$ (m, 2 H, aryl-CH).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (188.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -114.0$ (d, 1 F, $^4J_{\text{FF}} = 11$ Hz, aryl-CF), -132.1 (d, 2 F, $^3J_{\text{FF}} = 21$ Hz, aryl-CF), -166.3 (m, 1 F, aryl-CF).

 $B_2\text{pin}_2$:

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (64.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 31.6$ (s (br), 2 B, B-B).

1-Bpin-(2,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$) (20a^{pin}):

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.05$ (s, 12 H, CH_3), 6.40 (m, 1 H, aryl_F-CH), 7.29 (m, 1 H, aryl_F-CH).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (188.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -116.2$ (m, 1 F, aryl-CF), -133.3 (m, 2 F, aryl-CF).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (64.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 29.9$ (s (br), 1 B, Bpin).

1-Bpin-(3,4,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$) (20a^{pin}):

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (188.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -135.5$ (d, 2 F, $^3J_{\text{FF}} = 21$ Hz, aryl-CF), -156.7 (t, 1 F, $^3J_{\text{FF}} = 21$ Hz, aryl-CF).

 ^1H -, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ der Reaktionslösung nach 72 h bei 80 °C:

Nach 72 h bei 80 °C werden in der Reaktionslösung $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ (**19**), 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol, 1-Bpin-(2,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$) (**20a^{pin}**) und 1-Bpin-(3,4,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$) (**20a^{pin}**) im NMR-Spektrum detektiert.

[Ni(Mes₂Im)₂(F)(2,3,5-C₆F₃H₂)] (19):

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 1.87 (s (br), 12 H, aryl_{NHC}-CH_{3ortho}), 2.11 (s (br), 12 H, aryl_{NHC}-CH_{3ortho}), 2.42 (s, 12 H, aryl_{NHC}-CH_{3para}), 5.49 (m, 1 H, aryl_F-CH_{ortho}), 5.91 (s, 4 H, NCHCHN), 6.15 (m, 1 H, aryl_F-CH_{para}), 6.85 (s, 4 H, aryl_{NHC}-CH_{meta}), 6.95 (s, 4 H, aryl_{NHC}-CH_{meta}).

¹⁹F{¹H}-NMR (188.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -116.9 (m, 1 F, aryl-CF_{ortho}), -122.9 (d, 1 F, ⁴J_{FF} = 17 Hz, aryl-CF_{meta}), -141.4 (d, 1 F, ³J_{FF} = 32 Hz, aryl-CF_{meta}), -344.2 (s, 1 F, NiF).

1,2,3,5-Tetrafluorbenzol:

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 5.97 (m, 2 H, aryl-CH).

¹⁹F{¹H}-NMR (188.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -114.0 (d, 1 F, ⁴J_{FF} = 11 Hz, aryl-CF), -132.1 (d, 2 F, ³J_{FF} = 21 Hz, aryl-CF), -166.3 (m, 1 F, aryl-CF).

1-Bpin-(2,3,5-C₆F₃H₂) (20a^{pin}):

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 1.05 (s, 12 H, CH₃), 6.40 (m, 1 H, aryl_F-CH), 7.29 (m, 1 H, aryl_F-CH).

¹⁹F{¹H}-NMR (188.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -116.2 (m, 1 F, aryl-CF), -133.3 (m, 2 F, aryl-CF).

¹¹B{¹H}-NMR (64.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 29.9 (s (br), 1 B, Bpin).

1-Bpin-(3,4,5-C₆F₃H₂) (20a^{pin}):

¹⁹F{¹H}-NMR (188.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -135.5 (d, 2 F, ³J_{FF} = 21 Hz, aryl-CF), -156.7 (t, 1 F, ³J_{FF} = 21 Hz, aryl-CF).

^1H -, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR des Rückstands nach 72 h bei 80 °C:

$[\text{NMe}_4]^+$:

^1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 3.11$ (s, 12 H, CH_3).

$[\text{F}_2\text{Bpin}]^-$:

^1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.00$ (s, 12 H, CH_3).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -141.5$ (m, 2 F, BF_2).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 4.99$ (t, 1 B, $^1J_{\text{BF}} = 21$ Hz, BF_2).

$[\text{BF}_4]^-$:

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -151.5$ (s, 4 F, $^{10}\text{BF}_4$), -151.5 (s, 4 F, $^{11}\text{BF}_4$).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -1.20$ (s, 1 B, BF_4).

4.5.2 Defluoroborylierung von Polyfluoraromaten mit $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**)**Darstellung von 1-Bpin-3,5-C₆F₂H₃ (20e^{pin}) als interner Standard**^[42a]

1,3,5-Trifluorbenzol (2.35 mL, $d = 1.277 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 3.00 g, 22.7 mmol) wird zu einem Reaktionsgemisch von $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) (1.38 g, 2.07 mmol, 10 mol%), NMe_4F (0.96 g, 10.3 mmol) und B_2pin_2 (5.24 g, 20.7 mmol) in 50 mL Methylcyclopentan bei Raumtemperatur zugegeben und für 17 h auf 80 °C erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch über Celite filtriert und mit Diethylether (60 mL) gewaschen. Das Filtrat wird *in vacuo* eingeeengt und über Kieselgel-Säulenchromatographie erst mit *n*-Hexan als mobile Phase und anschließend mit einem Gemisch aus *n*-Hexan/Ethylacetat (100:1) getrennt. Die Fraktionen, welche das Produkt 1-Bpin-3,5-C₆F₂H₃ (**20e^{pin}**) enthalten, werden vereint und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 4.16 g (17.3 mmol, 84 %) eines farblosen Feststoffes.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur publizierten überein.^[42a, 136]

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl_3 , 296 K): $\delta = 1.34$ (s, 12 H, CH_3), 6.87 (tt, 1 H, $^3J_{\text{FH}} = 9.0 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 2.4 \text{ Hz}$, $\text{aryl-F-CH}_{\text{para}}$), 7.28 (m, 2 H, $\text{aryl-F-CH}_{\text{ortho}}$).

¹⁹F{¹H}-NMR (188.1 MHz, CDCl_3 , 296 K): $\delta = -110.9$ (s, 2 F, $\text{aryl-CF}_{\text{meta}}$).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 296 K): $\delta = 24.8$ (CH_3), 84.4 (CCH_3), CB nicht detektiert, 106.5 ($\text{aryl-F-CH}_{\text{para}}$), 116.8 (aryl-F-CF), 162.7 ($\text{aryl-F-CH}_{\text{ortho}}$).

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, CDCl_3 , 296 K): $\delta = 30.3$ (Bpin).

GC/MS (t = 7.01 - 7.02 min): m/z 240.1 [M]⁺.

Allgemeine Durchführung der Defluoroborylierung von 1,3,5-Trifluorbenzol unter Variation der Nickel(0)-Komplexe

[Ni⁰] (21.1 μ mol, 10 mol%), B₂pin₂ (53.6 mg, 211 μ mol, 1 Äq.) und NMe₄F (9.8 mg, 106 μ mol, 0.5 Äq) werden in 8 mL Methylcyclohexan vorgelegt. Der Reaktionsansatz wird mit 1,3,5-Trifluorbenzol (24.0 μ L, 30.7 mg, 232 μ mol, 1.1 Äq.) und 12.0 μ L Dodecan (interner Standard) versetzt. Der Umsatz wird nach 0.5 h bei Raumtemperatur und nach 16 h bei 80 °C mittels GC/MS bestimmt (Tabelle 16).

Tabelle 16: Ausbeute von 1-Bpin-3,5-C₆F₂H₃ (**20e^{pin}**) der Defluoroborylierung von 1,3,5-C₆F₃H₃ mit B₂pin₂, NMe₄F unter Variation der Nickel(0)-Komplexe [Ni⁰] in Methylcyclohexan nach 0.5 h (RT) und 16 h (80 °C).

[Ni ⁰]	Ausbeute 0.5 h (RT) [%] ^{a)}	Ausbeute 16 h (80 °C) [%] ^{a)}
[Ni(Dipp ₂ Im)(η^6 -C ₇ H ₈)] (6)	30	80
[Ni(Mes ₂ Im) ₂] (5)	25	75
[Ni(Dipp ₂ Im)(CO) ₃] (50)	0	35
[Ni(Me ₂ Im) ₂ (η^2 -C ₂ H ₄)] (51)	0	5
[Ni(ⁱ Pr ₂ Im) ₄ (μ -(η^2 : η^2)-COD)] (1)	0	3
[Ni(ⁱ Pr ₂ Im ^{Me}) ₂ (CO) ₂] (52)	2	3
[Ni(ⁱ Pr ₂ Im) ₂ (η^2 -C ₂ H ₄)] (1b)	0	0
[Ni(ⁱ Pr ₂ Im) ₂ (CO) ₂] (53)	0	0

^{a)} Ausbeute wurden mittels GC/MS aus der Reaktionsmischung mit Dodecan als interner Standard bestimmt.

Allgemeine Durchführung der Defluoroborylierung von Polyfluoraromaten mit den Diboranen B_2X_2 (X = cat, pin, neop) und $[Ni(Dipp_2Im)(\eta^6-C_7H_8)]$ (6**) als Katalysator**

$[Ni(Dipp_2Im)(\eta^6-C_7H_8)]$ (**6**) (5.00 mg, 9.2 μ mol, 5 mol%), B_2X_2 (X = pin: 46.7 mg, 184 μ mol, 1 Äq.; X = neop: 41.7 mg, 184 μ mol, 1 Äq.; X = cat: 43.8 mg, 184 μ mol, 1 Äq.) und NMe_4F (8.57 mg, 92 μ mol, 0.5 Äq.) werden in 8 mL Methylcyclohexan vorgelegt. Der Reaktionsansatz wird mit dem entsprechenden Fluoraromat (202 μ mol, 1.1 Äq.) versetzt. Der Umsatz wird nach 0.5 h bei Raumtemperatur und nach 16 h bei 80 °C mittels GC/MS überprüft und die Ausbeuten schließlich mittels $^{19}F\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt (Kapitel 3.4.2, Tabelle 14).

Spektroskopischen Daten der borylierten Fluoraromaten zur Bestimmung der Ausbeuten in Tabelle 14: B_2pin_2 :

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur publizierten überein.^[42a, 42c, 136-137]

*1-Bpin-2- C_6FH_4 (**20b^{pin}**):*

$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (188.1 MHz, 296 K): $\delta = -102.8$ (s, 1 F, aryl-CF).

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (64.1 MHz, 296 K): $\delta = 30.7$ (s (br), 1 B, Bpin).

GC/MS (t = 7.50 - 7.51 min): m/z 222.1 $[M]^+$.

*1-Bpin-4- C_6FH_4 (**20c^{pin}**):*

$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (188.1 MHz, 296 K): $\delta = -108.4$ (s, 1F, aryl-CF).

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (64.1 MHz, 296 K): $\delta = 30.5$ (s (br), 1 B, Bpin).

GC/MS (t = 7.50 - 7.52 min): m/z 222.1 $[M]^+$.

1-Bpin-2,3-C₆F₂H₃ (20d^{pin}):

¹⁹F{¹H}-NMR (188.1 MHz, 296 K): $\delta = -127.5$ (d, $^3J_{\text{FF}} = 20.7$ Hz, 1 F, aryl-CF), -139.5 (d, $^3J_{\text{FF}} = 20.7$ Hz, 1 F, aryl-CF).

¹¹B{¹H}-NMR (64.1 MHz, 296 K): $\delta = 29.9$ (s (br), 1 B, Bpin).

GC/MS (t = 7.55 - 7.57 min): m/z 240.1 [M]⁺.

1-Bpin-3,5-C₆F₂H₃ (20e^{pin}):

¹⁹F{¹H}-NMR (188.1 MHz, 296 K): $\delta = -111.0$ (s, 2 F, aryl-CF).

¹¹B{¹H}-NMR (64.1 MHz, 296 K): $\delta = 30.1$ (s (br), 1 B, Bpin).

GC/MS (t = 7.01 - 7.02 min): m/z 240.1 [M]⁺.

1,2-(Bpin)₂-5-C₆FH₃ (20e^{pin}):

¹⁹F{¹H}-NMR (188.1 MHz, 296 K): $\delta = -116.1$ (s, 1 F, aryl-CF).

¹¹B{¹H}-NMR (64.1 MHz, 296 K): $\delta = 30.1$ (s (br), 2 B, Bpin).

GC/MS (t = 8.11 - 8.12 min): m/z 348.2 [M]⁺.

1-Bpin-2,3,5-C₆F₃H₂ (20a^{pin}):

¹⁹F{¹H}-NMR (188.1 MHz, 296 K): $\delta = -117.3$ (m, 1 F, aryl-CF), -132.9 (m, 1 F, aryl-CF), -134.3 (m, 1 F, aryl-CF).

¹¹B{¹H}-NMR (64.1 MHz, 296 K): $\delta = 29.2$ (s (br), 1 B, Bpin).

GC/MS (t = 7.23 - 7.25 min): m/z 258.1 [M]⁺.

1-Bpin-3,4,5-C₆F₃H₂ (20a^{pin}):

¹⁹F{¹H}-NMR (188.1 MHz, 296 K): $\delta = -136.3$ (d, $^3J_{\text{FF}} = 18.4$ Hz, 2 F, aryl-CF), -157.3 (t, $^3J_{\text{FF}} = 18.4$ Hz, 1 F, aryl-CF).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64.1 MHz, 296 K): $\delta = 29.2$ (s (br), 1 B, Bpin).

GC/MS (t = 7.06 - 7.07 min): m/z 258.1 [M]⁺.

1-Bpin-2,4,5-C₆F₃H₂ (20^fpin):

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188.1 MHz, 296 K): $\delta = -103.2$ (m, 1 F, aryl-CF), -129.4 (m, 1 F, aryl-CF), -145.1 (m, 1 F, aryl-CF).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64.1 MHz, 296 K): $\delta = 29.0$ (s (br), 1 B, Bpin).

GC/MS (t = 7.18 - 7.19 min): m/z 258.1 [M]⁺.

1,4-(Bpin)₂-2,5-C₆F₂H₂ (20^fpin):

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188.1 MHz, 296 K): $\delta = -108.2$ (d, $^5J_{\text{FF}} = 18.3$ Hz, 2 F, aryl-CF).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64.1 MHz, 296 K): $\delta = 29.0$ (s (br), 1 B, Bpin).

GC/MS (t = 8.93 - 8.94 min): m/z 366.2 [M]⁺.

1-Bpin-2,3,4,5-C₆F₄H (20^gpin):

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188.1 MHz, 296 K): $\delta = -127.6$ (m, 1 F, aryl-CF), -140.4 (m, 1 F, aryl-CF), -151.2 (m, 1 F, aryl-CF), -156.7 (m, 1 F, aryl-CF).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64.1 MHz, 296 K): $\delta = 29.5$ (s (br), 1 B, Bpin).

GC/MS (t = 7.13 - 7.15 min): m/z 276.1 [M]⁺.

B₂neop₂:

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur publizierten überein.^[26g, 138]

1-Bneop-2-C₆FH₄ (20b^{neop}):

¹⁹F{¹H}-NMR (188.1 MHz, 296 K): $\delta = -102.7$ (s, 1 F, aryl-CF).

¹¹B{¹H}-NMR (64.1 MHz, 296 K): $\delta = 26.4$ (s (br), 1 B, Bneop).

GC/MS (t = 7.98 - 8.00 min): m/z 208.1 [M]⁺.

1-Bneop-4-C₆FH₄ (20c^{neop}):

¹⁹F{¹H}-NMR (188.1 MHz, 296 K): $\delta = -109.7$ (s, 1F, aryl-CF).

¹¹B{¹H}-NMR (64.1 MHz, 296 K): $\delta = 27.4$ (s (br), 1 B, Bneop).

GC/MS (t = 7.71 - 7.72 min): m/z 208.1 [M]⁺.

1-Bneop-2,3-C₆F₂H₃ (20d^{neop}):

¹⁹F{¹H}-NMR (188.1 MHz, 296 K): $\delta = -129.0$ (d, ³J_{FF} = 20.7 Hz, 1 F, aryl-CF), -139.4 (d, ³J_{FF} = 20.7 Hz, 1 F, aryl-CF).

¹¹B{¹H}-NMR (64.1 MHz, 296 K): $\delta = 26.5$ (s (br), 1 B, Bneop).

GC/MS (t = 8.05 - 8.07 min): m/z 226.1 [M]⁺.

1-Bneop-3,5-C₆F₂H₃ (20e^{neop}):

¹⁹F{¹H}-NMR (188.1 MHz, 296 K): $\delta = -111.7$ (s, 2 F, aryl-CF).

¹¹B{¹H}-NMR (64.1 MHz, 296 K): $\delta = 27.2$ (s (br), 1 B, Bneop).

GC/MS (t = 7.56 - 7.58 min): m/z 226.1 [M]⁺.

1,2-(Bneop)₂-5-C₆FH₃ (20e^{neop}):

¹⁹F{¹H}-NMR (188.1 MHz, 296 K): $\delta = -117.2$ (s, 1 F, aryl-CF).

¹¹B{¹H}-NMR (64.1 MHz, 296 K): $\delta = 27.2$ (s (br), 2 B, Bneop).

GC/MS (t = 8.66 - 8.68 min): m/z 320.2 [M]⁺.

1-Bneop-2,3,5-C₆F₃H₂ (20a^{neop}):

¹⁹F{¹H}-NMR (188.1 MHz, 296 K): $\delta = -117.5$ (m, 1 F, aryl-CF), -134.5 (m, 2 F, aryl-CF).

¹¹B{¹H}-NMR (64.1 MHz, 296 K): $\delta = 26.1$ (s (br), 1 B, Bneop).

GC/MS (t = 7.76 - 7.77 min): m/z 244.1 [M]⁺.

1-Bneop-3,4,5-C₆F₃H₂ (20a^{neop}):

¹⁹F{¹H}-NMR (188.1 MHz, 296 K): $\delta = -136.5$ (d, $^3J_{FF} = 20.3$ Hz, 2 F, aryl-CF), -158.1 (t, $^3J_{FF} = 20.3$ Hz, 1 F, aryl-CF).

¹¹B{¹H}-NMR (64.1 MHz, 296 K): $\delta = 26.1$ (s (br), 1 B, Bneop).

GC/MS (t = 7.62 - 7.64 min): m/z 244.1 [M]⁺.

1-Bneop-2,4,5-C₆F₃H₂ (20f^{neop}):

¹⁹F{¹H}-NMR (188.1 MHz, 296 K): $\delta = -104.3$ (m, 1 F, aryl-CF), -130.5 (m, 1 F, aryl-CF), -145.2 (m, 1 F, aryl-CF).

¹¹B{¹H}-NMR (64.1 MHz, 296 K): $\delta = 25.7$ (s (br), 1 B, Bneop).

GC/MS (t = 7.69 - 7.70 min): m/z 244.1 [M]⁺.

1,4-(Bneop)₂-2,5-C₆F₂H₂ (**20f^{neop}**):

¹⁹F{¹H}-NMR (188.1 MHz, 296 K): δ = -111.9 (s, 2 F, aryl-CF).

¹¹B{¹H}-NMR (64.1 MHz, 296 K): δ = 25.7 (s (br), 2 B, Bneop).

GC/MS (t = 8.73 - 8.74 min): m/z 338.2 [M]⁺.

1-Bneop-2,3,4,5-C₆F₄H (**20g^{neop}**):

¹⁹F{¹H}-NMR (188.1 MHz, 296 K): δ = -129.7 (m, 1 F, aryl-CF), -141.3 (m, 1 F, aryl-CF), -153.1 (m, 1 F, aryl-CF), -157.3 (m, 1 F, aryl-CF).

¹¹B{¹H}-NMR (64.1 MHz, 296 K): δ = 26.4 (s (br), 1 B, Bneop).

GC/MS (t = 7.69 - 7.70 min): m/z 262.1 [M]⁺.

Darstellung von 1-Bpin-3,5-C₆F₂H₃ (**20e^{pin}**) mit [Ni(Dipp₂Im)(η^6 -C₇H₈)] (**6**) als Katalysator

1,3,5-Trifluorbenzol (0.90 mL, $d = 1.277 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 1.13 g, 8.58 mmol) wird zu einem Reaktionsgemisch von [Ni(Dipp₂Im)(η^6 -C₇H₈)] (**6**) (0.21 g, 0.39 mmol, 5 mol%), NMe₄F (0.36 g, 3.90 mmol) und B₂pin₂ (1.98 g, 7.80 mmol) in 30 mL Methylcyclohexan bei Raumtemperatur zugegeben und für 24 h auf 85 °C erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch über Celite filtriert und mit Diethylether (35 mL) gewaschen. Das Filtrat wird *in vacuo* eingeeengt und über Kieselgel-Säulenchromatographie mit *n*-Hexan als mobile Phase getrennt und die Fraktionen, welche das Produkt 1-Bpin-3,5-C₆F₂H₃ enthalten vereint und *in vacuo* eingeeengt. Das erhaltene Rohprodukt wird über Kieselgel-Säulenchromatographie mit einem Gemisch aus *n*-Hexan/Ethylacetat (10:1) als mobile Phase getrennt und die Fraktionen, welche das Produkt 1-Bpin-3,5-C₆F₂H₃ enthalten, vereint und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 1.37 g (5.69 mmol, 73 %) eines farblosen Feststoffes.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur publizierten überein.^{[42a,}

136]

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 296 K): $\delta = 1.34$ (s, 12 H, CH_3), 6.87 (tt, 1 H, $^3J_{\text{FH}} = 9.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, aryl- CH_{para}), 7.28 (m, 2 H, aryl- CH_{ortho}).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (376.8 MHz, CDCl_3 , 296 K): $\delta = -110.9$ (s, 2 F, aryl- F_{meta}).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.8 MHz, CDCl_3 , 296 K): $\delta = -110.9$ (t, $^3J_{\text{FH}} = 8.8$ Hz, 2 F, aryl- F_{meta}).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.5 MHz, CDCl_3 , 296 K): $\delta = 30.3$ (s (br), 1 B, Bpin).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.5 MHz, CDCl_3 , 296 K): $\delta = 30.3$ (s (br), 1 B, Bpin)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , 296 K): $\delta = 24.8$ (CH_3), 84.4 (CCH_3), CB nicht detektiert, 106.5 (aryl- $\text{F-CH}_{\text{para}}$), 116.8 (aryl- F-CF), 162.7 (aryl- $\text{F-CH}_{\text{ortho}}$).

GC/MS (t = 7.01 - 7.02 min): m/z 240.1 $[\text{M}]^+$.

4.5.3 Mechanistische Untersuchungen zur C–F-Borylierung von 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol mit $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) als Katalysator

Ausgehend von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**):

$[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) (5.00 mg, 9.2 μmol , 5 mol%), B_2neop_2 (41.7 mg, 184 μmol , 1 Äq.) und NMe_4F (8.57 mg, 92 μmol , 0.5 Äq.) werden in 0.7 mL Methylcyclohexan in einem Young-NMR-Rohr vorgelegt und anschließend bei Raumtemperatur 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol (21.7 μL , 30.3 mg, 202 μmol , 1.1 Äq.) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird nach NMR-spektroskopischer Untersuchung für 24 h auf 85 °C erhitzt und erneut NMR-spektroskopisch untersucht. Anschließend wird der entstandene farblose Feststoff abgetrennt und sowohl die Reaktionslösung als auch der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht.

Ausgehend von $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**36**):

$[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**36**) (4.00 mg, 3.4 μmol , 2.5 mol%), B_2neop_2 (38 mg, 168 μmol , 1 Äq.) und NMe_4F (7.80 mg, 83.7 μmol , 0.5 Äq.) werden in 0.7 mL Methylcyclohexan in einem Young-NMR-Rohr vorgelegt und anschließend bei Raumtemperatur 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol (19.9 μL , 27.7 mg, 184 μmol , 1.1 Äq.)

hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird nach NMR-spektroskopischer Untersuchung für 24 h auf 85 °C erhitzt und erneut NMR-spektroskopisch untersucht. Anschließend wird der entstandene farblose Feststoff abgetrennt und sowohl die Reaktionslösung als auch der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR nach 6 h bei Raumtemperatur:

Ausgehend von **6** werden nach 6 h bei Raumtemperatur neben nicht reagiertem 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol und B_2neop_2 , 1-Bneop-2,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ (**20a^{neop}**) sowie in Spuren 1-Bneop-3,4,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ (**20a'^{neop}**) im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert.

1,2,3,5-Tetrafluorbenzol:

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188.1 MHz, 296 K): $\delta = -114.6$ (m, 1 F, aryl-CF), -132.2 (d, 2 F, $^3J_{\text{FF}} = 21$ Hz, aryl-CF), -166.7 (m, 1 F, aryl-CF).

B_2neop_2 :

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64.1 MHz, 296 K): $\delta = 27.4$ (s (br), 2 B, B–B).

1-Bneop-2,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ (20a^{neop}**):**

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188.1 MHz, 296 K): $\delta = -117.4$ (m, 1 F, aryl-CF), -134.5 (m, 2 F, aryl-CF).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64.1 MHz, 296 K): $\delta = 26.2$ (s (br), 1 B, Bneop).

1-Bneop-3,4,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ (20a'^{neop}**):**

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188.1 MHz, 296 K): $\delta = -136.5$ (d, 2 F, $^3J_{\text{FF}} = 20.3$ Hz, aryl-CF), -158.2 (t, 1 F, $^3J_{\text{FF}} = 20.3$ Hz, aryl-CF).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64.1 MHz, 296 K): $\delta = 26.2$ (s (br), 1 B, Bneop).

Ausgehend von **36** wird nach 6 h bei Raumtemperatur $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**36**), 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol und B_2neop_2 im NMR-Spektrum detektiert.

$[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (36**):**

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188.1 MHz, 296 K): $\delta = -122.4$ (m, 2 F, aryl-CF), -122.8 (m, 2 F, aryl-CF), -139.5 (d, 2 F, $^3J_{\text{FF}} = 30$ Hz, aryl-CF), -435.9 (s, 2 F, NiF).

1,2,3,5-Tetrafluorbenzol:

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188.1 MHz, 296 K): $\delta = -114.6$ (m, 1 F, aryl-CF), -132.2 (d, 2 F, $^3J_{\text{FF}} = 21$ Hz, aryl-CF), -166.7 (m, 1 F, aryl-CF).

B_2neop_2 :

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64.1 MHz, 296 K): $\delta = 27.4$ (s (br), 2 B, B–B).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR nach 24 h bei 85 °C:

Ausgehend von **6** werden nach 24 h bei 85 °C, 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol, 1-Bneop-2,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ (**20a^{neop}**) und 1-Bneop-3,4,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ (**20a'^{neop}**) im NMR-Spektrum detektiert.

1,2,3,5-Tetrafluorbenzol:

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188.1 MHz, 296 K): $\delta = -114.6$ (m, 1 F, aryl-CF), -132.2 (d, 2 F, $^3J_{\text{FF}} = 21$ Hz, aryl-CF), -166.7 (m, 1 F, aryl-CF).

1-Bneop-2,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ (20a^{neop}**):**

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188.1 MHz, 296 K): $\delta = -117.4$ (m, 1 F, aryl-CF), -134.5 (m, 2 F, aryl-CF).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64.1 MHz, 296 K): $\delta = 26.2$ (s (br), 1 B, Bneop).

1-Bneop-3,4,5-C₆F₃H₂ (20a^{neop}):

¹⁹F{¹H}-NMR (188.1 MHz, 296 K): $\delta = -136.5$ (d, 2 F, $^3J_{FF} = 20.3$ Hz, aryl-CF), -158.2 (t, 1 F, $^3J_{FF} = 20.3$ Hz, aryl-CF).

¹¹B{¹H}-NMR (64.1 MHz, 296 K): $\delta = 26.2$ (s (br), 1 B, Bneop).

Ausgehend von **36** werden nach 24 h bei 85 °C [$\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})\}_2$] (**36**), 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol, 1-Bneop-2,3,5-C₆F₃H₂ (**20a^{neop}**) und 1-Bneop-3,4,5-C₆F₃H₂ (**20a^{neop}**) im NMR-Spektrum detektiert.

[$\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})\}_2$] (36**):**

¹⁹F{¹H}-NMR (188.1 MHz, 296 K): $\delta = -122.4$ (m, 2 F, aryl-CF), -122.8 (m, 2 F, aryl-CF), -139.5 (d, 2 F, $^3J_{FF} = 30$ Hz, aryl-CF), -435.9 (s, 2 F, NiF).

1,2,3,5-Tetrafluorbenzol:

¹⁹F{¹H}-NMR (188.1 MHz, 296 K): $\delta = -114.6$ (m, 1 F, aryl-CF), -132.2 (d, 2 F, $^3J_{FF} = 21$ Hz, aryl-CF), -166.7 (m, 1 F, aryl-CF).

1-Bneop-2,3,5-C₆F₃H₂ (20a^{neop}):

¹⁹F{¹H}-NMR (188.1 MHz, 296 K): $\delta = -117.4$ (m, 1 F, aryl-CF), -134.5 (m, 2 F, aryl-CF).

¹¹B{¹H}-NMR (64.1 MHz, 296 K): $\delta = 26.2$ (s (br), 1 B, Bneop).

1-Bneop-3,4,5-C₆F₃H₂ (20a^{neop}):

¹⁹F{¹H}-NMR (188.1 MHz, 296 K): $\delta = -136.5$ (d, 2 F, $^3J_{FF} = 20.3$ Hz, aryl-CF), -158.2 (t, 1 F, $^3J_{FF} = 20.3$ Hz, aryl-CF).

¹¹B{¹H}-NMR (64.1 MHz, 296 K): $\delta = 26.2$ (s (br), 1 B, Bneop).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR des Rückstandes nach 24 h bei 85 °C:

In dem Rückstand der Reaktionslösungen, ausgehend von **6** und **36**, werden nach 24 h bei 85 °C jeweils $[\text{NMe}_4]^+[\text{BneopF}_2]^-$ und $[\text{NMe}_4]^+[\text{BF}_4]^-$ im NMR-Spektrum detektiert.

$[\text{NMe}_4]^+$:

^1H -NMR (200.1 MHz, CD_3CN , 296 K): $\delta = 3.10$ (s, 12 H, CH_3).

$[\text{BneopF}_2]^-$:

^1H -NMR (200.1 MHz, CD_3CN , 296 K): $\delta = 0.81$ (s, 6 H, CH_3), 3.30 (s (br), 4 H, CH_2).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188.1 MHz, CD_3CN , 296 K): $\delta = -150.3$ (m, 2 F, BF_2).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64.1 MHz, CD_3CN , 296 K): $\delta = 0.65$ (t, 1 B, $^1J_{\text{BF}} = 19$ Hz, BF_2).

$[\text{BF}_4]^-$:

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188.1 MHz, CD_3CN , 296 K): $\delta = -151.5$ (s, 4 F, $^{10}\text{BF}_4$), -151.5 (s, 4 F, $^{11}\text{BF}_4$).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64.1 MHz, CD_3CN , 296 K): $\delta = -1.20$ (s, 1 B, BF_4).

5 Kristallographischer Teil

5.1 Allgemeine Bemerkungen

Die im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Einkristallstrukturanalysen wurden durch röntgenographische Untersuchungen an einem Bruker Smart Apex I Diffraktometer (ausgestattet mit einem CCD-Detektor und einer nicht kommerziell erhältlichen Kühleinheit), einem Bruker X8 Apex II Diffraktometer (ausgestattet mit einem CCD-Detektor und einer Oxford Cryosystem-Kühleinheit), einem Bruker Apex II Diffraktometer (ausgestattet mit einem CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator) beziehungsweise einem Bruker D8-QUEST Diffraktometer (ausgestattet mit einem CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator) erhalten. Als Strahlungsquelle diente eine Röntgenröhre mit einer Drehanode mit Mo-K α -Strahlung (0.71073 Å) ausgestattet mit einem nachgeschalteten Graphit- beziehungsweise Multilayer-Monochromator. Die Einkristalle wurden mit perfluorierten Polyalkylether an einem Glasfaden oder Micro Mount auf dem Goniometerkopf befestigt. Die in den Veröffentlichungen verwendeten kristallographischen Daten wurden bei dem Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar. Wichtige kristallographische Daten und Parameter sind in Kap. 5.3 aufgeführt.

5.2 Einkristallstrukturanalysen

Die Einkristallstrukturanalysen lassen sich in folgende Punkte unterteilen:

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- beziehungsweise Polarisationskorrektur.

4. Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit Hilfe des Programmpakets SHELXTL.^[139] Lösung der Kristallstruktur 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.

Die angegebenen Gütefaktoren R_1 (für die beobachteten Daten) und wR_2 (für alle Daten) lassen sich nach folgenden Gleichungen berechnen:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_0| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_0|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_0^2)^2}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{(m - n)}}$$

mit m = Zahl der Reflexe und n = Zahl der Parameter

Die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Atomfaktors f_0 wurde durch die Arbeiten von Debye und Waller eingeführt.^[140] Mit dem Debye-Waller-Korrekturfaktor B ergibt sich für den temperaturabhängigen Atomfaktor f :

$$f = f_0 \cdot \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

mit $B = 8\pi^2 \bar{u}^2 = 8\pi^2 U$

\bar{u} ist die mittlere quadratische Auslenkung des Atoms senkrecht zur Netzebene. 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} beziehungsweise U_{iso} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

mit a_{ij} = Gitterkonstanten und a_{ij}^* = reziproke Gitterkonstanten

Die R_1 - und wR_2 -Werte beziehen sich jeweils auf beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$) beziehungsweise auf alle Daten. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Sofern nicht anders vermerkt, wurden den Wasserstoffatomen idealisierte Positionen zugewiesen.

5.3 Kristallographische Daten

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(Me)(CF₃-C₆F₄)] (10)

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **10** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 1850055 hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(Me)(4-C₆F₅-C₆F₄)] (11)

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **11** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 1850056 hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(Et)(C₆F₅)] (12)

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **12** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 1850057 hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(Et)(4-C₆F₅-C₆F₄)] (14)

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **14** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 1850058 hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (22)

C₄₈H₄₈F₆N₄Ni, $M_r = 853.61 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T = 200(2) \text{ K}$, Wellenlänge = 0.71073 Å, orthorhombische Raumgruppe P_{bca} , $a = 20.5349(10) \text{ Å}$, $b = 18.6375(9) \text{ Å}$, $c = 22.7188(12) \text{ Å}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 8694.9(8) \text{ Å}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.304 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.510 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 3568$, 115783 Reflexe gemessen in dem Bereich von $1.726 < \theta < 26.806^\circ$, unabhängige Reflexe 9293, 6964 beobachtete Reflexe in $[I > 2\sigma(I)]$, 620 verfeinerte Parameter, 372 Einschränkungen, Gütefaktoren R für alle Daten $R_1 = 0.0815$, $wR_2 = 0.1358$, für $[I > 2\sigma(I)]$ $R_1 = 0.0567$, $wR_2 = 0.1233$, Restelektronendichte 0.535/-0.497 e·Å⁻³, $\text{Goof} = 1.090$.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(2,3,5,6-C₅F₄N)] (23)

C₄₇H₄₈F₅N₅Ni, $M_r = 836.61 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T = 100(2) \text{ K}$, Wellenlänge = 0.71073 Å, orthorhombische Raumgruppe P_{bca} , $a = 20.0292(16) \text{ Å}$, $b = 18.4196(14) \text{ Å}$, $c = 22.4625(16) \text{ Å}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 8287.1(11) \text{ Å}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.341 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.531 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 3504$, 48652 Reflexe gemessen in dem Bereich von $1.754 < \theta < 26.784^\circ$, unabhängige Reflexe 8820, 5766 beobachtete Reflexe in $[I > 2\sigma(I)]$, 535 verfeinerte Parameter, 0 Einschränkungen, Gütefaktoren R für alle Daten $R_1 = 0.0968$, $wR_2 = 0.1541$, für $[I > 2\sigma(I)]$ $R_1 = 0.0500$, $wR_2 = 0.1240$, Restelektronendichte 0.883/-0.940 e·Å⁻³, $\text{Goof} = 1.035$.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(2,3,5,6-C₆F₄H)] (24)

C₄₈H₄₉F₅N₄Ni, $M_r = 835.62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T = 100(2) \text{ K}$, Wellenlänge = 0.71073 Å, orthorhombische Raumgruppe P_{bca} , $a = 20.0814(16) \text{ Å}$, $b = 18.4603(14) \text{ Å}$, $c = 22.7528(18) \text{ Å}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 8434.7(11) \text{ Å}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.316 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.521 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 3504$, 67305 Reflexe gemessen in dem Bereich von $1.745 < \theta < 26.787^\circ$, unabhängige Reflexe 8981, 6748 beobachtete Reflexe in $[I > 2\sigma(I)]$, 535 verfeinerte Parameter, 0 Einschränkungen, Gütefaktoren R für alle Daten $R_1 = 0.0724$, $wR_2 = 0.1203$, für $[I > 2\sigma(I)]$ $R_1 = 0.0463$, $wR_2 = 0.1166$, Restelektronendichte 0.499/-0.526 e·Å⁻³, $\text{Goof} = 1.039$.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)₂] (27)

C₄₂H₄₈F₂N₄Ni, $M_r = 705.55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T = 100(2) \text{ K}$, Wellenlänge = 0.71073 Å, orthorhombische Raumgruppe P_{bca} , $a = 17.054(2) \text{ Å}$, $b = 18.722(3) \text{ Å}$, $c = 22.837(3) \text{ Å}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 7291.4(17) \text{ Å}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.285 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.578 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 2992$, 96913 Reflexe gemessen in dem Bereich von $2.176 < \theta < 27.173^\circ$, unabhängige Reflexe 8064, 5785 beobachtete Reflexe in $[I > 2\sigma(I)]$, 454 verfeinerte Parameter, 0 Einschränkungen, Gütefaktoren R für alle Daten $R_1 = 0.0891$, $wR_2 = 0.1766$, für $[I > 2\sigma(I)]$ $R_1 = 0.0576$, $wR_2 = 0.1478$, Restelektronendichte 0.729/-0.921 e·Å⁻³, $\text{Goof} = 1.051$.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [Ni'(Mes₂Im)₂(C₆F₅)] (29)

C₄₈H₄₈F₅N₄Ni, $M_r = 834.61 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T = 100(2) \text{ K}$, Wellenlänge = 1.54184 Å, monokline Raumgruppe $C2/c$, $a = 17.3579(3) \text{ Å}$, $b = 13.3131(2) \text{ Å}$, $c = 19.0795(3) \text{ Å}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 105.933^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 4239.65(12) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.308 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu = 1.159 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1748$, 25553 Reflexe gemessen in dem Bereich von $4.103 < \theta < 77.702^\circ$, unabhängige Reflexe 4419, 4147 beobachtete Reflexe in $[I > 2\sigma(I)]$, 270 verfeinerte Parameter, 0 Einschränkungen, Gütefaktoren R für alle Daten $R_1 = 0.0430$, $wR_2 = 0.1096$, für $[I > 2\sigma(I)]$ $R_1 = 0.0400$, $wR_2 = 0.1067$, Restelektronendichte 1.409/-0.449 e·Å⁻³, $\text{Goof} = 1.083$.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [Ni'(Mes₂Im)₂(2,3,5,6-C₆F₄H)] (31)

C₄₈H₄₉F₄N₄Ni, $M_r = 816.62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T = 100(2) \text{ K}$, Wellenlänge = 0.71073 Å, monokline Raumgruppe $C2/c$, $a = 21.976(3) \text{ Å}$, $b = 13.1060(15) \text{ Å}$, $c = 17.395(3) \text{ Å}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 122.824(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 4210.2(11) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.288 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.517 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1716$, 20673 Reflexe gemessen in dem Bereich von $1.905 < \theta < 26.855^\circ$, unabhängige Reflexe 4504, 3821 beobachtete Reflexe in $[I > 2\sigma(I)]$, 265 verfeinerte Parameter, 0 Einschränkungen, Gütefaktoren R für alle Daten $R_1 = 0.0533$, $wR_2 = 0.1214$, für $[I > 2\sigma(I)]$ $R_1 = 0.0440$, $wR_2 = 0.1150$, Restelektronendichte 1.137/-0.557 e·Å⁻³, $\text{Goof} = 1.040$.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [Ni(Mes₂Im)₂(2,3,5-C₆F₃H₂)] (32)

C₄₈H₅₀F₃N₄Ni, $M_r = 798.63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T = 100(2) \text{ K}$, Wellenlänge = 0.71073 Å, monokline Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 13.8929(5) \text{ Å}$, $b = 10.8012(4) \text{ Å}$, $c = 27.4228(9) \text{ Å}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 91.771(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 4113.1(3) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.290 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.524 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1684$, 85250 Reflexe gemessen in dem Bereich von $2.389 < \theta < 30.522^\circ$, unabhängige Reflexe 12539, 10035 beobachtete Reflexe in $[I > 2\sigma(I)]$, 587 verfeinerte Parameter, 0 Einschränkungen, Gütefaktoren R für alle Daten $R_1 = 0.0527$, $wR_2 = 0.0957$, für $[I > 2\sigma(I)]$ $R_1 = 0.0370$, $wR_2 = 0.0883$, Restelektronendichte 0.394/-0.401 e·Å⁻³, $\text{Goof} = 1.020$.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von trans-[[Ni(Dipp₂Im)(2,3,5,6-C₆F₄H)(μ²-F)]₂] (35)

C₆₆H₇₄F₁₀N₄Ni₂, $M_r = 1230.72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T = 100(2) \text{ K}$, Wellenlänge = 0.71073 Å, monokline Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 12.9948(7) \text{ Å}$, $b = 13.9879(8) \text{ Å}$, $c = 19.3334(11) \text{ Å}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 96.483(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3491.8(3) \text{ Å}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.308 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.611 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1456$, 72291 Reflexe gemessen in dem Bereich von $2.31 < \theta < 25.28^\circ$, unabhängige Reflexe 7503, 5675 beobachtete Reflexe in $[I > 2\sigma(I)]$, 473 verfeinerte Parameter, 0 Einschränkungen, Gütefaktoren R für alle Daten $R_1 = 0.0726$, $wR_2 = 0.1123$, für $[I > 2\sigma(I)]$ $R_1 = 0.0453$, $wR_2 = 0.1021$, Restelektronendichte 0.743/-0.359 e·Å⁻³, $\text{Goof} = 1.044$.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von trans-[[Ni(Dipp₂Im)(2,3,5-C₆F₃H₂)(μ²-F)]₂] (36)

C₆₆H₇₆F₈N₄Ni₂, $M_r = 1194.72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T = 100(2) \text{ K}$, Wellenlänge = 0.71073 Å, orthorhombische Raumgruppe P_{bca} , $a = 15.7835(17) \text{ Å}$, $b = 18.474(2) \text{ Å}$, $c = 20.705(2) \text{ Å}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 6037.3(11) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.314 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.691 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 2512$, 88405 Reflexe gemessen in dem Bereich von $2.353 < \theta < 26.1395^\circ$, unabhängige Reflexe 6035, 4927 beobachtete Reflexe in $[I > 2\sigma(I)]$, 390 verfeinerte Parameter, 0 Einschränkungen, Gütefaktoren R für alle Daten $R_1 = 0.0811$, $wR_2 = 0.1744$, für $[I > 2\sigma(I)]$ $R_1 = 0.0697$, $wR_2 = 0.1694$, Restelektronendichte 1.571/-0.645 e·Å⁻³, $\text{Goof} = 1.131$.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*-[Ni(Dipp₂Im)(3,5-C₆F₂H₃)(μ²-F)]₂ (38)

C₆₆H₇₈F₆N₄Ni₂, $M_r = 1158.74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T = 100(2) \text{ K}$, Wellenlänge = 0.71073 Å, orthorhombische Raumgruppe P_{bca} , $a = 15.7635(11) \text{ Å}$, $b = 18.5036(13) \text{ Å}$, $c = 20.7256(14) \text{ Å}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 6045.3(7) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.273 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.684 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 2448$, 44895 Reflexe gemessen in dem Bereich von $2.351 < \theta < 26.737^\circ$, unabhängige Reflexe 6447, 4993 beobachtete Reflexe in $[I > 2\sigma(I)]$, 371 verfeinerte Parameter, 0 Einschränkungen, Gütefaktoren R für alle Daten $R_1 = 0.0468$, $wR_2 = 0.0848$, für $[I > 2\sigma(I)]$ $R_1 = 0.0314$, $wR_2 = 0.0764$, Restelektronendichte $0.377/-0.372 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$, $\text{Goof} = 1.023$.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*-[Ni(Dipp₂Im)(C₆F₅)(μ²-F)]₂ (46)

C₆₆H₇₂F₁₂N₄Ni₂, $M_r = 1266.70 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T = 100(2) \text{ K}$, Wellenlänge = 0.71073 Å, triklinische Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.0399(8) \text{ Å}$, $b = 13.0967(11) \text{ Å}$, $c = 21.7781(16) \text{ Å}$, $\alpha = 92.107(2)^\circ$, $\beta = 90.351(2)^\circ$, $\gamma = 105.522(2)^\circ$, $V = 3031.5(4) \text{ Å}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.387 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.702 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1318$, 23903 Reflexe gemessen in dem Bereich von $2.331 < \theta < 26.605^\circ$, unabhängige Reflexe 12700, 6935 beobachtete Reflexe in $[I > 2\sigma(I)]$, 784 verfeinerte Parameter, 0 Einschränkungen, Gütefaktoren R für alle Daten $R_1 = 0.1301$, $wR_2 = 0.1333$, für $[I > 2\sigma(I)]$ $R_1 = 0.0579$, $wR_2 = 0.1050$, Restelektronendichte $0.573/-0.903 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$, $\text{Goof} = 0.994$.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von (Dipp₂Im)-(C₆F₅) (47)

C₃₇H₃₆F₅N₂, $M_r = 555.66 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T = 100(2) \text{ K}$, Wellenlänge = 0.71073 Å, monokline Raumgruppe $C2/c$, $a = 15.2040(8) \text{ Å}$, $b = 10.4665(5) \text{ Å}$, $c = 20.5379(10) \text{ Å}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 92.5150(10)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3265.1(3) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.277 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.096 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1332$, 17649 Reflexe gemessen in dem Bereich von $2.3645 < \theta < 26.094^\circ$, unabhängige Reflexe 3251, 2753 beobachtete Reflexe in $[I > 2\sigma(I)]$, 248 verfeinerte Parameter, 0 Einschränkungen, Gütefaktoren R für alle Daten $R_1 = 0.0601$, $wR_2 = 0.1228$, für $[I > 2\sigma(I)]$ $R_1 = 0.0498$, $wR_2 = 0.1172$, Restelektronendichte $0.293/-0.535 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$, $\text{Goof} = 1.136$.

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der C–F-Bindungsaktivierung von teil- und perfluorierten Aromaten an NHC-stabilisierten Nickel(0)-Komplexen, sowohl in stöchiometrischen als auch in katalytischen Reaktionen. Der Fokus dieser Arbeit lag auf der Aufklärung der Mechanismen der C–F-Bindungsaktivierungsschritte von teil- und perfluorierten Aromaten an ein- und zweifach NHC-stabilisierten Nickel(0)-Komplexen, auf dem Einsatz dieser Komplexe in katalytischen Kreuzkupplungs- und Borylierungsreaktionen sowie in der Aufklärung der Mechanismen solcher katalytischen Prozesse.

Im ersten Teil der Arbeit wurde die Reaktivität von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ (**1a**) in der Hiyama- und der Negishi-Kreuzkupplungsreaktion perfluorierter Aromaten untersucht. Dabei wurde der Schritt der C–F-Bindungsaktivierung von Hexafluorbenzol an $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ (**1a**) quantenchemisch erneut untersucht.^[50] Die Reaktion von **1a** mit C_6F_6 erfolgt zunächst unter Ausbildung eines Komplexes mit $\eta^2\text{-(C,C)}$ -koordinierenden Hexafluorbenzolliganden, $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$ (**2**). Ausgehend von dieser Zwischenstufe ist sowohl ein konzertierter (Abbildung 73, oben) als auch ein NHC-assistierter (Abbildung 73, unten) Reaktionsmechanismus möglich.

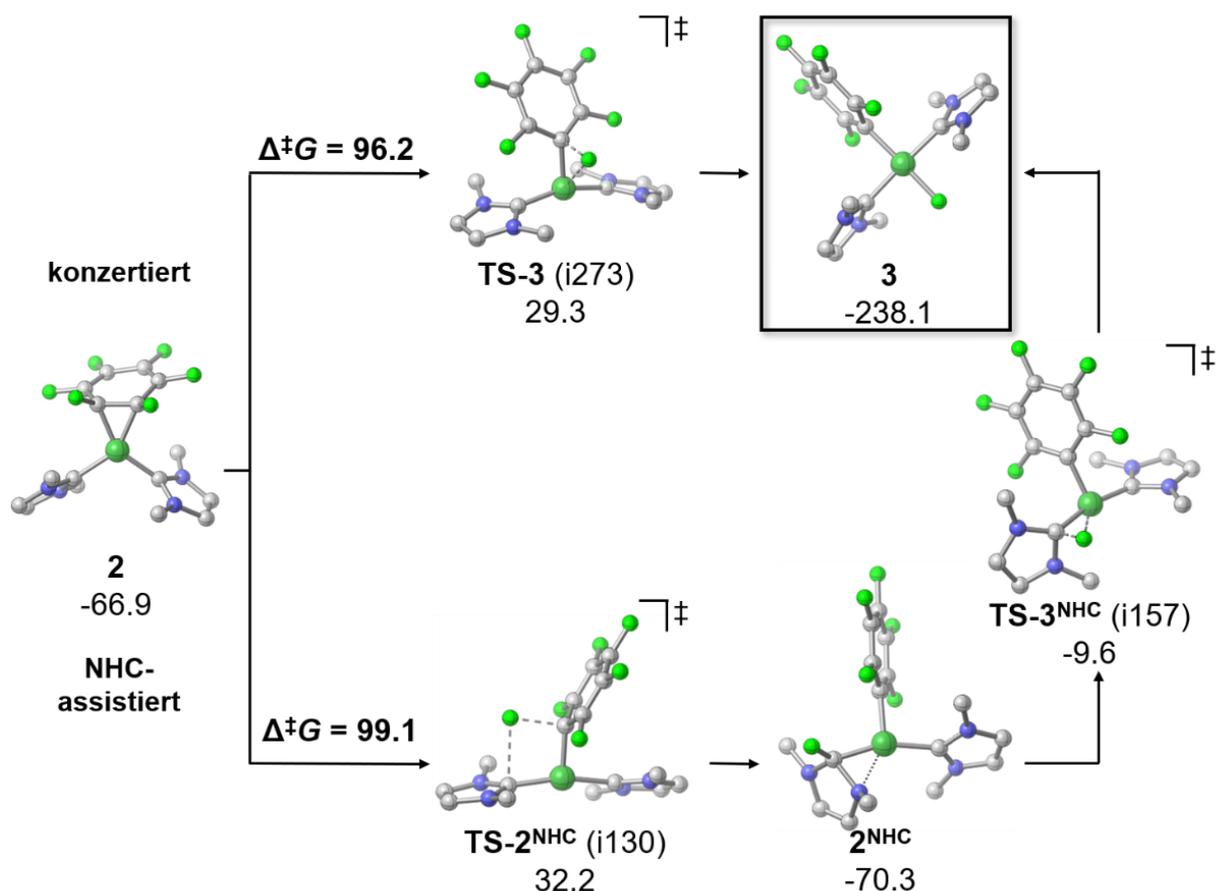
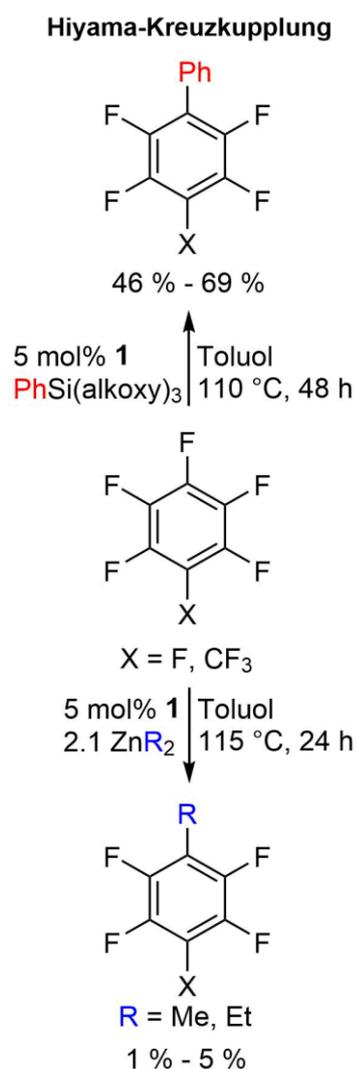


Abbildung 73: Die Reaktion von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ (**1a**) mit C_6F_6 (ΔG^{298} in kJ·mol⁻¹).

Sowohl der konzertierte als auch der NHC -assistierte Reaktionspfad führen jeweils zur Ausbildung von $\text{trans}-[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**3**). Diese Reaktionswege sind gegenüber einem alternativen, konzertierten Reaktionspfad zum cis -Isomer $\text{cis}-[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**3^{cis}**) um 15.9 (**TS-3**) bzw. 13.0 kJ·mol⁻¹ (**TS-2^{NHC}**) bevorzugt. Da sich der konzertierte und NHC -assistierte Reaktionspfad zu **3** im entscheidenden Übergangszustand nur um 2.9 kJ·mol⁻¹ unterscheiden, wird von einem gemischt konzertierten/ NHC -assistenten Reaktionsmechanismus für die C–F-Bindungsaktivierung von C_6F_6 mit $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ (**1a**) ausgegangen.

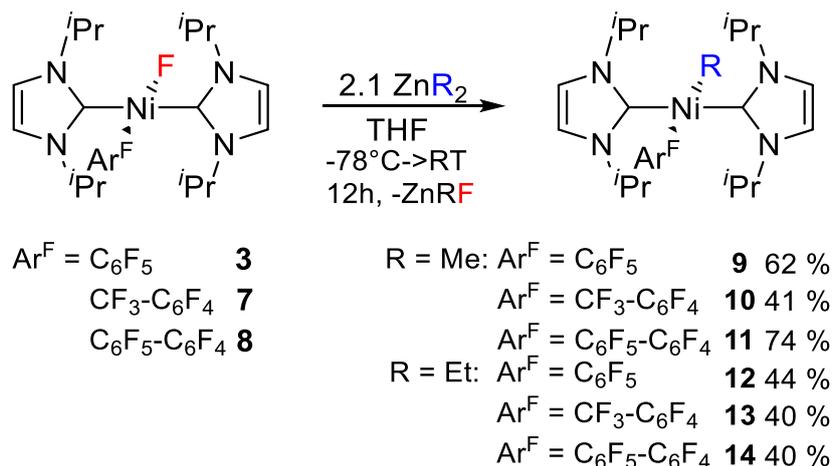


Negishi-Kreuzkupplung

Schema 66:
Hiyama- (oben) und
Negishi-Kreuzkupplung
(unten) von
Perfluoraromaten.

Ferner wurde gezeigt, dass $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4\{\mu-(\eta^2:\eta^2)\text{-COD}\}]$ (**1**) als Katalysator in der Hiyama-Kreuzkupplung von Perfluoraromaten (C_6F_6 , $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{F}_5$) mit Organosilanen $\text{PhSi}(\text{alkoxy})_3$ (alkoxy = OMe, OEt) zur Darstellung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{-Ph}$ und $1\text{-CF}_3\text{-4-Ph-C}_6\text{F}_4$ in moderaten bis guten Ausbeuten eingesetzt werden kann (Schema 66, oben). Im Gegensatz dazu führt der Einsatz katalytischer Mengen von **1** in der Negishi-Kreuzkupplung zwischen Perfluoraromaten (C_6F_6 , $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{F}_5$) und Zinkorganyle (Zn(R)₂; R = Me, Et) nur in Spuren zu den gewünschten Alkylierungsprodukten $\text{C}_6\text{F}_5\text{-R}$ und $1\text{-CF}_3\text{-4-R-C}_6\text{F}_4$ (R = Me, Et) (Schema 66, unten).

Aufgrund der sehr geringen Ausbeuten der alkylierten Fluoraromaten in der Negishi-Kreuzkupplung wurde diese genauer untersucht. Hierbei wurde gezeigt, dass die Nickelalkyl-Komplexe *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{R})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ (R = Me: $\text{Ar}^{\text{F}} = \text{C}_6\text{F}_5$ **9**, $4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{F}_4$ **10**, $4\text{-C}_6\text{F}_5\text{-C}_6\text{F}_4$ **11**; R = Et: $\text{Ar}^{\text{F}} = \text{C}_6\text{F}_5$ **12**, $4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{F}_4$ **13**, $\text{C}_6\text{F}_5\text{-C}_6\text{F}_4$ **14**) ausgehend von *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = \text{C}_6\text{F}_5$ **3**, $4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{F}_4$ **7**, $4\text{-C}_6\text{F}_5\text{-C}_6\text{F}_4$ **8**) und den Zinkorganyle (Zn(R)₂; R = Me, Et) gut zugänglich und isolierbar sind (Schema 67). Diese Methyl- und Ethylkomplexe sind außergewöhnlich (thermisch) stabil.

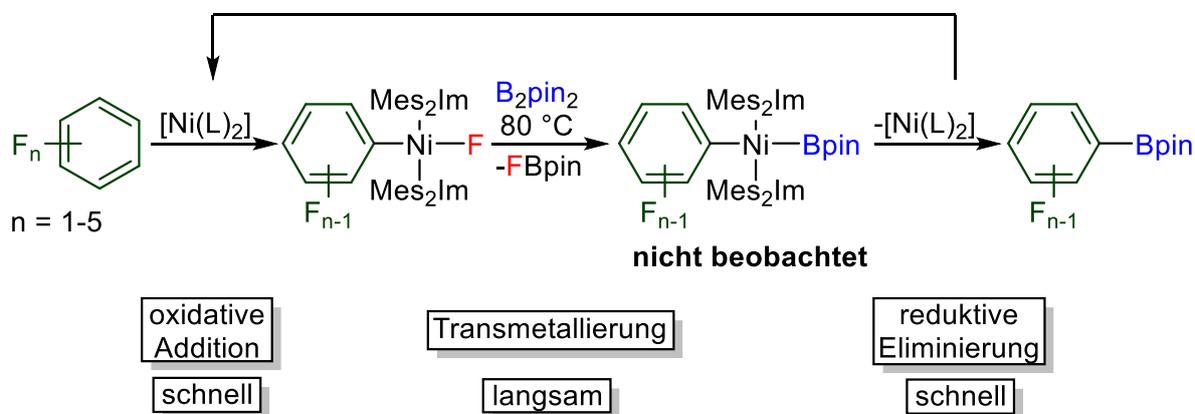


Schema 67: Synthese von NHC-stabilisierten Fluoroaryl-Alkyl-Komplexen *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(R)(Ar^F)] des zweiwertigen Nickels.

Weiterhin wurde nachgewiesen, dass die oxidative Addition der Fluoroaromaten zu *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(Ar^F)] und die anschließende Transmetallierung des Fluoridoliganden mit dem Kohlenstoff-Nukleophil Zn(R)₂ (R = Me, Et) zu *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(R)(Ar^F)] bei Raumtemperatur glatt abläuft, während die reduktive Eliminierung mit einer hohen kinetischen Barriere verbunden ist. Im Gegensatz zur vorher im Arbeitskreis durchgeführten Hydrodefluorierungs-Reaktion oder der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung ist die Negishi-Kreuzkupplung aufgrund der hohen Barriere für den abschließenden Reaktionsschritt, der reduktiven Eliminierung, deutlich gehemmt.

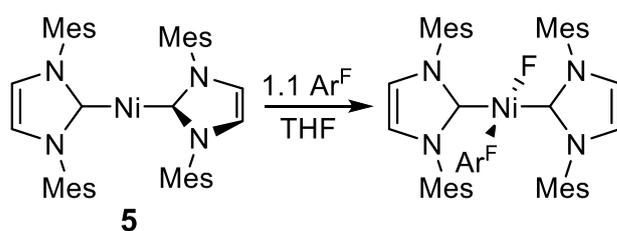
Ein weiterer Teil dieser Arbeit befasst sich mit Untersuchungen zum Mechanismus der durch [Ni(Mes₂Im)₂] (**5**) katalysierten Defluoroborylierung von Polyfluoroaromaten. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen belegen, dass unter den Reaktionsbedingungen der Katalyse bei der Borylierung von 1,2,3,5-C₆F₄H₂ mit B₂pin₂ zunächst selektiv die oxidative Addition zum Komplex *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(2,3,5-C₆F₃H₂)] erfolgt, welcher gleichzeitig der „resting-state“ der Katalyse ist. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wurde die Transmetallierung mit B₂pin₂ ausgemacht. Ausgehend vom Additiv NMe₄F wurden die Salze [NMe₄]⁺[BpinF₂]⁻ und [NMe₄]⁺[BF₄]⁻ nachgewiesen, wobei letzteres vermutlich ein Zersetzungsprodukt von [NMe₄]⁺[BpinF₂]⁻ ist. Dies deutet auf einen Austausch des an das Nickelatom gebundenen Fluoridoliganden mit einem Bpin-Fragment von B₂pin₂ hin. Die Isolierung oder der spektroskopische Nachweis des Transmetallierungs-Produktes *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(Bpin)(Ar^F)] gelang nicht, da in diesem Falle die reduktive Eliminierung zum borylierten Fluoroaromaten äußerst schnell

erfolgt. Somit ist der langsamste Reaktionsschritt der Reaktionssequenz (Schema 68) die Transmetallierung, das heißt die Umwandlung des Nickelfluorido-Komplexes $trans\text{-}[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ in einen Nickelboryl-Komplex $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{Bpin})(\text{Ar}^{\text{F}})]$.



Schema 68: Teilschritte der thermischen Borylierung von Polyfluoroaromaten mit B_2pin_2 durch $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**).

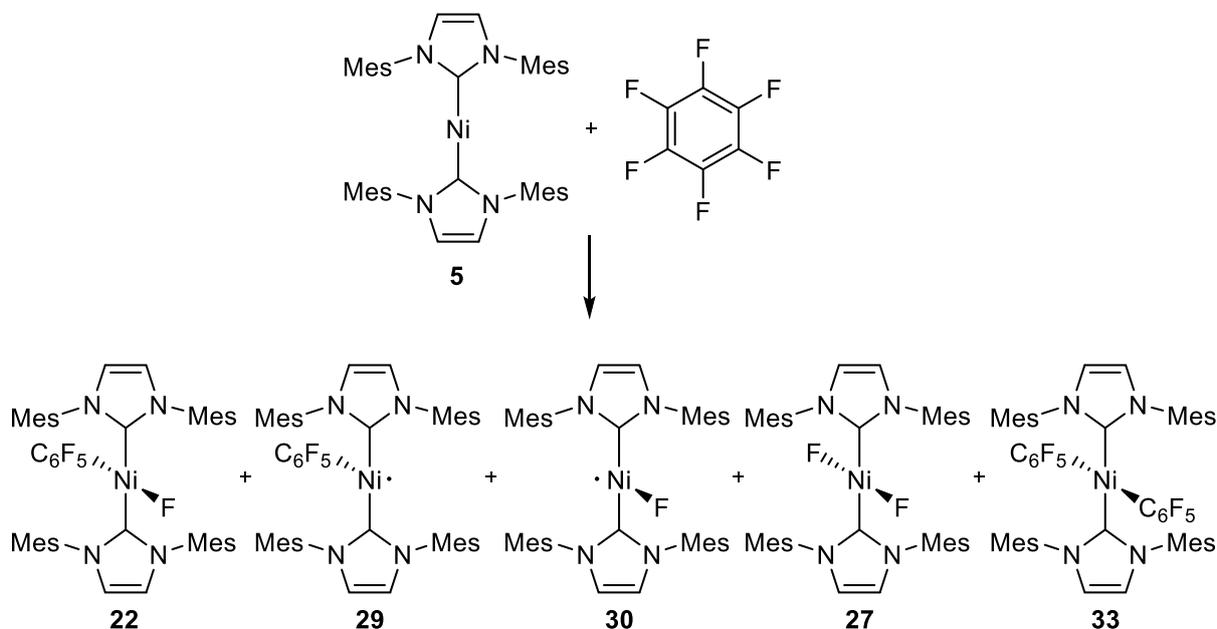
Im Zuge dessen wurde die Reaktivität von **5** gegenüber Polyfluoroaromaten und im speziellen Hexafluorbenzol genauer untersucht. Hierbei war es möglich in stöchiometrischen Reaktionen von **5** mit den Polyfluoroaromaten Octafluortoluol, Hexafluorbenzol, Pentafluorpyridin, Pentafluorbenzol, 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol und 1,3,5-Trifluorbenzol die entsprechenden Insertionsprodukte $trans\text{-}[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = 4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{F}_4$ **21**, C_6F_5 **22**, $2,3,5,6\text{-C}_5\text{F}_4\text{N}$ **23**, $2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}$ **24**, $2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ **19**, $3,5\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ **25**) in guten bis mäßigen Ausbeuten (mit Ausnahme von **22**) zu isolieren (Schema 69).



$\text{Ar}^{\text{F}} = \text{CF}_3\text{-C}_6\text{F}_4$	21	41 %
C_6F_5	22	<20 %
$\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$	23	70 %
$2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}$	24	64 %
$2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2$	19	70 %
$3,5\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3$	25	52 %

Schema 69: Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) mit Octafluortoluol, Hexafluorbenzol, Pentafluorpyridin, Pentafluorbenzol, 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol und 1,3,5-Trifluorbenzol zu Komplexen des Typs $trans\text{-}[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$.

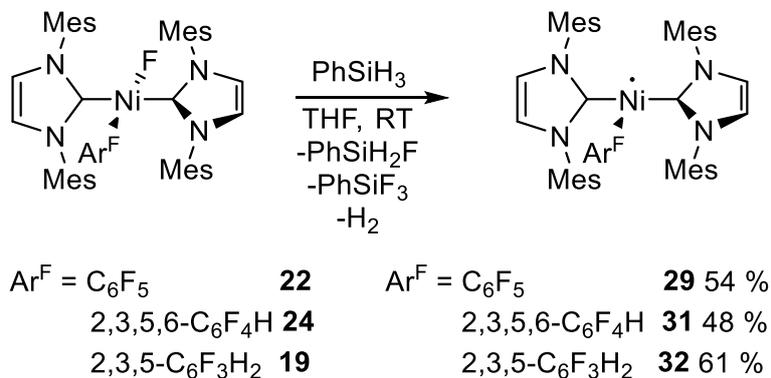
Aufgrund der geringen Ausbeuten von $trans$ -[Ni(Mes₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (**22**) (< 20 %) wurde die stöchiometrische Reaktion von **5** mit Hexafluorbenzol genauer untersucht. Hierbei wurden die fünf Produkte $trans$ -[Ni(Mes₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (**22**), [Ni^I(Mes₂Im)₂(C₆F₅)] (**29**), [Ni^I(Mes₂Im)₂(F)] (**30**), $trans$ -[Ni(Mes₂Im)₂(F)₂] (**27**) und $trans$ -[Ni(Mes₂Im)₂(C₆F₅)₂] (**33**) experimentell nachgewiesen (Schema 70).



Schema 70: Produkte der Reaktion von C₆F₆ mit [Ni(Mes₂Im)₂] (**5**).

Die radikalischen Nickel-Komplexe **29** und **30** wurden über ESR-Spektroskopie einer gefrorenen THF Reaktionslösung identifiziert. Die diamagnetischen Produkte **22**, **27** und **33** wurden mittels ¹H- und ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektroskopie in der Reaktionslösung nachgewiesen. Des Weiteren wurden die Produkte **22**, **27** und **29** isoliert und vollständig charakterisiert. Zusätzlich wurden für die Verbindungen **27** und **29** alternative Syntheserouten entwickelt. Die Darstellung von **27** wurde durch die Umsetzung von $trans$ -[Ni(Mes₂Im)₂(I)₂] (**28**) bei 0 °C in CH₂Cl₂ mit zwei Äquivalenten Silber(I)fluorid in 38 % Ausbeute realisiert. Der Nickel(I)-Komplex [Ni^I(Mes₂Im)₂(C₆F₅)] (**29**) wurde durch die Reaktion von $trans$ -[Ni(Mes₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (**22**) mit PhSiH₃ in Benzol dargestellt. Diese Synthesestrategie konnte auf die Komplexe mit partiell fluorierten Arylliganden [Ni^I(Mes₂Im)₂(2,3,5,6-C₆F₄H)] (**31**) und [Ni^I(Mes₂Im)₂(2,3,5-C₆F₃H₂)] (**32**) übertragen werden (Schema 71). So führt die Reaktion von $trans$ -[Ni(Mes₂Im)₂(F)(Ar^F)] (Ar^F = C₆F₅ **22**, 2,3,5,6-C₆F₄H **24**, 2,3,5-C₆F₃H₂ **19**) mit PhSiH₃ in Benzol durch Fluorid-Abstraktion und Freiwerden von Wasserstoff zu den Metallradikalen $trans$ -[Ni^I(Mes₂Im)₂(Ar^F)] (Ar^F = C₆F₅ **29**,

2,3,5,6-C₆F₄H **31**, 2,3,5-C₆F₃H₂ **32**) sowie zu den Nebenprodukten PhSiF₃ und PhSiH₂F (Schema 71).



Schema 71: Umsetzung von *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(Ar^F)] mit PhSiH₃ zu den Metallradikalen [Ni^I(Mes₂Im)₂(F)(Ar^F)].

Ferner wurde die Reaktion von [Ni(Mes₂Im)₂] (**5**) mit Hexafluorbenzol quantenchemisch untersucht.^[50] Den Rechnungen zufolge ist bei der Reaktion von **5** mit C₆F₆ hin zu *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (**22**) sowohl ein NHC-assistierter (Abbildung 74, oben) als auch ein radikalischer (Abbildung 74, unten) Reaktionsweg möglich, da sich diese in ihrer maximalen Energiebarriere nur um 0.8 kJ·mol⁻¹ unterscheiden.

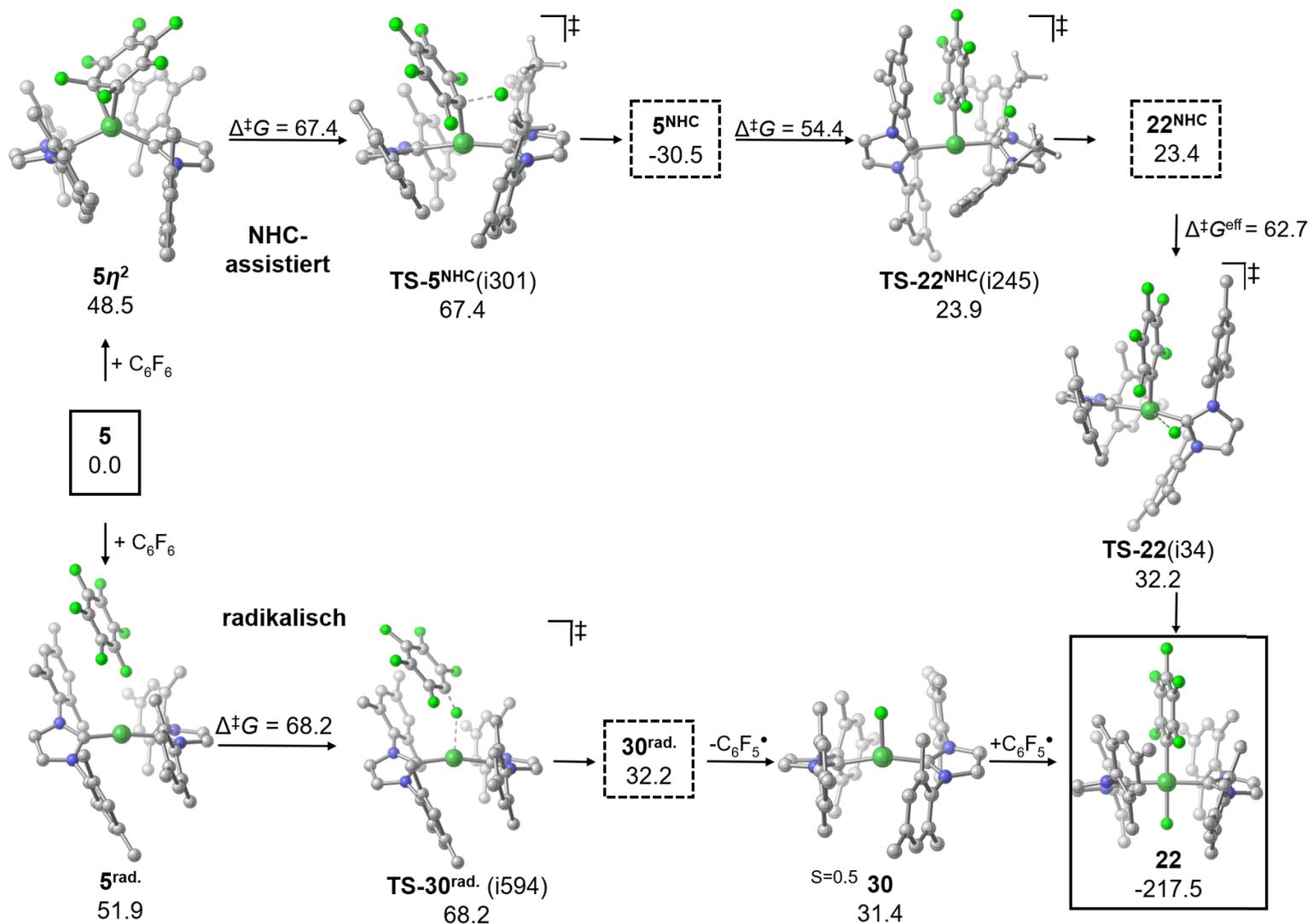
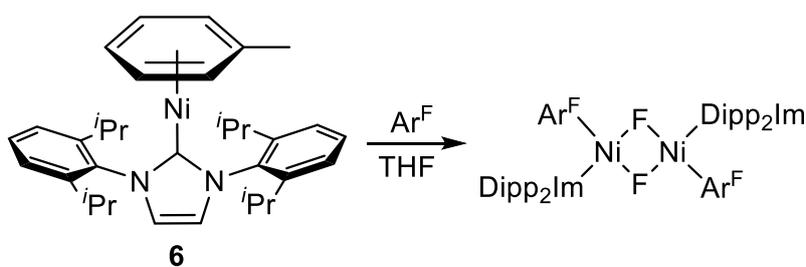


Abbildung 74: Berechneter Mechanismus der Reaktion von $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) mit C_6F_6 zu $\text{trans}-[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**22**) über einen NHC-assistierten (oben) und über einen radikalischen Reaktionsmechanismus (unten) (ΔG^{298} in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Entscheidend für die Wahl des eingeschlagenen Reaktionspfades (NHC-assistiert ($5\eta^2$) vs. radikalisch ($5^{\text{rad.}}$)), ist die Annäherung des Fluoraromaten an den Nickel(0)-Komplex **5**. Erfolgt die Annäherung von C_6F_6 über eine η^2 -(C,C)-Koordination $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$ ($5\eta^2$), so erfolgt die C–F-Bindungsaktivierung über einen NHC-assistierten Reaktionspfad. Beim radikalischen Reaktionsweg erfolgt die Annäherung von C_6F_6 an **5** über einen Fluorsubstituenten des Fluoraromaten ($5^{\text{rad.}}$), der im Lauf der Reaktion abstrahiert wird und folglich die Radikale **30** und $\text{C}_6\text{F}_5\cdot$ gebildet werden. Ausgehend von diesen reaktiven Radikalen kann neben **22** die Bildung der weiteren experimentell beobachteten Produkte *trans*- $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})_2]$ (**27**), $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**29**) und *trans*- $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (**33**) erklärt werden.

Ferner wurde die Reaktivität des einfach NHC-stabilisierten Nickel(0)-Komplexes $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) gegenüber Polyfluoraromaten untersucht und die katalytische Aktivität dieses Komplexes in der Defluoroborylierung überprüft. Die stöchiometrische Reaktion von **6** mit den teilfluorierten Aromaten Pentafluorbenzol, 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol, 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol und 1,3,5-Trifluorbenzol führt bei Raumtemperatur zur Ausbildung der dinuklearen, quadratisch-planaren, Fluorido-verbrückten Nickel(II)-Komplexe *trans*- $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Ar}^{\text{F}})(\mu^2\text{-F})\}_2]$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = 2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}$ **35**, $2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ **36**, $2,4,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ **37**, $3,5\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ **38**) (Schema 72).

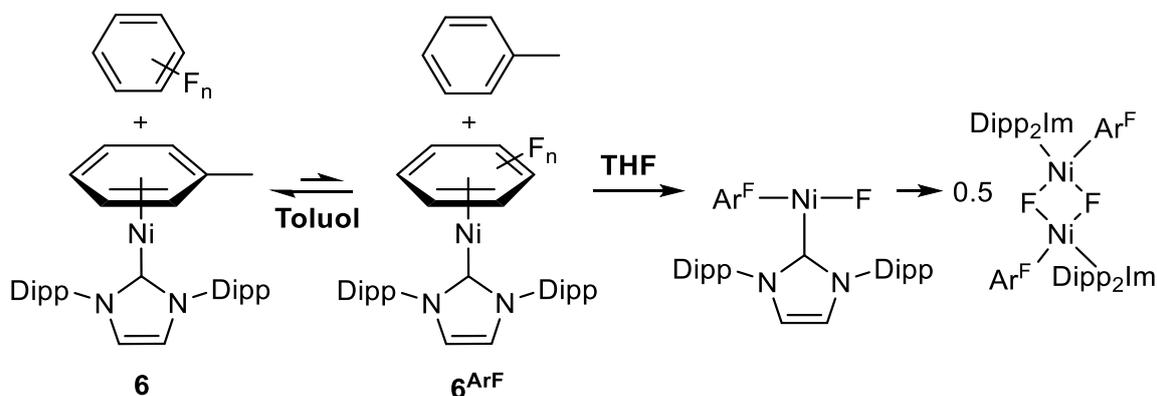


$\text{Ar}^{\text{F}} = 2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}$	35	41 %
$2,4,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2$	36	82 %
$2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2$	37	68 %
$3,5\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3$	38	73 %

Schema 72: Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) mit Pentafluorbenzol, 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol, 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol und 1,3,5-Trifluorbenzol zu *trans*- $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Ar}^{\text{F}})(\mu^2\text{-F})\}_2]$.

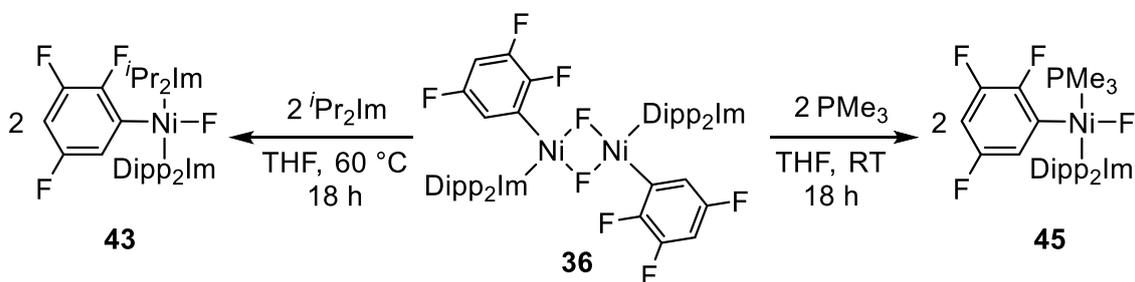
Mechanistische Untersuchungen belegen, dass bei der Reaktion von **6** mit Polyfluoraromaten zunächst ein Austausch des Toluolliganden mit dem Fluoraromaten unter Bildung des Komplexes $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-Ar}^{\text{F}})]$ ($6^{\text{Ar}^{\text{F}}}$) stattfindet und anschließend

die Insertion von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})]$ in die C–F-Bindung unter Ausbildung des mononuklearen, dreifach koordinierten Komplexes $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ erfolgt. Anschließend findet eine Dimerisierung von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ zum dinuklearen Nickel(II)-Komplex $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Ar}^{\text{F}})(\mu^2\text{-F})\}_2]$ statt (Schema 73). Die Geschwindigkeit der Dimerisierung nimmt hierbei mit abnehmendem Fluorierungsgrad zu.



Schema 73: Postulierter Reaktionsweg der C–F-Bindungsaktivierung von Fluoraromaten mit **6**.

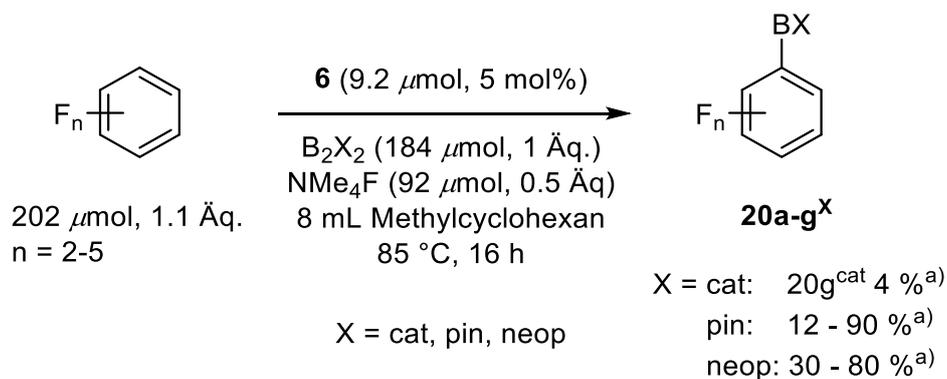
Die Dimerisierung zu den dinuklearen Komplexen $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Ar}^{\text{F}})(\mu^2\text{-F})\}_2]$ führt zu einem erheblichen Verlust der Reaktivität. So weist *trans*- $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**36**) gegenüber PhSiH_3 , Me_3SiCl , Pentafluorbenzol, dem NHC Dipp_2Im , sowie den Lösungsmitteln THF und Toluol eine hohe Stabilität auf. Die dimere Struktur lässt sich nur mit sehr guten, sterisch nicht zu anspruchsvollen Lewis-Basen wie $i\text{Pr}_2\text{Im}$ und PMe_3 aufbrechen, wobei die vierfach koordinierten Nickelfluorido-Komplexe $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{F})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ (**43**) und $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{PMe}_3)(\text{F})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ (**45**) gebildet werden (Schema 74).



Schema 74: Reaktivität von $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**36**).

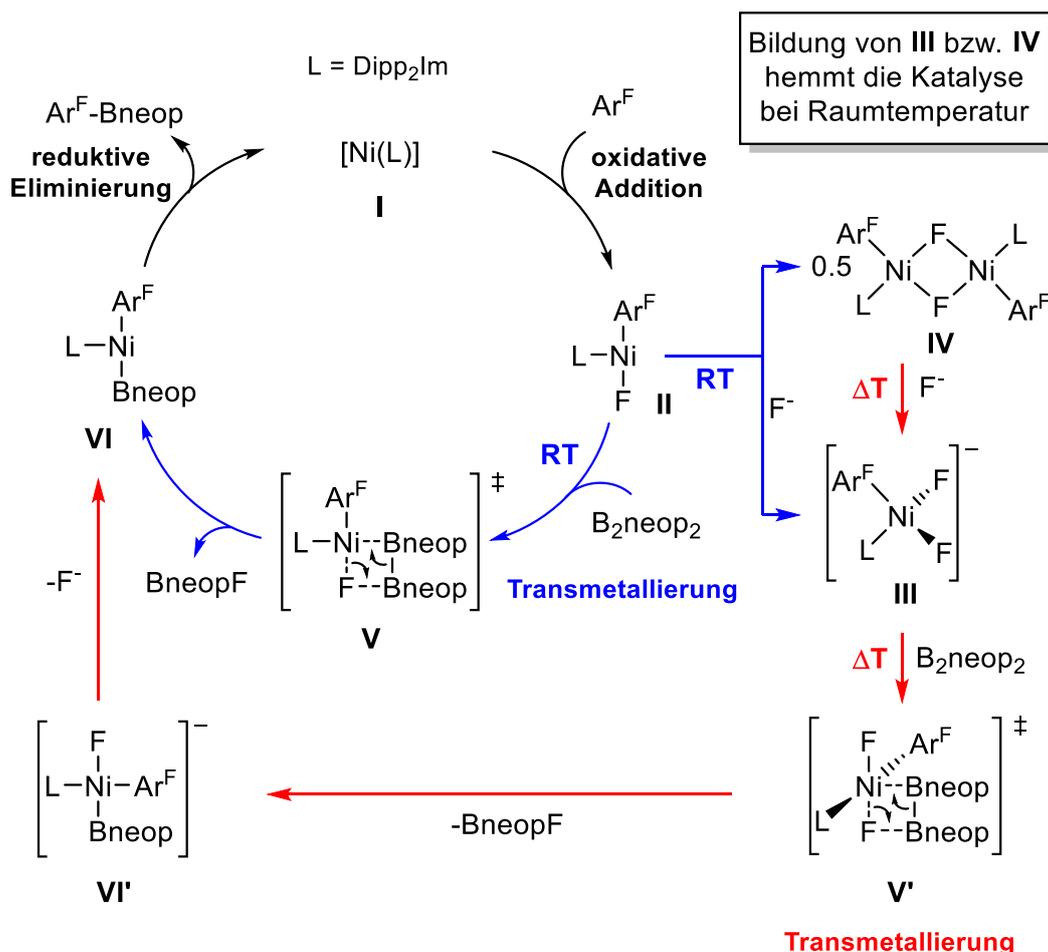
Im letzten Teil der Arbeit wurde die katalytische Aktivität von **6** in der thermisch induzierten Defluoroborylierung verschiedener Polyfluoraromaten getestet sowie der Reaktionsmechanismus dieser Reaktion untersucht. Die Defluoroborylierung

verschiedener Fluorarene mit **6** (5 mol% [Ni(Dipp₂Im)(η^6 -C₇H₈)] (**6**), 1 Äquivalent B₂X₂ (X = cat, pin, neop), 0.5 Äquivalente NMe₄F und 1.1 Äquivalenten des entsprechenden Fluoraromaten; 16 h bei 85 °C) ist möglich, allerdings variieren die Ausbeuten sehr stark (Schema 75). Mit dem Diboran B₂cat₂ als Borquelle werden nur 4 % des borylierten Fluoraromaten 1-Bcat-2,3,4,5-C₆F₄H beobachtet (Schema 75).



Schema 75: Defluoroborylierung mit [Ni(Dipp₂Im)(η^6 -C₇H₈)] (**6**) als Katalysator.

NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktion von 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol mit [Ni(Dipp₂Im)(η^6 -C₇H₈)] (**6**), B₂neop₂ und NMe₄F lassen sich mit dem in Schema 76 aufgeführten Katalysezyklus in Übereinstimmung bringen.



Schema 76: Postulierter Katalysezyklus der thermischen Borylierung von Polyfluoroaromaten mit $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**). **Blau:** Katalysezyklus bei Raumtemperatur. **Rot:** Katalysezyklus bei hohen Temperaturen (85 °C).

Dabei wird im ersten Schritt der katalytisch aktive, dreifach koordinierte, mononukleare Komplex $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ (**II**) gebildet, der bei Raumtemperatur mit der Borquelle B_2neop_2 über eine spektroskopisch nicht beobachtbare, vierfach koordinierte Zwischenstufe **V** zum Nickelboryl-Komplex $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Bneop})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ (**VI**) abreagiert. Komplex **VI** zerfällt schließlich unter reduktiver Eliminierung zum Borylierungsprodukt $\text{Ar}^{\text{F}}\text{-Bneop}$ und **I**. Da der Nickelboryl-Komplex **VI** ebenfalls nicht beobachtet werden konnte, sollte die reduktive Eliminierung sehr schnell erfolgen. Das Monomer **II** dient bei Raumtemperatur solange als aktiver Katalysator, bis dieser Komplex zum tetraedrischen Komplex $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Ar}^{\text{F}})(\text{F})_2]^-$ (**III**) oder zum dinuklearen Nickel(II)-Komplex $\{[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Ar}^{\text{F}})(\mu^2\text{-F})_2]\}$ (**IV**) abreagiert, die bei Raumtemperatur katalytisch inaktiv sind. Der Komplex $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Ar}^{\text{F}})(\text{F})_2]^-$ (**III**), der auch aus dem Dimer $\{[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Ar}^{\text{F}})(\mu^2\text{-F})_2]\}$ (**IV**) und NMe_4F zugänglich ist, katalysiert die Reaktion erst bei hohen Temperaturen (85 °C) und übernimmt dann vermutlich vollständig die Katalyse. Der mononukleare Nickeldifluorido-Komplex **III** weist im

Gegensatz zu **IV** terminale Fluoridoliganden auf, die mit B_2neop_2 reagieren können, wobei der vierfach koordinierte Nickelboryl-Komplex $[Ni(Dipp_2Im)(F)(Bneop)(Ar^F)]$ (**VI'**) entsteht. Entweder ausgehend von **VI'** oder ausgehend von $[Ni(Dipp_2Im)(Bneop)(Ar^F)]$ (**VI**), welches aus **VI'** durch Dissoziation eines Fluorid-Anions entsteht, erfolgt die reduktive Eliminierung von Ar^F -Bneop und schließt den Katalysezyklus.

Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse belegen wesentliche Unterschiede im Reaktionsverhalten von Nickel-Komplexen in der C–F-Bindungsaktivierung: Die Reaktionsmechanismen der mit zwei sterisch unterschiedlich anspruchsvollen NHC-Liganden stabilisierten Nickel(0)-Komplexe $[Ni(iPr_2Im)_2]$ (**1a**) und $[Ni(Mes_2Im)_2]$ (**5**) weisen deutliche Unterschiede auf. So erfolgt die Insertion von $[Ni(iPr_2Im)_2]$ (**1a**), dem Komplex mit dem weniger anspruchsvolleren Carbenliganden iPr_2Im , in die C–F-Bindung von C_6F_6 nach einem konzertierten und/oder NHC-assistierten Reaktionsmechanismus, wohingegen der Nickel(0)-Komplex **5** nach einem radikalischen und/oder NHC-assistierten Reaktionsmechanismus inseriert. Die Experimente am einfach NHC-stabilisierten Nickel(0)-Komplex $[Ni(Dipp_2Im)(\eta^6-C_7H_8)]$ **6** belegen, dass die C–F-Bindungsaktivierung zunächst zu reaktiven mononuklearen Komplexen $[Ni(Dipp_2Im)(F)(Ar^F)]$ führt, die jedoch allmählich zu dinuklearen, Fluorido-verbrückten Nickel(II)-Komplexen dimerisieren, die katalytisch nicht aktiv sind. Erst die Aufspaltung dieser Dimere in mononukleare Komplexe mit terminalen Fluoridoliganden führt zur katalytischen Aktivität. Dabei hat sich gezeigt, dass **5** und **6** vergleichbar gute Katalysatoren in der Nickel-vermittelten C–F-Borylierung sind und der kritische Schritt der Katalyse die Bereitstellung eines katalytisch aktiven, dreifach koordinierten Nickel-Komplexes der Form $[Ni(NHC)(F)(Ar^F)]$ ist.

7 Summary

The present work concerns the stoichiometric and catalytic C–F bond activation of partially and perfluorinated arenes with NHC nickel(0) complexes. A particular emphasis was placed on mechanistic investigations concerning the C–F bond activation step of these processes. Furthermore, the application of these complexes in catalytic cross-coupling and borylation reactions, was investigated, including mechanistic studies.

First, the catalytic activity of $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ (**1a**) in Hiyama and Negishi cross-coupling reactions of perfluorinated arenes was investigated. In the course of this study, the C–F bond activation step of hexafluorobenzene with $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ (**1a**) was re-examined by density functional theory.^[50] According to the calculations, the reaction of **1a** and C_6F_6 leads to the η^2 -(C,C)-bonded complex $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$ (**2**). Starting from this intermediate, both concerted (Figure 75, top) and NHC-assisted (Figure 75, bottom) reaction mechanisms were considered.

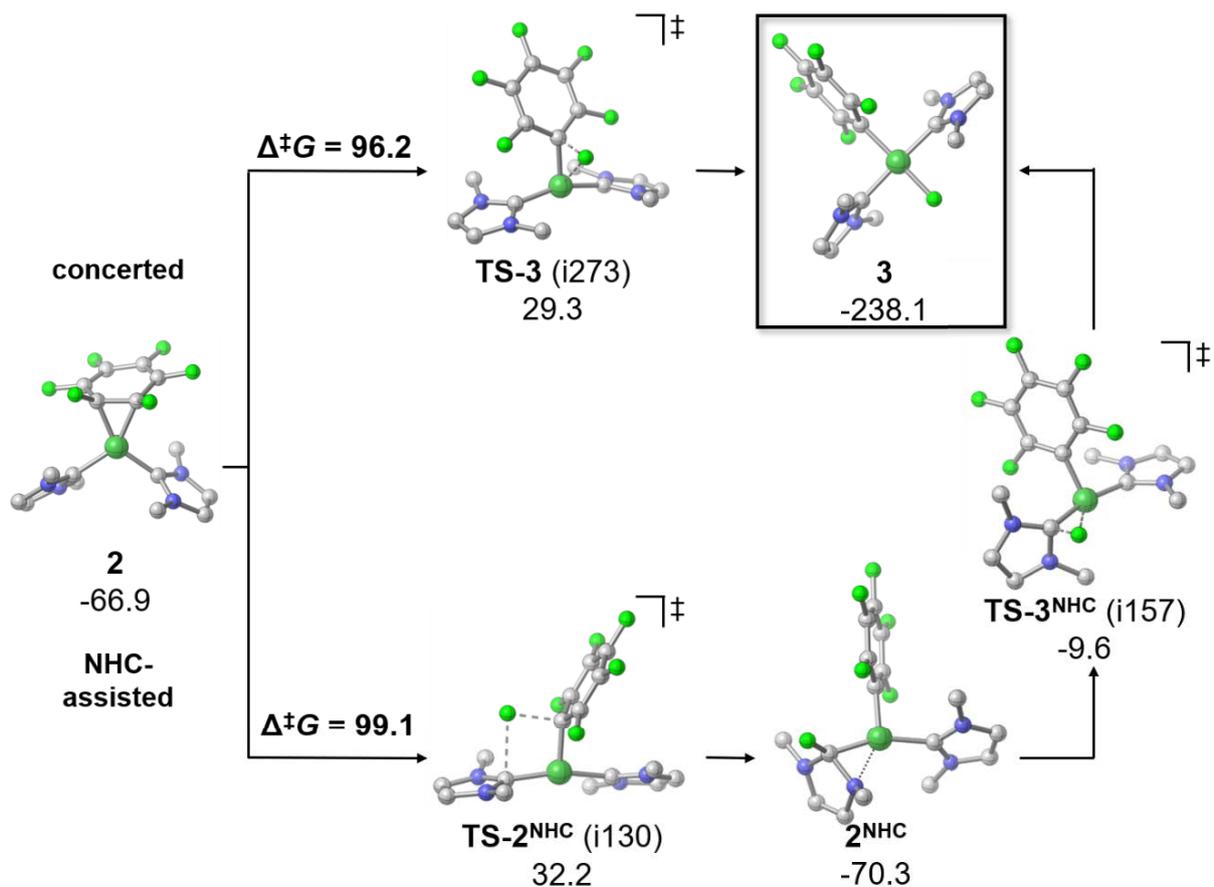
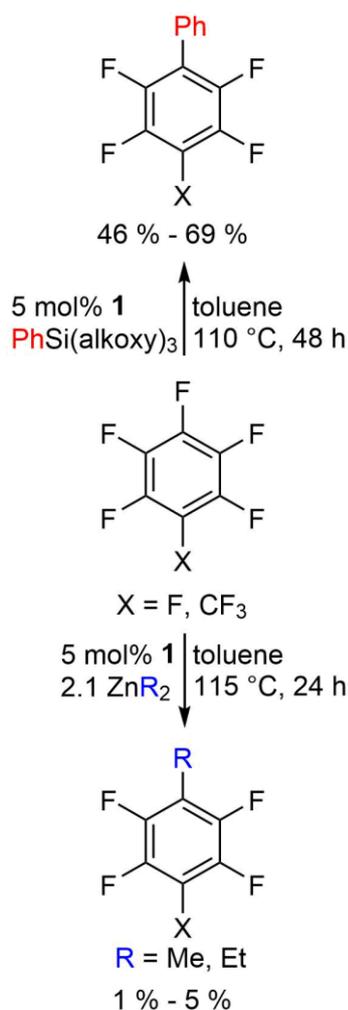


Figure 75: DFT calculations on the reaction of $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ (**1a**) with C_6F_6 : concerted (top) and NHC-assisted (bottom) (ΔG^{298} in kJ·mol⁻¹).

Both the concerted and the NHC-assisted reaction pathways lead to the formation of *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (**3**). These pathways have lower barriers of 15.9 (**TS-3**) and 13.0 kJ·mol⁻¹ (**TS-2^{NHC}**), respectively, when compared to an alternative, concerted pathway, which leads to the *cis*-isomer *cis*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(C₆F₅)] (**3^{cis}**). Since the concerted and NHC-assisted reaction pathways to **3** only differs by 2.9 kJ·mol⁻¹ in the critical transition state, a mixed concerted/NHC-assisted reaction mechanism for C–F bond activation of the reaction of C₆F₆ with [Ni(*i*Pr₂Im)₂] (**1a**) is assumed.

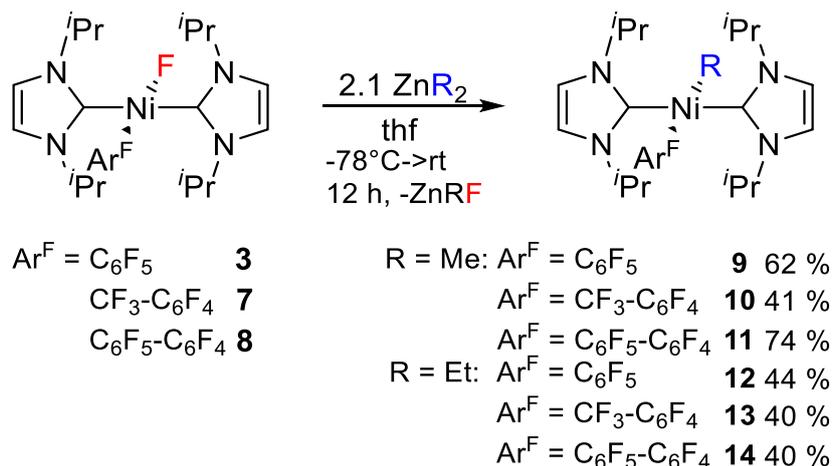
Hiyama cross-coupling



Negishi cross-coupling

Scheme 77: Hiyama (top) and Negishi cross-coupling reaction (bottom) of perfluorinated arenes.

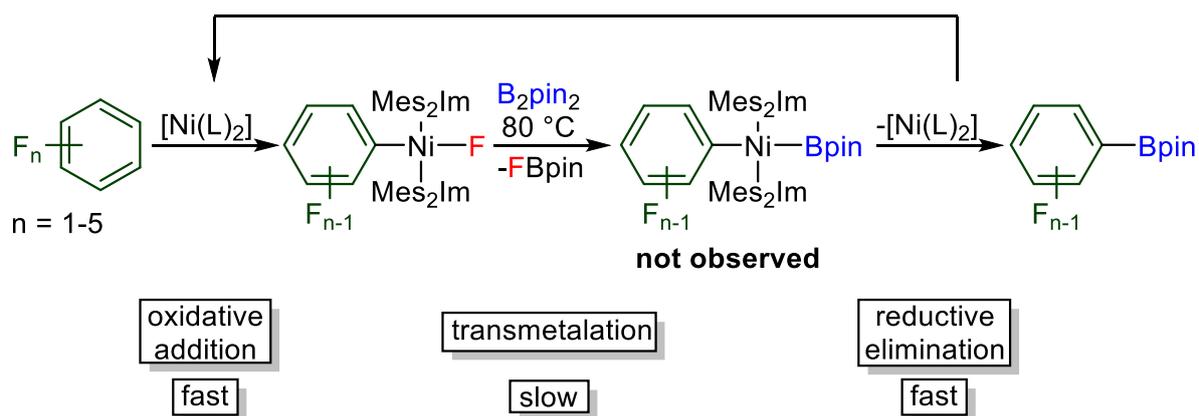
It was also shown that [Ni₂(*i*Pr₂Im)₄{μ-(η²:η²)-COD}] (**1**) can be used as a catalyst in the Hiyama cross-coupling reaction of perfluoroarenes with organosilanes PhSi(alkoxy)₃ (alkoxy = OMe, OEt) to generate C₆F₅-Ph and 1-CF₃-4-Ph-C₆F₄ in moderate to good yields (Scheme 77, top). In contrast the use of catalytic amounts of **1** in Negishi cross-coupling reactions of perfluoroarenes (C₆F₆, CF₃-C₆F₅) and organozinc compounds (ZnR₂; R = Me, Et) only leads to traces of amounts of the desired alkylation products C₆F₅-R and 1-CF₃-4-R-C₆F₄ (R = Me, Et) (Scheme 77, bottom). Due to the very low yields of the alkylated fluoroarenes in these reactions, this was examined in more detail. It was shown that the nickel alkyl complexes *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(R)(Ar^F)] (R = Me: Ar^F = C₆F₅ **9**, 4-CF₃-C₆F₄ **10**, 4-C₆F₅-C₆F₄ **11**; R = Et: Ar^F = C₆F₅ **12**, 4-CF₃-C₆F₄ **13**, C₆F₅-C₆F₄ **14**), obtained from the reaction between *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(Ar^F)] (Ar^F = C₆F₅ **3**, 4-CF₃-C₆F₄ **7**, 4-C₆F₅-C₆F₄ **8**) and organozinc compounds (ZnR₂; R = Me, Et), are easily accessible and isolable (Scheme 78). These methyl and ethyl complexes are unexpectedly (thermally) stable.



Scheme 78: Synthesis of NHC-stabilized fluoroaryl alkyl nickel(II) complexes *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(R)(Ar^F)].

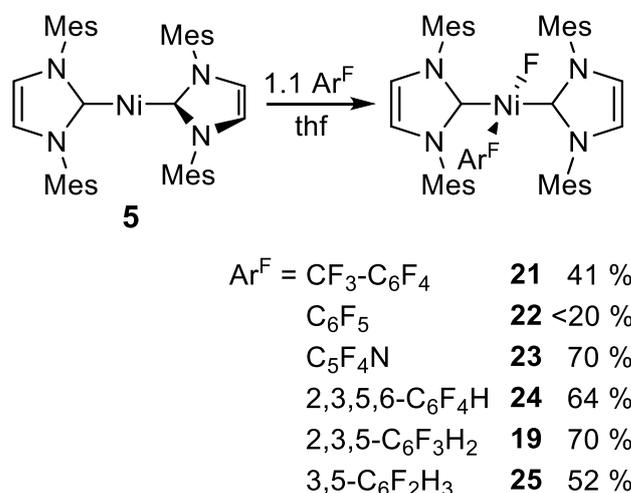
Furthermore, it was demonstrated that the oxidative addition of the fluoroarenes to *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(Ar^F)] and the subsequent transmetalation of the fluorido ligand with the carbon nucleophile ZnR₂ (R = Me, Et) to *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(R)(Ar^F)] proceeds smoothly at room temperature, while the reductive elimination is associated with a high kinetic barrier. In contrast to the hydrodefluorination reaction or the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction, the Negishi cross-coupling reaction is significantly inhibited due to the high barrier of the final reductive elimination step.

In addition, this thesis reports the mechanistic studies of the catalytic defluoroborylation of polyfluoroarenes with [Ni(Mes₂Im)₂] (**5**). Investigations of the borylation of 1,2,3,5-C₆F₄H₂ with B₂pin₂ by NMR spectroscopy reveal that, under the reaction conditions of the catalysis, the oxidative addition to *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(2,3,5-C₆F₃H₂)] (**19**) occurs selectively, which also represents the resting state of the catalyst. The transmetalation with B₂pin₂ was identified as the rate-determining step. Starting from the additive NMe₄F, the salts [NMe₄]⁺[BpinF₂]⁻ and [NMe₄]⁺[BF₄]⁻ were detected, while the latter is assumed to be a decomposition product of [NMe₄]⁺[BpinF₂]⁻. This indicates an exchange of the fluorido ligand bound to the nickel atom with a Bpin unit of B₂pin₂. Isolation or spectroscopic detection of the transmetalation product *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(Bpin)(Ar^F)] was unsuccessful, as in this case the reductive elimination of the borylated fluoroarene is very fast. Thus, the slowest step in the reaction sequence (Scheme 79) is the transmetalation, of the nickel fluorido complex *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(Ar^F)] with B₂pin₂, forming a nickel boryl complex [Ni(Mes₂Im)₂(Bpin)(Ar^F)].



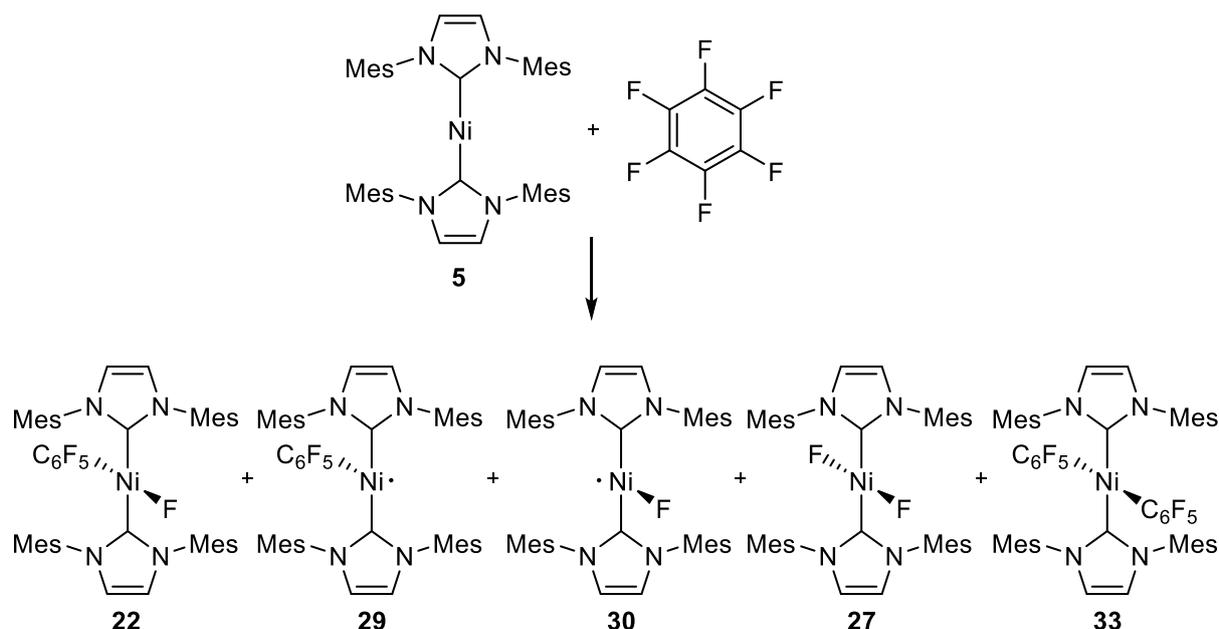
Scheme 79: Thermal borylation of fluoroarenes with B_2pin_2 mediated by $[Ni(Mes_2Im)_2]$ (**5**) via the oxidative addition product $trans-[Ni(Mes_2Im)_2(F)(Ar^F)]$ as the resting state of the catalyst.

In the course of this work, the reactivity of **5** towards polyfluoroarenes and in particular hexafluorobenzene was examined in detail. It was possible to isolate the insertion products $trans-[Ni(Mes_2Im)_2(F)(Ar^F)]$ ($Ar^F = 4-CF_3-C_6F_4$ **21**, C_6F_5 **22**, $2,3,5,6-C_5F_4N$ **23**, $2,3,5,6-C_6F_4H$ **24**, $2,3,5-C_6F_3H_2$ **19**, $3,5-C_6F_2H_3$ **25**) from the stoichiometric reactions of **5** with the polyfluoroarenes octafluorotoluene, hexafluorobenzene, pentafluoropyridine, pentafluorobenzene, 1,2,3,5-tetrafluorobenzene and 1,3,5-trifluorobenzene in moderate to good yields (with exception of **22**) (Scheme 80).



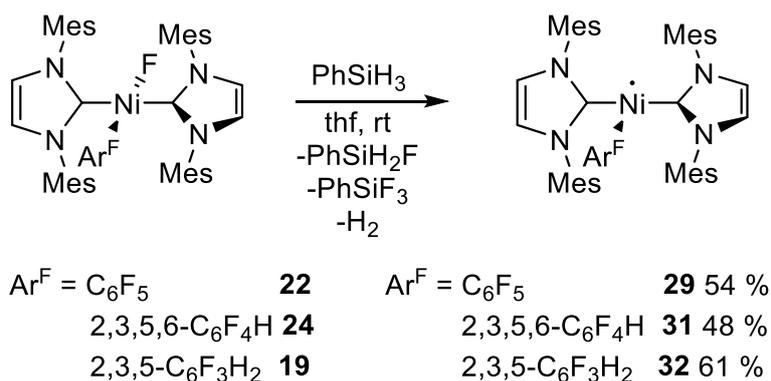
Scheme 80: Reaction of $[Ni(Mes_2Im)_2]$ (**5**) with various fluoroarenes forming $trans-[Ni(Mes_2Im)_2(F)(Ar^F)]$.

Due to the low yields of $trans-[Ni(Mes_2Im)_2(F)(C_6F_5)]$ (**22**) (< 20 %), the stoichiometric reaction of **5** with hexafluorobenzene was examined in detail and the five reaction products $trans-[Ni(Mes_2Im)_2(F)(C_6F_5)]$ (**22**), $[Ni^I(Mes_2Im)_2(C_6F_5)]$ (**29**), $[Ni^I(Mes_2Im)_2(F)]$ (**30**), $trans-[Ni(Mes_2Im)_2(F)_2]$ (**27**) and $trans-[Ni(Mes_2Im)_2(C_6F_5)_2]$ (**33**) were identified (Scheme 81).



Scheme 81: Products of the reaction of $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) with C_6F_6 .

The radical nickel complexes **29** and **30** were identified by ESR spectroscopy from a frozen thf reaction mixture. The diamagnetic products **22**, **27**, and **33** were detected in the reaction mixture by ^1H and $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy. Furthermore, the compounds **22**, **27**, and **29** were isolated and fully characterized. In addition, alternative synthetic routes were developed for compounds **27** and **29**. The preparation of **27** was achieved in 38 % yield by the reaction of *trans*- $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{I})_2]$ (**28**) with two equivalents of silver(I) fluoride in CH_2Cl_2 at 0°C . The nickel(I) complex $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**29**) was prepared by the reaction of *trans*- $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**22**) with PhSiH_3 in benzene. This synthetic strategy was then applied to the complexes with partially fluorinated aryl ligands $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})]$ (**31**) and $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ (**32**) (Scheme 82). The reactions of *trans*- $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = \text{C}_6\text{F}_5$ **22**, 2,3,5,6- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ **24**, 2,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ **19**) with PhSiH_3 in benzene leads to fluoride abstraction and release of hydrogen to give the metal radicals *trans*- $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{Ar}^{\text{F}})]$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = \text{C}_6\text{F}_5$ **29**, 2,3,5,6- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ **31**, 2,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ **32**), and the byproducts PhSiF_3 and PhSiH_2F (Scheme 82).



Scheme 82: Reaction of $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ with PhSiH_3 generating $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$.

The reaction of $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) with hexafluorobenzene was also investigated by density functional theory.^[50] According to the calculations, for the reaction of **5** with C_6F_6 yielding $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**22**), both NHC-assisted (Figure 76, top) and radical (Figure 76, bottom) reaction mechanisms are possible, since they differ in their maximum energy barrier by only $0.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

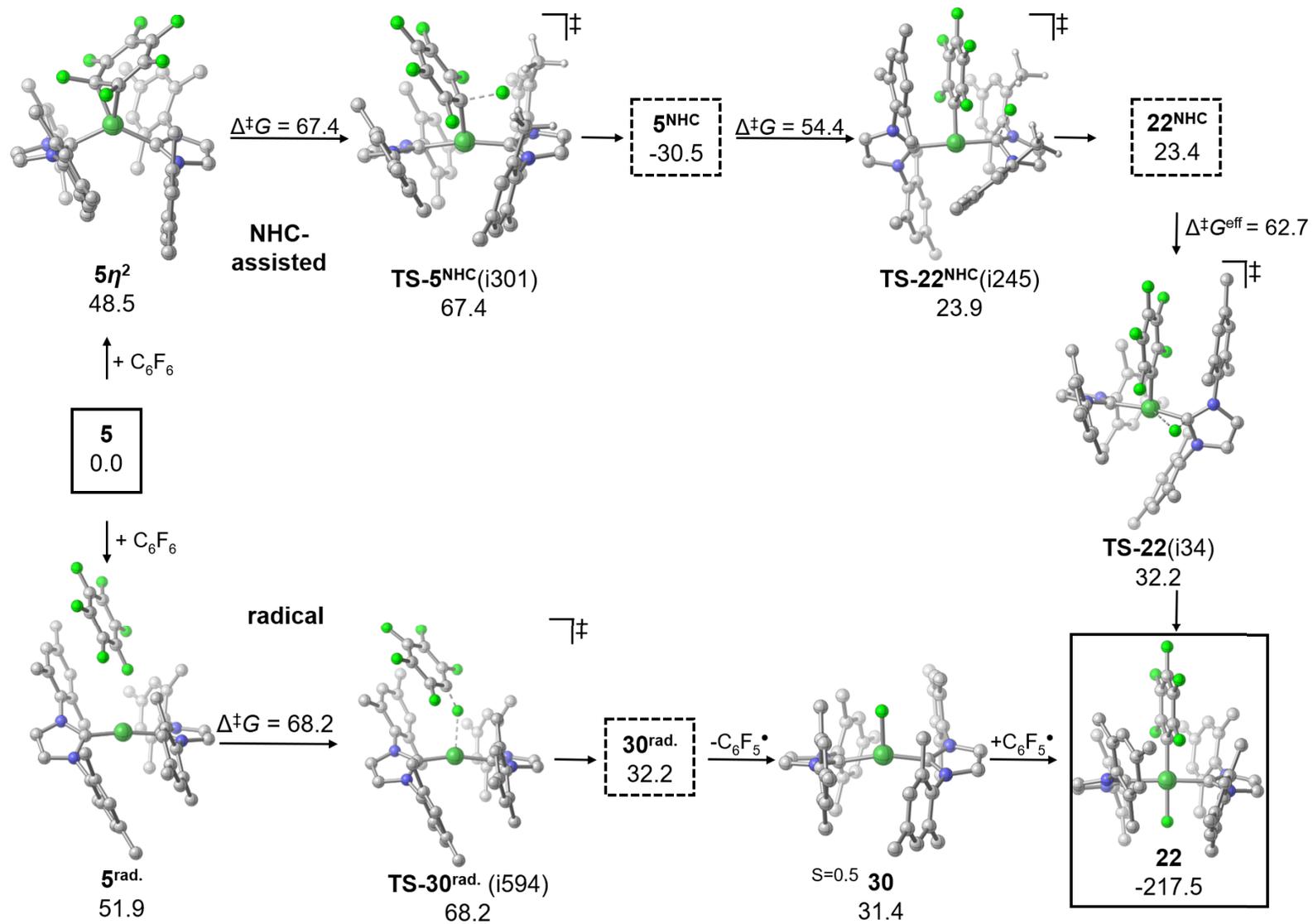
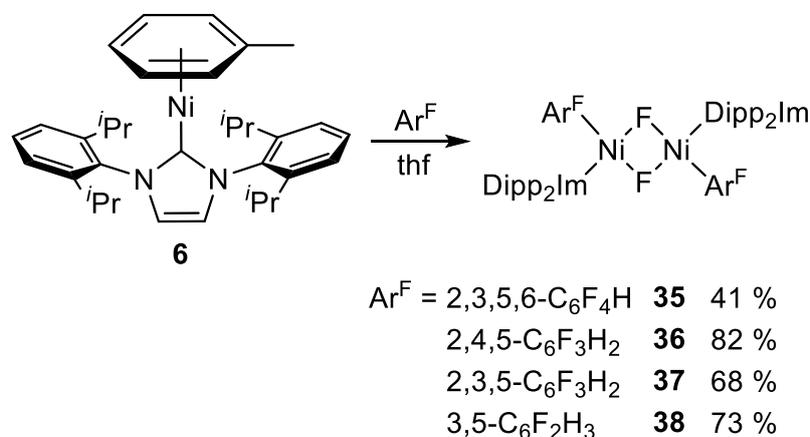


Figure 76: DFT calculations on the reaction of $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) with C_6F_6 : NHC-assisted (top) and radical (bottom) (ΔG^{298} in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

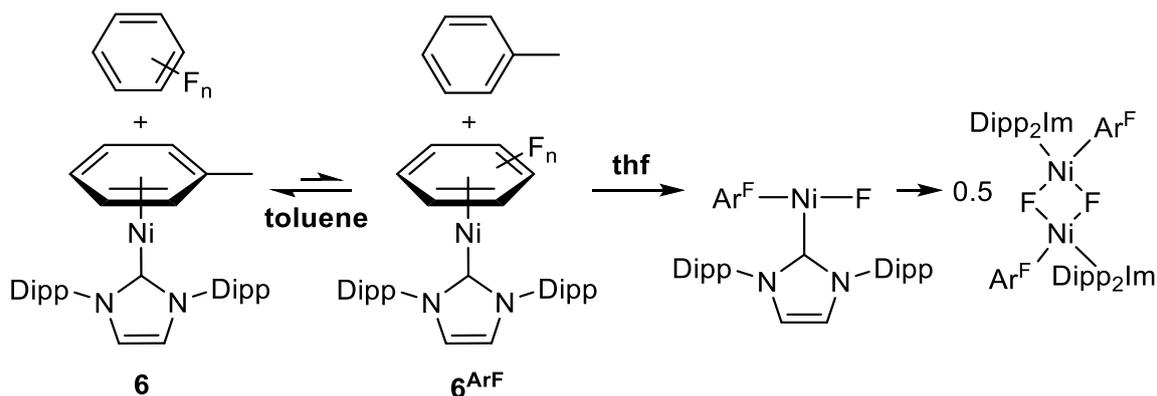
The coordination of the fluoroarene to the nickel(0) complex (NHC-assisted (**5 η^2**) vs. radical (**5 rad**)) determines the reaction pathway. If C₆F₆ approaches by a η^2 -(C,C)-coordination, forming [Ni(Mes₂Im)₂(η^2 -C₆F₆)] (**5 η^2**), the C–F bond activation occurs via an NHC-assisted reaction pathway. The radical pathway occurs via end-on attack of C₆F₆ to **5** followed by fluorine atom abstraction, which yields the radicals **30** and C₆F₅[•]. Based on these reactive radicals the formation of experimentally observed compounds *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(F)₂] (**27**), [Ni^I(Mes₂Im)₂(C₆F₅)] (**29**) and *trans*-[Ni(Mes₂Im)₂(C₆F₅)₂] (**33**) can be explained.

In addition, the reactivity of the NHC-stabilized nickel(0) complex [Ni(Dipp₂Im)(η^6 -C₇H₈)] (**6**) towards polyfluoroarenes and its catalytic activity in defluoroborylation reactions is reported. The stoichiometric reaction of **6** with the partially fluorinated arenes pentafluorobenzene, 1,2,3,5-tetrafluorobenzene, 1,2,4,5-tetrafluorobenzene, and 1,3,5-trifluorobenzene leads to nickel insertion into the C–F bond, giving the dinuclear, square-planar, fluoro-bridged nickel(II) complexes *trans*-[Ni(Dipp₂Im)(Ar^F)(μ^2 -F)]₂ (Ar^F = 2,3,5,6-C₆F₄H **35**, 2,3,5-C₆F₃H₂ **36**, 2,4,5-C₆F₃H₂ **37**, 3,5-C₆F₂H₃ **38**) (Scheme 83).



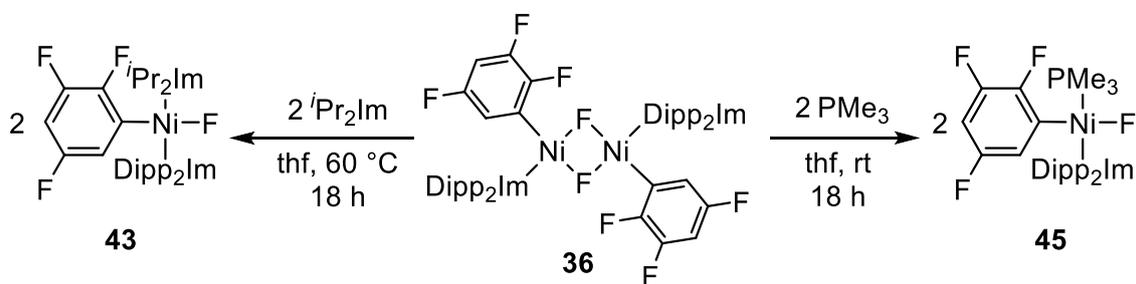
Scheme 83: Reaction of [Ni(Dipp₂Im)(η^6 -C₇H₈)] (**6**) with various fluoroarenes generating *trans*-[Ni(Dipp₂Im)(Ar^F)(μ^2 -F)]₂.

Experimental mechanistic investigations reveal an exchange of the toluene ligand with the fluoroarene to form the complex [Ni(Dipp₂Im)(η^6 -Ar^F)] (**6^{ArF}**), followed by an insertion of [Ni(Dipp₂Im)] into the C–F bond to give the mononuclear, three-coordinate complex [Ni(Dipp₂Im)(F)(Ar^F)]. Subsequently, a dimerization of [Ni(Dipp₂Im)(F)(Ar^F)] to the dinuclear nickel(II) complex [Ni(Dipp₂Im)(Ar^F)(μ^2 -F)]₂ occurs (Scheme 84). The rate of the dimerization increases with a decreasing degree of fluorination.



Scheme 84: Proposed mechanism for the C–F bond activation of fluoroarenes with **6**.

Dimerization to the dinuclear complexes $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Ar}^{\text{F}})(\mu^2\text{-F})\}_2]$ leads to a remarkable loss of reactivity. For example, *trans*- $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**36**) is highly stable towards, PhSiH_3 , Me_3SiCl , pentafluorobenzene, the NHC Dipp_2Im , as well as the solvents thf and toluene. The dimeric structure can only be broken up by Lewis bases with low steric demand, such as ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$ and PMe_3 , which leads to the formation of the four-coordinate nickel fluoro complexes $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})({}^i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{F})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ (**43**) and $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{PMe}_3)(\text{F})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ (**45**) (Scheme 85).



Scheme 85: Reactivity of $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**36**) towards ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$ and PMe_3 .

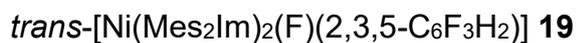
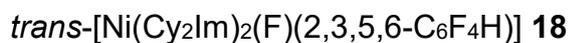
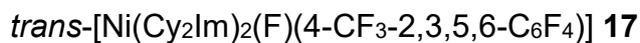
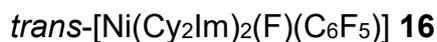
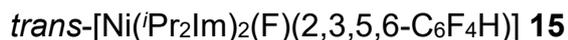
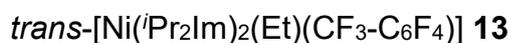
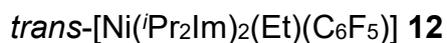
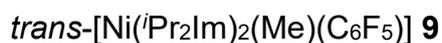
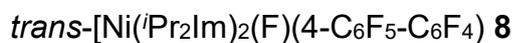
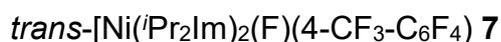
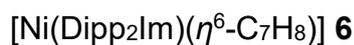
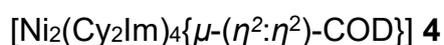
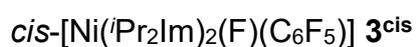
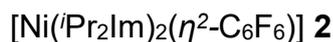
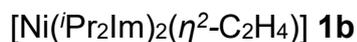
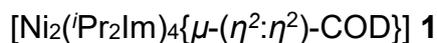
In the last part of the thesis the catalytic activity of **6** in the thermally induced defluoroborylation reaction of various fluoroarenes was investigated, and the mechanism thereof examined. Defluoroborylation of fluoroarenes with **6** (5 mol% $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**), 1 equiv. of B_2X_2 (X = cat, pin, neop), 0.5 equiv. of NMe_4F and 1.1 equiv. of the fluoroarene; 16 h at 85°C) is feasible, but the yields vary widely (Scheme 86). Using B_2cat_2 as the boron source, only 4 % of the borylated fluoroarene 1-Bcat-2,3,4,5- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ is observed (Scheme 86).

In the first step, the catalytically active, three-coordinate, mononuclear complex $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ (**II**) is formed, which reacts at room temperature with the boron source B_2pin_2 via a non-observable, four-coordinate intermediate **V**, yielding the nickel boryl complex $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Bneop})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ (**VI**). A final reductive elimination of complex **VI** to the borylation product $\text{Ar}^{\text{F}}\text{-Bneop}$ and **I** occurs. Since the presumed nickel boryl complex **VI** could not be observed either, reductive elimination appears to take place very quickly. The monomer **II** serves as an active catalyst at room temperature, until this complex forms the tetrahedral complex $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Ar}^{\text{F}})(\text{F})_2]^-$ (**III**) or the dinuclear nickel(II) complex $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Ar}^{\text{F}})(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**IV**), which are both catalytically inactive at room temperature. Complex $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Ar}^{\text{F}})(\text{F})_2]^-$ (**III**), which is also accessible from the dimer $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Ar}^{\text{F}})(\mu^2\text{-F})\}_2]$ (**IV**) and NMe_4F , catalyses the reaction only at high temperature. In contrast to **IV**, the mononuclear nickel complex **III** has terminal fluoro ligands, which can react with B_2neop_2 to give the four-coordinate nickel boryl complex $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{F})(\text{Bneop})(\text{Ar}^{\text{F}})]^-$ (**VI'**). Either starting from **VI'** or $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Bneop})(\text{Ar}^{\text{F}})]$ (**VI**), which arises from **VI'** by fluoride dissociation, the reductive elimination of $\text{Ar}^{\text{F}}\text{-Bneop}$ takes place and closes the catalytic cycle.

The results obtained in this thesis demonstrate significant differences in the reaction behavior of nickel complexes in C–F bond activation: The reaction mechanism of the nickel(0) complexes $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ (**1a**) and $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ (**5**) stabilized by two NHC ligands with varying steric demands show clear differences. $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ (**1a**), the complex with the less demanding carbene ligand, $\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im}$, inserts into the C–F bond of C_6F_6 by a concerted and/or NHC-assisted reaction mechanism, whereas the nickel(0) complex **5** inserts according to a radical and/or NHC-assisted reaction mechanism. The studies on the single NHC-stabilized nickel(0) complex $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**6**) show that C–F bond activation initially leads to reactive, mononuclear complexes of the type $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$, which dimerize to dinuclear, fluoro-bridged nickel(II) complexes that are not catalytically active. Only cleavage of these dimers into mononuclear complexes with terminal fluoro ligands leads to catalytic activity. It was shown that **5** and **6** are comparatively good catalysts in the nickel-mediated C–F bond borylation and the critical step in the catalysis is the provision of a catalytically active, three-coordinated nickel complex of the type $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{F})(\text{Ar}^{\text{F}})]$.

8 Anhang

8.1 Liste der nummerierten Verbindungen



BX-Ar^{F} **20a-g^x** (X = cat, pin, neop); (Ar^{F} = 2,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ **a**, 3,4,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ **a'**, 2- C_6FH_4 **b**, 4- C_6FH_4 **c**, 2,3- $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ **d**, 3,5- $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ **e**, 2,4,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ **f**, 2,3,4,5- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ **g**)

1,3-(BX)₂- Ar^{F} **20e',f'^x** (X = pin, neop); (Ar^{F} = 5- C_6FH_3 **e'**, 2,5- $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_2$ **f'**)

trans-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(4-CF₃-C₆F₄)] **21**

trans-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(C₆F₅)] **22**

trans-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(2,3,5,6-C₅F₄N)] **23**

trans-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(2,3,5,6-C₆F₄H)] **24**

trans-[Ni(Mes₂Im)₂(F)(3,5-C₆F₂H₃)] **25**

[Ni(Mes₂Im)₂][BF₄] **26**

trans-[Ni(Mes₂Im)₂(F)₂] **27**

trans-[Ni(Mes₂Im)₂(I)₂] **28**

[Ni^I(Mes₂Im)₂(C₆F₅)] **29**

[Ni^I(Mes₂Im)₂(F)] **30**

[Ni^I(Mes₂Im)₂(2,3,5,6-C₆F₄H)] **31**

[Ni^I(Mes₂Im)₂(2,3,5-C₆F₃H₂)] **32**

trans-[Ni(Mes₂Im)₂(C₆F₅)₂] **33**

trans-[Ni(Mes₂Im)₂(2,3,5,6-C₆F₄H)₂] **34**

trans-[Ni(Dipp₂Im)(2,3,5,6-C₆F₄H)(μ²-F)]₂ **35**

trans-[Ni(Dipp₂Im)(2,3,5-C₆F₃H₂)(μ²-F)]₂ **36**

trans-[Ni(Dipp₂Im)(2,4,5-C₆F₃H₂)(μ²-F)]₂ **37**

trans-[Ni(Dipp₂Im)(3,5-C₆F₂H₃)(μ²-F)]₂ **38**

[Ni(Dipp₂Im)(F)(2,3,5,6-C₆F₄H)] **39**

[Ni(Dipp₂Im)(η⁶-C₆F₅H)] **40**

[Ni(Dipp₂Im)(F)(2,3,5-C₆F₃H₂)] **41**

[Ni(Dipp₂Im)(η⁶-2,3,5-C₆F₃H₂)] **42**

trans-[Ni(Dipp₂Im)(*i*Pr₂Im)(F)(2,3,5-C₆F₃H₂)] **43**

trans-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(2,3-C₆F₂H₃)] **44**

trans-[Ni(Dipp₂Im)(PMe₃)(F)(2,3,5-C₆F₃H₂)] **45**

trans-[{Ni(Dipp₂Im)(C₆F₅)(μ²-F)}₂] **46**

(Dipp₂Im)-(C₆F₅) **47**

[Ni(Dipp₂Im)(η⁶-C₆F₆)] **48**

[Ni(Dipp₂Im)(F)(C₆F₅)] **49**

[Ni(Dipp₂Im)(CO)₃] **50**

[Ni(Me₂Im)₂(η²-C₂H₄)] **51**

[Ni(*i*Pr₂Im^{Me})₂(CO)₂] **52**

Ni(*i*Pr₂Im)₂(CO)₂] **53**

[Ni(Dipp₂Im)(2,3,5-C₆F₃H₂)(F)₂][NMe₄] **54**

8.2 Abkürzungsverzeichnis

Carbene

NHC	<i>N</i> -heterozyklisches-Carben
Ad ₂ Im	1,3-Di-adamantylimidazolin-2-yliden
Cy ₂ Im	1,3-Di-cyclohexylimidazolin-2-yliden
Dipp ₂ Im	1,3-Bis-(2,6-di- <i>iso</i> -propylphenyl)imidazolin-2-yliden
Me ₂ Im ^{Me}	1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden
Mes ₂ Im	1,3-Di-(2,4,6-tri-methylphenyl)imidazolin-2-yliden
^{<i>i</i>} Pr ₂ Im	1,3-Di- <i>iso</i> -propylimidazolin-2-yliden
^{<i>i</i>} Pr ₂ Im ^{Me}	1,3-Di- <i>iso</i> -propyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden
^{<i>n</i>} Pr ₂ Im	1,3-Di- <i>n</i> -propylimidazolin-2-yliden

Substituenten

Ad	Adamantyl
Ar	Aryl
Bn	Benzyl
Cy	Cyclohexyl
Dipp	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl
Et	Et
^{<i>i</i>} Pr	<i>iso</i> -Propyl
Me	Methyl
Mes	Mesityl
^{<i>n</i>} Pr	<i>n</i> -Propyl
Ph	Phenyl
OAc	Acetoxy

Liganden und Verbindungen

acac	Acetylacetonat
COD	Cycloocta-1,5-dien

DAST	Diethylaminoschwefeltrifluorid
DIPEA	Di- <i>iso</i> -propylethylamin
dipy	2,2'-Dipyridin
DMF	Dimethylformamid
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid
HOBT	1-Hydroxybenzotriazol
NFSI	<i>N</i> -Fluorodi(benzenesulfonyl)amine
PNN	<i>N</i> -(dimethylaminoethyl)-2-diphenylphosphinoanilin
PNP	Bis(2-diphenylphosphinophenyl)amid
SelectFluor	<i>N</i> -Chlormethyl- <i>N'</i> -fluortriethylendiammoniumbis(tertrafluorborat)
TBAT	Tetrabutylammoniumdifluortriphenylsilicate
THF	Tetrahydrofuran

Analytik

br	breit
COSY	„correlation spectroscopy“ (Korrelationsspektroskopie)
d	Dublett
HMBC	„heteronuclear multiple bond correlation“ (Heteronukleare Korrelation über mehrere Bindungen)
m	Multiplett
NMR	„nuclear magnetic resonance“ (Kernspinresonanz)
ppm	parts per million
q	Quartett
s	Singulett
sept	Septett
t	Triplett

Sonstige Abkürzungen

Å	Ångström
Äq.	Äquivalent

BDE	Bindungsdissoziationsenergie
bzw.	beziehungsweise
ca.	zirka
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ECF	elektrochemische Fluorierung
FDA	Food and Drug Administration
Goof	„goodness of fit“
h	Stunde(n)
HDF	Hydrodefluorierung
min	Minute(n)
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde(n)
SET	single electron transfer (Einelektronenübertragung)
S _N 2	nukleophile Substitution
vgl.	vergleiche
vs	gegen

9 Publikationen

Publikationen	Kapitel
<p>„NHC Nickel Catalyzed Hiyama- and Negishi-Type Cross Coupling of Aryl Fluorides and Investigations on the Stability of Nickel(II) Fluoroaryl Alkyl Complexes“</p> <p><u>M. W. Kuntze-Fechner</u>, C. Kerpen, D. Schmidt, H. Haering, U. Radius, <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> 2019, 13, 1767-1775.</p>	3.1
<p>„Preparing (Multi)Fluoroarenes as Building Blocks for Synthesis: Nickel-Catalyzed Borylation of Polyfluoroarenes via C–F Bond Cleavage“</p> <p>J. Zhou, <u>M. W. Kuntze-Fechner</u>, R. Bertermann, U. S. D. Paul, J. H. J. Berthel, A. Friedrich, Z. Du, T. B. Marder, U. Radius, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2016, 138, 5250-5253.</p>	3.3.2
<p>„Coligand Role in the NHC Nickel catalyzed C–F Bond Activation: Investigations on the Insertion of bis(NHC) Nickel into the C–F Bond of Hexafluorobenzene“</p> <p><u>M. W. Kuntze-Fechner</u>, H. Verplancke, L. Tendra, M. Diefenbach, I. Krummenacher, H. Braunschweig, T. B. Marder, M. C. Holthausen, U. Radius. <i>In preparation</i>.</p>	3.3.3

Weitere Publikationen in Fachjournalen:

„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.

„Selective Photocatalytic C–F Borylation of Polyfluoroarenes by Rh/Ni Dual Catalysis Providing Valuable Fluorinated Arylboronate Esters“

Y.-M. Tian, X.-N. Guo, M. W. Kuntze-Fechner, I. Krummenacher, H. Braunschweig, U. Radius, S. Andreas, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 17612-17623.

„Investigation of Organonickel-Pentafluorooorthotellurates“

S. Hämmerling, L. Mann, S. Steinhauer, M. W. Kuntze-Fechner, U. Radius, S. Riedel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1047-1050.

„NHC-Stabilized Nickel Olefin, Dialkyl and Dicyanido Complexes“

J. H. J. Berthel, L. Tendra, M. W. Kuntze-Fechner, L. Kuehn, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *26*, 3061-3072.

„ $[\text{Ni}_3(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_3(\mu^2\text{-CO})_3(\mu^3\text{-CO})]$ – A CO-stabilized NHC analogue of the parent neutral Nickel Chini-type Cluster“

J. H. J. Berthel, M. W. Kuntze-Fechner, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *21*, 2618-2623.

„Large versus Small NHC Ligands in Nickel(0) Complexes: The Coordination of Olefins, Ketones and Aldehydes at $[\text{Ni}(\text{NHC})_2]$ “

L. Tendra, T. Schaub, M. J. Krahfuß, M. W. Kuntze-Fechner, R. Bertermann, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**.

„ $\text{Ni}(\text{NHC})_2$ as a Scaffold for Structurally Characterized *trans*-H-Ni-PR₂ and *trans*-R₂P-Ni-PR₂ Complexes“

S. Sabater, D. Schmidt, H. Schneider, M. W. Kuntze-Fechner, T. Zell, C. J. Isaac, H. Grieve, W. J. M. Blackaby, J. P. Lowe, S. A. Macgregor, M. F. Mahon, F. M. Miloserdov, N. Rajabi, U. Radius, M. K. Whittlesey. *In preparation*.

„Dehydrocoupling as a General Synthetic Route to NHC-Phosphinidenes and Application of the NHC-Phosphinidene $\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh}$ in Coordination Chemistry“

L. Werner, G. Horrer, M. Philipp, K. Lubitz, M. W. Kuntze-Fechner, U. Radius. *In preparation*.

Aus der Zeit eines Forschungs-Praktikums in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr Holger Braunschweig entstanden folgende Beiträge:

„Regioselective Catalytic and Stepwise Routes to Bulky, Functional-Group-Appended, and Luminescent 1,2-Azaborinines”

M. Schaefer, J. Schaefer, R. D. Dewhurst, E. C. William, M. Krahfuss, M. W. Kuntze-Fechner, M. Wehner, C. Lambert, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 8603-8609.

„Isolation of a Reactive Cyclopropane Intermediate via a Unique Catalyst-Free Spontaneous Cyclopropanation Step at 0 °C”

H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, E. C. William, M. W. Kuntze-Fechner, M. Schaefer, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 5953-5956.

Neben diesen Publikationen wurden Auszüge dieser Arbeit in Form von Postern oder Vorträgen auf Fachtagungen präsentiert:

Poster:

Poster: „Nickel-Catalyzed Borylation of Polyfluoroarenes via C–F Bond Cleavage“ Würzburg Summer School 2016 on Molecular Boron Chemistry, Würzburg, Deutschland, Juli 2016.

Poster: „Nickel-katalysierte Borylierung von Polyfluoraromaten durch C–F Bindungsspaltung“ 18. Wöhler-Tagung 2016, Berlin, Deutschland, September 2016.

Poster: „Nickel-Catalyzed Borylation of Polyfluoroarenes via C–F Bond Cleavage“ ChemSyStM, Chemie Symposium der Studierenden Mainfrankens, Würzburg, Deutschland, Dezember 2016.

Poster: „Nickel-Catalyzed Borylation of Polyfluoroarenes via C–F Bond Cleavage“
Würzburg Summer School 2017 on Catalysis and Organometallic Synthesis,
Würzburg, Deutschland, Juli 2017.

Poster: „Nickel-Catalyzed Borylation of Polyfluoroarenes via C–F Bond Cleavage“
GDCh-150 Jahre, Gesellschaft deutscher Chemiker, Berlin, Deutschland, September
2017.

Poster: „Nickel-Catalyzed Borylation of Polyfluoroarenes via C–F Bond Cleavage“
ICOMC, International Conference on Organometallic Chemistry, Florenz, Italien, Juli
2018.

Poster: „Nickel-Catalyzed Borylation of Polyfluoroarenes via C–F Bond Cleavage“
ChemSyStM, Chemie Symposium der Studierenden Mainfrankens, Würzburg,
Deutschland, November 2018.

Vorträge:

Vortrag: „Nickel-katalysierte Borylierung von Polyfluoraromaten durch C–F
Bindungsspaltung“ 17. Deutscher Fluortag, Schmitten, Deutschland, September 2016.

Vortrag: „Nickel-katalysierte Borylierung von Polyfluoraromaten durch C–F
Bindungsspaltung“ Wissenschaftliches Kolloquium für Anorganische Chemie 2017,
Hirschegg, Österreich, August 2017.

Vortrag: „Aktuelle Untersuchungen der stöchiometrischen und katalytischen C–F
Bindungsaktivierung mit NHC-stabilisierten Nickel(0)-Komplexen“ 18. Deutscher
Fluortag, Schmitten, Deutschland, September 2018.

Vortrag: „Ni(Mes₂Im)₂] in der C–F Bindungsaktivierung von Polyfluoraromaten“
Wissenschaftliches Kolloquium für Anorganische Chemie 2019, Hirschegg,
Österreich, August 2019.

10 Danksagung

Zunächst ein großes Dankeschön an meinen Doktorvater Prof. Udo Radius. Vielen Dank, dass du mir die Möglichkeit gegeben hast, nicht nur meine Bachelor- und Masterarbeit sondern auch noch die Doktorarbeit bei dir zu machen. Ich habe es nie bereut, dass ich vor 7 Jahren meine Bachelorarbeit bei dir im Arbeitskreis angefangen habe. Vielen Dank für die immer offene Tür, die Hilfestellung, die Freiheiten bei der Bearbeitung des Themas und vor allem das damit verbundene Vertrauen. Auch vielen Dank dafür, dass du mir die Möglichkeit gegeben hast an so vielen verschiedenen Tagungen teilzunehmen. Aber vor allem für den freundschaftlichen Umgang mit deinem ganzen Arbeitskreis und die damit verbundene gute Arbeitsatmosphäre. So ist neben dem ganzen Wissen, dass einem vermittelt wurde der Spaß nie zu kurz gekommen.

Ein RIESEN GROßES Dankeschön geht an den gesamten AK Radius (sowie der erweiterte Kreis, quasi der ganze (ehemalige) dritte Stock! Schon als ich das erste Mal vor 7 Jahren dazu gekommen bin, habe ich mich sofort wohl gefühlt. Ich bin der „alten“ Generation unfassbar dankbar, dass ihr mich so gut aufgenommen habt und ich daher nach der Bachelorarbeit immer wieder gerne zurückgekommen bin. Die Rede ist hier natürlich von Dr. Schnurres, Dr. Heidi, Dr. Toni, Dr. Flötz, Dr. Rumpel, Dr. Sabrina, Dr. Ulli, Dr. Haili, Dr. Ländi, Dr. Shorty und Dr. Matze. Ihr seid hauptsächlich dafür verantwortlich, dass ich in die AC gekommen und vor allem dann auch dageblieben bin. Hier möchte ich mich im speziellen auch noch beim Toni bedanken, der mich damals in der Bachelorarbeit betreut hat, was nicht nur rückblickend ein Haufen Spaß gemacht hat. Auch nochmal danke an Schnurres der mir (teilweise nach Feierabend) die hohe Kunst des Nickel-CODs Kochens beigebracht hat. Und falls es mal nicht geklappt hat (was nie vorkam), hat zumindest des Bier danach! geschmeckt.

Genau so sehr möchte ich mich natürlich auch bei der „neuen“ Generation bedanken. Vielen Dank Katha, Mirjam, Laura, Andi, Michi, Steffen, Lukas, Güüüü, Luis und Christian für die schönen und lustigen Jahre. (Katha ich finde wir haben den Generationenwechsel im AK Radius ganz gut hinbekommen!!!) Danke an alle für die entspannte Arbeitsatmosphäre, die Hilfsbereitschaft und auch den ein oder anderen lustigen feucht fröhlichen Abend im „Kaffee“raum. Ich muss auch sagen, dass wir den ganzen Umzug echt gut über die Bühne gebracht haben und auch wenns manchmal echt stressig wurde man sich eigentlich immer aufeinander verlassen konnte.

Sowohl bei „alten“ als auch bei der jetzigen Generation möchte ich mich für die wirklich sehr lustigen Tagungen (interessant waren sie auch) bei Euch bedanken. Egal ob in Berlin, Schmitten (da bei Frankfurt ums Eck), Hirscheegg oder Florenz, es hat immer sehr viel Spaß mit Euch gemacht. Es kann sich wahrscheinlich keiner vorstellen, wie viel Höhenmeter und welche Steigungen (mindestens 90%) wir auch ohne Wanderschuhe zurückgelegt haben. Da wurde sich als Belohnung dann durchaus auch mal ein Kaltgetränk gegönnt oder auch die Buttermilch geteilt! Da ist selbst die Fahrt mit der Regionalbahn (fast) bis nach Florenz genauso schnell vergangen, wie die Fahrt im ICE nach Berlin (1. Klasse; Bordbistro). Hier auch nochmal einen besonderen Dank an Katha, Laura, Andi und Mirjam die mich die gesamte Masterarbeit bis zur Promotion begleitet haben. Miri wir kennen uns ja sogar schon seit dem ersten Semester, erster Tag, erste Vorlesung!

Vielen Dank an meine Laborkollegen Rumpel, Flötz, Heidi, Katha, Steffen und Lukas. Es war wirklich eine sehr entspannte Arbeitsatmosphäre.

Für unzählige Feierabendbiere hinter der alten AC, in sämtlichen Kaffeeräumen oder bei einem ausgedehnten Spaziergang in die LOMA äh Stadt möchte ich mich bei Schnurres, Heidi, Toni, Matze, Flötz, Katha, Marco, Felix, Lukas, Raphael, Tatjana, Philipp, Anna, Valerie, Marco, Marius S., Juli, Brüggi, Domi, Uwe, Lukas E., Schlonzi, Lena, Caro und bestimmt noch vielen vielen mehr bedanken.

Auch vielen Dank fürs Korrekturlesen an Mirjam, Lukas, Luis, Laura und Tom sowie den ganzen AK Radius für die Korrektursession mit anschließendem Biergartenausflug.

Auch vielen Dank an alle meine Praktikanten und Bacheloranten Pierre, Luis, Matthias und Konsti, ihr habt auf jedenfall zum Gelingen der Arbeit beigetragen. Und Luis, es freut mich sehr, dass nach einem kurzen Abstecher nach Schottland wieder den Weg zurück gefunden hast und jetzt auch bei uns die Promotion angefangen hast.

Ich möchte mich auch bei Dr. Krzysztof Radacki bedanken, dass du des X-Ray Labor immer am Laufen hältst und für die Hilfestellungen bei Problemen mit den Geräten oder Strukturen. Danke auch an Dr. Ivo Krummenacher für sämtliche ESR-Messungen, an Marie-Luise Schäfer und Dr. Rüdiger Bertermann für die NMR-Messungen, an Liselotte Michels und Sabine Timmroth für die Elementaranalysen. Danke an die Frankfurter Hendrik Verplancke, Martin Diefenbach und Prof. Dr. Max

Holthausen für die DFT-Rechnungen. Vielen Dank auch an die Werkstätten um Alois Ruf, Manfred Reinhard und Wolfgang Obert. Danke auch an die Glasbläser Berthold Fertig und Bernhard Werner sowie an Alfred Scherzer der die AC im Hintergrund am Laufen hält. Vielen vielen Dank auch an Cornelia Walter für die Hilfe bei allen organisatorischen Angelegenheiten und die sehr freundliche und geduldige Art dabei. Herzlichen Dank auch an Frau Wunderling für die Hilfe und die Geduld mit unserem Kaffeeraum.

Vielen Dank auch an alle hier namentlich nicht genannten, durch die die letzten 10!!!!!! Jahre in Würzburg so unvergesslich waren.

Ich möchte mich noch bei meinen Freunden aus der Heimat bedanken, auch wenn wir uns nicht so oft wie früher sehen, freu ich mich immer wieder euch zusehen und ich habe auch immer noch genau so viel Spaß wie früher. Und auch vielen Dank an dich Juli, du hast mich vor allem in der stressigen (letzten) Phase sehr unterstützt, es freut mich sehr dass wir doch noch ins Moschner geschaut haben.

Abschließend möchte ich mich noch bei meiner ganzen Familie bedanken, ohne die ich das alles sicher nicht geschafft hätte. Danke an meine Eltern, ihr habt mich immer unterstützt und ich kann mich wirklich glücklich schätzen euch zuhaben. Ich fühle mich zu Hause immer sehr willkommen und freue mich immer wieder sehr nach Hause zu kommen. Danke auch an meine drei Schwestern, es freut mich sehr, dass wir nicht nur Geschwister sondern auch echt gute Freunde sind.

VIELEN DANK !!!!!!!

11 Literaturverzeichnis

- [1] a) H. Davy, *Phil. Trans.* **1812**, *102*, 352-369; b) H. Davy, *Phil. Trans.* **1814**, *104*, 62-73; c) E. Einecke, *Angew. Chem.* **1937**, *50*, 859-865; d) A. Tressaud, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6946-6950; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6946-6950.
- [2] W. Bockemüller, *Liebigs Ann. Chem.* **1933**, *506*, 20-59.
- [3] a) R. J. Lagow, J. L. Margrave, *Prog. Inorg. Chem.* **1979**, *26*, 161-210; b) Y.-R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press, Boca Raton, Florida, **2007**; c) M. G. Campbell, T. Ritter, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 612-633.
- [4] a) G. H. Sandford, John, *Top. Curr. Chem.* **1997**, *193*, 1-43; b) G. Sandford, *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 90-104; c) M. Finze, G. J. Reiss, M. Zahres, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9873-9883; d) M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9340-9357; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9180-9196; e) E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10268-10273; f) S. Z. Konieczka, M. Drisch, K. Edkins, M. Hailmann, M. Finze, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 19576-19586.
- [5] a) K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3721-3722; b) G. Villalba, R. U. Ayres, H. Schroder, *J. Ind. Ecol.* **2008**, *11*, 85-101.
- [6] a) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 3570-3582; b) W. Gordy, W. J. O. Thomas, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 439-444.
- [7] a) P. Kirsch, *Modern Fluororganic Chemistry*, Wiley-VCH Weinheim, **2004**; b) D. O'Hagan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 308-319.
- [8] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- [9] K. Daasbjerg, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 1275-1277.
- [10] a) E. J. Lien, Z. R. Guo, R. L. Li, C. T. Su, *J. Pharm. Sci.* **1982**, *71*, 641-655; b) W. T. Borden, *Chem. Comm.* **1998**, 1919-1925; c) H. J. Böhm, D. Banner, S. Bendels, M. Kansy, B. Kuhn, K. Müller, U. Obst-Sander, M. Stahl, *ChemBiochem* **2004**, *5*, 637-643; d) S. Purser, P. R. Moore, S. Swallow, V. Gouverneur, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 320-330; e) P. Jeschke, *Pest Manag. Sci.* **2010**, *66*, 10-27; f) R. Berger, G. Resnati, P. Metrangolo, E. Weber, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3496-3508; g) X. G. Hu, L. Hunter, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 2696-2708.

- [11] a) Y. Liang, D. Feng, Y. Wu, S. T. Tsai, G. Li, C. Ray, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7792-7799; b) H. J. Son, W. Wang, T. Xu, Y. Liang, Y. Wu, G. Li, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1885-1894; c) A. C. Stuart, J. R. Tumbleston, H. Zhou, W. Li, S. Liu, H. Ade, W. You, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1806-1815; d) J. Gardiner, *Aust. J. Chem.* **2015**, *68*.
- [12] a) P. Jeschke, *ChemBiochem* **2004**, *5*, 571-589; b) C. Lamberth, S. Jeanmart, T. Luksch, A. Plant, *Science* **2013**, *341*, 742-746; c) T. Fujiwara, D. O'Hagan, *J. Fluorine Chem.* **2014**, *167*, 16-29; d) P. Jeschke, T. Kaiho, *Agrochemicals and Anthelmintics, in: Iodine Chemistry and Applications* (Ed.: T. Kaiho), John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, **2015**; e) P. Jeschke, *Pest Manag. Sci.* **2016**, *72*, 433-455; f) P. Jeschke, *Pest Manag. Sci.* **2017**, *73*, 1053-1066; g) B. Huras, J. Zakrzewski, A. Kielczewska, M. Krawczyk, *J. Fluorine Chem.* **2017**, *202*, 76-81; h) S. O. Duke, *Pest Manag. Sci.* **2018**, *74*, 7-8; i) Y. Zhang, B. A. Lorsbach, S. Castetter, W. T. Lambert, J. Kister, N. X. Wang, C. J. R. Klittich, J. Roth, T. C. Sparks, M. R. Loso, *Pest Manag. Sci.* **2018**; j) R. Fuge, *Appl. Geochem.* **2019**, *100*, 393-406.
- [13] a) K. Johns, G. Stead, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *104*, 5-18; b) J.-P. Bégué, D. Bonnet-Delpon, *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 992-1012; c) C. Isanbor, D. O'Hagan, *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 303-319; d) K. L. Kirk, *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 1013-1029; e) K. Müller, C. Faeh, F. Diederich, *Science* **2007**, *317*, 1881-1886; f) W. K. Hagmann, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 4359-4369; g) K. L. Kirk, *Org. Process Res. Dev.* **2008**, *12*, 305-321; h) J. Wang, M. Sanchez-Rosello, J. L. Acena, C. del Pozo, A. E. Sorochinsky, S. Fustero, V. A. Soloshonok, H. Liu, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2432-2506; i) E. P. Gillis, K. J. Eastman, M. D. Hill, D. J. Donnelly, N. A. Meanwell, *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 8315-8359; j) Y. Zhou, J. Wang, Z. Gu, S. Wang, W. Zhu, J. L. Acena, V. A. Soloshonok, K. Izawa, H. Liu, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 422-518; k) H. Geng, T. Wang, H. Cao, H. Zhu, Z. Di, X. Liu, *Colloids Surf. B* **2018**, *173*, 681-688; l) N. A. Meanwell, *J. Med. Chem.* **2018**, *61*, 5822-5880.
- [14] H. Mei, J. Han, S. Fustero, M. Medio-Simon, D. M. Sedgwick, C. Santi, R. Ruzziconi, V. A. Soloshonok, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 11797-11819.
- [15] a) D. Kim, L. Wang, M. Beconi, G. J. Eiermann, M. H. Fisher, H. He, G. J. Hickey, J. E. Kowalchick, B. Leiting, K. Lyons, F. Marsilio, M. E. McCann, R. A. Patel, A. Petrov, G. Scapin, S. B. Patel, R. S. Roy, J. K. Wu, M. J. Wyvratt, B.

- B. Zhang, L. Zhu, N. A. Thornberry, A. E. Weber, *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 141-151; b) S. A. Johnson, J. A. Hatnean, M. E. Doster, *Prog. Inorg. Chem.* **2012**, *57*, 255-352.
- [16] a) D. B. Harper, D. O'Hagan, *Nat. Prod. Rep.* **1994**, *11*; b) D. O'Hagan, D. B. Harper, *J. Fluorine Chem.* **1999**, *100*, 127-133; c) X. H. Xu, G. M. Yao, Y. M. Li, J. H. Lu, C. J. Lin, X. Wang, C. H. Kong, *J. Nat. Prod.* **2003**, *66*, 285-288; d) H. Deng, D. O'Hagan, C. Schaffrath, *Nat. Prod. Rep.* **2004**, *21*, 773-784; e) K. K. Chan, D. O'Hagan, *Methods Enzymol.* **2012**, *516*, 219-235; f) N. Jaivel, C. Uvarani, R. Rajesh, D. Velmurugan, P. Marimuthu, *J. Nat. Prod.* **2014**, *77*, 2-8; g) D. O'Hagan, H. Deng, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 634-649; h) P. A. Champagne, J. Desroches, J. D. Hamel, M. Vandamme, J. F. Paquin, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9073-9174; i) S. Caron, *Org. Process Res. Dev.* **2020**, *24*, 470-480.
- [17] a) L. Conte, G. Gambaretto, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 139-144; b) K. M. Dawood, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 1435-1451; c) T. Fuchigami, T. Tajima, *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 181-187; d) N. V. Ignat'ev, H. Willner, P. Sartori, *J. Fluorine Chem.* **2009**, *130*, 1183-1191; e) T. Fuchigami, S. Inagi, *Chem. Comm.* **2011**, *47*, 10211-10223; f) N. V. Ignat'ev, J. Bader, K. Koppe, B. Hoge, H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2015**, *171*, 36-45.
- [18] a) M. Shimizu, T. Hiyama, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 218-234; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *44*, 214-231; b) M. C. Pacheco, S. Purser, V. Gouverneur, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1943-1981.
- [19] a) G. M. Brooke, *J. Fluorine Chem.* **1997**, *86*, 1-76; b) T. Furuya, J. E. Klein, T. Ritter, *Synthesis* **2010**, 1804-1821; c) M. Rueda-Becerril, C. C. Sazepin, J. C. Leung, T. Okbinoglu, P. Kennepohl, J. F. Paquin, G. M. Sammis, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4026-4029; d) C. Hollingworth, V. Gouverneur, *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 2929-2942; e) T. Liang, C. N. Neumann, T. Ritter, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8372-8423; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8214-8264; f) J. Wu, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 4289-4294; g) G. Sammis, J.-F. Paquin, C. Chatalova-Sazepin, R. Hemelaere, *Synthesis* **2015**, *47*, 2554-2569; h) D. E. Yerien, S. Bonesi, A. Postigo, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 8398-8427; i) S. Liang, G. B. Hammond, B. Xu, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 17850-17861; j) R. Szpera, D. F. J. Moseley, L. B. Smith, A. J. Sterling, V. Gouverneur, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 14966-14991; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14824-14848.

- [20] S. Das, S. Chandrasekhar, J. S. Yadav, R. Grée, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 5305-5307.
- [21] J. Baudoux, D. Cahard, *Org. React.* **2008**, 1-326.
- [22] a) G. S. Lal, G. P. Pez, R. G. Syvret, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1737-1756; b) S. D. Taylor, C. C. Kotoris, G. Hum, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 12431-12477; c) P. T. Nyffeler, S. G. Durón, M. D. Burkart, S. P. Vincent, C.-H. Wong, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 196-217; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 192-212.
- [23] a) E. Differding, M. Wehrli, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3819-3822; b) E. Differding, G. M. Rüegg, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3815-3818; c) S. H. Wood, S. Etridge, A. R. Kennedy, J. M. Percy, D. J. Nelson, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 5574-5585.
- [24] X. Zhang, Y. Liao, R. Qian, H. Wang, Y. Guo, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3877-3880.
- [25] a) J. M. Percy, *Building Block Approaches to Aliphatic Organofluorine Compounds, in: Organofluorine Chemistry: Techniques and Synthons* (Ed.: R. D. Chambers), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1997**, 131-195; b) S. Fustero, J. F. Sanz-Cervera, J. Piera, M. a. Sánchez-Roselló, G. Chiva, A. Simón-Fuentes, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 621-627; c) X. Ren, W. Wan, H. Jiang, J. Hao, *Mini-Rev. Org. Chem.* **2007**, *4*, 330-337; d) A. S. Konev, A. F. Khlebnikov, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2008**, *73*, 1553-1611; e) S. Fustero, J. Sanz-Cervera, J. Aceña, M. Sánchez-Roselló, *Synlett* **2009**, *2009*, 525-549; f) G. Landelle, M. Bergeron, M. O. Turcotte-Savard, J. F. Paquin, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2867-2908; g) F.-L. Qing, F. Zheng, *Synlett* **2011**, *8*, 1052-1072; h) L. Kiss, M. Nonn, R. Sillanpaa, S. Fustero, F. Fulop, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1164-1169; i) M. D'hooghe, N. De Kimpe, J. Dolfen, *Synlett* **2016**, *27*, 1486-1510; j) S. Fustero, D. M. Sedgwick, R. Roman, P. Barrio, *Chem. Comm.* **2018**, *54*, 9706-9725.
- [26] a) J. Wu, S. Cao, *Curr. Org. Chem.* **2009**, *13*, 1791-1804; b) M. Anary-Abbasinejad, M. H. Moslemine, H. Anaraki-Ardakani, *J. Fluorine Chem.* **2009**, *130*, 368-371; c) E. David, G. Milanole, P. Ivashkin, S. Couve-Bonnaire, P. Jubault, X. Pannecoucke, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14904-14917; d) Y. Makida, E. Marelli, A. M. Slawin, S. P. Nolan, *Chem. Comm.* **2014**, *50*, 8010-8013; e) S. Fustero, A. Simon-Fuentes, P. Barrio, G. Haufe, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 871-930; f) J. Kohlmann, T. Braun, R. Laubenstein, R. Herrmann, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12218-12232; g) D. Bulfield, S. M. Huber, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*,

- 13188-13203; h) Y. P. Budiman, A. Friedrich, U. Radius, T. B. Marder, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 5387-5396; i) Y. P. Budiman, A. Jayaraman, A. Friedrich, F. Kerner, U. Radius, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 6036-6050.
- [27] a) H. Amii, K. Uneyama, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2119-2183; b) A. D. Sun, J. A. Love, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10362-10374; c) A. D. Sun, J. A. Love, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2750-2753; d) M. F. Kuehnel, D. Lentz, T. Braun, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3412-3433; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3328-3348; e) J. Weaver, S. Senaweera, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 7413-7428; f) S. D. Yang, *Homogeneous Transition-Metal-Catalyzed C–F Activation, in: Homogeneous Catalysis for Unreactive Bond Activation* (Ed.: Z. J. Shi), John Wiley & Sons, New Jersey, **2014**, 203-268; g) A. D. Sun, K. Leung, A. D. Restivo, N. A. LaBerge, H. Takasaki, J. A. Love, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3162-3168; h) T. Ahrens, J. Kohlmann, M. Ahrens, T. Braun, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 931-972.
- [28] a) A. L. Keen, S. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1806-1807; b) A. L. Keen, M. Doster, S. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 810-819; c) S. A. Johnson, E. T. Taylor, S. J. Cruise, *Organometallics* **2009**, *28*, 3842-3855; d) J. A. Hatnean, R. Beck, J. D. Borrelli, S. A. Johnson, *Organometallics* **2010**, *29*, 6077-6091; e) O. Eisenstein, J. Milani, R. N. Perutz, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8710-8753.
- [29] a) M. I. Sladek, T. Braun, B. Neumann, H.-G. Stammler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**; b) M. Reinhold, J. E. McGrady, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5268-5276; c) N. A. Jasim, R. N. Perutz, A. C. Whitwood, T. Braun, J. Izundu, B. Neumann, S. Rothfeld, H.-G. Stammler, *Organometallics* **2004**, *23*, 6140-6149; d) A. Steffen, M. I. Sladek, T. Braun, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **2005**, *24*, 4057-4064; e) S. A. Johnson, C. W. Huff, F. Mustafa, M. Saliba, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17278-17280.
- [30] A. Arevalo, A. Tlahuext-Aca, M. Flores-Alamo, J. J. Garcia, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4634-4639.
- [31] Y. Kiso, K. Tamao, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, C12-C14.
- [32] D. R. Fahey, J. E. Mahan, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2501-2508.
- [33] L. Cronin, C. L. Higgitt, R. Karch, R. N. Perutz, *Organometallics* **1997**, *16*, 4920-4928.

- [34] a) I. Bach, K.-R. Pörschke, R. Goddard, C. Kopsike, C. Krüger, A. Ruffińska, K. Seevogel, *Organometallics* **1996**, *15*, 4959-4966; b) T. Braun, S. Parsons, R. N. Perutz, M. Voith, *Organometallics* **1999**, *18*, 1710-1716; c) T. Braun, S. P. Foxon, R. N. Perutz, P. H. Walton, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3543-3545; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3326-3329; d) T. Braun, R. N. Perutz, M. I. Sladek, *Chem. Comm.* **2001**, 2254-2255; e) T. Braun, R. N. Perutz, *Chem. Comm.* **2002**, 2749-2757; f) A. Nova, M. Reinhold, R. N. Perutz, S. A. Macgregor, J. E. McGrady, *Organometallics* **2010**, *29*, 1824-1831.
- [35] V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3500-3503; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3387-3389.
- [36] a) J. Liu, M. J. Robins, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1149-1151; b) K. Inamoto, J.-i. Kuroda, T. Sakamoto, K. Hiroya, *Synthesis* **2007**, 2853-2861; c) T. A. Paulose, S. C. Wu, J. A. Olson, T. Chau, N. Theaker, M. Hassler, J. W. Quail, S. R. Foley, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 251-260; d) W. J. Guo, Z. X. Wang, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1054-1061; e) M. Ohashi, H. Saijo, M. Shibata, S. Ogoshi, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 443-447; f) M. J. Page, W. Y. Lu, R. C. Poulten, E. Carter, A. G. Algarra, B. M. Kariuki, S. A. Macgregor, M. F. Mahon, K. J. Cavell, D. M. Murphy, M. K. Whittlesey, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2158-2167; g) A. P. Prakasham, P. Ghosh, *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *431*, 61-100.
- [37] a) T. Schaub, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5024-5030; b) T. Schaub, P. Fischer, A. Steffen, T. Braun, U. Radius, A. Mix, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9304-9317; c) T. Schaub, P. Fischer, T. Meins, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3122-3126; d) P. Fischer, T. Linder, U. Radius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1491-1496.
- [38] a) U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Organometallics* **2008**, *27*, 3410-3414; b) U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 678-686.
- [39] T. Braun, L. Cronin, C. L. Higgitt, J. E. McGrady, R. N. Perutz, M. Reinhold, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 19-21.
- [40] O. Torres, N. Pfister, T. Braun, P. Wittwer, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 6153-6161.
- [41] a) T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15964-15965; b) P. Fischer, K. Götz, A. Eichhorn, U. Radius, *Organometallics* **2012**, *31*, 1374-1383; c) J. Zhou, J. H. J. Berthel, M. W. Kuntze-Fechner, A. Friedrich, T. B. Marder, U. Radius, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 5789-5794; d) M. W. Kuntze-

- Fechner, C. Kerpen, D. Schmidt, M. Häring, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 1767-1775.
- [42] a) 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; b) M. W. Kuntze-Fechner, Masterarbeit, Reaktivität NHC-stabilisierter Nickelkomplexe in der Kohlenstoff-Fluor-Bindungsaktivierung, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2016**; c) Y. M. Tian, X. N. Guo, M. W. Kuntze-Fechner, I. Krummenacher, H. Braunschweig, U. Radius, A. Steffen, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17612-17623.
- [43] C. Kerpen, Diplomarbeit, Untersuchungen zur Nickel-vermittelten C-F-Bindungsaktivierung, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2013**.
- [44] a) A. Suzuki, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6854-6869; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6722-6737; b) E. Negishi, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6870-6897; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6738-6764; c) C. C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot, V. Snieckus, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5150-5174; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5062-5085.
- [45] a) E. Negishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1821-1823; b) Y. Nakamura, N. Yoshikai, L. Ilies, E. Nakamura, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3316-3319; c) X. X. Yang, H. J. Sun, S. M. Zhang, X. Y. Li, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *723*, 36-42; d) D. A. Baird, S. Jamal, S. A. Johnson, *Organometallics* **2017**, *36*, 1436-1446.
- [46] a) T. Saeki, Y. Takashima, K. Tamao, *Synlett* **2005**, 1771-1774; b) H. Q. Guo, F. Z. Kong, K. Kanno, J. J. He, K. Nakajima, T. Takahashi, *Organometallics* **2006**, *25*, 2045-2048; c) J. R. Wang, K. Manabe, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 741-744; d) L. Ackermann, C. Wechsler, A. R. Kapdi, A. Althammer, *Synlett* **2010**, 294-298; e) Z. Jin, Y. J. Li, Y. Q. Ma, L. L. Qiu, J. X. Fang, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 446-450.
- [47] a) D. A. Powell, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7788-7789; b) N. A. Strotman, S. Sommer, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3626-3628; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3556-3558; c) X. Dai, N. A. Strotman, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3302-3303; d) H. Saijo, H. Sakaguchi, M. Ohashi, S. Ogoshi, *Organometallics* **2014**, *33*, 3669-3672; e) Y. Wu, H. R. Zhang, Y. X.

- Cao, Q. Lan, X. S. Wang, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5564-5567; f) T. Komiyama, Y. Minami, T. Hiyama, *ACS Catal.* **2016**, *7*, 631-651.
- [48] a) T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508-7510; b) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483; c) N. Hazari, P. R. Melvin, M. M. Beromi, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*.
- [49] a) R. Jana, T. P. Pathak, M. S. Sigman, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1417-1492; b) S. Z. Tasker, E. A. Standley, T. F. Jamison, *Nature* **2014**, *509*, 299-309; c) L.-C. Campeau, N. Hazari, *Organometallics* **2018**, *38*, 3-35.
- [50] Arbeitsgruppe Holthausen, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Goethe-Universität Frankfurt, Max-von-Laue-Strasse 7, 60438 Frankfurt, Deutschland.
- [51] a) Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 97-98; b) Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 918-920.
- [52] Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Synlett* **1991**, *1991*, 845-853.
- [53] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2680-2690.
- [54] a) M. Brookhart, M. L. Green, G. Parkin, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, *104*, 6908-6914; b) I. Matas, J. C. Mpora, P. Palma, E. Alvarez, *Organometallics* **2009**, *28*, 6515-6523; c) A. C. Zimmerman, M. D. Fryzuk, *Organometallics* **2018**, *37*, 2305-2318.
- [55] T. Saito, Y. Uchida, A. Misono, A. Yamamoto, K. Morifuji, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5198-5201.
- [56] L.-C. Liang, J.-M. Lin, C.-H. Hung, *Organometallics* **2003**, *22*, 3007-3009.
- [57] L. C. Liang, W. Y. Lee, Y. T. Hung, Y. C. Hsiao, L. C. Cheng, W. C. Chen, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1381-1388.
- [58] J. L. Duncan, D. C. McKean, A. J. Bruce, *J. Mol. Spectrosc.* **1979**, *74*, 361-374.
- [59] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395-408.
- [60] a) N. Koga, S. Obara, K. Kitaura, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7109-7116; b) G. Parkin, E. Bunel, B. J. Burger, M. S. Trimmer, A. Van Asselt, J. E. Bercaw, *J. Mol. Catal.* **1987**, *41*, 21-39; c) M. Brookhart, M. L. H. Green, L.-L. Wong, **2007**, 1-124; d) T. S. Thakur, G. R. Desiraju, *Comput. Theor. Chem.* **2007**, *810*, 143-154; e) B. Pudasaini, B. G. Janesko, *Organometallics* **2013**, *33*, 84-93; f) H. Xu, C. T. Hu, X. Wang, T. Diao, *Organometallics* **2017**, *36*, 4099-4102.

- [61] a) E. Clot, M. Besora, F. Maseras, C. Mégret, O. Eisenstein, B. Oelckers, R. N. Perutz, *Chem. Comm.* **2003**, 490-491; b) E. Clot, C. Megret, O. Eisenstein, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8350-8357; c) E. Clot, C. Megret, O. Eisenstein, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7817-7827; d) T. Tanabe, W. W. Brennessel, E. Clot, O. Eisenstein, W. D. Jones, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10495-10509.
- [62] L. Kuehn, D. G. Jammal, K. Lubitz, T. B. Marder, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 9514-9521.
- [63] R. J. Lindup, T. B. Marder, R. N. Perutz, A. C. Whitwood, *Chem. Comm.* **2007**, 3664-3666.
- [64] M. Teltewskoi, J. A. Panetier, S. A. Macgregor, T. Braun, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4039-4043; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3947-3951.
- [65] S. I. Källäne, M. Teltewskoi, T. Braun, B. Braun, *Organometallics* **2015**, *34*, 1156-1169.
- [66] W.-H. Guo, Q.-Q. Min, J.-W. Gu, X. Zhang, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 9203-9206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9075-9078.
- [67] a) T. Niwa, H. Ochiai, Y. Watanabe, T. Hosoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14313-14318; b) X. W. Liu, J. Echavarren, C. Zarate, R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12470-12473.
- [68] A. F. Eichhorn, Diplomarbeit, Neuartige Nickel-Bor-Verbindungen, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2012**.
- [69] A. J. Arduengo, III, S. F. Gamper, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4391-4394.
- [70] a) C. Kleeberg, A. G. Crawford, A. S. Batsanov, P. Hodgkinson, D. C. Apperley, M. S. Cheung, Z. Lin, T. B. Marder, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 785-789; b) S. Pietsch, U. Paul, I. A. Cade, M. J. Ingleson, U. Radius, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9018-9021; c) S. Würtemberger-Pietsch, U. Radius, T. B. Marder, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 5880-5895; d) S. Würtemberger-Pietsch, H. Schneider, T. B. Marder, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13032-13036; e) M. Eck, S. Würtemberger-Pietsch, A. Eichhorn, J. H. J. Berthel, R. Bertermann, U. S. Paul, H. Schneider, A. Friedrich, C. Kleeberg, U. Radius, T. B. Marder, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 3661-3680.

- [71] S. Pietsch, E. C. Neeve, D. C. Apperley, R. Bertermann, F. Mo, D. Qiu, M. S. Cheung, L. Dang, J. Wang, U. Radius, Z. Lin, C. Kleeberg, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7082-7098.
- [72] M. S. Cheung, F. K. Sheong, T. B. Marder, Z. Lin, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7480-7488.
- [73] C. Sieck, M. G. Tay, M. H. Thibault, R. M. Edkins, K. Costuas, J. F. Halet, A. S. Batsanov, M. Haehnel, K. Edkins, A. Lorbach, A. Steffen, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10523-10532.
- [74] L. Tendra, Masterarbeit, Untersuchungen zur Reaktivität von Bis-(1,3-dimesitylimidazolin-2-yliden)nickel(0), Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2018**.
- [75] J. A. Hatnean, M. Shoshani, S. A. Johnson, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *422*, 86-94.
- [76] W. R. Hagen, *Dalton Trans.* **2006**, 4415-4434.
- [77] A. Yahav, I. Goldberg, A. Vigalok, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1547-1553.
- [78] P. Nilsson, F. Plamper, O. F. Wendt, *Organometallics* **2003**, *22*, 5235-5242.
- [79] a) R. K. Marat, A. F. Janzen, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 3845-3849; b) R. Damrauer, R. A. Simon, B. Kanner, *Organometallics* **1988**, *7*, 1161-1164; c) A. Kunai, T. Sakurai, E. Toyoda, M. Ishikawa, *Organometallics* **1996**, *15*, 2478-2482.
- [80] J. F. Hartwig, J. R. Norton, *Chapter 3.8 Hydrid Ligands in: Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to catalysis*, University Science Books, University of California, Berkeley, **2010**.
- [81] T. T. Tsou, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6319-6332.
- [82] a) S. Miyazaki, Y. Koga, T. Matsumoto, K. Matsubara, *Chem. Comm.* **2010**, *46*, 1932-1934; b) S. Nagao, T. Matsumoto, Y. Koga, K. Matsubara, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 1036-1038; c) K. Zhang, M. Conda-Sheridan, S. Cooke, J. Louie, *Organometallics* **2011**, *30*, 2546-2552.
- [83] R. Beck, M. Shoshani, J. Krasinkiewicz, J. A. Hatnean, S. A. Johnson, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 1461-1475.
- [84] K. Matsubara, Y. Fukahori, T. Inatomi, S. Tazaki, Y. Yamada, Y. Koga, S. Kanegawa, T. Nakamura, *Organometallics* **2016**, *35*, 3281-3287.

- [85] a) S. A. Johnson, N. M. Mroz, R. Valdizon, S. Murray, *Organometallics* **2011**, *30*, 441-457; b) J. A. Hatnean, S. A. Johnson, *Organometallics* **2012**, *31*, 1361-1373.
- [86] a) W. D. Harman, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 853-866; b) R. A. Begum, P. R. Sharp, *Organometallics* **2005**, *24*, 2670-2678; c) A. Nova, S. Erhardt, N. A. Jasim, R. N. Perutz, S. A. Macgregor, J. E. McGrady, A. C. Whitwood, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15499-15511.
- [87] D. J. Nelson, F. Maseras, *Chem. Comm.* **2018**, *54*, 10646-10649.
- [88] N. Boden, P. P. Davis, C. H. Stam, G. A. Wesselink, *Mol. Phys.* **1973**, *25*, 81-86.
- [89] a) T. Dahl, *Acta Chem. Scand.* **1988**, *42*, 1-7; b) J. C. Collings, K. P. Roscoe, R. L. Thomas, A. S. Batsanov, L. M. Stimson, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 1410-1417; c) E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4254-4254; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1210-1250; d) A. Hori, *Arene-Perfluoroarene Interactions in Coordination Architectures*, in: *The Importance of Pi-Interactions in Crystal Engineering: Frontiers in Crystal Engineering, 2nd Edition* (Eds.: E. R. T. Tiekink, J. Zukerman-Schpector), John Wiley & Sons, New Jersey, **2012**, 163-185.
- [90] a) S. A. Macgregor, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 67-76; b) R. N. Perutz, T. Braun, *Transition Metal-mediated C-F Bond Activation*, in: *Comprehensive Organometallic Chemistry III* (Eds.: D. M. P. Mingos, R. H. Crabtree), Elsevier Science, Amsterdam, **2007**, 725-758; c) H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1838-1842; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1814-1818; d) S. Erhardt, S. A. Macgregor, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15490-15498; e) J. Goodman, S. A. Macgregor, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1295-1306; f) E. Jiao, F. Xia, H. Zhu, *Comput. Theor. Chem.* **2011**, *965*, 92-100; g) E. Clot, O. Eisenstein, N. Jasim, S. A. Macgregor, J. E. McGrady, R. N. Perutz, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 333-348; h) A. Nova, R. Mas-Ballesté, A. Lledós, *Organometallics* **2011**, *31*, 1245-1256.
- [91] a) A. A. Danopoulos, D. Pugh, *Dalton Trans.* **2008**, 30-31; b) M. T. Haynes, E. P. Jackson, J. Montgomery, *Nickel Complexes of N-Heterocyclic Carbenes*, in: *N-Heterocyclic Carbenes: Effective Tools for Organometallic Synthesis* (Ed.: S. P. Nolan), Wiley-VCH Weinheim, **2014**, 371-396; c) A. A. Danopoulos, T. Simler, P. Braunstein, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 3730-3961.

- [92] a) W. A. Herrmann, L. J. Goossen, G. R. J. Artus, C. Köcher, *Organometallics* **1997**, *16*, 2472-2477; b) R. Dorta, E. D. Stevens, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10490-10491; c) 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; d) 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; e) J. Balogh, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Organometallics* **2012**, *31*, 3259-3263; f) A. Collado, J. Balogh, S. Meiries, A. M. Z. Slawin, L. Falivene, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2013**, *32*, 3249-3252; g) U. S. Paul, C. Sieck, M. Haehnel, K. Hammond, T. B. Marder, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11005-11014; h) U. S. D. Paul, U. Radius, *Organometallics* **2017**, *36*, 1398-1407; i) J. H. J. Berthel, M. W. Kuntze-Fechner, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 2618-2623.
- [93] a) N. D. Clement, K. J. Cavell, L.-I. Ooi, *Organometallics* **2006**, *25*, 4155-4165; b) M. J. Iglesias, J. F. Blandez, M. R. Fructos, A. Prieto, E. Álvarez, T. R. Belderrain, M. C. Nicasio, *Organometallics* **2012**, *31*, 6312-6316; c) J. Wu, J. W. Faller, N. Hazari, T. J. Schmeier, *Organometallics* **2012**, *31*, 806-809; d) S. Felten, S. F. Marshall, A. J. Groom, R. T. Vanderlinden, R. M. Stolley, J. Louie, *Organometallics* **2018**, *37*, 3687-3697; e) A. J. Nett, S. Cañellas, Y. Higuchi, M. T. Robo, J. M. Kochkodan, M. T. Haynes, J. W. Kampf, J. Montgomery, *ACS Catal.* **2018**, 6606-6611; f) E. Moser, E. Jeanneau, N. Mezailles, H. Olivier-Bourbigou, P. R. Breuil, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 4101-4104.
- [94] a) C. H. Lee, D. S. Laitar, P. Mueller, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13802-13803; b) C. A. Laskowski, A. J. Miller, G. L. Hillhouse, T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 771-773; c) Y. Hoshimoto, Y. Hayashi, H. Suzuki, M. Ohashi, S. Ogoshi, *Organometallics* **2014**, *33*, 1276-1282.
- [95] a) Y. Hoshimoto, H. Yabuki, R. Kumar, H. Suzuki, M. Ohashi, S. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16752-16755; b) B. Sawatlon, T. Wititsuwannakul, Y. Tantirungrotechai, P. Surawatanawong, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 18123-18133; c) J. A. Fernandez-Salas, E. Marelli, D. B. Cordes, A. M. Slawin, S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3906-3909; d) V. Ritleng, M. Henrion, M. J. Chetcuti, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 890-906; e) Y. Hayashi, Y. Hoshimoto, R. Kumar, M. Ohashi, S. Ogoshi, *Chem. Comm.* **2016**, *52*, 6237-6240; f) N. I. Saper, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17667-17676.

- [96] 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.
- [97] C. A. Laskowski, G. L. Hillhouse, *Organometallics* **2009**, *28*, 6114-6120.
- [98] R. T. Baker, A. J. Sicard, **2018**, *WO2018/039795*.
- [99] M. Ohashi, Y. Ueda, S. Ogoshi, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2475-2479; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2435-2439.
- [100] K. A. Giffin, L. A. Pua, S. Piotrkowski, B. M. Gabidullin, I. Korobkov, R. P. Hughes, R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4075-4086.
- [101] C. H. Lee, D. A. Lutterman, D. G. Nocera, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2355-2357.
- [102] G. N. La Mar, E. O. Sherman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2691-2699.
- [103] a) B. R. Dible, M. S. Sigman, A. M. Arif, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3774-3776; b) K. Matsubara, H. Yamamoto, S. Miyazaki, T. Inatomi, K. Nonaka, Y. Koga, Y. Yamada, L. F. Veiros, K. Kirchner, *Organometallics* **2016**, *36*, 255-265; c) A. B. Dürr, H. C. Fisher, I. Kalvet, K.-N. Truong, F. Schoenebeck, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 13616-13620; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13431-13435.
- [104] D. Rottschäfer, B. Neumann, H.-G. Stammler, M. van Gastel, D. M. Andrada, R. S. Ghadwal, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 4855-4858; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4765-4768.
- [105] N. K. T. Ho, B. Neumann, H. G. Stammler, V. H. Menezes da Silva, D. G. Watanabe, A. A. C. Braga, R. S. Ghadwal, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 12027-12031.
- [106] L. Kuehn, M. Stang, S. Würtemberger-Pietsch, A. Friedrich, H. Schneider, U. Radius, T. B. Marder, *Faraday Discuss.* **2019**, *220*, 350-363.
- [107] D. Adhikari, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Chem. Comm.* **2007**, 4489-4491.
- [108] H. G. O. Becker, R. Beckert, G. Domschke, E. Fanghänel, W. D. Habicher, P. Metz, D. Pavel, K. Schwetlick, *Organikum Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [109] J. Attner, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 783-790.
- [110] C. L. L. Chai, W. L. F. Armaregon, *Purification of Laboratory Chemicals*, 6. Aufl., Butterworth Heinemann, Oxford, England, **2009**.
- [111] a) T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Organometallics* **2006**, *25*, 4196-4206; b) T. Schaub, U. Radius, A. Brucks, M. P. Olsen, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Synth.* **2011**, *35*, 78-83.

- [112] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627-1636.
- [113] a) A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530-5534; b) X. Bantreil, S. P. Nolan, *Nat. Protoc.* **2011**, *6*, 69-77.
- [114] a) J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I, Hauptgruppenelemente*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1981**; b) J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie: Eine Einführung*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1988**; c) Z. Rappoport, *CRC Handbook of Tables for Organic Compound Identification*, Boca Raton, Florida, **2000**; d) G. Sokrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts*, Wiley-VCH, New York, **2001**.
- [115] a) D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**; b) S. K. Sur, *J. Magnet. Res.* **1989**, *82*, 169-173.
- [116] D. H. Grant, *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*.
- [117] J. R. Troost, E. Y. Olavesen, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 708-711.
- [118] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16 Rev. B.01*, Wallingford CT, **2016**.
- [119] a) E. R. Johnson, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 24101; b) A. D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 154101; c) E. R. Johnson, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 174104; d) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104; e) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comp. Chem.* **2011**, *32*, 1456-1465.
- [120] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.

- [121] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [122] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057-1065.
- [123] a) J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982-9985; b) C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158-6170.
- [124] F. Jensen, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 132-138.
- [125] a) A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799-805; b) J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999-3093; c) A. Klamt, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 699-709; d) A. Klamt, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*.
- [126] a) T. Soda, Y. Kitagawa, T. Onishi, Y. Takano, Y. Shigeta, H. Nagao, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 223-230; b) F. Neese, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 526-563; c) J. P. Malrieu, R. Caballol, C. J. Calzado, C. de Graaf, N. Guihery, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 429-492.
- [127] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165-169; b) F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2013**, *4*, 91-100.
- [128] a) M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 104-111; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346-354; c) M. Von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1746-1757; d) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4285-4291; e) M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136-9148.
- [129] a) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577; b) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829-5835; c) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652-660; d) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119-124.
- [130] P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 103-107.
- [131] a) F. Vaultier, V. Monteil, R. Spitz, J. Thuilliez, C. Boisson, *Polym. Chem.* **2012**, *3*; b) R. L. Jezorek, N. Zhang, P. Leowanawat, M. H. Bunner, N. Gutsche, A. K. Pesti, J. T. Olsen, V. Percec, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 6326-6329.
- [132] a) R. Shang, Y. Fu, Y. Wang, Q. Xu, H.-Z. Yu, L. Liu, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9514-9518; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9350-9354; b) Y. Q. Sun, H. J. Sun, J. Jia, A. Q. Du, X. Y. Li, *Organometallics* **2014**, *33*, 1079-1081.

- [133] C. Douvris, C. M. Nagaraja, C. H. Chen, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4946-4953.
- [134] A. C. Albéniz, P. Espinet, R. López-Fernández, *Organometallics* **2006**, *25*, 5449-5455.
- [135] Z. Lu, H. Liu, S. Liu, X. Leng, Y. Lan, Q. Shen, *Angew. Chem.* **2019**, *58*, 8510-8514; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8510-8514.
- [136] D. Qiu, L. Jin, Z. Zheng, H. Meng, F. Mo, X. Wang, Y. Zhang, J. Wang, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1923-1933.
- [137] T. Furukawa, M. Tobisu, N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12211-12214.
- [138] a) F. Kakiuchi, A. Izumoto, H. Kondo, T. Kochi, *Synlett* **2017**, *28*, 2609-2613; b) C. P. Delaney, V. M. Kassel, S. E. Denmark, *ACS Catal.* **2019**, *10*, 73-80.
- [139] a) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *64*, 112-122; b) C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Cryst.* **2011**, *44*, 1281-1284; c) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *71*, 3-8.
- [140] a) P. Debye, *Ann. Phys.* **1914**, *43*, 49-95; b) I. Waller, *Ann. Phys.* **1927**, *388*, 153-183.