
***SYNTHESE NHC-STABILISierter NICKEL-KOMPLEXE
UND DEREN EINSATZ IN DER
KOHLENSTOFF-FLUOR-BINDUNGSAKTIVIERUNG***



Dissertation

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

vorgelegt von
Peter Klaus Fischer
aus Schramberg

Würzburg 2012

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am
10.5.2012

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: Prof. Dr. Volker Engel

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

18.6.2012

Doktorurkunde ausgehändigt am

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Januar 2008 bis März 2009 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) und in der Zeit von April 2009 bis Dezember 2011 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Prof. Dr. Udo Radius durchgeführt.

It doesn't matter where you come from

It matters where you go

And no one gets remembered

For the things they didn't do

Frank Turner

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	<i>N</i>-Heterocyclische Carbene als Liganden	1
1.1.1	Historische Entwicklung	1
1.1.2	Elektronische Struktur von Carbenen	2
1.1.3	<i>N</i> -Heterocyclische Carbene in Übergangsmetall-Komplexen	4
1.2	C–H-Aktivierung.....	6
1.3	C–F-Aktivierung.....	9
1.4	Hydrodefluorierung	15
2	Aufgabenstellung.....	18
3	Diskussion der Ergebnisse	19
3.1	Synthese und Reaktivität NHC-stabiler Nickel(II)-Dibromo-Komplexe	20
3.1.1	Darstellung von <i>trans</i> -[Ni(^{<i>i</i>} Pr ₂ Im) ₂ Br ₂] 2	21
3.1.2	Reduktion von <i>trans</i> -[Ni(^{<i>i</i>} Pr ₂ Im) ₂ Br ₂] 2 zu Ni(0)-Komplexen.....	24
3.1.3	Umsetzung von <i>trans</i> -[Ni(^{<i>i</i>} Pr ₂ Im) ₂ Br ₂] 2 mit Lithiumorganylen	27
3.1.4	Umsetzung von <i>trans</i> -[Ni(^{<i>i</i>} Pr ₂ Im) ₂ Br ₂] 2 mit Arylhalogeniden	31
3.2	C–F-Aktivierung partiell fluorierter Aromaten mit [Ni₂(^{<i>i</i>}Pr₂Im)₄(COD)] 1.....	43
3.2.1	C–F-Aktivierung vierfach fluorierter Benzolderivate	43
3.2.2	C–F-Aktivierung vierfach fluorierter Benzotrifluoridderivate.....	48
3.2.3	C–F-Aktivierung zweifach fluorierter Benzolderivate	50
3.2.4	¹⁹ F-NMR-Verschiebungen in Komplexen des Typs [Ni(^{<i>i</i>} Pr ₂ Im) ₂ (F)(Ar _F)].....	51
3.3	Untersuchungen zur Reaktivität von C–F-Aktivierungsprodukten	55
3.3.1	Hydrierung von Nickel-Fluoro-Komplexen	55
3.3.2	Umlagerung der Nickel-Hydrido-Komplexe	58
3.3.3	Untersuchungen zur katalytischen Hydrodefluorierung.....	70
3.3.4	Reaktivität zweifach aktivierter Fluoraromaten	71

4	Experimenteller Teil.....	73
4.1	Allgemeines	73
4.1.1	Arbeitstechnik	73
4.1.2	Analytische Methoden	73
4.1.3	Spektroskopische Untersuchungen.....	74
4.1.4	Anmerkungen	76
4.2	Darstellung der Ausgangsverbindungen	77
4.3	Darstellung und Umsetzungen von Komplexen des Typs [Ni(NHC)₂Br₂].....	80
4.3.1	Darstellung von Komplexen des Typs [Ni(NHC) ₂ Br ₂].....	80
4.3.2	Reduktion von <i>trans</i> -[Ni(ⁱ Pr ₂ Im) ₂ Br ₂] 2	81
4.3.3	Umsetzung von <i>trans</i> -[Ni(ⁱ Pr ₂ Im) ₂ Br ₂] 2 mit Lithiumorganylen	83
4.3.4	Umsetzung von <i>trans</i> -[Ni(ⁱ Pr ₂ Im) ₂ Br ₂] 2 mit Arylhalogeniden	85
4.4	Darstellung von Komplexen des Typs [Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(Ar_F)]	90
4.5	Umsetzung von Komplexen des Typs [Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(Ar_F)] mit Silanen	95
4.6	Katalytische Umsetzung perfluorierter Aromaten mit Silanen	99
4.7	Umsetzung zweifach aktivierter Fluoraromaten mit Silanen	99
5	Kristallstrukturuntersuchungen	101
5.1	Datensammlung und Verfeinerung	101
5.2	Kristallografische Daten	103
6	Zusammenfassung	106
7	Summary	110
8	Anhang	114
8.1	Verzeichnis der Verbindungen	114
8.2	Abkürzungsverzeichnis.....	115
8.3	Quantenchemische Rechnungen	117
8.4	Weitere Erläuterungen.....	117
9	Literaturverzeichnis	118
10	Danksagung	126

1 Einleitung

Metallorganische Verbindungen haben in der anorganischen, der organischen und insbesondere auch der industriellen Chemie in den zurückliegenden Dekaden eine außergewöhnliche Bedeutung erlangt.^[1] Während metallorganische Verbindungen der Hauptgruppenmetalle, wie z. B. Grignard-Reagenzien oder Lithiumorganyle, hauptsächlich in stöchiometrischen Mengen verwendet werden, setzt man die der Übergangsmetalle in der Regel eher für katalytische Anwendungen ein.^[2] Die Anforderungen, die dabei an einen Katalysator gestellt werden, sind unter anderem Stabilität, um hohe Umsatzzahlen und große Standzeiten zu ermöglichen, aber auch Labilität. Labil sollte ein Katalysator sein, um in seiner Ligandensphäre eine Koordinationsstelle für das potentielle Substrat frei zu machen.

Lange Zeit waren hierfür lediglich zwei Klassen von sowohl sterisch als auch elektronisch abstimmbaren organischen Liganden von Bedeutung: Phosphane (PR_3) und Cyclopentadienyle (C_5R_5). Seit rund zwei Jahrzehnten spielen jedoch auch *N*-Heterocyclische Carbene (NHCs) eine immer wichtiger werdende Rolle in der Übergangsmetallorganischen Chemie. Während sie anfangs lediglich als reine Phosphan-Imitatoren betrachtet wurden, weiß man mittlerweile, dass ihre Eigenschaften deutlich nützlicher und komplexer sind als ursprünglich angenommen und sie eine ernstzunehmende Alternative zu den etablierten Liganden darstellen.^[3]

1.1 *N*-Heterocyclische Carbene als Liganden

1.1.1 Historische Entwicklung

Die ersten Versuche, eine Kohlenwasserstoff-Verbindung mit einem zweibindigen Kohlenstoffatom der formalen Oxidationsstufe +2 herzustellen, wurden bereits Anfang des

19. Jahrhunderts von *Dumas* unternommen.^[4] Nachdem Carbene für einen langen Zeitraum als nicht in Substanz isolierbare Verbindungen galten, aber unter anderem von *Doering*^[5] und *Fischer*^[6] *in situ* hergestellt und erfolgreich mit anorganischen und organischen Substanzen umgesetzt werden konnten, gelang schließlich im Jahre 1991 die Darstellung eines stabilen und kristallinen Carbens durch *Arduengo et al.*^[7] Dabei handelte es sich um 1,3-Di(adamantyl)-imidazolin-2-yliden (Abbildung 1), welches durch die Deprotonierung des entsprechenden Imidazoliumiodids mit Natriumhydrid in Gegenwart katalytischer Mengen DMSO erhalten wurde.

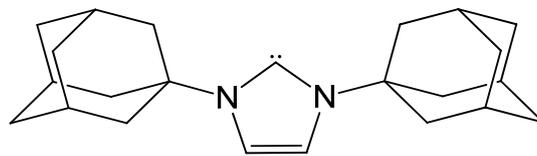


Abbildung 1: 1,3-Di(adamantyl)-imidazolin-2-yliden.

Bereits in den 1960er Jahren wurden von *Wanzlick et al.* die Eigenschaften intermediär auftretender *N*-Heterocyclischer Carbene untersucht, welche als Zwischenstufen für die Synthese elektronenreicher Tetraaminoethylene postuliert wurden.^[8-11] Man nahm damals an, dass das entstandene Olefin mit dem Carben im Gleichgewicht steht. Die Idee dieses sogenannten „Wanzlick-Gleichgewichts“ wurde allerdings kurz darauf durch Kreuzkupplungsexperimente vorläufig widerlegt,^[12] bevor es Jahrzehnte später unter Verwendung bestimmter Dibenzotetraazafulvalene doch nachgewiesen werden konnte.^[13, 14]

1.1.2 Elektronische Struktur von Carbenen

Als Carbene (vgl. Abbildung 2 **A**) werden neutrale Verbindungen mit einem divalenten Kohlenstoffatom bezeichnet. Die beiden ungepaarten Elektronen besitzen entweder parallelen (Triplett-Grundzustand) oder antiparallelen (Singulett-Grundzustand) Spin. Im Singulett(σ^2)-Zustand befinden sich beide Elektronen in einem nichtbindenden σ -Orbital des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatoms (**B**), das hierzu senkrecht orientierte p_π -Orbital ist

unbesetzt. Im Triplett($\sigma^1 p_\pi^1$)-Zustand befindet sich in beiden Orbitalen jeweils ein Elektron (C).

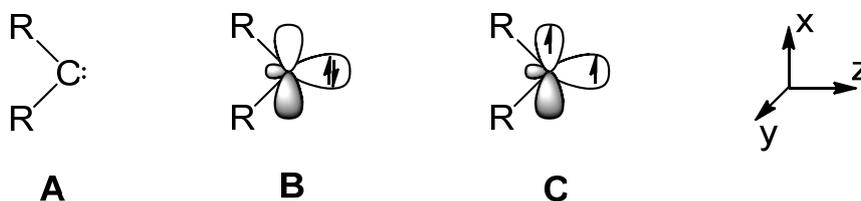


Abbildung 2: Singulett- und Triplett-Carbene.

Aufgrund ihres Elektronensextetts am zentralen Kohlenstoffatom handelt es sich bei Carbenen im Allgemeinen um kurzlebige, reaktive Zwischenstufen, deren Reaktivität von der Spinmultiplizität des Grundzustands abhängt.^[15] Singulett-Carbene sind ambiphil, d.h. sie können sowohl nukleophilen als auch elektrophil reagieren. Triplett-Carbene hingegen zeigen das typische Verhalten eines Diradikals. Der Grundzustand eines Carbens wird durch die energetische Separation der beiden Grenzorbitale sp^2 und $2p_x$ bestimmt, welche nicht in die C–R-Bindungen involviert sind. Die Geometrie und Spinmultiplizität dieses Zustandes ist dabei abhängig von den Substituenten am Carben-Kohlenstoffatom.^[16] Elektronenziehende Substituenten erhöhen den s-Charakter des nicht-bindenden σ -Orbitals, was zu einer Stabilisierung führt. Da das p_π -Orbital von diesem induktiven Effekt kaum betroffen ist, vergrößert sich der energetische Abstand zwischen den beiden Orbitalen und die Elektronen besetzen bevorzugt das σ -Orbital, was zu einem Singulett-Grundzustand führen kann. Ein weiterer wichtiger Effekt, der auch bei den N-Heterocyclischen Carbenen eine wesentliche Rolle spielt, ist eine π -Donation des Substituenten aus einem besetzten p-Orbital in das Carben- p_π -Orbital. Im Falle der NHCs wird das aus dieser Wechselwirkung resultierende bindende Molekülorbital mit Elektronen besetzt, was ebenfalls zu einer Vergrößerung der Energielücke zwischen dem Carben- σ - und π -Orbital führt. Während beispielsweise das einfachste Carben, Methylen (CH_2), aufgrund des geringen energetischen Unterschieds zwischen diesen Orbitalen, der kleiner ist als die benötigte Spinpaarungsenergie, im Triplett-Grundzustand vorliegt,^[17] findet man für die spezielle Klasse der N-Heterocyclischen Carbene ausschließlich den Singulett-Grundzustand.

Bei N-Heterocyclischen Carbenen handelt es sich um cyclische Verbindungen, bei denen das Carben-Kohlenstoffatom mindestens ein Stickstoffatom als direkten Nachbarn hat. Der

zweite benachbarte Substituent ist ein elektronegatives Element mit mindestens einem freien Elektronenpaar, wie zum Beispiel ein Stickstoff-, Schwefel- oder Sauerstoffatom. Am häufigsten sind jedoch Verbindungen mit zwei Stickstoffatomen in Nachbarschaft zum Carben-Kohlenstoffatom zu finden. Für die Stabilisierung der Carbene sind die mesomeren Effekte viel wichtiger als die induktiven Effekte. Aufgrund der freien Elektronenpaare an den Substituenten und vorliegenden p-Orbitalen passender Symmetrie wirken diese als π -Elektronendonoren, wobei Elektronendichte von den besetzten $2p_{\pi}$ -Orbitalen am Stickstoffatom in das leere $2p_{\pi}$ -Orbital am Carben-Kohlenstoff abgegeben wird. Eine zusätzliche Mesomeriestabilisierung erfahren vom Imidazol abgeleitete NHCs durch die Doppelbindung im Rückgrat. Schon lange sind aber auch *N*-Heterocyclische Carbene bekannt, die sich vom 1,3-disubstituierten 4,5-Dihydroimidazol ableiten, deren Isolierung *Wanzlick et al.* in den 60er Jahren jedoch nicht gelang.^[18]

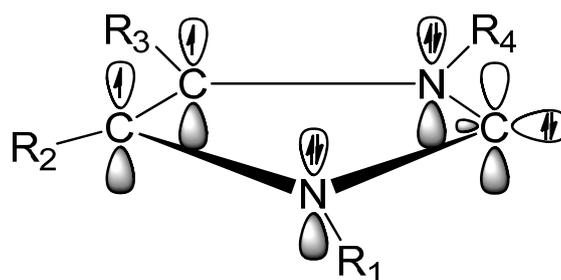


Abbildung 3: π -Elektronensystem in Imidazolin-2-ylidenen.

1.1.3 *N*-Heterocyclische Carbene in Übergangsmetall-Komplexen

Bereits lange vor der Entdeckung des ersten stabilen Carbens waren d-Block-Metall-Carben-Komplexe in der Chemie bekannt. Die erste Synthese gelang *Fischer* im Jahre 1964.^[6] Seitdem wurden Carben-Liganden zu einem wichtigen Instrument in der metallorganischen Chemie, unter anderem in der homogenkatalytischen Alkenmetathese. Für ihre Arbeiten auf diesem Gebiet erhielten im Jahre 2005 *Chauvin*,^[19] *Grubbs*^[20] und *Schrock*^[21] den Nobelpreis.

Herkömmliche Carben-Komplexe werden aufgrund ihrer Struktur und Reaktivität gewöhnlich in die beiden Gruppen der „Fischer“- und der „Schrock“-Carben-Komplexe

eingeteilt (Abbildung 4). Bei den „Fischer“-Carbenen (**D**) reagiert das Carben-Kohlenstoffatom in der Regel elektrophil. Die Bindung zum Metall-Komplexfragment, welche als Doppelbindung aufgefasst werden kann, entsteht durch σ -Donation des Singulett-Carbenfragmentes zum Metallzentrum und π -Rückbindung des Metallatoms zum Carben-Kohlenstoffatom. „Schrock“-Carbene (**E**) hingegen, in denen das Carben-Kohlenstoffatom in der Regel als Nukleophil reagiert, können aufgrund der Wechselwirkung zwischen Triplett-Carben und Triplett-Metall-Komplexfragment verstanden werden.^[22]

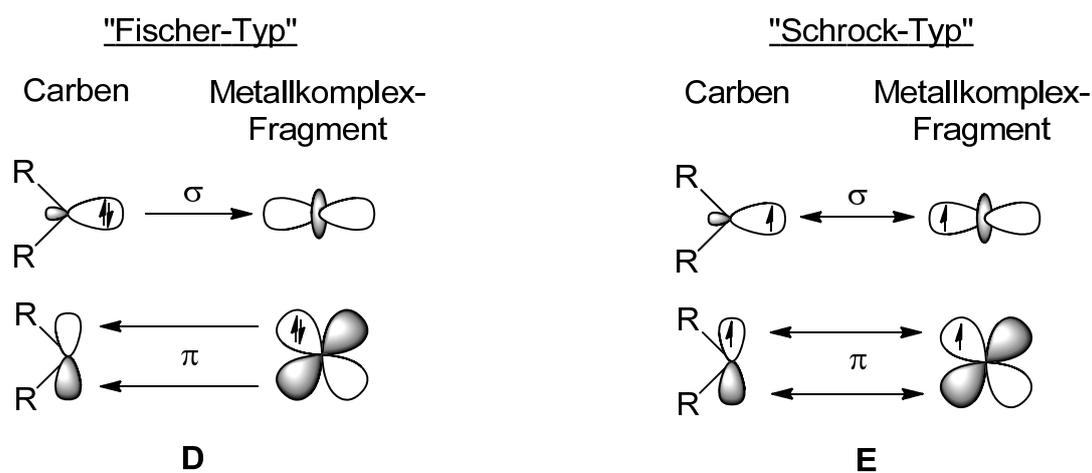


Abbildung 4: Bindungssituation in Fischer- bzw. Schrock-Carbenen.

Da *N*-Heterocyclische Carbene einen Singulett-Grundzustand aufweisen, liegt es nahe, sie den „Fischer“-Carbenen zuzuordnen. Tatsächlich lässt sich die Bindungssituation aber mit der elektronenreicher Phosphane vergleichen, in denen der Ligand über eine dative σ -Bindung an das Metallzentrum bindet und die π -Rückbindung nur eine untergeordnete Rolle spielt.^[23, 24] Schon geraume Zeit finden Untersuchungen über die katalytischen Eigenschaften von Imidazolin-2-yliden-Metall-Komplexen statt.^[17] Im Vergleich zu Phosphan-Komplexen sind Carben-Komplexe der elektronenreichen Katalyse-Metalle Rhodium und Palladium in der Regel deutlich stabiler.^[25, 26]

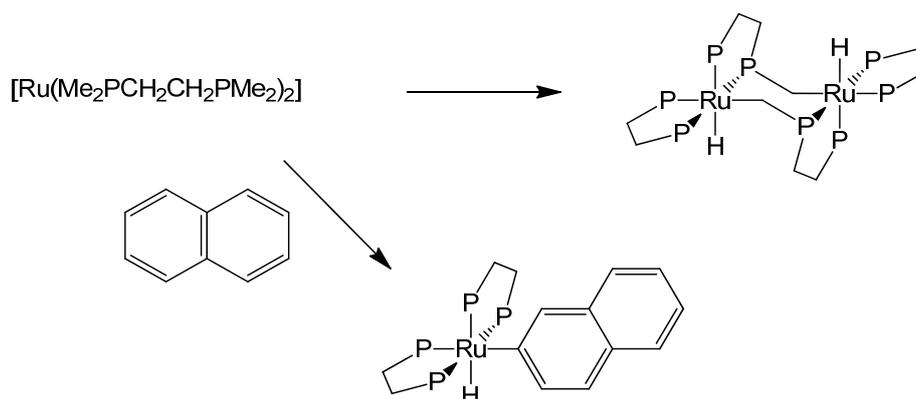
Besondere Bedeutung erlangten hierbei die C–C-Kupplungsreaktionen. Stellvertretend für die große Anzahl an katalytisch aktiven Metall-Komplexen mit *N*-Heterocyclischen Carben-Liganden seien hier nur einige Beispiele genannt. *Herrmann et al.* konnten in hohem Maße hitze-, luft- und hydrolysebeständige Katalysatoren für die Palladium-vermittelte Heck-Kupplung darstellen.^[27] Auch für die Suzuki-Miyaura-Kupplung und die Alkinmetathese wurde die Anwendung solcher Komplexe erforscht.^[28] Des Weiteren kennt man

Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen, bei welchen die katalytisch aktive Spezies NHCs enthält, wie etwa Arylaminierungs- und Hydrosilylierungs-Reaktionen, Hydrierungen, Hydroformulierungen, Cyclopropanierungen und Olefinmetathesen.^[29]

1.2 C–H-Aktivierung

Die erste C–H-Bindungsaktivierung gelang möglicherweise schon *Dimroth* im Jahre 1898, als er die direkte Einführung von Quecksilber in aromatische Verbindungen untersuchte. Er fand heraus, dass die Zusammengabe von Quecksilber(II)acetat und Benzol das Phenylquecksilberacetat $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{CO}_2)]$ liefert. Gleiches gelang ihm auch mit Toluol.^[30] Laut *Goldberg* und *Goldman* kann diese Reaktion, ein elektrophiler Angriff auf ein π -Ringsystem gefolgt von einer Deprotonierung des entstandenen Kations, mechanistisch jedoch nicht als C–H-Aktivierung betrachtet werden.^[31]

Die erste nachweisbare C–H-Bindungsaktivierung wurde im Jahre 1965 von *Chatt* und *Davidson* publiziert. Sie generierten aus *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmpe})_2]$ (dmpe = 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan) und Naphthalin zum einen den Hydrido-Komplex *cis*- $[\text{Ru}(\text{H})(2\text{-C}_{10}\text{H}_7)(\text{dmpe})_2]$, zum anderen entstand das Dimere des Edukt-Komplexes unter C–H-Aktivierung des Methyl-Substituenten des Chelatphosphans (vgl. Schema 1).^[32]



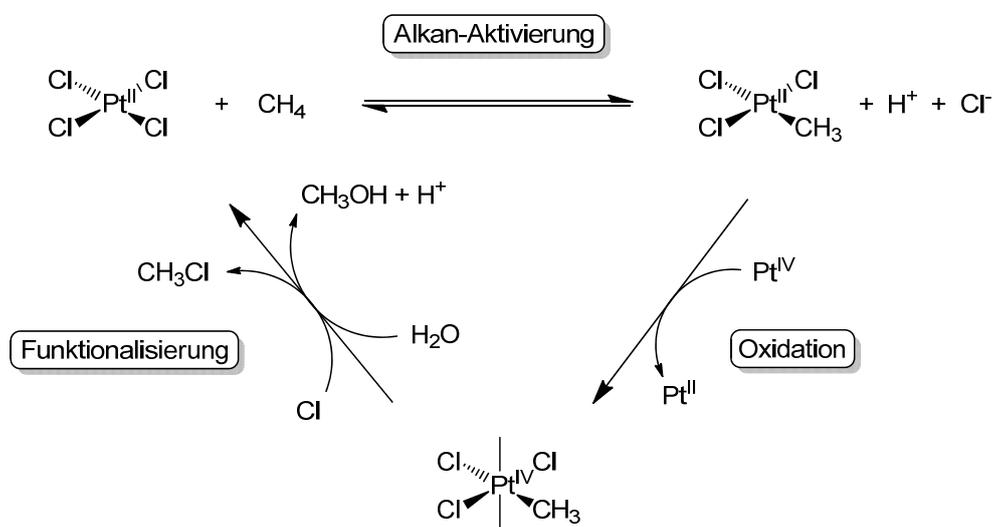
Schema 1: Die erste publizierte C–H-Aktivierung durch einen Übergangsmetall-Komplex von *Chatt et al.*^[32] Die Methylgruppen an den Phosphoratomen werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Einige Jahre später fand *Shilov* einen Weg zur Olefinhydrierung mittels eines Platin-Katalysators. Dabei ist ein wichtiger Schritt die C–H-Eliminierung des Metall-Alkyls, so dass eine Pt(II)-Verbindung entsteht. Dass es sich hierbei um einen entscheidenden Schritt dieses Mechanismus handelt, war früh klar und wurde anhand der Reversibilität dieser Reaktion genauer untersucht. Dieser Nachweis gelang durch die Beobachtung eines H/D Austausches zwischen Methan und D₂O in Gegenwart von Pt(II) (vgl. Schema 2).^[33, 34]



Schema 2: *Shilovs* Nachweis der Reaktivität von Pt(II) gegenüber C–H-Bindungen.^[33, 34]

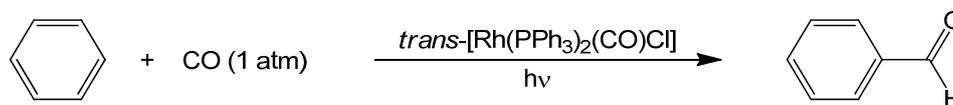
1972 veröffentlichte *Shilov* einen bis heute wichtigen Katalyseweg zur selektiven Funktionalisierung von Alkanen unter milden Bedingungen. Die Zugabe einer Pt(IV)-Verbindung zur wässrigen Reaktion von Methan mit [PtCl₄]²⁻ lieferte die selektiv oxidierten Produkte Methanol und Methylchlorid (vgl. Schema 3).^[35-37]



Schema 3: Mechanismus zur katalytischen Funktionalisierung von Alkanen nach *Shilov*.^[35-37]

Auch photochemische Prozesse, bei denen eine C–H-Aktivierung beobachtet wird, sind seit den 70er Jahren bekannt. *Green* führte eine Photoeliminierung an [WCp₂H₂] mit Benzol durch und isolierte einen Komplex, in dem das Wolframatom in eine C–H-Bindung des Benzols insertiert war.^[38] 1982 gelang *Bergman* erstmals eine solche Insertionsreaktion mit Iridium an gesättigten Kohlenwasserstoffen.^[39]

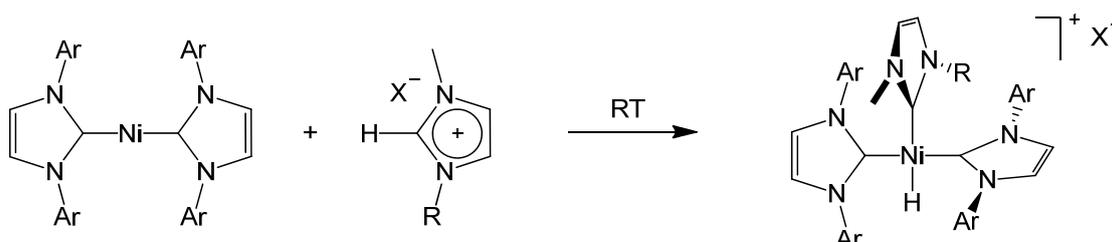
Ein Jahr später entdeckte *Eisenberg*, dass der Komplex $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]$ als Katalysator bei der photochemischen Carbonylierung von Benzol fungiert (vgl. Schema 4).^[40-42]



Schema 4: Katalytische Carbonylierung von Benzol nach *Eisenberg*.^[40-42]

Die Übergangsmetall-vermittelte C–H-Aktivierung wurde in den vergangenen Jahren vor allem mit teuren, d-elektronenreichen Übergangsmetallen wie Platin, Palladium oder Rhodium gut erforscht.^[43] In aktuellen Arbeiten wird deshalb häufig versucht auf günstigere Metalle umzusteigen, wie z. B. erst kürzlich *Shi et al.* anhand der Eisen-katalysierten C–H-Aktivierung demonstrierten.^[44] Beispiele für den Einsatz von Nickel-Komplexen in der C–H-Aktivierung sind dabei verhältnismäßig selten, obwohl es bereits früh Hinweise darauf gab, dass bei der Reaktion von 1,3-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)benzol mit NiCl_2 unter Aktivierung einer C–H-Bindung Systeme mit dreizähligen Chelat-Liganden entstehen.^[45] Dieses Verhalten konnte auch für eine Reihe anderer Metalle und Ligandensysteme beobachtet werden.^[46] Ebenfalls untersucht wurde der Einsatz von Phosphan-Liganden in der Nickel-vermittelten C–H-Aktivierung.^[47]

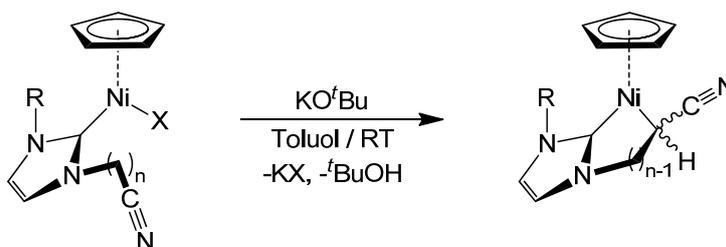
N-Heterocyclische Carben-Liganden finden in der Metall-vermittelten C–H-Bindungsspaltung bisher kaum Verwendung. Neben Arbeiten mit Palladium-^[48] und Rhodium-Komplexen^[49] finden sich jedoch auch einige interessante Veröffentlichungen im Bereich der Nickel-Chemie. So berichteten z. B. *Cavell et al.* 2004 erstmals von der oxidativen Addition eines Imidazoliumsalzes unter C–H-Aktivierung an den Nickel-Biscarben-Komplex $[\text{Ni}(\text{IMes})_2]$ (siehe Schema 5).^[50]



Schema 5: Oxidative Addition eines Imidazoliumsalzes an den Komplex $[\text{Ni}(\text{IMes})_2]$ nach *Cavell*.^[50]

Ar = 2,4,6-Trimethylphenyl; R = Me, ⁿBu; X = BF_4 , PF_6 .

Des Weiteren wurde in den vergangenen Jahren u. a. von der C–H-Bindungsspaltung mittels neuartiger Nickel-Aluminium-Komplexe mit Amino-NHC-Liganden ^[51] oder der intramolekularen C–H-Aktivierung von Alkylnitril-Seitenketten in Cyclopentadienyl-substituierten Nickel-NHC-Komplexen zur Darstellung neuer Nickelacyclen berichtet (vgl. Schema 6).^[52, 53]



Schema 6: Darstellung neuartiger Nickelacyclen durch intramolekulare C–H-Aktivierung von Alkylnitril-Seitenketten nach *Chetcuti*.^[53] $n = 2-5$; $R = \text{Me, Mes}$; $X = \text{Cl, I, Br}$.

Einen sehr guten Überblick über weitere aktuelle Arbeiten auf dem Gebiet der C–H-Bindungsaktivierung und ihrer vielfältigen Anwendungen liefert eine Spezialausgabe der Zeitschrift *Chemical Reviews* von Februar 2010 mit dem Titel „Selective Functionalization of C–H Bonds“.^[54]

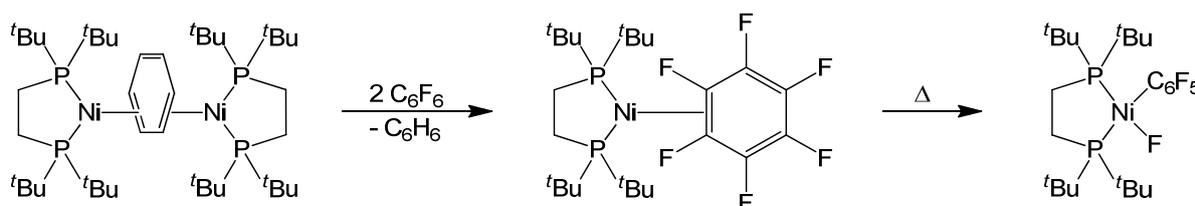
1.3 C–F-Aktivierung

Die Aktivierung von C–F-Bindungen stellt wegen der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Bindung eine große Herausforderung dar. Zum einen ist die C–F-Bindungsenthalpie mit 486 kJ/mol sehr hoch (zum Vergleich: die C–H-Bindungsenthalpie beträgt 435 kJ/mol, die von C–C-Bindungen 348 kJ/mol),^[55] zum anderen ist der Van-der-Waals-Radius des Fluoratoms sehr gering und verursacht so eine Abschirmung des gebundenen Kohlenstoffatoms gegen nucleophile Angriffe. Des Weiteren besitzt die C–F-Bindung ein starkes Dipolmoment, wobei in perfluorierten organischen Verbindungen nur sehr schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen herrschen.

Trotz allem ist es möglich, C–F-Bindungen in aromatischen, olefinischen oder auch aliphatischen Verbindungen durch inter- und intramolekulare Übergangsmetall-vermittelte

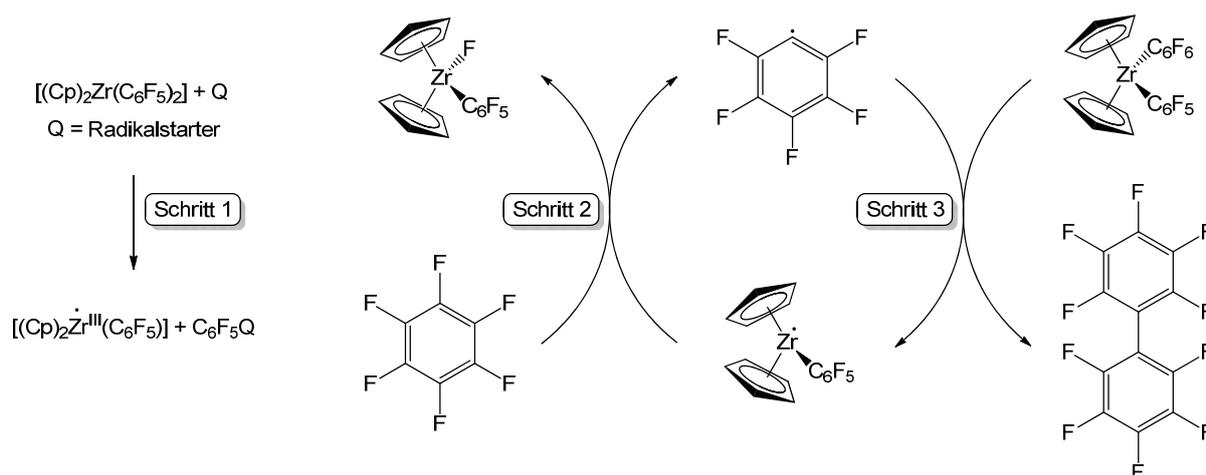
Spaltung zu aktivieren. Dabei werden häufig Metallfluoride gebildet, die unter anderem für die Verwendung in Katalysen spezifisch funktionalisiert werden können.^[56-64] So wurde im Jahre 1977 erstmals eine konzertierte, oxidative Addition von Perfluorbenzol mit $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2]$ von *Fahey* und *Mahan* durchgeführt.^[65] Das gewünschte Produkt $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ entstand aber nur sehr langsam und in geringen Ausbeuten von 7 %. In den folgenden Jahren wurde ein Vielzahl weiterer Komplexe synthetisiert, welche Hexafluorbenzol durch die Insertion eines Metall-Komplexfragmentes in die C–F-Bindung aktivieren.^[66-69]

So wurde 1996 die mechanistische Abfolge einer solchen Reaktion, bei der ein Nickel-Komplexfragment in die C–F-Bindung von perfluoriertem Benzol insertiert, erarbeitet. *Pörschke et al.* setzten dazu $[\text{Ni}(\text{PCy}_2)_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)]$ mit C_6F_6 in Diethylether um (vgl. Schema 7). Es resultierte ein oranger Feststoff, der mit einer Ausbeute von 58 % isoliert werden konnte.^[68]



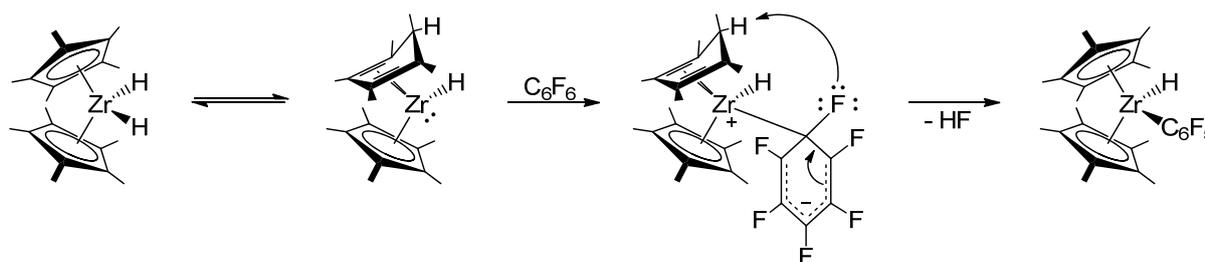
Schema 7: Mechanismus der oxidativen Addition von Perfluorbenzol an einen Nickel-Komplex nach *Pörschke*.^[68]

Neben dem konzertierten Mechanismus werden noch zwei weitere Wege für die Übergangsmetall-vermittelte C–F-Bindungsspaltung diskutiert: ein radikalischer und ein nukleophiler.^[57] Bei ersterem wird entweder durch einen Radikalstarter oder eine Eliminierungsreaktion ein reaktives Komplexfragment erzeugt, welches anschließend vom organischen Substrat ein Fluoratom abstrahiert. Dabei bilden sich ein Metall-Fluoro-Komplex und ein organisches Radikal, welches wiederum mit dem eingesetzten Metall-Komplex reagiert. Ein Beispiel hierfür ist die in Schema 8 abgebildete Aktivierung von Hexafluorbenzol mit $[(\text{Cp})_2\text{Zr}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$.^[70]



Schema 8: Radikalischer Mechanismus der C–F-Aktivierung von Hexafluorbenzol mit $[(Cp)_2Zr(C_6F_5)_2]$.^[70]

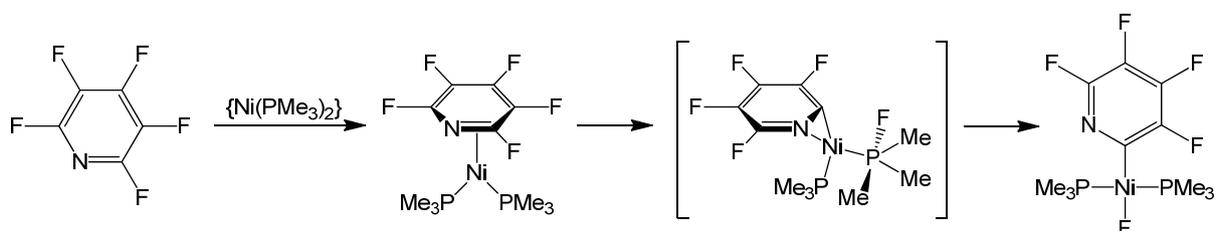
Bei der nukleophilen C–F-Bindungsspaltung greift ein Metall-Komplexfragment unter Ausbildung eines Meisenheimer-Komplexes am üblicherweise hochfluorierten Aromaten an. In diesem sind sowohl das Metallatom als auch das zu abstrahierende Fluoratom an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden, bevor sich unter Spaltung der C–F-Bindung die entsprechenden C–F-Aktivierungsprodukte bilden. Ein solcher Mechanismus wird beispielsweise für die Aktivierung von Hexafluorbenzol mit $[(Cp^*)_2Zr(H)_2]$ ^[71] postuliert und ist in Schema 9 dargestellt.



Schema 9: Nukleophiler Mechanismus der C–F-Aktivierung von Hexafluorbenzol mit $[(Cp^*)_2Zr(H)_2]$.^[71]

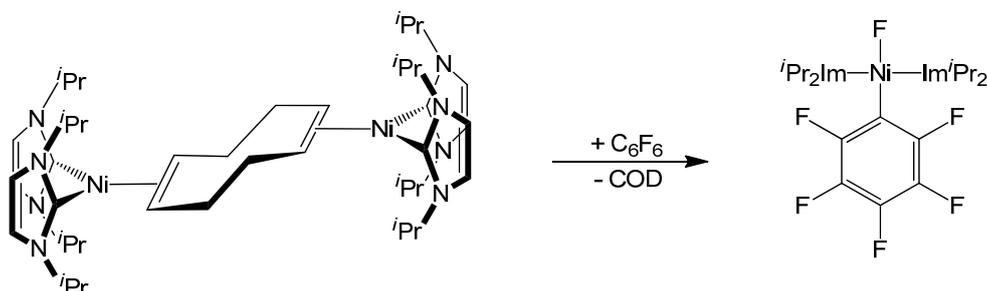
Darüber hinaus sind auch Ligand-unterstützte Mechanismen denkbar: Während das Komplexfragment $\{Ni(iPr_2Im)_2\}$ ^[72] und die Verbindungen $[Pd(PCy_3)_2]$ und $[Pt(PCy_3)_2]$ ^[73] Pentafluorpyridin in 4-Position aktivieren, dominiert bei $\{Ni(PEt_3)_2\}$ der Angriff in 2-Position.^[59, 69, 74] Um die Gründe für diese Regioselektivität zu erforschen, wurden von *Perutz* und *McGrady* mit Hilfe von DFT-Rechnungen mehrere Phosphan-assistierte Mechanismen

untersucht,^[75] von denen jedoch nur einer eine energetisch sinnvolle Alternative zur oxidativen Addition darstellt. Die Begründung hierfür liegt in der Stabilisierung des relevanten Übergangszustandes durch das benachbarte Pyridin-Stickstoffatom (siehe Schema 10).



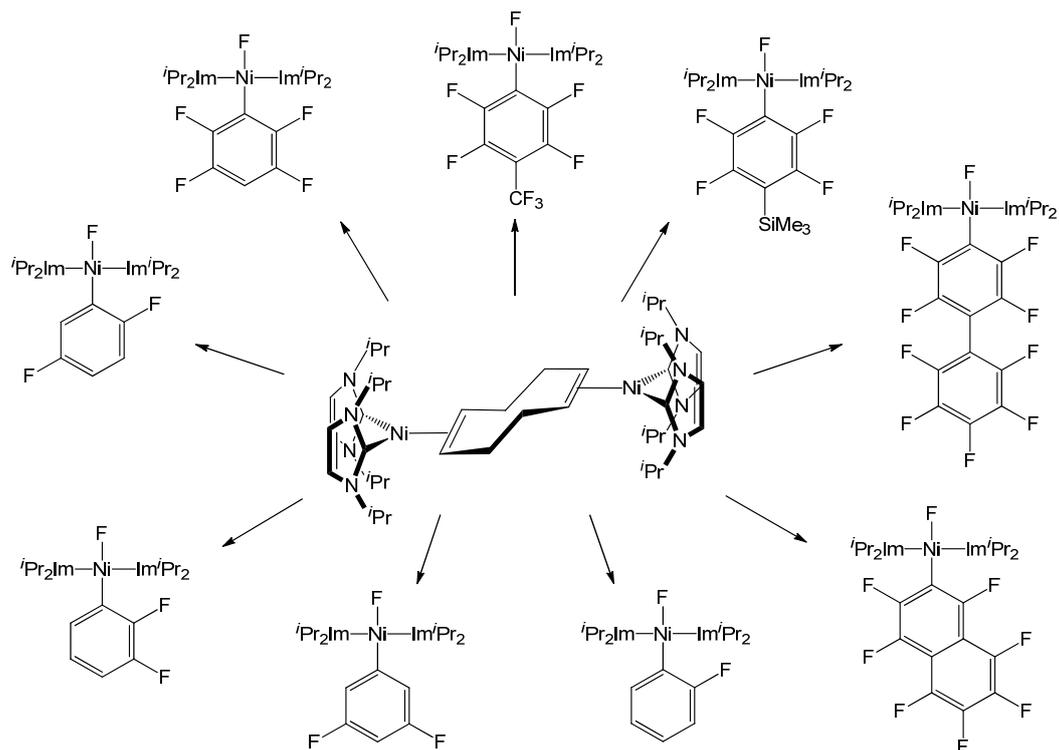
Schema 10: Phosphan-assistierter Mechanismus zur Darstellung von $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2(\text{F})(2\text{-C}_5\text{NF}_4)]$ nach Perutz und McGrady.^[75]

Auch im eigenen Arbeitskreis wurden bereits eingehende Untersuchungen zur Chemo- und Regioselektivität von C–F-Aktivierungen an per- und teilfluorierten Systemen durchgeführt. 2005 gelang mit Hilfe des dinuklearen, 1,5-Cyclooctadien-verbrückten Nickel-Biscarben-Komplexes $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** die äußerst effiziente C–F-Aktivierung von Hexafluorbenzol (siehe Schema 11). Innerhalb einer Stunde fand hier eine vollständige Umsetzung statt. Dies war bis dahin die mit Abstand kürzeste Reaktionszeit für die oxidative Addition von Hexafluorbenzol an ein Metallatom unter Ausbildung eines Pentafluorphenyl-Fluoro-Komplexes.^[76]



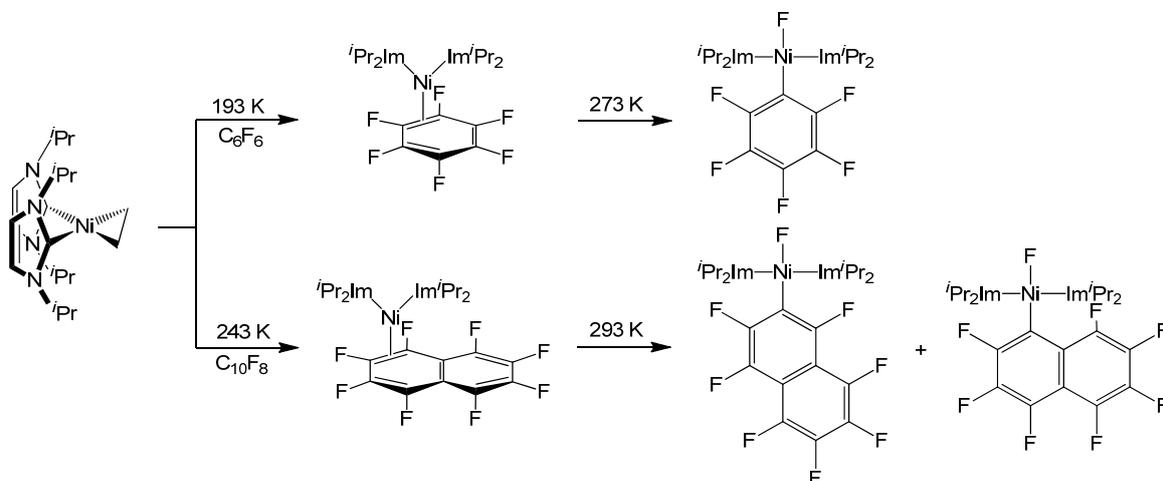
Schema 11: C–F-Aktivierung von Hexafluorbenzol mit Hilfe von $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1**.^[76]

In den darauffolgenden Jahren wurde eine Vielzahl perfluorierter und partiell fluorierter Aromaten aktiviert. Einen Überblick über die Produkte dieser meist mit hoher Chemo- und Regioselektivität ablaufenden Reaktionen liefert Schema 12.^[72]



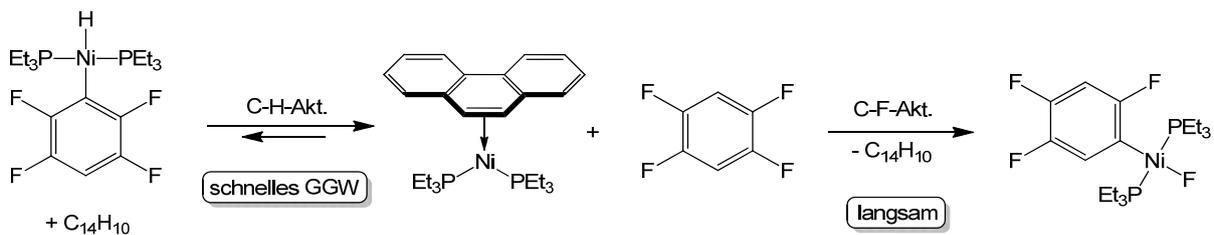
Schema 12: Im Arbeitskreis durch die Umsetzung von $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** mit verschiedenen per- und teilfluorierten Aromaten synthetisierte C–F-Aktivierungsprodukte.

Darüber hinaus konnten bei der Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$, welches ebenfalls als Syntheseäquivalent für das reaktive Fragment $\{\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\}$ eingesetzt werden kann, mit perfluoriertem Benzol bzw. Naphthalin bei tiefen Temperaturen die der C–F-Aktivierung vorausgehenden η^2 -Komplexe $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$ bzw. $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ NMR-spektroskopisch beobachtet und im Falle von letzterem isoliert werden (vgl. Schema 13).^[72]



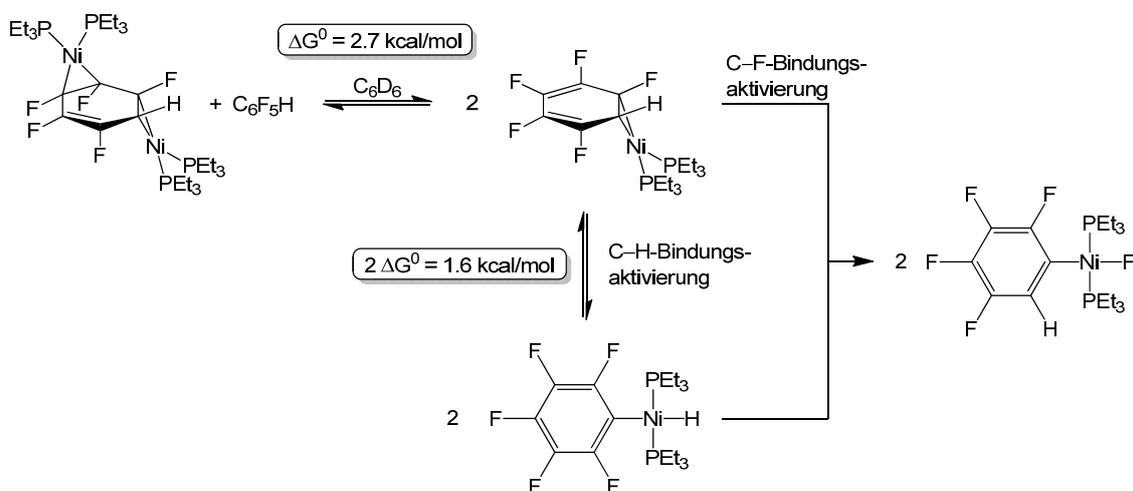
Schema 13: Reaktion von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ mit C_6F_6 und C_{10}F_8 via zweier Intermediate mit η^2 -koordiniertem Perfluoraren-Liganden.

Johnson *et al.* veröffentlichten 2008 Untersuchungen zu C–F-Aktivierungsreaktionen von Nickel-bis(phosphan)-Komplexen an Fluorbenzolderivaten. Bei der Reaktion des Komplexes $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})]$, welcher als Quelle für das nicht isolierbare Fragment $\{\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\}$ dient, mit 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol konnte eine der C–F-Aktivierung vorausgehende C–H-Aktivierung beobachtet werden. Dabei stehen die beiden Edukte in einem sich schnell einstellenden Gleichgewicht mit dem Hydrido-Komplex $\textit{trans}\text{-}[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(\text{H})(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}_2)]$, bevor dann erst langsam die C–F-Bindungsspaltung eintritt (Schema 14).^[77]



Schema 14: Aktivierung von 1,2,4,5- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ mittels $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})]$ nach Johnson.^[77]

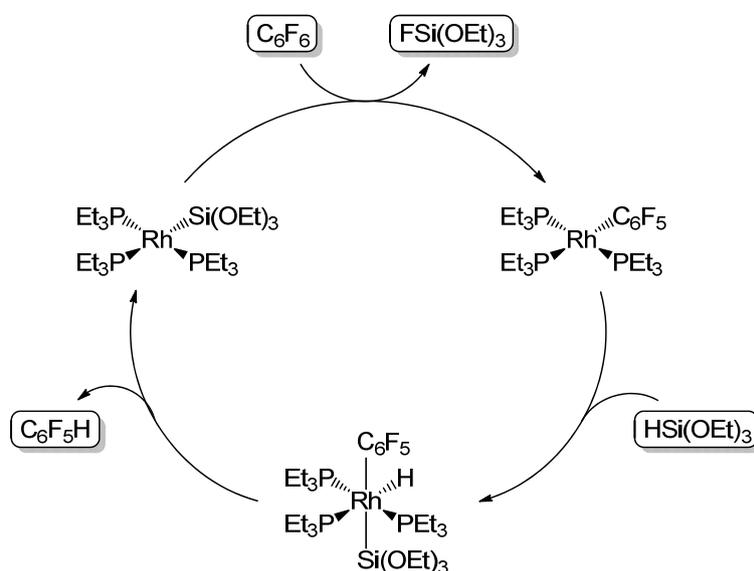
Auch für die Aktivierung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ konnte ein solches vorgelagertes Gleichgewicht beobachtet werden. Bei der Umsetzung von $[(\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2)_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-C}_6\text{F}_5\text{H})]$, einem zweifach $\{\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\}$ -koordinierten Pentafluorbenzol, mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ entsteht das C–F-Aktivierungsprodukt $\textit{trans}\text{-}[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(\text{F})(2,3,4,5\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})]$ ebenfalls nicht in einer direkten Reaktion. Das Produkt stellt sich über ein Gleichgewicht zwischen der einfach koordinierten Spezies $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_5\text{H})]$ und dem C–H-Aktivierungsprodukt $\textit{trans}\text{-}[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (vgl. Schema 15) ein.^[78]



Schema 15: Mechanismus der C–F-Bindungsaktivierung von Pentafluorbenzol durch einen Bisphosphan-Komplex des Nickels nach Johnson.^[78]

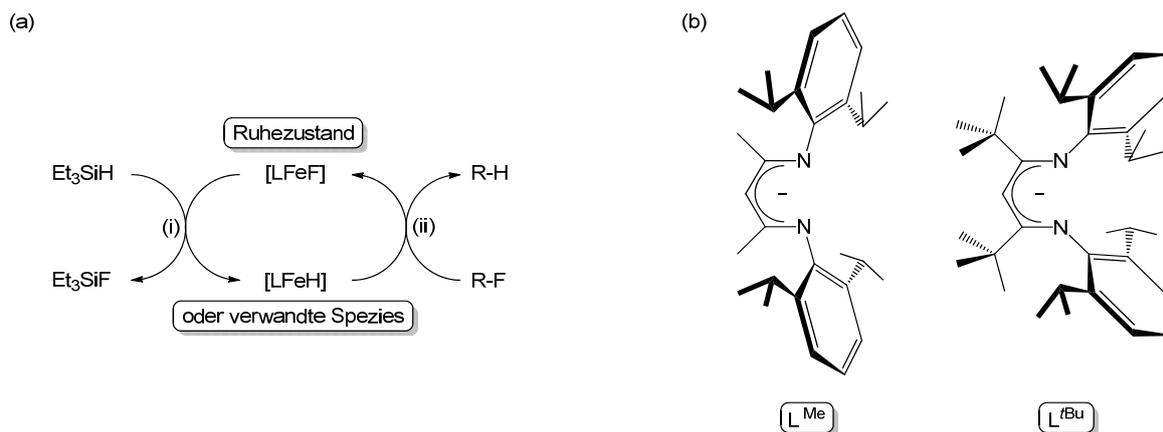
1.4 Hydrodefluorierung

Eine attraktive Route zu partiell fluorierten Verbindungen liegt in der selektiven Funktionalisierung von C–F-Bindungen günstiger und kommerziell erhältlicher Perfluoraromaten.^[79-82] Der einfachste Reaktionsweg ist hierbei die Hydrodefluorierung (HDF), bei welchem ein Fluor-Substituent gegen Wasserstoff ausgetauscht wird. Die katalytische HDF wurde erstmals 1994 von *Milstein* und *Aizenberg* vorgestellt, wobei mit Hilfe des Silylrhodium-Komplexes $[\text{Rh}(\text{PEt}_3)_3(\text{Si}(\text{OEt})_3)]$ und $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ als Hydridquelle C_6F_6 zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ zu 1,2,4,5- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ umgesetzt wurden (siehe Schema 16).^[83, 84]



Schema 16: Erste katalytische HDF nach *Milstein* und *Aizenberg*.^[83, 84]

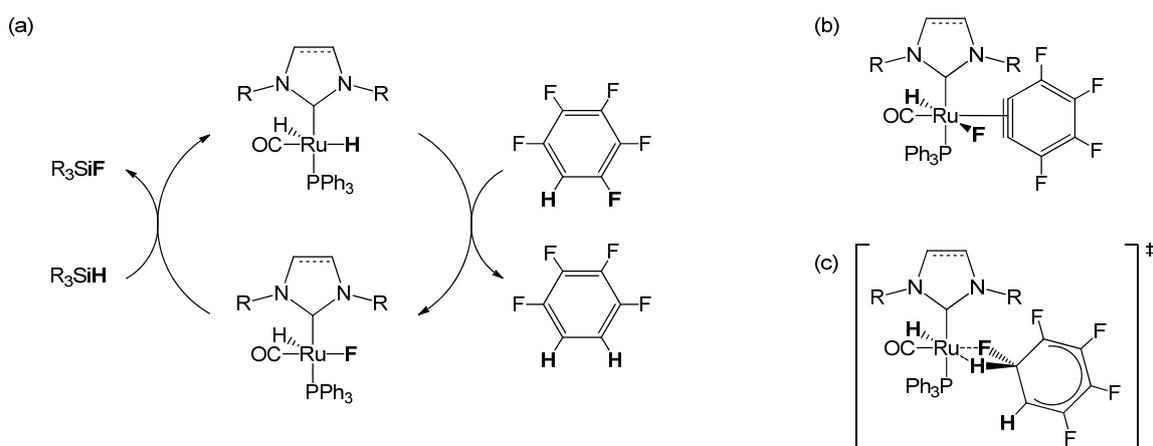
Seit dieser wegweisenden Arbeit zum F/H-Austausch zwischen Hydrosilanen und Fluoraromaten unter milden Bedingungen wuchs das Interesse an HDF-Reaktionen von Fluorkohlenwasserstoffen mit Hilfe von Silanen kontinuierlich an.^[85-95] *Holland et al.* berichteten 2005 von der katalytischen HDF perfluorierter Aromaten wie z. B. Hexafluorbenzol, Pentafluorpyridin und Octafluortoluol mit Silanen des Typs R_3SiH ($\text{R} = \text{OEt}, \text{Et}, \text{Ph}$) und β -Diketiminat-Eisen(II)-Komplexen der Form $[\text{L}^{\text{Me}}\text{Fe}(\mu\text{-F})_2]$ bzw. $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{FeF}]$ als Katalysatoren (siehe Schema 17).^[87] Für dieses System war allerdings eine hohe Katalysatorbeladung von bis zu 20 % nötig. Des Weiteren waren die Umsatzzahlen vergleichsweise gering, was auf den Abbau des Katalysators bei den für die Katalyse notwendigen Temperaturen zurückzuführen war.



Schema 17: (a) Zyklus der katalytischen HDF mittels Eisen(II)-Fluoro-Komplexen nach *Holland*.^[87]

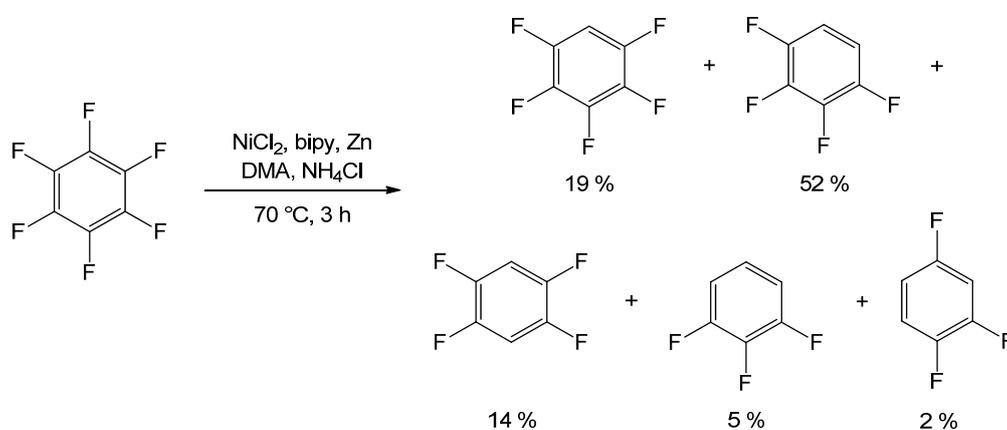
(b) Hierbei eingesetzte Diketiminat-Liganden.

Ein weiteres interessantes Beispiel wurde erst kürzlich von der Gruppe um *Whittlesey* veröffentlicht (Schema 18).^[91, 95] Die HDF von C_6F_6 und C_6F_5H mittels eines NHC-stabilisierten Ruthenium-Dihydrido-Komplexes und Et_3SiH als Hydridquelle führte zur Bildung von C_6F_5H und 1,2,3,4- $C_6F_4H_2$. Das ungewöhnliche an dieser Reaktion ist die hohe *ortho*-Selektivität, welche im Kontrast zur Produktverteilung der von *Milstein* und *Holland* vorgestellten Synthese steht. Ursprünglich wurde die Beteiligung eines Tetrafluordehydrobenzol-Intermediates (Schema 18 b) für die ungewöhnliche Selektivität verantwortlich gemacht. Später wurde anhand von DFT-Rechnungen gezeigt, dass die Erklärung im nukleophilen Angriff eines metallgebundenen Hydrido-Liganden zu finden ist (Schema 18 c).^[95]



Schema 18: (a) Katalytische HDF von C_6F_5H zu 1,2,3,4- $C_6F_4H_2$ nach *Whittlesey*. (b) Ursprünglich postuliertes Tetrafluordehydrobenzol-Intermediat.^[91] (c) Berechneter Übergangszustand für den nukleophilen Angriff eines Hydrido-Liganden.^[95] R = 2,4,6-Trimethylphenyl (Mes), 2,6-Diisopropylphenyl (Dipp).

Obwohl es, wie bereits in Kapitel 1.3 gezeigt, eine Vielzahl von Arbeiten auf dem Gebiet der Nickel-vermittelten C–F-Bindungsaktivierung gibt, sind Berichte über den Einsatz von Nickel-Katalysatoren in Hydrodefluorierungsreaktionen eher spärlich gesät.^[96-99] Zum ersten Mal berichteten im Jahre 2000 *Starichenko et al.* von der Nickel-katalysierten HDF einiger perfluorierter Aromaten. Hexafluorbenzol, Octafluornaphthalin und Pentafluorpyridin konnten in Gegenwart von Zink und eines NiCl₂-2,2'-Bipyridin- oder NiCl₂-1,10-Phenanthrolin-Komplexes hydrodefluoriert werden, allerdings konnten dabei lediglich Produktgemische erhalten werden. Außerdem war für eine erfolgreiche Reaktion die Anwesenheit von Wasser oder Ammoniumchlorid nötig (siehe Schema 19).^[97]



Schema 19: Katalytische HDF nach *Starichenko* am Beispiel von Hexafluorbenzol.^[97]

Mit demselben Katalysatorsystem gelang in der Folge den Gruppen von *Starichenko* und später *Adonin* auch die regioselektive HDF der funktionalisierten, perfluorierten Aromaten Pentafluorbenzoesäure^[96] und Pentafluoracetanilid.^[98, 99] Dabei konnte die Hydrierung immer in *ortho*-Position zur funktionellen Gruppe beobachtet und je nach Reaktionsbedingungen an nur einem oder auch beiden Fluoratomen durchgeführt werden.

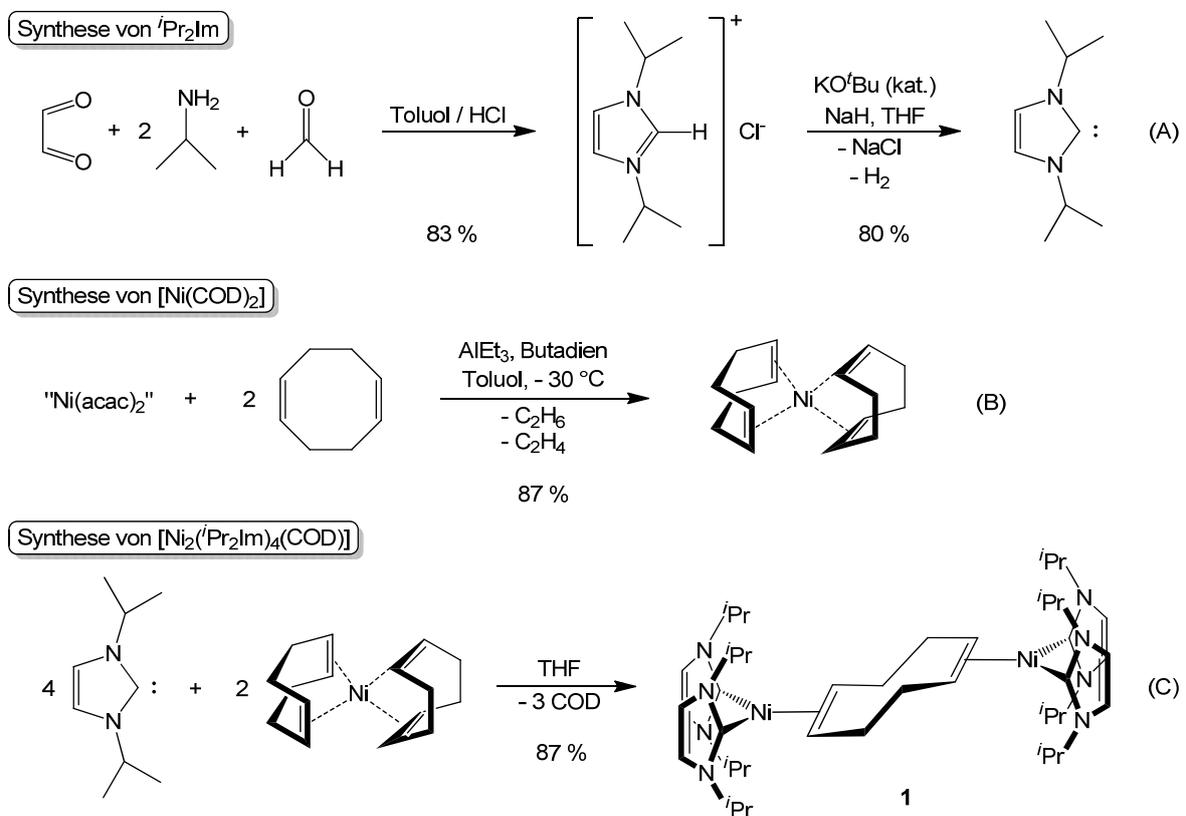
2 Aufgabenstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, inwieweit es möglich ist, den im Arbeitskreis bereits länger verwendeten dinuklearen Nickel(0)-Komplex $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** auf alternativem Wege darzustellen, da die bisher verwendete Syntheseroute aufwändig und teilweise abhängig von den Lieferbedingungen des dafür in großen Mengen benötigten Reduktionsmittels AlEt_3 ist. Als naheliegender Reaktionsweg bot sich hierfür die Synthese und anschließende Reduktion zweiwertiger Bishalogenido-Komplexe des Nickels an. Diese sollten darüber hinaus auch auf ihre Reaktivität gegenüber einigen gängigen Reagenzien wie Organolithium-Verbindungen und den in Kreuzkupplungen häufig eingesetzten Arylhalogeniden untersucht werden.

Des Weiteren sollte die Aktivierung reaktionsträger C–F-Bindungen per- und teilfluorierter Aromaten mit Hilfe des Komplexes $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** untersucht werden. Ebenfalls von Interesse war ein möglicher Einsatz von **1** als Katalysator für die Hydrodefluorierung fluorierter Aromaten. Da über den Mechanismus der übergangsvermittelten HDF bis heute kontrovers berichtet wird, sollten nach Möglichkeit anhand der Charakterisierung relevanter Intermediate während der Hydrodefluorierung neue Erkenntnisse über deren genauen Ablauf gewonnen werden.

3 Diskussion der Ergebnisse

Bereits seit mehreren Jahren dient der Komplex $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** ($\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}$ = 1,3-Di-isopropyl-imidazolin-2-yliden) in unserem Arbeitskreis als hervorragende Quelle für das besonders elektronenreiche ^[100, 101] Nickel-Biscarben-Komplexfragment $\{\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\}$ in unter anderem C–C-, ^[102] C–S- ^[103-106] und C–F-Bindungsaktivierungsreaktionen. ^[72, 76, 107, 108]



Schema 20: Synthese von 1,3-Di-isopropyl-imidazolin-2-yliden (A), $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ (B) und $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** (C).

Nach einer von *Thomas Schaub* entwickelten Syntheseroute wird zur Darstellung von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** im letzten Schritt $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ mit dem freien Carben $\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}$ umgesetzt (siehe Schema 20 C), welches zuvor durch Deprotonierung des Imidazoliumsalzes erhalten wurde und bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ beliebig lange gelagert werden kann (Schema 20 A). Deutlich aufwändiger ist die vorhergehende Reduktion von Nickel(II)-acetylacetonat zum nullwertigen

Nickel-Komplex $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ (Schema 20 B). Als Reduktionsmittel wird dafür hochempfindliches Triethylaluminium eingesetzt, welches oft Lieferzeiten hat, die sich über mehrere Monate erstrecken. Des Weiteren benötigt man neben wasserfreiem $\text{Ni}(\text{acac})_2$ noch Butadien, welches in die auf -30 °C gekühlte Reaktionslösung einkondensiert wird, um $\text{Ni}(0)$ abzufangen und den Ausfall von elementarem Nickel zu verhindern. Die Totalsynthese von **1** beinhaltet also eine Vielzahl an Faktoren, die immer wieder dafür sorgen, dass die Synthese des Komplexes $[\text{Ni}_2(\text{t}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** nicht reibungslos abläuft. Als Alternative zu dieser etablierten Syntheseroute bietet sich deshalb der Weg über die Darstellung von Nickel(II)-NHC-Halogeniden und deren anschließende Reduktion an.

3.1 Synthese und Reaktivität NHC-stablisierter Nickel(II)-Dibromo-Komplexe

Nickel(II)-Komplexe mit *N*-Heterocyclischen Carben-Liganden der allgemeinen Form *trans*- $[\text{Ni}(\text{NHC})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) wurden bereits in den 70er Jahren von *Lappert* und *Pye* erstmals vorgestellt,^[109] die strukturelle Charakterisierung dieser Art von Komplexen gelang allerdings erst 20 Jahre später *Herrmann et al.* anhand von Verbindungen des Typs $[\text{Ni}(\text{Cy}_2\text{Im})_2\text{X}_2]$ ($\text{Cy} = \text{Cyclohexyl}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).^[110] Zugänglich waren diese Verbindungen durch die Substitution schwacher Liganden wie Triphenylphosphan oder THF durch das freie Carben aus den entsprechenden Nickelhalogenid-Addukten $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ bzw. $[\text{NiX}_2(\text{THF})_2]$ (siehe Schema 21) oder der Umsetzung von Nickel(II)-acetat mit *in situ* deprotonierten Imidazoliumsalzen.



Schema 21: Synthese von $[\text{Ni}(\text{Cy}_2\text{Im})_2\text{X}_2]$ nach *Herrmann*. $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{THF}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.

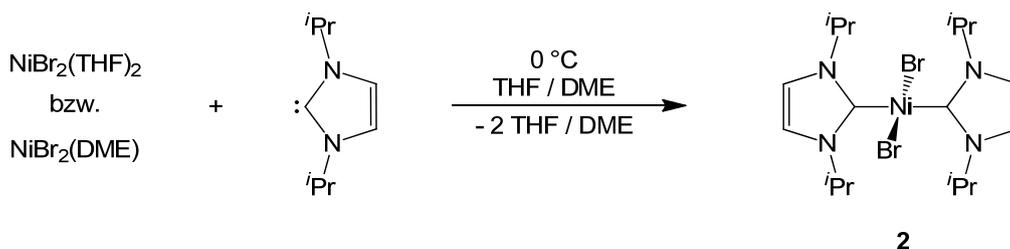
Diese quantitativ ablaufenden Reaktionen waren damals beispiellos und ein deutlicher Indikator für die außerordentlich starken σ -Donor-Eigenschaften der nukleophilen

Imidazolin-2-ylidene. Auf diese Weise wurden die Komplexe $[\text{Ni}(\text{Cy}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$ und $[\text{Ni}(\text{Cy}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$ dargestellt. Auch heute noch sind die beiden von *Herrmann* vorgestellten Syntheserouten die gebräuchlichsten, da sie für einfache NHCs sehr gut zu funktionieren scheinen. Im Falle von chelatisierenden Dicarbenen (NHC_2) konnten *Green et al.* allerdings zeigen, dass bei ihrer Umsetzung mit $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)\text{Cl}_2]$ ionische Nickel-Komplexe des Typs $[\text{Ni}(\text{NHC}_2)\text{Cl}(\text{PMe}_3)]\text{Cl}$ gebildet werden.^[111]

3.1.1 Darstellung von *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$ **2**

Erste Versuche, solche zweiwertigen Nickel-Dihalogen-Komplexe mit *Isopropyl*-substituiertem Imidazolin-2-yliden zu synthetisieren, wurden im Arbeitskreis bereits im Jahre 2004 von *Thomas Linder* durchgeführt.^[112] Da die Darstellung von $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$ aus Nickeldichlorid und dem freien Carben in THF nicht gelang, wurde anschließend die Umsetzung von $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$ mit $\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}$ genauer untersucht. Die bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführte Reaktion ergab nach der Aufarbeitung ein hellgrünes Pulver. Aus dem Filtrat konnten neben zahlreichen grünen auch einige wenige rote Kristalle erhalten werden, bei denen es sich um die gewünschte Verbindung *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$ **2** handelte. Der Großteil des Produktes bestand jedoch aus einem strukturell charakterisierten Salz der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_3\text{Br}][\text{NiBr}_3(\text{PPh}_3)]$. Ebenfalls ohne Ergebnis blieben Versuche zur Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ bzw. $[\text{Ni}(\text{OAc})_2]$ mit dem Imidazoliumsalz des *isopropyl*-substituierten Liganden.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang nun erstmals die Synthese, Isolierung und vollständige Charakterisierung von *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$ **2**. Dabei führten gleich zwei Reaktionswege zu einem sauberen Produkt: Zum einen wurde bereits isoliertes $[\text{NiBr}_2(\text{THF})_2]$ bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in THF und unter starkem Rühren tropfenweise mit dem freien Carben versetzt. Eine tiefe Rotfärbung zeigt die sofort einsetzende Reaktion an. Nach der Aufarbeitung erhält man einen rosaroten Feststoff in etwa 60-prozentiger Ausbeute. Ebenfalls erfolgreich war die Umsetzung von *in situ* dargestellten Nickeldibromid-Lösemitteladdukten. Diese konnten bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ aus Nickel-Pulver und Brom sowohl in THF als auch in DME gewonnen und anschließend direkt im selben Lösungsmittel unter NaCl/Eiskühlung mit dem freien Carben umgesetzt werden. Auf diesem Weg wurden nach der Aufarbeitung Ausbeuten von bis zu 80 % erreicht.



Schema 22: Synthese von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂Br₂] **2**.

Bei Verbindung **2** handelt es sich um einen oxidations- und hydrolyseunempfindlichen, rosaroten Feststoff, der mit Wasser gewaschen und problemlos mehrere Monate an Luft gelagert werden kann. Seine Zusammensetzung konnte sowohl elementaranalytisch als auch NMR-spektroskopisch bestätigt werden. Dabei sind offensichtlich vor allem die tiefen Temperaturen, eine ausreichende Menge an Lösungsmittel und das sehr langsame Zutropfen des Carbens entscheidende Faktoren für eine erfolgreiche Reaktion. Desweiteren sind die Ausbeuten mit frisch präpariertem und *in situ* umgesetztem [NiBr₂(THF)₂] besser als mit der isolierten Verbindung. Thermische Analysen (DTA/TG) haben ergeben, dass *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂Br₂] **2** im Festkörper Temperaturen von bis zu 298 °C standhält, bevor eine Zersetzung des Komplexes eintritt.

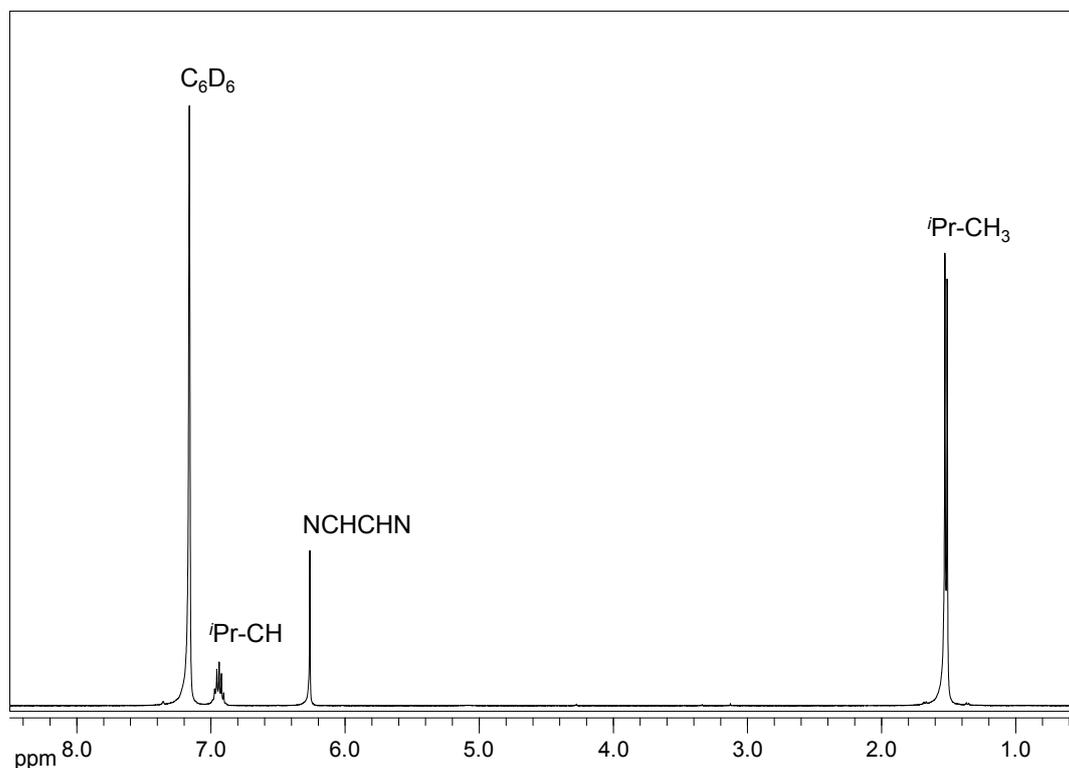


Abbildung 5: ¹H-NMR-Spektrum von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂Br₂] **2**.

Im Massenspektrum von **2** können neben dem Signal bei $m/z = 522$ für $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]^+$ auch charakteristische Fragmentierungsprodukte gefunden werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (siehe Abbildung 5) werden die Signale der Protonen der Methylgruppen als scharfes Dublett bei 1.52 ppm, die der Methin-Protonen als Septett bei 6.94 ppm und die der Rückgrat-Protonen des Imidazolringes als Singulett bei 6.26 ppm detektiert. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 23.9 ppm für die Methyl-Kohlenstoffatome, eines bei 53.1 ppm für die Methin-Kohlenstoffatome und eines bei 117.3 ppm für die Kohlenstoffatome des Rückgrates. Die Carben-Kohlenstoffatome werden bei 171.2 ppm beobachtet und sind damit deutlich weniger tieffeldverschoben als im freien Carben oder dem nullwertigen Komplex $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1**.^[76]

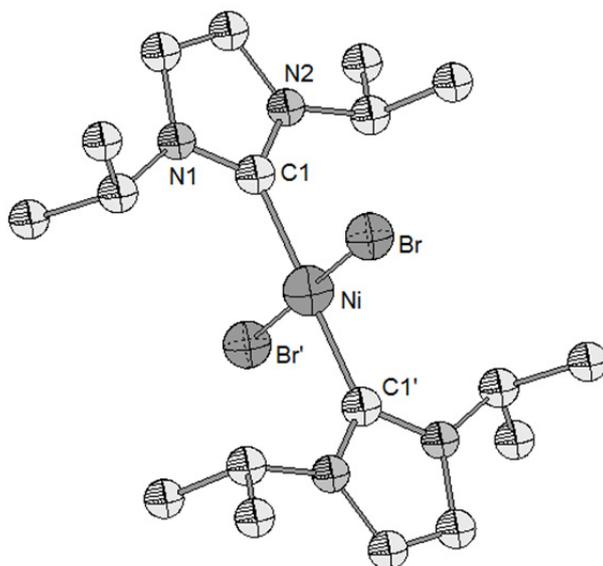


Abbildung 6: Darstellung der Molekülstruktur von *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$ **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni–C(1) 1.906(3), Ni–Br 2.325(1); C(1)′–Ni–C(1) 180.0, C(1)–Ni–Br 90.11(8), C(1)′–Ni–Br 89.89(8), C(1)–Ni–Br′ 89.89(8), C(1)′–Ni–Br′ 90.11(8), Br–Ni–Br′ 180.0.

Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **2** konnten bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aus einer gesättigten DME-Lösung erhalten werden. Verbindung **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem halben Molekül und einem halben DME-Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur (siehe Abbildung 6) weist eine nahezu ideale quadratisch planare Koordination des Nickelatoms und eine *trans*-Konfiguration der beiden NHC-Liganden auf. Der Winkel C(1)–Ni–Br beträgt $89.93(9)^\circ$ und liegt somit nahe am

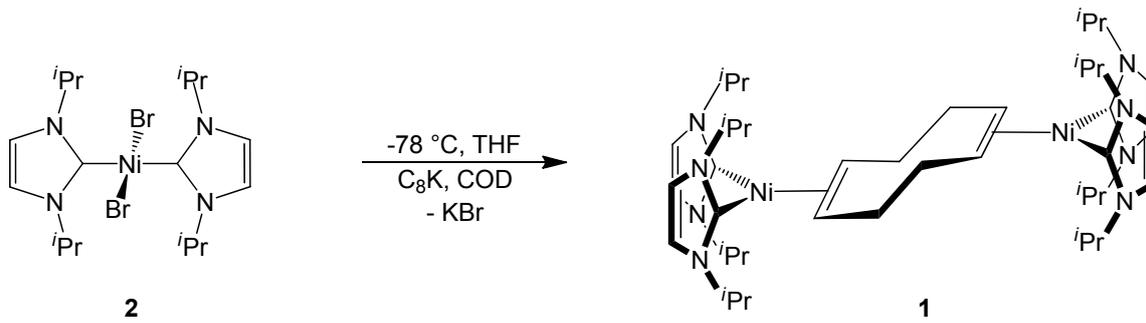
Idealwinkel von 90.0° . Der Ni–C(1)-Abstand von $1.906(3) \text{ \AA}$ befindet sich in einer Größenordnung, die auch für andere $\{\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\}$ -Komplexe beobachtet wird. Er ist z. B. genauso groß wie der in $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})] \mathbf{1}$.^[72]

Nicht erfolgreich waren die Umsetzungen von $[\text{NiBr}_2(\text{THF})_2]$ mit den Methyl- bzw. *tert*-Butyl-substituierten Imidazolin-2-ylidenen und dem im Rückgrat gesättigten, Mesityl-substituierten Carben. Bei den ersten beiden fand zwar jeweils eine Reaktion statt, es konnte jedoch in beiden Fällen kein definiertes Produkt isoliert bzw. NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Bei letztgenannter Umsetzung konnten auch nach Erwärmen der Reaktionslösung auf 80°C NMR-spektroskopisch nur die eingesetzten Edukte nachgewiesen werden.

Offensichtlich besitzt also das *Isopropyl*-substituierte Imidazolin-2-yliden, im Gegensatz zu seinem sterisch weniger anspruchsvollen Methyl-substituierten Analogon, die optimalen Voraussetzungen, um stabile Dibromo-Komplexe des zweiwertigen Nickels auszubilden, da hier die empfindliche Reaktion durch die Wahl geeigneter Bedingungen ausreichend kontrolliert werden kann. Sperrigere Substituenten am Stickstoffatom, wie z.B. *tert*-Butyl und Mesityl, führen hingegen zu instabilen Nickel(II)-Komplexen oder reagieren erst gar nicht mit $[\text{NiBr}_2(\text{THF})_2]$.

3.1.2 Reduktion von *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2] \mathbf{2}$ zu Ni(0)-Komplexen

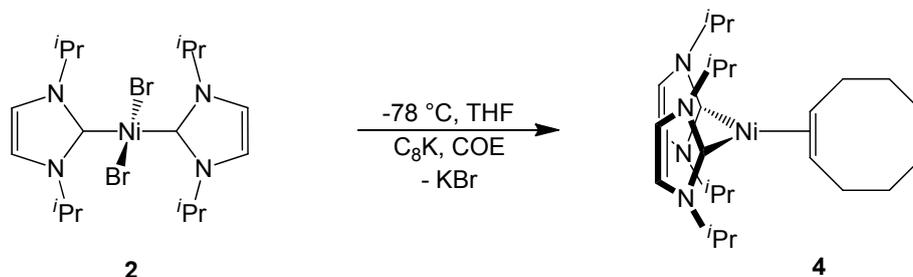
Durch die Umsetzung von *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2] \mathbf{2}$ mit 1,5-*cis-cis*-Cyclooctadien (COD) unter reduktiven Bedingungen kann nun gemäß Schema 23 der Bis-Olefin-Komplex $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})] \mathbf{1}$ erhalten werden. Als Reduktionsmittel der Wahl haben sich für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche im Millimol-Maßstab Natriumsand oder Kaliumgraphit (C_8K) erwiesen, da sich bei der Reaktion gebildetes NaBr bzw. KBr sowie Graphit bequem vom Produkt abtrennen lassen. Mit einem großen Überschuss an elementarem Natrium werden Ausbeuten von über 80 % erzielt.



Schema 23: Reduktion von *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂Br₂] **2** zu [Ni₂(*i*Pr₂Im)₄(COD)] **1**.

Verbindung **1** fällt als gelber und äußerst sauerstoffempfindlicher Feststoff an. Sämtliche Signale sowohl im Protonen- als auch Kohlenstoff-NMR-Spektrum liegen im erwarteten Bereich und sind nahezu identisch mit denen der durch Umsetzung von [Ni(COD)₂] mit dem freien Carben erhaltenen Verbindung.^[113] Allerdings lässt sich auch auf dem hier beschriebenen Weg nicht ausschließlich die dinukleare Spezies [Ni₂(*i*Pr₂Im)₄(COD)] **1** isolieren. Als Nebenprodukt fällt immer zu einem geringen Teil, meist in der Größenordnung von etwa 20 %, die mononukleare Verbindung [Ni(*i*Pr₂Im)₂(COD)] **3** mit aus. Da sich diese in ihrer Reaktivität jedoch kaum von **1** unterscheidet, wurde auf eine Abtrennung des Nebenproduktes in vielen Fällen verzichtet. Die Ausbildung der mononuklearen Verbindung **3** konnte auch im Falle der Synthese von **1** ausgehend von [Ni(COD)₂] und *i*Pr₂Im beobachtet werden.

Dennoch sollte die Reduktion auch mit einem nur einfach η^2 -koordinierenden Olefin durchgeführt werden, um die Bildung eines zweifach-koordinierten Nickel(0)-Komplexes zu vermeiden. Die Wahl fiel hier auf das dem COD sterisch und in seinen physikalischen Eigenschaften ähnliche Cycloocten (COE). Auch hier wurden die Edukte *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂Br₂] **2** und C₈K bei -78 °C vorgelegt und nach der anschließenden Zugabe des Olefins langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die sauerstoffempfindliche, gelbe Verbindung [Ni(*i*Pr₂Im)₂(COE)] **4** lässt sich nach Abtrennen von KBr und Graphit in guten Ausbeuten (76 %) isolieren.



Schema 24: Reduktion von $trans$ -[Ni(i Pr₂Im)₂Br₂] **2** zu [Ni(i Pr₂Im)₂(COE)] **4**.

Das ¹H-NMR-Spektrum (siehe Abbildung 7) des isolierten Feststoffes weist die durch einen Olefin-Liganden einfach koordinierte Verbindung [Ni(i Pr₂Im)₂(COE)] **4** als einzigen Bestandteil aus. Die Signale der Carben-Liganden werden bei 1.18 und 1.21 ppm als zwei sich überlagernde Dubletts der CH₃-Gruppen, als Septett der Methin-Protonen bei 5.40 ppm und als scharfes Singulett des Imidazol-Rückgrates bei 6.49 ppm detektiert und liegen somit im selben Bereich wie die der Cyclooctadien-koordinierten Verbindung [Ni₂(i Pr₂Im)₄(COD)] **1**. Deutlich komplizierter fällt hingegen das Aufspaltungsmuster der 14 Protonen des COE-Liganden aus: Diese werden in Form von fünf Multipletts detektiert, welche mit einem Integrationsverhältnis von 2:2:4:2:4 im Bereich von 1.60 bis 2.50 ppm liegen.

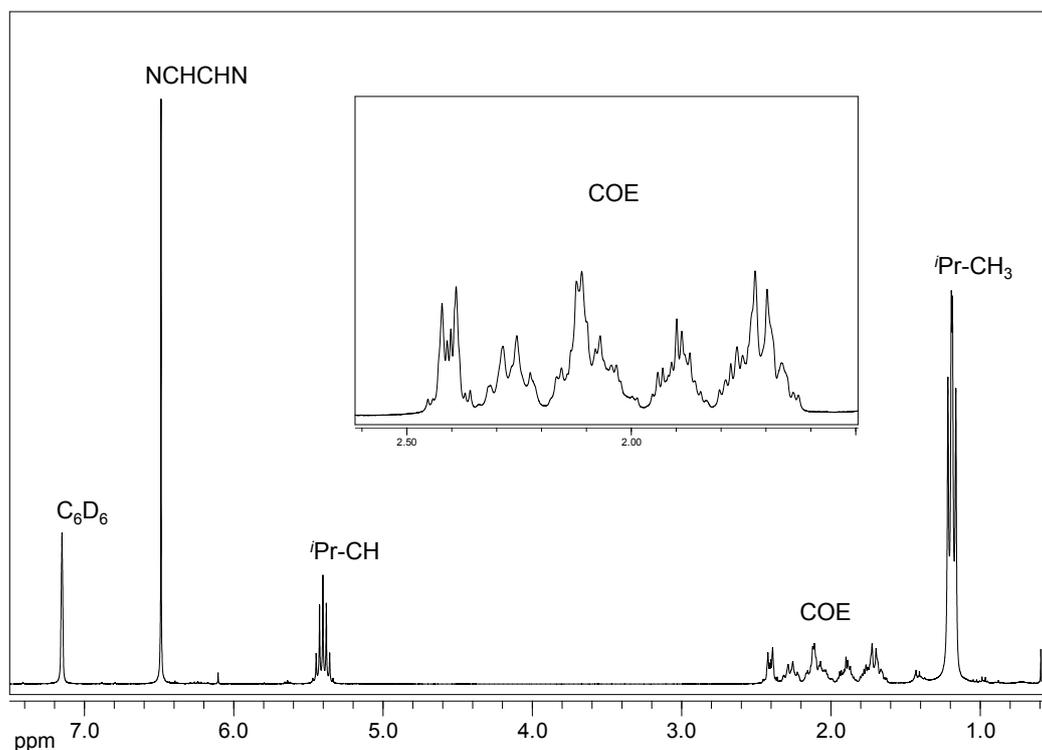


Abbildung 7: ¹H-NMR-Spektrum von [Ni(i Pr₂Im)₂(COE)] **4**. Vergrößert dargestellt sind die Protonen-Signale des COE-Liganden.

Auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum befinden sich die Signale der Carben-Liganden im erwarteten Bereich und weichen nur unwesentlich von denen ab, die Verbindung **1** liefert. Die Signale der Methylgruppen liegen bei 23.8 und 23.9 ppm und die der Methin-Einheiten bei 50.6 ppm. Die Kohlenstoffatome des Imidazol-Rückgrates werden bei 114.2 ppm, die des Carben-Kohlenstoffatoms bei 204.6 ppm detektiert. Die Resonanzen der CH_2 -Gruppen des COE-Liganden liegen zwischen 27.6 und 33.6 ppm, die der CH-Gruppen werden bei 48.6 ppm detektiert.

Durch die Reduktion des zweiwertigen Nickel-Dibromo-Komplexes *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$ **2** mit C_8K in Gegenwart von Cyclooctadien konnte eine synthetisch deutlich weniger aufwändige Route der zur Übertragung des Komplexfragmentes $\{\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\}$ benötigten Verbindung $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** etabliert werden.

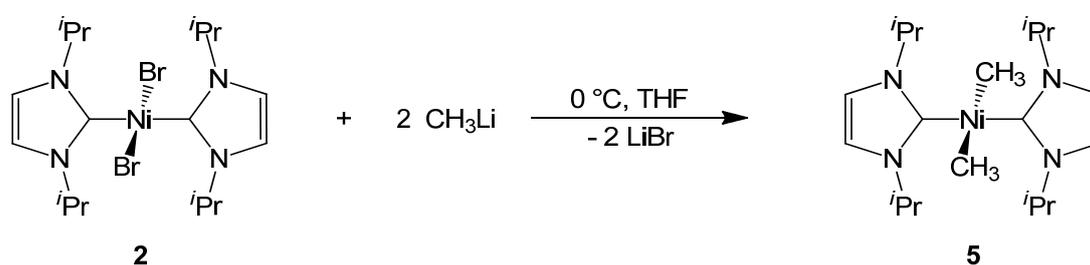
3.1.3 Umsetzung von *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$ **2** mit Lithiumorganylen

Kürzlich stellte *Danopoulos* die Reaktion von $[\text{Ni}(\text{tmeda})(\text{CH}_3)_2]$ (*tmeda* = *N,N'*-tetramethylethylendiamin) mit zwei Äquivalenten der NHCs Dipp_2Im oder Mes_2Im (Dipp_2Im = 1,3-bis(2,6-diisopropyl-phenyl)imidazolin-2-yliden; Mes_2Im = 1,3-dimesityl-imidazolin-2-yliden) als eine neue Methode zur Synthese der zweifach koordinierten Nickel(0)-Komplexe $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})_2]$ und $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})_2]$ vor.^[114] Die Reaktion mit ${}^i\text{Pr}_2\text{ImMe}_2$ (${}^i\text{Pr}_2\text{ImMe}_2$ = 1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden) hingegen führt zur Bildung des strukturell charakterisierten *cis*-Komplexes *cis*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{ImMe}_2)_2(\text{CH}_3)_2]$. Beim Erwärmen einer Lösung dieser Verbindung auf 50 °C entsteht dann jedoch auch hier unter Verlust der Methylgruppen der zweifach koordinierte Komplex $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{ImMe}_2)_2]$.

Neben der erfolgreich durchgeführten Reduktion des zuvor synthetisierten Komplexes *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$ **2** sollte dieser im Folgenden auch auf seine Reaktivität gegenüber Organolithiumverbindungen untersucht werden, welche sich seit fast 100 Jahren als Alkylierungsmittel bewährt haben.^[115] Aus der Reaktion von **2** mit Lithiumorganylen sollten unter Bildung von LiBr carbenstabilisierte Nickel-Aryl- oder Nickel-Alkyl-Komplexe erhalten werden. Ausgehend von diesen Verbindungen wäre z. B. durch Eliminierungsreaktionen wiederum der Zugang zu reaktiven Nickel(0)-Spezies möglich. Solche Bismethyl-Komplexe

sind nicht nur für die Biscarben-Chemie, sondern auch für die Synthese von Nickel-Komplexen mit chelatisierenden Carben-Liganden, welche erstmals von *Green et al.* publiziert wurden,^[116] interessant.

Aus der Reaktion von **2** mit zwei Äquivalenten Methyllithium (CH_3Li) kann entsprechend Schema 25 nach Abtrennen des ausgefallenen Salzes LiBr der Komplex *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{CH}_3)_2]$ **5** in Form eines orangefarbenen Feststoffes und in sehr guten Ausbeuten isoliert werden.

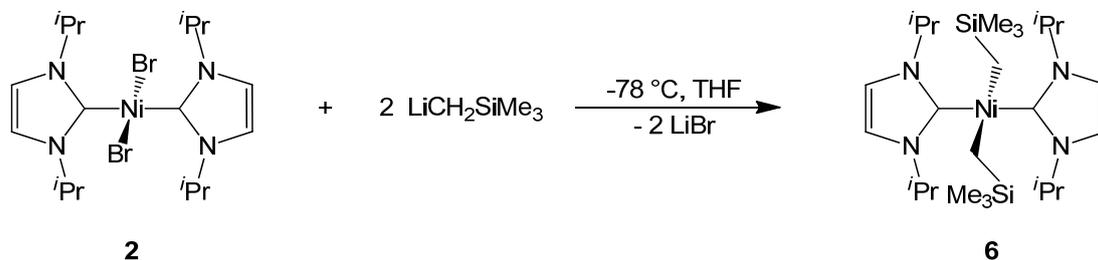


Schema 25: Darstellung von *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{CH}_3)_2]$ **5**.

Verbindung **5** konnte mittels Massen- und NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Neben dem Signal des Molekülions bei $m/z = 392$, welches jedoch nur mit geringer Intensität auftritt, konnten die Fragmente $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{CH}_3)]^+$ und $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]^+$ bei $m/z = 377$ bzw. 362 detektiert werden. Der weitere Abbau von **5** erfolgt dann über die schrittweise Abspaltung der *Isopropyl*gruppen an den Carben-Liganden.

Im Protonenspektrum wurden die Signale für die beiden an das Nickelatom gebundenen Methyl-Liganden bei -0.65 ppm, die der CH_3 -Gruppen der *Isopropyl*-Liganden bei 1.39 ppm gefunden. Die des Rückgrats bei 6.44 ppm liegen in ähnlichen Bereichen wie die des Edukts. Im Vergleich zu *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$ **2** werden die Methin-Protonen jedoch beinahe 1 ppm weiter im Hochfeld bei 6.06 ppm detektiert. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liegen das Signal der CH_3 -Gruppen am Nickelatom bei -11.1 ppm und die der Kohlenstoffatome des Imidazol-Liganden bei erwarteten und mit **2** beinahe identischen Verschiebungen. Lediglich das Carben-Kohlenstoffatom führt zu einem Signal bei 203.4 ppm, welches somit im Bereich der η^2 -koordinierenden Nickel(0)-Komplexe (**1**: 205.3 ppm, **4**: 204.6 ppm) und nicht des Dibromo-Komplexes **2** (171.2 ppm) oder der später vorgestellten C–F-Aktivierungsprodukte liegt.

Ebenfalls erfolgreich durchgeführt wurde die Alkylierung mit dem sterisch anspruchsvolleren $\text{LiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ nach Schema 26 zu Verbindung *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ **6**.

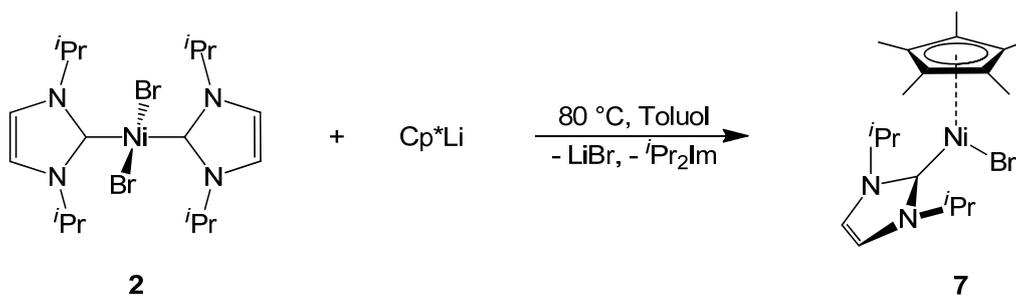


Schema 26: Darstellung von *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ **6**.

Die Charakterisierung erfolgte mittels Massen-Spektroskopie und NMR-Spektroskopie. Im Massenspektrum lässt sich zwar das Molekülion nicht detektieren, jedoch gehört ein Peak bei $m/z = 522$ zu dem Fragment, bei dem genau eine CH_3 -Gruppe des Produktes abgespalten wurde. Des Weiteren wird neben den für das Nickel-Biscarben-Fragment charakteristischen Signalen bei $m/z = 362$ und 153 für $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]^+$ und $[\text{iPr}_2\text{Im} + \text{H}]^+$ auch das für **6** typische Fragment $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]^+$ bei $m/z = 449$ gefunden.

In den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind die Signale der Carben-Liganden in denselben Bereichen wie bereits bei *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{CH}_3)_2]$ **5** zu beobachten. Die Signale der an das Nickelatom gebundenen CH_2 -Gruppen werden im ^1H -NMR-Spektrum als Singulett bei -1.24 ppm und im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei -8.0 ppm detektiert. Die Methylgruppen am Siliziumatom zeigen Signale bei 0.05 ppm im Protonen-NMR und bei 3.6 ppm im Kohlenstoff-NMR.

Um den sterischen Anspruch des eingeführten Liganden nochmals zu erhöhen, sollte auch das in der Metallorganik häufig eingesetzte Pentamethyl-Cyclopentadienyl in Form seines Lithiumsalzes mit *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$ **2** umgesetzt werden. Da hier bei Raumtemperatur noch keine Reaktion einsetzt, wurden die Edukte in Toluol auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Dabei entsteht unter Abspaltung von Lithiumbromid und einem Carben-Liganden entsprechend Schema 27 Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})\text{Br}]$ **7** in mäßigen Ausbeuten.



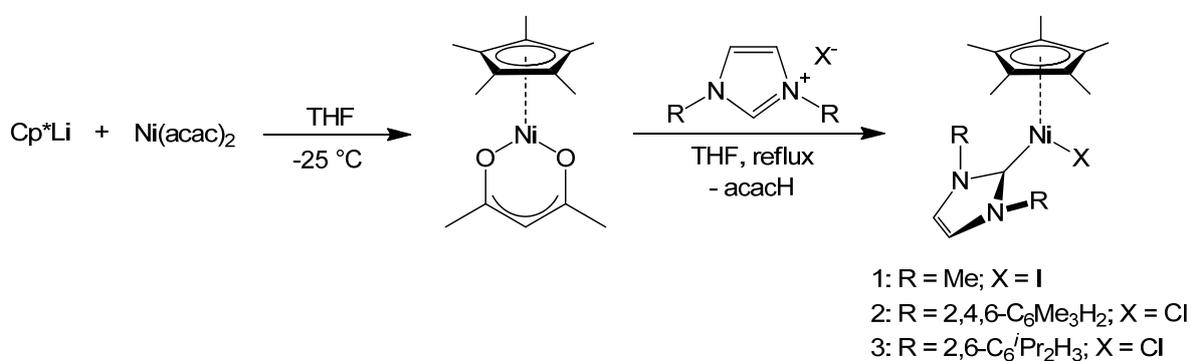
Schema 27: Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})\text{Br}]$ **7**.

Besonders auffällig ist hier das Auftreten eines neuen Strukturmotives. Anstatt der Eliminierung beider Bromatome, wie es in den Umsetzungen mit CH_3Li und $\text{LiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ der Fall war, werden hier ein Brom- sowie ein Carben-Ligand abgespalten. Dass es sich bei der isolierten Verbindung tatsächlich um $[(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})\text{Br}]$ **7** handelt, zeigt neben den NMR-Spektren vor allem das Massenspektrum. Bei $m/z = 426$ wird mit hoher Intensität das Molekülion detektiert. Auch die Fragmentierungsprodukte nach Abspaltung jedes einzelnen der drei Liganden sind bei $m/z = 344$ für $[(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})]^+$, $m/z = 291$ für $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})\text{Br}]^+$ und $m/z = 275$ für $[(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{NiBr}]^+$ deutlich sichtbar.

Im Gegensatz zu den höhersymmetrischen Verbindungen *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{CH}_3)_2]$ **5** und *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ **6** werden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die Methylgruppen des Isopropyl-Liganden nicht nur ein, sondern zwei Dubletts bei 1.12 und 1.41 ppm gefunden. Da die beiden Methin-Protonen als einzelnes Septett bei 5.94 ppm detektiert werden, lassen sich die beiden zuvor beschriebenen Dubletts je einer CH_3 -Gruppe pro Isopropyl-Ligand zuweisen. Die 15 Protonen der Pentamethyl-Cyclopentadienyl-Einheit werden als scharfes Singulett bei 1.57 ppm detektiert und belegen eine η^5 -Koordination. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind die Signale der quartären Kohlenstoffatome des Cyclopentadien-Ringes bei 100.8 ppm und die der fünf Methylgruppen bei 10.6 ppm zu beobachten. Die CH_3 -Gruppen der Isopropyl-Liganden zeigen wie schon im Protonenspektrum zwei Signale bei 23.3 und 24.2 ppm, die Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms liegt mit 172.0 ppm wieder deutlich weiter im Hochfeld als bei den Bisalkyl-Komplexen **5** und **6**.

Die ersten Nickel-Komplexe dieser Art wurden von Cowley *et al.* im Jahre 2000 vorgestellt. Die Umsetzung von Nickelocen mit 1,3-Dimesitylimidazoliumchlorid führte zu dem Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}]$, in dem das Nickelatom verzerrt trigonal planar von einem Cyclopentadienyl-, einem Carben- und einem Chloro-Liganden umgeben ist.^[117] Nur wenige Verbindungen dieser Art wurden seitdem publiziert, die Synthese erfolgte aber

ausschließlich durch die Umsetzung von Nickelocen mit einem Imidazoliumsalz.^[117-123] Acht Jahre nach Cowleys Cp-Verbindung veröffentlichten *Chetcuti et al.* die ersten vergleichbaren Komplexe, die einen elektronenreicheren und sterisch anspruchsvolleren Cp*-Liganden trugen.^[124, 125] Diese Verbindungen wurden entsprechend Schema 28 aus der Reaktion von Ni(acac)₂ mit Cp*Li und den entsprechenden Imidazoliumsalzen synthetisiert und sollten in der Lage sein, koordinativ ungesättigte Spezies durch ihre sterische Abschirmung und die hohe Elektronendonorfähigkeit des Cp*-Liganden besser zu stabilisieren. Bis heute sind diese drei von *Chetcuti* vorgestellten Komplexe des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{X}]$ die einzigen bekannten Vertreter ihrer Art.



Schema 28: Darstellung von Komplexen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{X}]$ nach *Chetcuti*.^[124]

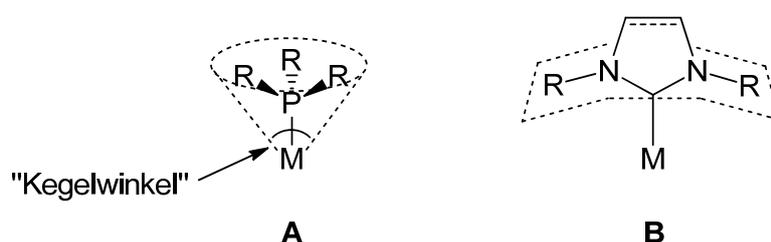
Die Umsetzungen von *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$ **2** mit weiteren gängigen Organylen wie *tert*-Butyllithium, *n*-Butyllithium und Phenyllithium führten ausschließlich zu Gemischen, aus denen keine definierten Produkte isoliert werden konnten. Eine Erweiterung der Reaktionspartner auf Grignard-Verbindungen wie Ethyl-, Phenyl-, *tert*-Butyl- oder Benzyl-MgBr führte ebenfalls zu Produktgemischen. Eine gezielte thermische Zersetzung von **5** oder **6** gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht.

3.1.4 Umsetzung von *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$ **2** mit Arylhalogeniden

Komplexverbindungen zweiwertiger Gruppe-10-Metalle werden häufig als Katalysatoren in Kreuzkupplungsreaktionen eingesetzt. Hier ist vor allem die Chemie des Platins besonders gut erforscht, allerdings auch deutlich kostenintensiver als die seiner beiden leichteren

Homologen. Deshalb werden gerade für die Synthese funktionalisierter Biphenyle hauptsächlich Palladium- oder Nickelsalze verwendet.

Bis zur Einführung *N*-Heterocyclischer Carbene in die Organometallchemie waren für den Einsatz in Kreuzkupplungsreaktionen tertiäre Phosphane die Liganden der Wahl. Ihre herausragenden Merkmale sind ein ausgeprägter Elektronenreichtum und der damit einhergehende σ -Donorcharakter. Des Weiteren können ihre elektronischen und sterischen Eigenschaften durch Austauschen der Reste am Phosphor in systematischer und vorhersagbarer Weise verändert werden.



Schema 29: Konische Ligandenstruktur eines Phosphans (A) gegenüber der zaunartigen Struktur von *N*-Heterocyclischen Carbenen (B).

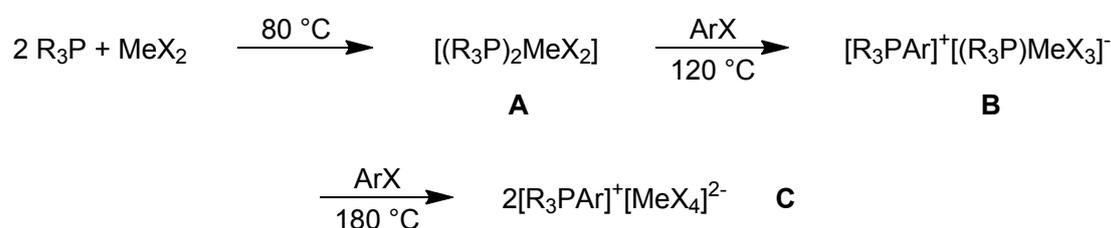
Der Einfluss der Reste am Phosphoratom wurde von *Tolman* eingehend untersucht und in zwei Parametern quantifiziert:^[126, 127] Als Wert für den sterischen Anspruch der Liganden R definierte er den Kegelwinkel, welcher in Schema 29 angedeutet ist. Der elektronische Charakter konnte durch Vergleiche der C–O-Streckschwingungen von verschiedenen Phosphan-Komplexen des Typs $[\text{Ni}(\text{PR}_3)(\text{CO})_3]$ bestimmt werden. Je stärker der Donorcharakter des Phosphans ist, desto größer wird die Elektronendichte am Metall. Diese wiederum schwächt durch Rückbindung in ein antibindendes Orbital der Carbonyl-Liganden die C–O-Bindung und sorgt im IR-Spektrum für eine Verschiebung der Streckschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen. Anhand dieser Werte zeigten *Crabtree et al.* später, dass NHC-Liganden stärkere Donoreigenschaften aufweisen als die bis dahin elektronenreichsten bekannten Phosphan-Liganden.^[2]

Ein Nachteil von Phosphan-Liganden ist ihre teilweise hohe Oxidationsempfindlichkeit. Um optimale Ergebnisse zu erzielen, müssen Katalysen häufig in entgastem Lösungsmittel durchgeführt werden. Des Weiteren sind die entstehenden Komplexe oft nicht besonders stabil gegenüber Ligandendissoziation, so dass ein Überschuss des Phosphans eingesetzt werden muss. Im Gegensatz dazu zeichnen sich NHC-Komplexe in vielen Fällen durch eine

starke Metall-Kohlenstoffbindung aus, was zu einer hohen Stabilität gegenüber Luft und Wasser führt. Diese Stabilität ist auch ein Grund dafür, warum hier der Ligand zumeist nicht im Überschuss eingesetzt werden muss und die Katalysatoren auch bei erhöhten Temperaturen noch katalytische Aktivität zeigen.^[27, 128, 129] Ein weiterer Grund für die hervorragende katalytische Aktivität NHC-substituierter Komplexe ist die Flexibilität dieser Liganden. So können sie durch die Anpassung der sterischen Eigenschaften ihrer Liganden entweder ihre Reaktivität oder ihre Stabilität begünstigen und somit die jeweilige Reaktion erleichtern.^[130]

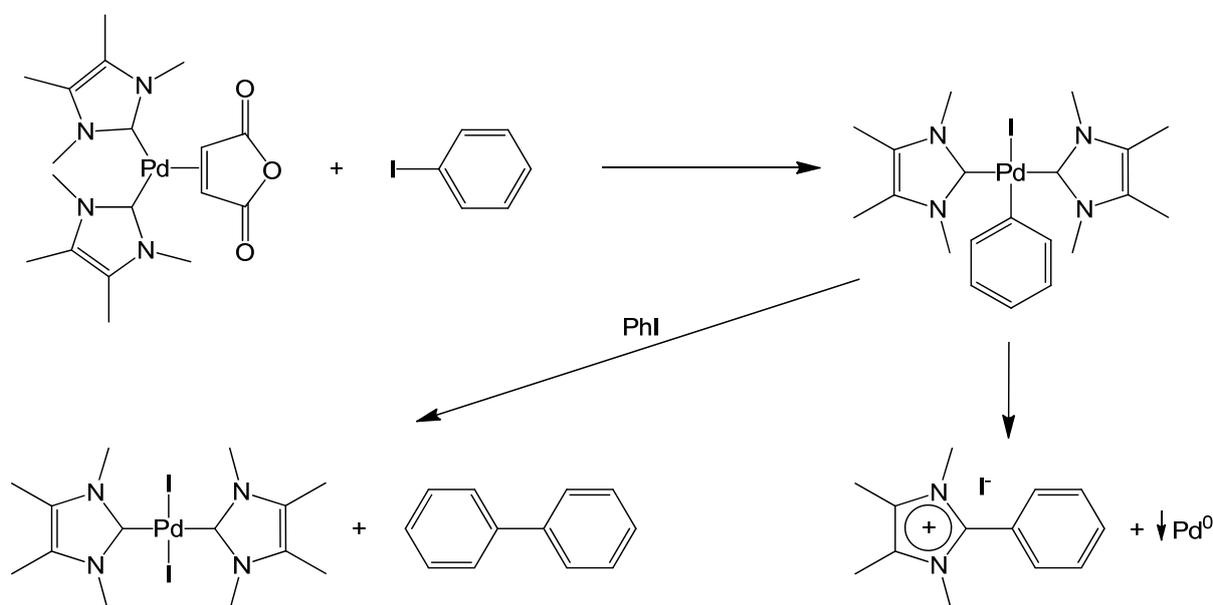
Ein für Kreuzkupplungen häufig verwendetes Reagenz sind Arylhalogenide. Über ihren Einsatz in einem Nickel-katalysierten System berichtete erstmals *Kumada* im Jahre 1972.^[131] Während er die Reaktion mit Organomagnesiumreagenzien beschrieb, veröffentlichten *Negishi et al.* nur wenige Jahre später Arbeiten zu Nickel- bzw. Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen unter Verwendung von Organozinkreagenzien.^[132] Ein ebenfalls verbreitetes Verfahren zur Synthese symmetrisch substituierter Biaryle ist die Ni(0)-katalysierte Homokupplung von Arylhalogeniden.^[133]

Dass tertiäre Phosphane unter bestimmten Umständen in Gegenwart von Metallsalzen mit Arylhalogeniden zu quartären Arylphosphoniumsalzen reagieren können, zeigten *Horner* und Mitarbeiter bereits vor über 50 Jahren anhand der „Kobaltsalz-Methode“.^[134] Wenige Jahre später gelang diese Quartärnisierung auch mit anderen Metallsalzen, wobei mit steigenden Temperaturen im Allgemeinen die in Schema 30 gezeigten Komplexe **A**, **B** und **C** isoliert werden können.^[135, 136] Phosphoniumsalze werden u.a. als ionische Flüssigkeiten^[137] oder Phasentransferkatalysatoren^[138, 139] eingesetzt. Auch heute wird noch intensiv an der Optimierung ihrer Synthesen geforscht.^[140]



Schema 30: Von *Horner et al.* isolierte Zwischenstufen der Quartärnisierung von Phosphanen nach der Komplexsalzmethode. R = Alkyl, Aryl; Me = Ni, Co, Zn; X = Br, Cl.

Vergleichbare Reaktionen sind für NHC-Liganden weitaus weniger bekannt und kaum untersucht. Erstmals berichteten *Cavell et al.* im Jahre 1999 von einer reduktiven Eliminierung eines Imidazoliumsalzes aus einem zweiwertigen Metall-Komplex.^[141] Ziel ihrer Untersuchungen war die in Schema 31 dargestellte Kupplung von Iodbenzol zu Biphenyl mit Hilfe des Komplexfragmentes $\{\text{Pd}(\text{Me}_2\text{ImMe}_2)_2\}$ ($\text{Me}_2\text{ImMe}_2 = 1,3,4,5\text{-tetramethylimidazolin-2-yliden}$). Ausgehend vom zweiwertigen C–I-Aktivierungs-Komplex *trans*- $[\text{Pd}(\text{Me}_2\text{ImMe}_2)_2(\text{Ph})\text{I}]$ werden nach einem Ligandenaustausch der Diiodo- und der Diphenyl-Komplex erhalten, aus welchem Biphenyl reduktiv eliminiert wird. Ebenfalls charakterisiert wurde 2-Phenyl-1,3,4,5-tetramethylimidazoliumiodid, das ebenfalls durch reduktive Eliminierung aus *trans*- $[\text{Pd}(\text{Me}_2\text{ImMe}_2)_2(\text{Ph})\text{I}]$ gebildet wird.



Schema 31: Durch reduktive Eliminierung gebildetes Imidazoliumsalz.

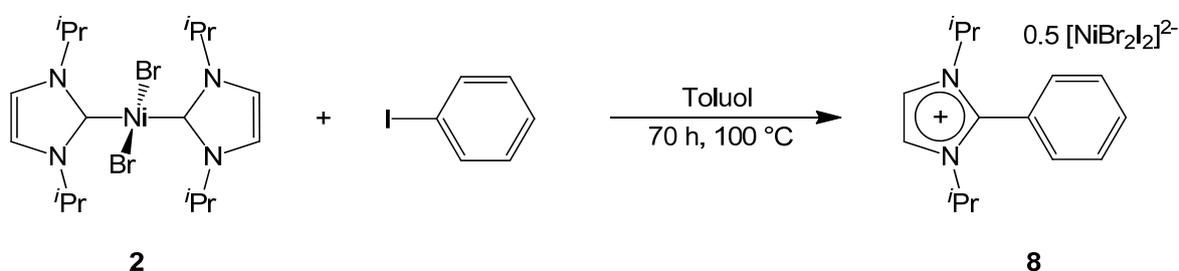
Ein ähnliches Verhalten konnte für den Nickel-Komplex $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{ImMe}_2)_2(\text{Me})\text{I}]$ beobachtet werden. Nach der oxidativen Addition von Methyljodid durch das Komplexfragment $\{\text{Ni}(\text{Me}_2\text{ImMe}_2)_2\}$ zersetzt sich die gebildete Verbindung rasch unter Abspaltung des 1,2,3,4,5-Pentamethylimidazolium-Ions, auch dann wenn Reaktion und Aufarbeitung bei niedrigen Temperaturen von -50 °C durchgeführt werden.

Daraus wird ersichtlich, dass selbst starke Donor-Liganden wie die *N*-Heterocyclischen Carbene, welche prinzipiell stabile Katalysatorsysteme liefern sollten, durch reduktive Eliminierung abgespalten werden können. Dies führt zu einer Zersetzung des Katalysators, in

einigen Fällen sogar bevor eine effektive Katalyse überhaupt stattfinden kann.^[128, 142] Die auf diesem Wege charakterisierten Imidazoliumsalze tragen meist einfache Gegenionen wie Chlorid^[143] oder Iodid.^[141]

In anderen Arbeiten innerhalb unseres Arbeitskreises konnte nachgewiesen werden, dass Dihalogenido-Komplexe des zweiwertigen Nickels als unerwünschte Nebenprodukte bei der Aktivierung und somit auch der katalytischen Kupplung von Arylhalogeniden mit $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** auftreten. Im Folgenden sollte deshalb untersucht werden, inwieweit die Reaktionen von *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$ **2** mit Halogenaromaten zu einer Deaktivierung des Nickel-Komplexes führen und welche Zerfallswege dabei beobachtet werden können.

Dazu wurden in einem ersten Versuch *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$ **2** und ein Überschuss Iodbenzol nach Schema 32 mehrere Tage bei 100 °C in Toluol gerührt und der ausgefallene braune Feststoff anschließend heiß abfiltriert. Die isolierte Verbindung ist luftstabil und löst sich unter tiefgrüner Färbung in Aceton. Dieser Farbton ist charakteristisch für $[\text{NiBr}_2\text{I}_2]^{2-}$ als anionische Spezies. Es werden also bei hohen Temperaturen die *N*-heterocyclischen Carben-Liganden des Nickels unter Austausch gegen das Iodid auf den Phenylring übertragen.



Schema 32: Reaktion von *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$ **2** mit Iodbenzol zu $2[(\text{iPr}_2\text{Im})\text{-C}_6\text{H}_5]^+ [\text{NiBr}_2\text{I}_2]^{2-}$ **8**.

Die Verbindung $2[(\text{iPr}_2\text{Im})\text{-C}_6\text{H}_5]^+ [\text{NiBr}_2\text{I}_2]^{2-}$ **8** konnte sowohl elementaranalytisch, IR- als auch NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Im Protonenspektrum werden die Methylgruppen der *Isopropyl*-Liganden als Dublett bei 1.62 ppm und die der Methin-Protonen als Septett bei 4.54 ppm detektiert. Eine vergleichbar starke Verschiebung der CH-Einheit ins Hochfeld wurde bisher nur beim freien Carben und dem entsprechenden 1,3-Di(*isopropyl*)imidazoliumchlorid beobachtet, nicht jedoch in Metall-Komplexen. Die Signale der Rückgrat-Protonen des Imidazol-Ringes werden ungewöhnlich weit tieffeldverschoben bei 8.21 ppm detektiert, die der Phenyl-Protonen im Bereich zwischen

7.86 und 7.97 ppm. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liegen die Signale der Imidazol-Einheit im erwarteten Bereich von 25.7 ppm für die CH_3 -Gruppe, 53.3 ppm für die CH-Gruppe und 122.2 ppm für die Kohlenstoffatome im Rückgrat. Die Signale des Phenylrings befinden sich zwischen 132.0 bis 134.6 ppm, die NCN-Einheit wird bei 144.7 ppm und damit in einem für arylsubstituierte Imidazoliumsalze charakteristischen Bereich detektiert.^[143]

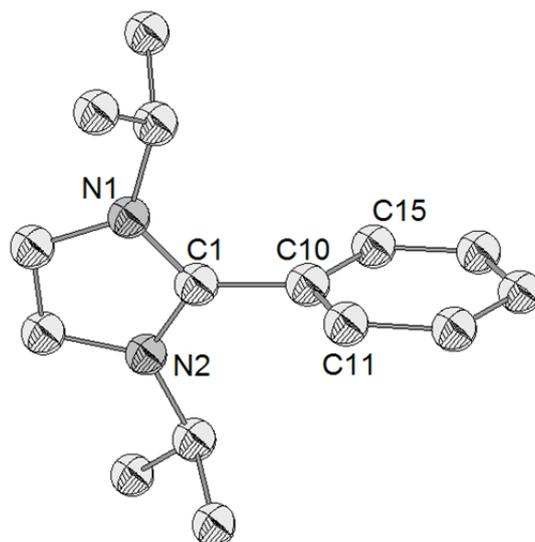
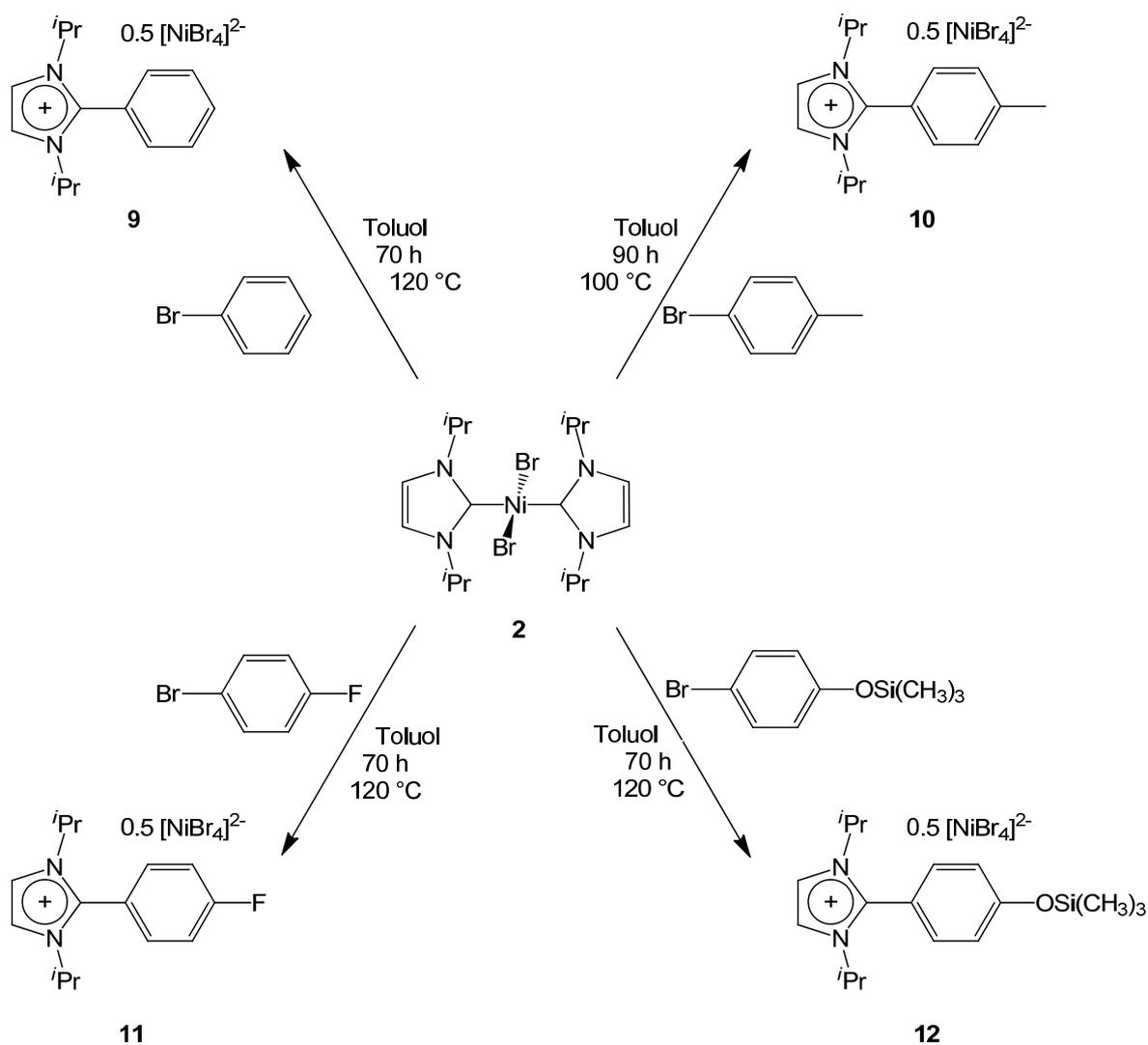


Abbildung 8: Darstellung der Molekülstruktur des Kations $[(i\text{-Pr}_2\text{Im})\text{-C}_6\text{H}_5]^+$ von $2[(i\text{-Pr}_2\text{Im})\text{-C}_6\text{H}_5]^+ [\text{NiBr}_2\text{I}_2]^{2-}$ **8** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)–N(1) 1.329(12), C(1)–N(2) 1.339(10), C(1)–C(10) 1.483(12); N(1)–C(1)–N(2) 108.6(8), N(1)–C(1)–C(10) 126.0(8), N(2)–C(1)–C(10) 125.3(8), C(1)–C(10)–C(11) 119.5(8), C(1)–C(10)–C(15) 119.7(8), C(11)–C(10)–C(15) 120.7(9); Diederwinkel N(1)–C(1)–C(10)–C(11) 96.7(5).

Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **8** konnten aus einer gesättigten Aceton-Lösung erhalten werden. Verbindung **8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur des Kations $[(i\text{-Pr}_2\text{Im})\text{-C}_6\text{H}_5]^+$ zeigt Abbildung 8. Die Bindungslängen liegen in den erwarteten Bereichen. Der Diederwinkel N(1)–C(1)–C(10)–C(11), um welchen die beiden Ebenen durch den Imidazol- und den Phenylring zueinander verdreht sind, beträgt $96.7(5)^\circ$.

Die Umsetzung des Nickel-Dibromo-Komplexes *trans*- $[(i\text{-Pr}_2\text{Im})_2\text{NiBr}_2]$ **2** mit einem Überschuss verschiedener, in unserem Arbeitskreis bereits teilweise in katalytischen Kupplungsreaktionen eingesetzter Bromaromaten führte zu einer Reihe luftstabiler und in

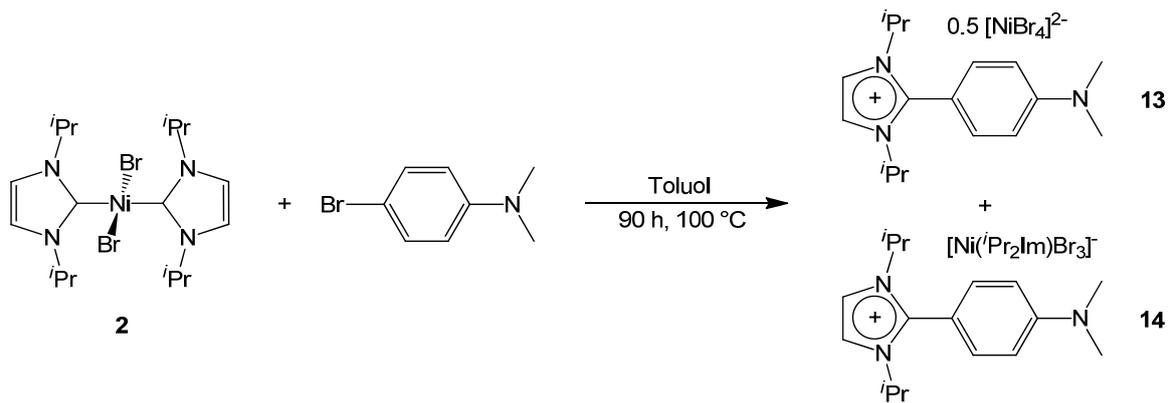
unterschiedlichen Blautönen gefärbter Salze, welche in mäßigen bis guten Ausbeuten isoliert werden konnten. Dieser blaue Farbton der Verbindungen $2[(^i\text{Pr}_2\text{Im})\text{-C}_6\text{H}_5]^+ [\text{NiBr}_4]^{2-}$ **9**, $2[(^i\text{Pr}_2\text{Im})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3]^+ [\text{NiBr}_4]^{2-}$ **10**, $2[(^i\text{Pr}_2\text{Im})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-F}]^+ [\text{NiBr}_4]^{2-}$ **11** beziehungsweise $2[(^i\text{Pr}_2\text{Im})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OSi}(\text{CH}_3)_3]^+ [\text{NiBr}_4]^{2-}$ **12** ist charakteristisch für die anionische Spezies $[\text{NiBr}_4]^{2-}$.^[144] Ein stöchiometrischer Einsatz der Edukte führt zu keiner vollständigen Umsetzung, was an der verbleibenden roten Färbung der Reaktionslösung zu erkennen ist. Diese wird durch den nicht abreagierten Dibromo-Komplex *trans*- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$ **2** verursacht.



Schema 33: Reaktionen von *trans*- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$ **2** mit verschiedenen Brombenzolen zu den Verbindungen **9** bis **12**.

Die Verbindungen **9** bis **12** konnten mittels Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Die Elementaranalysen sind für alle vier Verbindungen in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Im Protonenspektrum werden die Methylgruppen der *Isopropyl*-Einheiten jeweils als scharfe Dubletts zwischen 1.61 (**12**) und 1.66 ppm (**11**) detektiert, die der Methin-Protonen als Septett zwischen 4.57 (**11**, **12**) und 4.60 ppm (**10**). Ebenso dicht beieinander liegen die Signale der Rückgrat-Protonen, welche im Bereich von 8.11 (**9**) bis 8.16 ppm (**10**, **11**) detektiert werden. Ein ähnliches Bild bietet sich in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der vier Verbindungen. Die Kohlenstoffatome der *Isopropyl*gruppen liefern Signale zwischen 26.5 (**9**, **10**) und 27.9 ppm (**12**) für die Methyl- und zwischen 53.1 (**12**) und 53.4 ppm (**11**) für die Methin-Einheit. Die Signale des Imidazol-Rückgrats werden im Bereich von 121.6 (**9**) bis 122.1 ppm (**11**) detektiert, die der NCN-Kohlenstoffe zwischen 144.0 (**11**) und 144.9 ppm (**12**). Lediglich die Signale der Phenylringe variieren sehr stark und liegen in einem Bereich von 116.3 bis 160.6 ppm, je nach Substitutionsmuster des aromatischen Systems. Darüber hinaus werden das Fluoratom in $2[(^i\text{Pr}_2\text{Im})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-F}]^+ [\text{NiBr}_4]^{2-}$ **11** als Singulett bei -107.9 ppm und das Siliziumatom in $2[(^i\text{Pr}_2\text{Im})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OSi}(\text{CH}_3)_3]^+ [\text{NiBr}_4]^{2-}$ **12** als Dezett bei 21.6 ppm detektiert.

Bei der Umsetzung von *trans*- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$ **2** mit 4-Brom-*N,N*-Dimethylanilin wurde neben dem gebildeten Salz $2[(^i\text{Pr}_2\text{Im})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_3)_2]^+ [\text{NiBr}_4]^{2-}$ **13** auch die Verbindung $[(^i\text{Pr}_2\text{Im})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_3)_2]^+ [\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})\text{Br}_3]^-$ **14** isoliert. Die beiden Verbindungen konnten zwar nicht getrennt, aber NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Da es sich bei dem isolierten Produktgemisch um einen hellvioletten Feststoff handelt, anhand der NMR-Spektren die Anwesenheit des roten Dibromo-Komplexes *trans*- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$ **2** aber ausgeschlossen werden kann und **13** aufgrund der anionischen Komponente $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ einen blauen Farbton haben sollte, könnte es sich auch bei $[(^i\text{Pr}_2\text{Im})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_3)_2]^+ [\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})\text{Br}_3]^-$ **14** um einen rötlich gefärbten Feststoff handeln.



Schema 34: Reaktion von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂Br₂] **2** mit 4-Brom-*N,N*-Dimethylanilin zu 2[(ⁱPr₂Im)-C₆H₄-N(CH₃)₂]⁺ [NiBr₄]²⁻ **13** und [(ⁱPr₂Im)-C₆H₄-N(CH₃)₂]⁺ [Ni(ⁱPr₂Im)Br₃]⁻ **14**.

In den NMR-Spektren liegen die Signale der Imidazol- bzw. Phenyl-Einheit von 2[(ⁱPr₂Im)-C₆H₄-N(CH₃)₂]⁺ [NiBr₄]²⁻ **13** in den zuvor beschriebenen, charakteristischen Bereichen. Im ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 9) werden die CH₃-Gruppen am Stickstoffatom als Singulett bei 3.22 ppm, im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum bei 41.2 ppm detektiert.

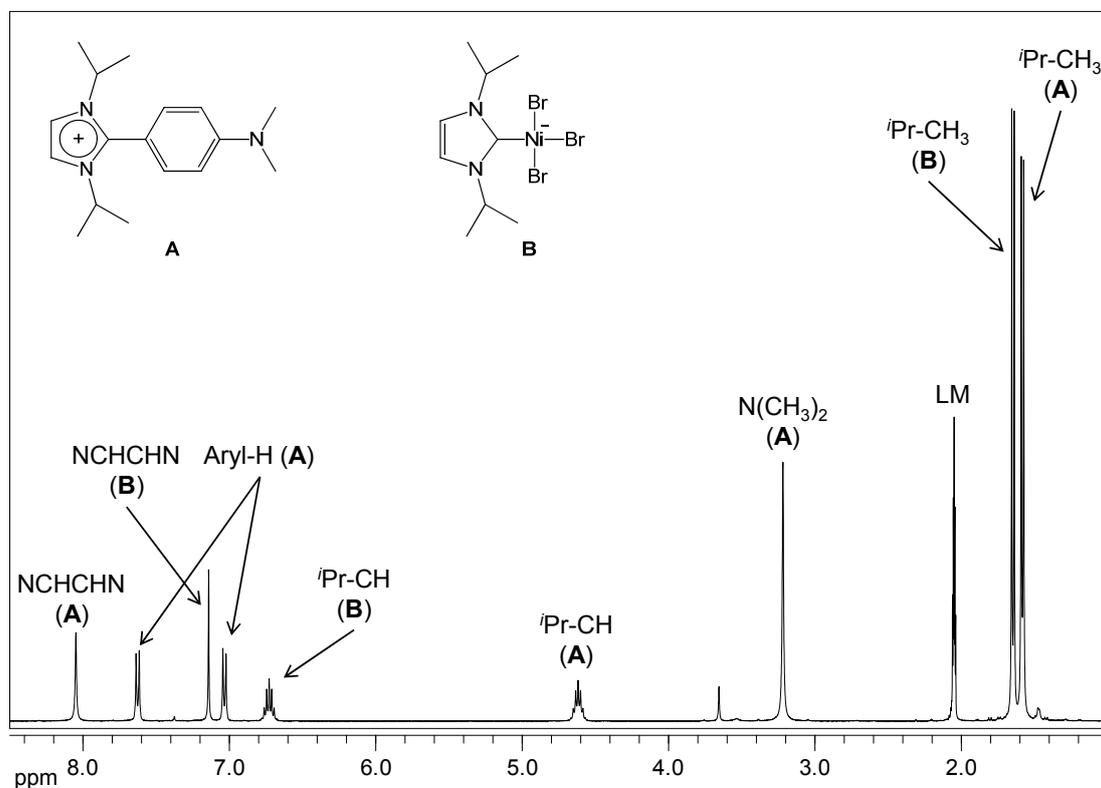
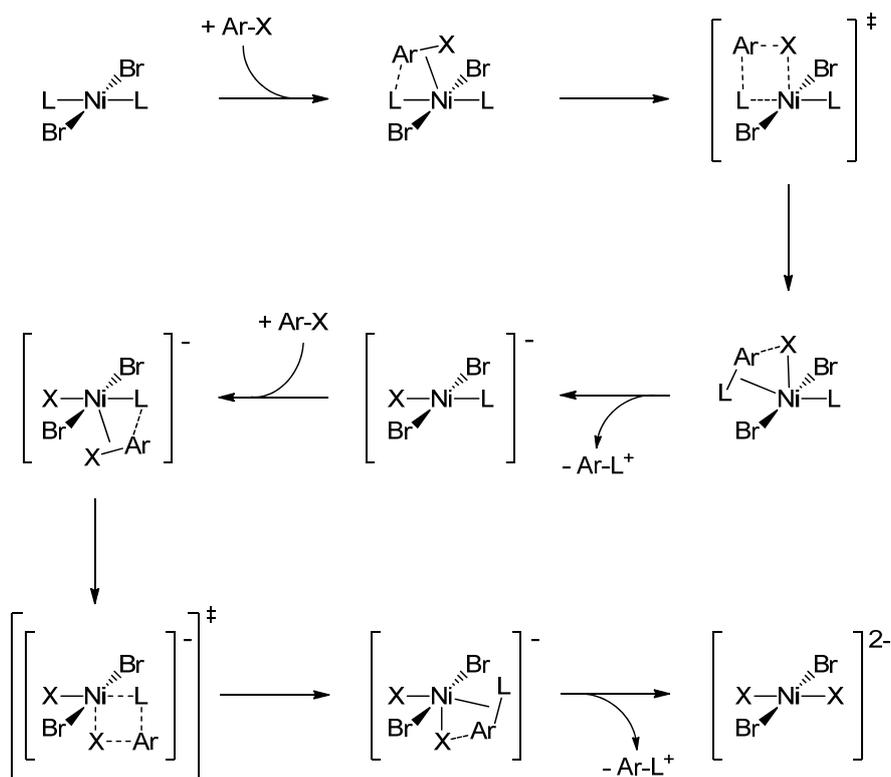


Abbildung 9: ¹H-NMR-Spektrum der Umsetzung von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂Br₂] **2** mit 4-Brom-*N,N*-Dimethylanilin einschließlich der Zuordnung der Signale zur kationischen Komponente von **13** und **14** [(ⁱPr₂Im)-C₆H₄-N(CH₃)₂]⁺ (A) sowie zur anionischen Komponente von **14** [Ni(ⁱPr₂Im)Br₃]⁻ (B).

Die anionische Komponente von Verbindung $[(i\text{Pr}_2\text{Im})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_3)_2]^+ [\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})\text{Br}_3]^-$ **14** zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Signale bei 1.65 ppm für die Methyl-, bei 6.73 ppm für die Methin- und 7.14 ppm für die Rückgrat-Protonen des Imidazol-Liganden. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum befinden sich die Signale der CH_3 -Gruppe bei 23.9 ppm, die der CH-Einheit bei 52.8 ppm und die des Imidazol-Rückgrates bei 118.8 ppm. Das Carben-Kohlenstoffatom wird bei 170.0 ppm detektiert und liegt damit in dem für Nickel(II)-Komplexe typischen Bereich.

Die experimentellen Befunde sprechen für einen stufenweisen Mechanismus der Deaktivierung von $\text{trans-}[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$ **2**. Da Komplexverbindungen des vierwertigen Nickels im Vergleich zu seinen höheren Homologen Palladium und Platin äußerst selten beobachtet werden, ist ein σ -Bindungsmetathese-Mechanismus ^[1] für die Abspaltung der NHC-Liganden wesentlich wahrscheinlicher (siehe Schema 35).



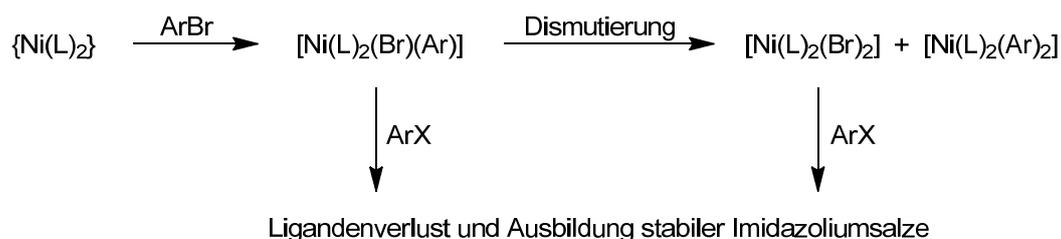
Schema 35: Vorgeschlagener σ -Bindungsmetathese-Mechanismus für die Deaktivierung von $\text{trans-}[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$ **2** durch die Reaktion mit Arylhalogeniden.

Dabei entsteht formal ein viergliedriger Übergangszustand, in dem die Oxidationsstufe des Metallzentrums unverändert bleibt. In einem ersten Schritt koordiniert das Arylhalogenid an das Nickelatom. Nach der σ -Bindungsmetathese und Abspaltung des

entsprechenden, am Carben-Kohlenstoffatom arylsubstituierten, Imidazols entsteht das in **14** charakterisierte Anion $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})\text{Br}_2\text{X}]^-$. Nach einem zweiten, vergleichbaren Schritt und erneuter Abspaltung einer kationischen Imidazolium-Spezies werden die zweifach negativ geladenen Tetrahalogenide des Nickels, welche in den Verbindungen **8** bis **13** das Anion darstellen, erhalten. Die beiden Reaktionsschritte laufen konzertiert ab, die Nickel-Kohlenstoff-Bindung und die Aryl-X-Bindung werden praktisch gleichzeitig gebrochen und nach einem gemeinsamen Übergangszustand die beiden neuen Bindungen Aryl-Kohlenstoff und Ni-X gebildet. Obwohl zwei Bindungen gebrochen werden müssen, existiert nur ein Übergangszustand, d. h. es muss auch nur eine Energiebarriere überwunden werden.

Alternativ wäre ein Mechanismus denkbar, bei dem zuerst das Arylhalogenid oxidativ an das Nickelzentrum addiert, bevor anschließend die Aryl-substituierte Imidazol-Spezies reduktiv eliminiert wird. Dabei würde allerdings der sechsfach substituierte Ni(IV)-Komplex $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{Br})_2\text{ArX}]$ entstehen, was sterisch und elektronisch sehr schwierig erscheint. Des Weiteren werden, wie bereits weiter oben erwähnt, Komplexverbindungen des vierwertigen Nickels nur äußerst selten beobachtet. Während der Austausch gegenüber einfach bromierten und iodierten Aromaten problemlos funktioniert, findet mit Chlor- und Fluorbenzol kein Austausch statt. Ebenfalls ohne Ergebnis blieben die Umsetzungen mit 1,2-Dibrombenzol und Pentafluorbrombenzol.

Anhand der in diesem Abschnitt vorgestellten Reaktionen konnte gezeigt werden, dass der sehr stabile Nickel-Dibromo-Komplex *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$ **2** bei hohen Temperaturen und der Anwesenheit bestimmter Arylhalogenide in der Lage ist, seine Carben-Liganden abzugeben und stabile Salze der Form $2[(\text{iPr}_2\text{Im})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}]^+ [\text{NiBr}_2\text{X}_2]^{2-}$ (mit R = H, CH₃, F, OSi(CH₃)₃, N(CH₃)₂ und X = I, Br) auszubilden. Dabei gelang es auch, eine bei diesen Reaktionen auftretende Zwischenstufe, Verbindung $[(\text{iPr}_2\text{Im})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+ [\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})\text{Br}_3]^-$ **14**, zu charakterisieren.



Schema 36: Mögliche Reaktionswege der Deaktivierung eines Nickel-NHC-Komplexes in Gegenwart von Arylhalogeniden. L = ⁱPr₂Im

Wie andere Arbeiten innerhalb unserer Gruppe jüngst gezeigt haben, lassen sich solche stabilen Salze auch durch die Umsetzung von C–Br-Aktivierungs-Komplexen wie $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(\text{Ar})]$ mit Arylbromiden darstellen. Dies ist ein eindeutiger Hinweis darauf, dass beim katalytischen Einsatz von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** und der Gegenwart von Arylbromiden stets die Gefahr einer Deaktivierung des Katalysators besteht (siehe Schema 36). Im Gegensatz dazu wurden diese Deaktivierungsreaktionen bisher noch nie an C–F-Aktivierungskomplexen des Typs $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{Ar}_\text{F})]$ oder, wie bereits erwähnt, in Gegenwart von Fluorbenzolderivaten beobachtet. Das spielt eine große Rolle für die Chemie in den beiden folgenden Kapiteln, da von einem Abbau des Komplexes $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** unter Verlust der Carben-Liganden durch die Reaktion mit Fluoraromaten nicht ausgegangen werden muss.

3.2 C–F-Aktivierung partiell fluorierter Aromaten mit $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1**

Im Anschluss an frühere Arbeiten im Arbeitskreis sollte im Rahmen dieser Arbeit die C–F-Aktivierung an partiell fluorierten Aromaten genauer untersucht werden. Da neben der Reaktion mit perfluoriertem Benzol bzw. Toluol auch die Produkte der Umsetzungen mit Pentafluorbenzol, allen Trifluorbenzolisomeren und 1,2-Difluorbenzol bekannt sind, wurde das Augenmerk hierbei auf Umsetzungen vierfach fluorierter Benzol- bzw. Benzotrifluoridderivate bzw. die bisher ebenfalls nicht untersuchten Umsetzungen der zweifach fluorierten Benzolisomere 1,3- $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_4$ und 1,4- $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_4$ mit $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** hinsichtlich ihrer Chemo- und Regioselektivität gelegt.

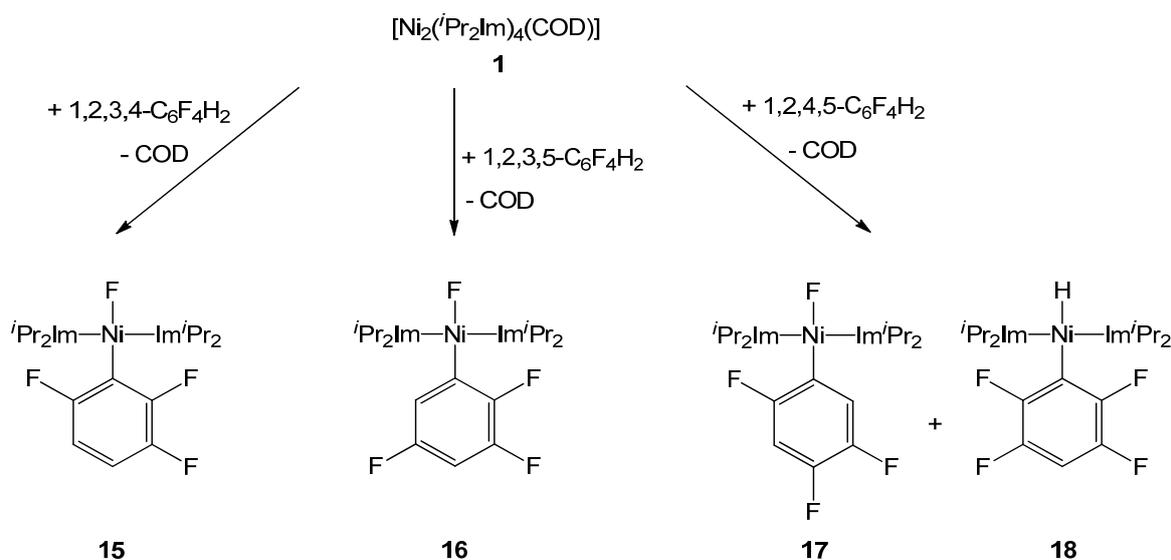
3.2.1 C–F-Aktivierung vierfach fluorierter Benzolderivate

Während die C–F-Aktivierungen an perfluoriertem Benzol bzw. Toluol und Pentafluorbenzol selektiv ablaufen und ausschließlich zu den Produkten *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ bzw. *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})]$ führen, wird bei der Umsetzung von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** mit 1,2,3-Trifluorbenzol die Bildung der beiden Regioisomere *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,3\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)]$ und *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,6\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)]$ beobachtet.^[72] An diese Ergebnisse anknüpfend, wurden im Folgenden die Regio- bzw. Chemo-selektivität der Aktivierung vierfach fluorierter Benzol- und Benzotrifluoridisomere untersucht.

Setzt man $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** bei tiefen Temperaturen ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) mit 1,2,3,4- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ bzw. 1,2,3,5- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ um, so lassen sich nach Aufarbeitung selektiv die beiden Produkte *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,3,6\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ **15** und *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ **16** isolieren (siehe Schema 37). Bei der Umsetzung mit 1,2,4,5- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ konnte neben dem einzig möglichen C–F-Aktivierungsprodukt *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,4,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ **17** auch erstmals mit Hilfe des Komplexfragmentes $\{\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\}$ ein C–H-Aktivierungsprodukt bei der Reaktion mit einem partiell fluorierten Aromaten isoliert werden. Der Anteil von *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})]$ **18** liegt zwar nach Waschen des isolierten Feststoffes mit 10 ml Hexan unter 10%, NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung weisen aber auf einen höheren

Anteil von **18** während der Reaktion hin. Allerdings ist der Hydrido-Komplex **18** in Lösung nicht lange stabil und lagert rasch zum C–F-Aktivierungsprodukt *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(2,4,5-C₆F₃H₂)] **17** um.

Generell verhält sich die Selektivität in nukleophilen Substitutionsreaktionen von Übergangsmetall-Komplexen mit Fluoraromaten ähnlich wie die bei der Reaktion von einfachen Nucleophilen wie beispielsweise dem Methanolat-Anion. *Bolton* und *Sandall* untersuchten 1982 die Methoxidefluorierung einer Reihe partiell fluorierter Benzolderivate.^[145] Die Ergebnisse stimmen weitestgehend mit den hier vorgestellten überein. Sowohl die berechneten als auch die experimentell ermittelten Werte belegen einen beinahe selektiven Angriff des Methanolat-Anions auf die C–F-Bindung in 2-Position des 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol bzw. in 1-Position des 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol. Die entsprechenden Konkurrenzreaktionen in 1-Position des 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol bzw. in 2-Position des 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol treten jeweils nur mit einer Häufigkeit von $\leq 1/100$ auf.



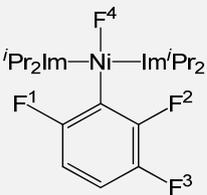
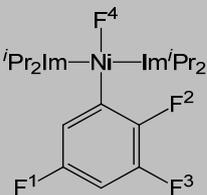
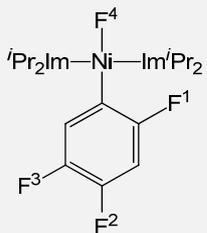
Schema 37: C–F- bzw. C–H-Aktivierung an vierfach fluorierten Benzolderivaten mit Hilfe von [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **1**.

Die Verbindungen **15** bis **18** wurden soweit möglich ¹H-, ¹³C- und ¹⁹F-NMR-spektroskopisch, elementaranalytisch und/oder IR-spektroskopisch untersucht. Gerade bei Nebenprodukten, die nur mit sehr geringer Prozentzahl auftreten, konnte im ¹³C-NMR-Spektrum häufig nur ein Bruchteil der Signale, die der Kohlenstoffatome fluorierter Aromaten und der CF₃-Gruppen so gut wie nie detektiert werden. Dieses Problem ist

bekannt, weshalb auch in einem Großteil aktueller Publikationen zur C–F-Aktivierung fluorierter Aromaten auf die Angabe von ^{13}C -NMR-Daten verzichtet wird.^[94, 146, 147] Bei den synthetisierten Komplexen handelt es sich durchweg um gelbe Feststoffe, die in guten Ausbeuten isoliert werden konnten. In den Protonenspektren der C–F-Aktivierungs-Komplexe **15**, **16** und **17** werden die Signale der *Isopropyl*-Methyl-Protonen als zwei breite Singulett im Bereich zwischen 1.09 und 1.45 ppm detektiert. Anhand des aktivierten Perfluorbenzols konnte gezeigt werden, dass diese breiten Signale auf eine eingeschränkte Rotation der Carben-Liganden bei Raumtemperatur zurückzuführen sind und bei höheren Temperaturen ein scharfes Dublett für die CH_3 -Gruppen beobachtet werden kann.^[113] Die Signale der Methin-Protonen werden als Septett zwischen 6.42 und 6.61 ppm und die der Rückgrat-Protonen des Imidazol-Liganden in einem Bereich von 6.22 bis 6.25 ppm beobachtet. Im Gegensatz dazu werden im ^1H -NMR-Spektrum von **18** ein scharfes Dublett für die CH_3 -Gruppen bei 1.22 ppm, ein Septett bei 6.67 ppm für die Methin-Protonen und ein Singulett bei 6.21 ppm für die Rückgrat-Protonen detektiert. Das Signal des hydridischen Wasserstoffatoms am Nickelatom wird als irreguläres Septett bei –13.44 ppm beobachtet.

Die gemessenen ^{19}F -NMR-Verschiebungen einschließlich Aufspaltungsmuster und Kopplungskonstanten der Verbindungen **15** bis **17** sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Besonders interessant ist hierbei der Blick auf die Kopplungskonstanten, anhand derer sich einige Trends feststellen lassen. Diese werden auch beim Abgleich mit Spektren weiterer C–F-Aktivierungsprodukte bestätigt: Deutlich sichtbar sind $^3\text{J}_{\text{FF}}$ -Kopplungen, deren Kopplungskonstanten im Bereich von etwa 20 bis 30 Hz liegen, und $^5\text{J}_{\text{FF}}$ -Kopplungen innerhalb des aromatischen Ringsystems, bei denen die Größe der Kopplungskonstanten zwischen 15 und 20 Hz beträgt. Etwas komplizierter wird es bei den $^4\text{J}_{\text{FF}}$ -Kopplungen, die innerhalb des aromatischen Ringes normalerweise bei unter 5 Hz liegen, jedoch nicht immer detektiert werden können. Im Aufspaltungsmuster des F^2 -Atoms von **16** findet sich neben der $^5\text{J}_{\text{FF}}$ - und der $^3\text{J}_{\text{FF}}$ -Kopplung noch eine weitere mit einer Kopplungskonstanten von 6.1 Hz, welche von der $^4\text{J}_{\text{FF}}$ -Kopplung über das Nickel-Atom zum Fluoro-Liganden stammen sollte. Allerdings wird die Resonanz des Fluoro-Liganden lediglich als Singulett detektiert. Für den Hydrido-Komplex **18** wird aufgrund der Symmetrie für die Fluoratome in *ortho*- und *meta*-Stellung je ein Multipllett höherer Ordnung bei –116.1 bzw. –142.7 ppm detektiert.

Tabelle 1: ^{19}F -NMR-Verschiebungen, Aufspaltungsmuster und Kopplungskonstanten der Verbindungen *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,3,6\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ **15**, *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ **16** und *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,4,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ **17**.

	Verschiebung, Aufspaltungsmuster, Kopplungskonstanten
 <p>15</p>	<p>F¹: -93.4 ppm, br d, $^5J_{\text{FF}} = 16.3$ Hz F²: -111.9 ppm, br d, $^3J_{\text{FF}} = 30.1$ Hz F³: -146.5 ppm, dd, $^3J_{\text{FF}} = 30.1$ Hz, $^5J_{\text{FF}} = 16.3$ Hz F⁴: -361.0 ppm, s</p>
 <p>16</p>	<p>F¹: -120.8 ppm, d, $^5J_{\text{FF}} = 17.0$ Hz F²: -121.5 ppm, ddd, $^3J_{\text{FF}} = 31.3$ Hz, $^5J_{\text{FF}} = 17.0$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 6.1$ Hz F³: -137.9 ppm, d, $^3J_{\text{FF}} = 31.3$ Hz F⁴: -355.9 ppm, s</p>
 <p>17</p>	<p>F¹: -93.3 ppm, dd, $^5J_{\text{FF}} = 16.3$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 1.9$ Hz F²: -145.9 ppm, dd, $^3J_{\text{FF}} = 20.9$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 1.9$ Hz F³: -147.7 ppm, dd, $^3J_{\text{FF}} = 20.9$ Hz, $^5J_{\text{FF}} = 16.3$ Hz F⁴: -354.4 ppm, s</p>

Johnson *et al.* berichteten 2008 im Rahmen ihrer Untersuchungen zur C–F-Aktivierung von 1,2,4,5- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ mit Hilfe eines Nickel-bis(triethylphosphan)-Komplexfragmentes über eine der C–F-Aktivierung vorausgehende C–H-Aktivierung (siehe Kapitel 1.3, Schema 14).^[77] Das C–H-Aktivierungsprodukt liegt hierbei anfangs in einem sich rasch einstellenden Gleichgewicht mit den beiden Edukten vor, bevor anschließend die irreversible C–F-Aktivierung eintritt. Darüber hinaus konnten innerhalb unserer Gruppe die bei tiefen Temperaturen der C–F-Aktivierung von Hexafluorbenzol bzw. Octafluornaphthalin vorausgehenden η^2 -koordinierten Komplexe $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$ und $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ charakterisiert werden.^[72] In Anbetracht dieser Ergebnisse sollte anhand der Reaktion von $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** mit 1,2,4,5- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ untersucht werden, inwieweit für die C–F-Aktivierung partiell fluorierter Aromaten Intermediate spektroskopisch detektierbar sind.

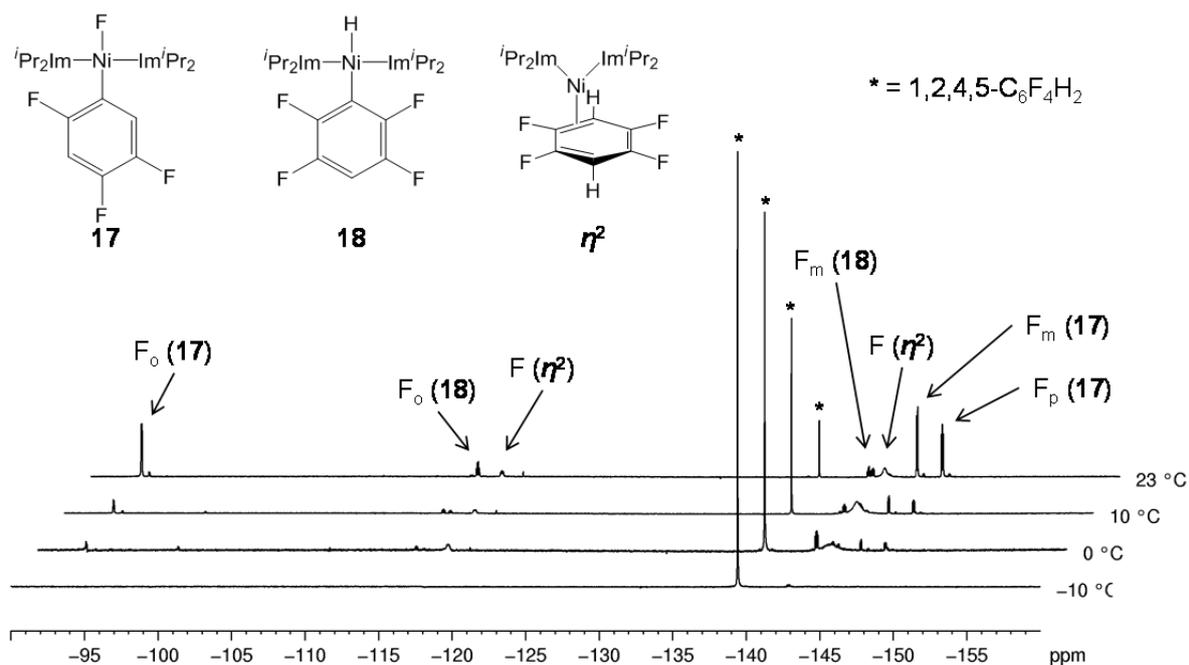
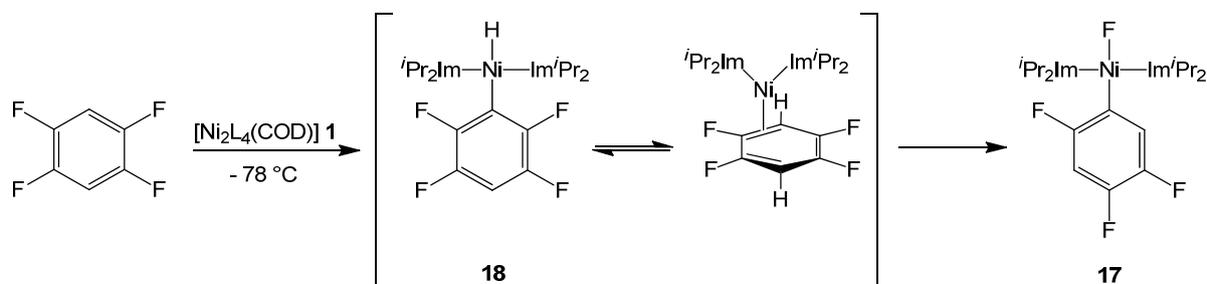


Abbildung 10: ^{19}F -VT-NMR-Spektren der Umsetzung von $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** mit $1,2,4,5\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}_2$.

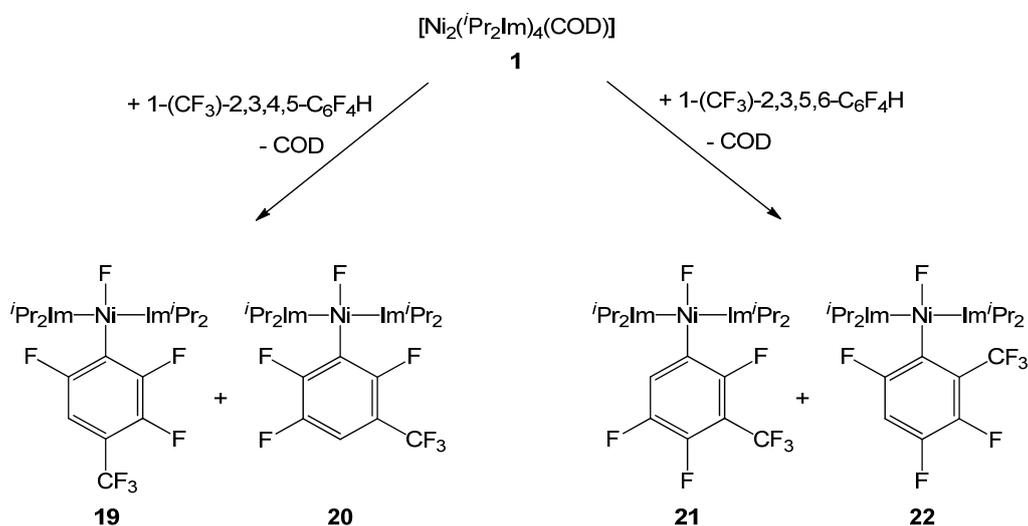
Dazu wurde in einem NMR-Rohr $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** in deuteriertem Toluol gelöst, die Lösung auf -78 °C gekühlt und mit $1,2,4,5\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ vermischt. Anschließend wurde die Reaktionslösung während des kontrollierten Aufwärmvorganges in 10 °C -Schritten alle 30 Minuten NMR-spektroskopisch untersucht. Die Spektren des relevanten Bereichs sind in Abbildung 10 dargestellt. Die wichtigste Erkenntnis hierbei: Im Gegensatz zu der früh einsetzenden Präkoordination bei der Umsetzung mit den perfluorierten Aromaten C_6F_6 und C_{10}F_8 tritt hier eine Reaktion erst in einem Bereich zwischen -10 und 0 °C ein. Allerdings entsteht weder zuerst selektiv der η^2 -Komplex $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}_2)]$ noch eines der beiden möglichen Aktivierungsprodukte $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,4,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ **17** oder $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{H})(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})]$ **18**, sondern ein Gemisch aus allen drei Spezies. Neben den weiter oben bereits diskutierten Signalen der Verbindungen $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,4,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ **17** bei -93.3 , -145.9 , -147.7 und -354.4 ppm und $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{H})(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})]$ **18** bei -116.1 und -142.7 ppm findet sich auch ein dritter Signalsatz in den ^{19}F -Spektren, dessen breite Signale bei -117.9 und -143.9 ppm charakteristisch für Komplexe mit η^2 -koordinierten Liganden sind. Während das Eduktsignal von $1,2,4,5\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ bei -139.5 ppm bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur rasch abnimmt, verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen den Produkten bereits früh auf die Seite des C–F-Aktivierungskomplexes $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,4,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ **17**. Im Vergleich zu den perfluorierten

Aromaten scheinen also teilfluorierte Derivate für eine η^2 -Koordination des Komplexfragmentes $\{\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\}$ weniger gut geeignet zu sein, so dass sich letztlich folgende Reaktionsgleichung für die Aktivierung von 1,2,4,5- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ mit Hilfe von $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** formulieren lässt:



Schema 38: Zwischenstufen bei der C–F-Aktivierung von 1,2,4,5- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ mit Hilfe von $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1**

3.2.2 C–F-Aktivierung vierfach fluorierter Benzotrifluoridderivate

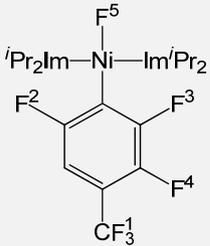
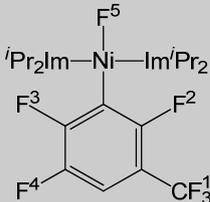
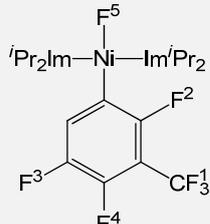
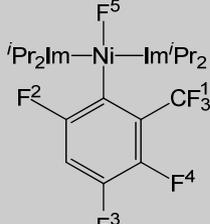


Schema 39: C–F-Aktivierung an 2,3,4,5- und 2,3,5,6-Tetrafluorbenzotrifluorid mit Hilfe von $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1**.

Um den Einfluss einer weiteren elektronenziehenden Gruppe am Aromaten auf die Selektivität der C–F-Aktivierung zu untersuchen und gleichzeitig die Brücke zur Folgechemie des C–F-aktivierten Perfluortoluols zu schlagen, wurden auch die beiden

Tetrafluorbenzotrifluoridderivate 1-(CF₃)-2,3,4,5-C₆F₄H und 1-(CF₃)-2,3,5,6-C₆F₄H mit [Niⁱ(Pr₂Im)₄(COD)] **1** umgesetzt. Dabei wurden in beiden Fällen Produktgemische isoliert (siehe Schema 39), die Nebenprodukte **20** und **22** liegen in beiden Fällen im aufgearbeiteten und isolierten Produkt zu einem Anteil von unter 10 % vor.

Tabelle 2: ¹⁹F-NMR-Verschiebungen, Aufspaltungsmuster und Kopplungskonstanten der Verbindungen *trans*-[Niⁱ(Pr₂Im)₂(F)(4-(CF₃)-2,3,6-C₆F₃H)] **19**, *trans*-[Niⁱ(Pr₂Im)₂(F)(3-(CF₃)-2,5,6-C₆F₃H)] **20**, *trans*-[Niⁱ(Pr₂Im)₂(F)(3-(CF₃)-2,4,5-C₆F₃H)] **21** und *trans*-[Niⁱ(Pr₂Im)₂(F)(2-(CF₃)-3,4,6-C₆F₃H)] **22**.

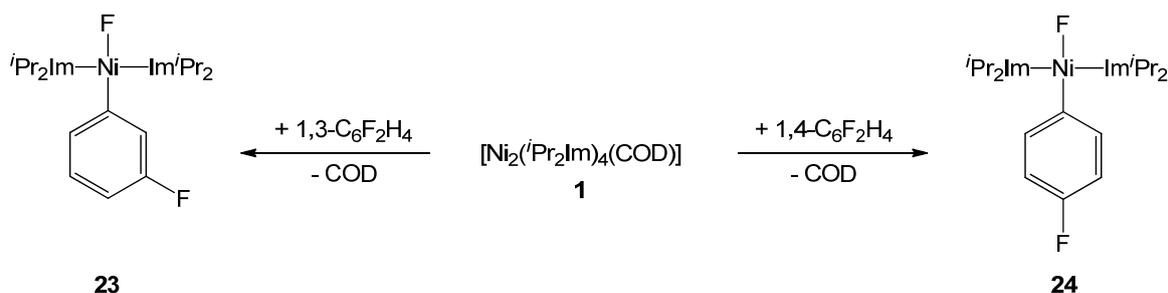
	Verschiebung, Aufspaltungsmuster, Kopplungskonstanten
 <p>19</p>	<p>F¹: -59.9 ppm, d, ⁴J_{FF} = 12.3 Hz</p> <p>F²: -91.0 ppm, d, ⁵J_{FF} = 15.3 Hz</p> <p>F³: -110.3 ppm, dd, ³J_{FF} = 29.5 Hz, ⁴J_{FF} = 4.0 Hz</p> <p>F⁴: -149.4 ppm, ddq, ³J_{FF} = 29.5 Hz, ⁴J_{FF} = 12.3 Hz, ⁵J_{FF} = 15.3 Hz</p> <p>F⁵: -365.3 ppm, s</p>
 <p>20</p>	<p>F¹: -60.8 ppm, d, ⁴J_{FF} = 13.2 Hz</p> <p>F²: -90.6 ppm, d, ⁵J_{FF} = 15.6 Hz</p> <p>F³: -109.8 ppm, d, ³J_{FF} = 30.1 Hz</p> <p>F⁴: -145.1 ppm, dd, ³J_{FF} = 30.1 Hz, ⁵J_{FF} = 15.6 Hz</p> <p>F⁵: -368.5 ppm, s</p>
 <p>21</p>	<p>F¹: -56.2 ppm, dd, ⁴J_{FF} = 21.6 Hz, ⁴J_{FF} = 24.7 Hz</p> <p>F²: -92.7 ppm, ddq, ⁵J_{FF} = 16.5 Hz, ⁴J_{FF} = 4.3 Hz, ⁴J_{FF} = 21.6 Hz</p> <p>F³: -145.6 ppm, dd, ³J_{FF} = 20.5 Hz, ⁵J_{FF} = 16.5 Hz</p> <p>F⁴: -147.7 ppm, ddq, ⁴J_{FF} = 4.3 Hz, ³J_{FF} = 20.5 Hz, ⁴J_{FF} = 24.7 Hz</p> <p>F⁵: -364.8 ppm, s</p>
 <p>22</p>	<p>F¹: -55.7 ppm, d, ⁴J_{FF} = 18.5 Hz</p> <p>F²: -79.7 ppm, m</p> <p>F³: -144.3 ppm, dd, ³J_{FF} = 19.9 Hz, ⁴J_{FF} = 3.2 Hz</p> <p>F⁴: -146.1 ppm, ddq, ³J_{FF} = 19.9 Hz, ⁵J_{FF} = 15.6 Hz, ⁴J_{FF} = 18.5 Hz</p> <p>F⁵: -372.1 ppm, s</p>

Auch hier lassen sich anhand der ^{19}F -NMR-Spektren die in Kapitel 3.2.1 beobachteten Tendenzen bestärken sowie neue Trends feststellen. $^3\text{J}_{\text{FF}}$ -Kopplungen innerhalb des aromatischen Ringes liegen im Bereich von etwa 20 bis 30 Hz, $^5\text{J}_{\text{FF}}$ -Kopplungen innerhalb des Ringsystems bei gut 15 Hz. Im Vergleich zu den Verbindungen **15** bis **18** treten hier zusätzlich $^4\text{J}_{\text{FF}}$ -Kopplungen zwischen den Fluoratomen der CF_3 -Gruppen und den benachbarten Fluor-Substituenten am aromatischen System auf. Hier scheint sich allerdings keine feste Tendenz für die Größe der Kopplungskonstante abzuzeichnen. Die Werte variieren zwischen 12.3 Hz für Verbindung **19** bis zu 24.7 Hz bei Verbindung **21**.

Außerdem lässt sich eine weitere Problematik bei der Interpretation der ^{19}F -NMR-Spektren dieser C–F-Aktivierungs-Komplexe ausmachen: In einigen wenigen Fällen, vor allem bei den kleinen $^4\text{J}_{\text{FF}}$ -Kopplungen, werden die jeweiligen Aufspaltungsmuster einschließlich der Kopplungen in lediglich einem Signal der an der Kopplung beteiligten Fluoratome detektiert. Eine detaillierte Diskussion zu den ^{19}F -NMR-Verschiebungen dieser und weiterer Fluoro-Komplexe folgt in Kapitel 3.2.4.

3.2.3 C–F-Aktivierung zweifach fluorierter Benzolderivate

Eine saubere Isolierung der C–F-Aktivierungsprodukte von 1,3- $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_4$ und 1,4- $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_4$ gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht. Bei Raumtemperatur findet zwischen $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** und den beiden Fluoraromaten keine Reaktion statt. Wird die Temperatur erhöht, tritt parallel zur einsetzenden C–F-Aktivierung bereits eine Zersetzung des temperaturempfindlichen Nickel(0)-Komplexes **1** ein. Dennoch konnten in den ^{19}F -NMR-Spektren die entsprechenden Signale den beiden C–F-Aktivierungs-Komplexen *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(3\text{-C}_6\text{FH}_4)]$ **23** und *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(4\text{-C}_6\text{FH}_4)]$ **24** zugeordnet und zur Diskussion im folgenden Kapitel herangezogen werden. Werden bei 40 °C im NMR-Rohr eine kleine Menge des Komplexes **1** mit jeweils einem Überschuss der Fluoraromaten 1,3- $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_4$ und 1,4- $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_4$ umgesetzt, so lassen sich die neu entstandenen Signalsätze in den ^{19}F -NMR-Spektren bei –117.1 und –347.5 ppm (**23**) bzw. –125.1 und –347.8 ppm (**24**) zweifelsfrei den beiden C–F-Aktivierungsprodukten zuweisen. Die Protonen- und Kohlenstoff-NMR-Spektren sind durch die Anwesenheit von Zersetzungsprodukten allerdings stark verunreinigt.



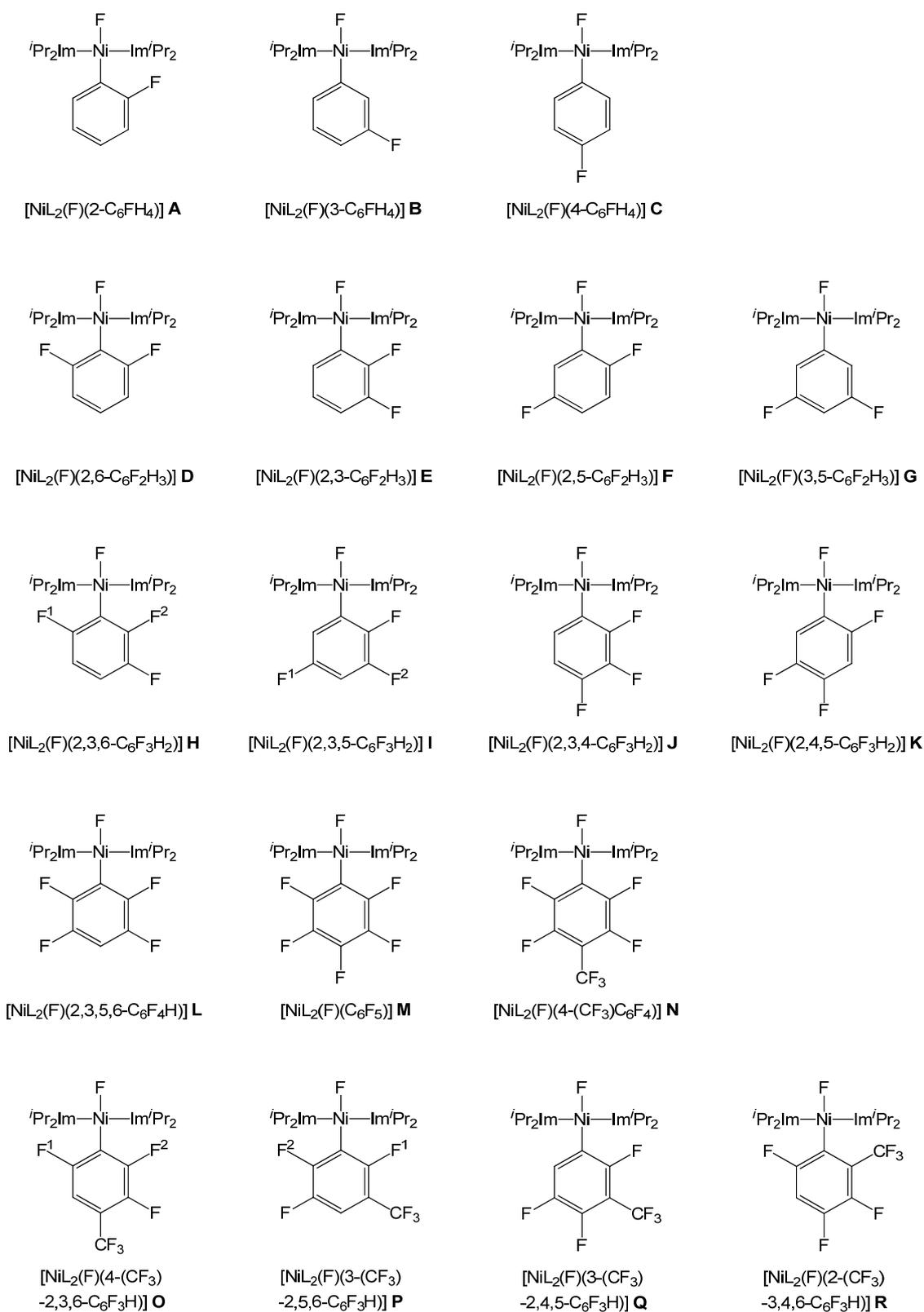
Schema 40: C–F-Aktivierung an 1,3- und 1,4-Difluorbenzol mit Hilfe von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1**.

Eine Isolierung gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht.

3.2.4 ¹⁹F-NMR-Verschiebungen in Komplexen des Typs $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{Ar}_\text{F})]$

Anhand der gesammelten Daten lassen sich nun exakte Vorhersagen über die ¹⁹F-NMR-Verschiebungen von Aryl-Fluoratomen innerhalb dieser C–F-Aktivierungs-Komplexe bezüglich der unterschiedlichen Substitutionsmuster treffen.

In Schema 41 sind alle in dieser Arbeit NMR-spektroskopisch untersuchten Verbindungen abgebildet, in Tabelle 3 befinden sich die dazugehörigen ¹⁹F-NMR-Verschiebungen. Der Übersichtlichkeit wegen in diesem Kapitel nicht mit ihren Verbindungsnummern sondern den Buchstaben **A** bis **R** benannt, desweiteren wurde auf den Zusatz „*trans*–“ vor den Komplexen verzichtet, die Carben-Liganden ($\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}$)₂ durch die Bezeichnung L₂ abgekürzt und die ¹⁹F-NMR-Verschiebungen auf die volle Stelle gerundet. Der Einfluss weiterer Fluoratome am aromatischen System auf die Verschiebung eines betrachteten Fluoratoms lässt sich anhand zweier Beispiele veranschaulichen: Das Signal des einzelnen Aryl-Fluoratoms im Komplex $[\text{NiL}_2(\text{F})(2\text{-C}_6\text{FH}_4)]$ **A** wird bei –90 ppm detektiert. Fügt man nun ein weiteres Fluoratom in *ortho*-Position zum betrachteten hinzu, wie dies in $[\text{NiL}_2(\text{F})(2,3\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)]$ **E** der Fall ist, verschiebt sich das Signal um 26 ppm ins Hochfeld zu –116 ppm. Ein Fluoratom in *para*-Position zum betrachteten (siehe $[\text{NiL}_2(\text{F})(2,5\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)]$ **F**) verursacht einen geringeren Hochfeldshift um 7 ppm zu –97 ppm, eines in *meta*-Position (siehe $[\text{NiL}_2(\text{F})(2,6\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)]$ **D**) hingegen eine leichte Verschiebung ins Tieffeld.



Schema 41: Übersicht über alle NMR-spektroskopisch untersuchten Aktivierungsprodukte von per- und teilfluorierten Benzol- bzw.- Toluol-derivaten mit Hilfe von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1**.

Tabelle 3: ^{19}F -NMR-Verschiebungen (in ppm) aller Fluoratome der in dieser Arbeit untersuchten C–F-Aktivierungsprodukte per- und teilfluorierter Benzol- bzw. Toluolderivate.

	Fluoro-Ligand	<i>ortho</i> -Fluoratom	<i>meta</i> -Fluoratom	<i>para</i> -Fluoratom
$[\text{NiL}_2(\text{F})(2\text{-C}_6\text{FH}_4)]$ A	-353	-90	/	/
$[\text{NiL}_2(\text{F})(3\text{-C}_6\text{FH}_4)]$ B	-348	/	-117	/
$[\text{NiL}_2(\text{F})(4\text{-C}_6\text{FH}_4)]$ C	-348	/	/	-125
$[\text{NiL}_2(\text{F})(2,6\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)]$ D	-363	-87	/	/
$[\text{NiL}_2(\text{F})(2,3\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)]$ E	-356	-116	-142	/
$[\text{NiL}_2(\text{F})(2,5\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)]$ F	-357	-97	-124	/
$[\text{NiL}_2(\text{F})(3,5\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)]$ G	-352	/	-116	/
$[\text{NiL}_2(\text{F})(2,3,6\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ H	-361	F ¹ : -93 F ² : -111	-146	/
$[\text{NiL}_2(\text{F})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ I	-355	-121	F ¹ : -120 F ² : -137	/
$[\text{NiL}_2(\text{F})(2,3,4\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ J	-360	-113	-165	-147
$[\text{NiL}_2(\text{F})(2,4,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ K	-354	-93	-147	-145
$[\text{NiL}_2(\text{F})(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})]$ L	-370	-118	-143	/
$[\text{NiL}_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ M	-374	-116	-165	-163
$[\text{NiL}_2(\text{F})(4\text{-(CF}_3\text{)C}_6\text{F}_4)]$ N	-373	-116	-146	/
$[\text{NiL}_2(\text{F})(4\text{-(CF}_3\text{)-}2,3,6\text{-C}_6\text{F}_3\text{H})]$ O	-365	F ¹ : -91 F ² : -110	-149	/
$[\text{NiL}_2(\text{F})(5\text{-(CF}_3\text{)-}2,3,6\text{-C}_6\text{F}_3\text{H})]$ P	-369	F ¹ : -91 F ² : -110	-145	/
$[\text{NiL}_2(\text{F})(3\text{-(CF}_3\text{)-}2,4,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H})]$ Q	-368	-92	-146	-148
$[\text{NiL}_2(\text{F})(6\text{-(CF}_3\text{)-}2,4,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H})]$ R	-379	-80	-146	-144

Beinahe identische Werte werden bei einer genaueren Betrachtung des Aryl-Fluor-Substituenten in Verbindung $[\text{NiL}_2(\text{F})(2\text{-C}_6\text{FH}_4)]$ **B** erhalten: Wird das Signal hier noch bei -117 ppm detektiert, so verursacht das *para*-Fluoratom in $[\text{NiL}_2(\text{F})(2,3\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)]$ **E** eine Verschiebung um 25 ppm, das *ortho*-Fluoratom in $[\text{NiL}_2(\text{F})(2,5\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)]$ **F** eine Verschiebung um 7 ppm ins Hochfeld. Ein *meta*-Fluoratom, wie es in $[\text{NiL}_2(\text{F})(3,5\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)]$ **G** der Fall ist, sorgt wiederum für einen minimalen Tieffeldshift.

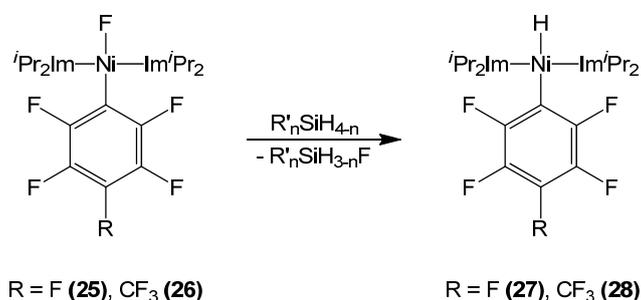
Befinden sich weitere Fluoratome am Ring, summieren sich die beschriebenen Effekte auf. In Verbindung $[\text{NiL}_2(\text{F})(2,3,4\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ **J** besitzt das eben betrachtete Fluoratom in 3-Position zwei direkt benachbarte Fluoratome, sein Signal wird im ^{19}F -NMR-Spektrum bei -165 ppm detektiert, also um 48 ppm ins Hochfeld verschoben. Im Komplex $[\text{NiL}_2(\text{F})(2,4,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ **K** besitzt das Fluoratom in 3-Position je einen Fluor-Nachbarn in *ortho*- und *para*-Position, sein Signal wird bei -147 ppm und somit um 30 ppm weiter im Hochfeld detektiert als in **B**. In Verbindung $[\text{NiL}_2(\text{F})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ **I** hingegen verschiebt sich das Signal des Fluoratoms in 3-Position durch die beiden Nachbarn in *ortho*- und *meta*-Position lediglich um 20 ppm und wird bei -137 ppm detektiert.

Vergleichbare Tendenzen lassen sich auch für die Fluoro-Liganden feststellen. Je höher der Substitutionsgrad am Aromaten, desto größer die Hochfeldverschiebung des Signals. Auch hierbei haben, wie bereits bei der Verschiebung der Aryl-Fluoratome, Substituenten in *ortho*-Stellung zur aktivierten Bindung einen deutlich größeren Einfluss als jene in *meta*- oder *para*-Position.

3.3 Untersuchungen zur Reaktivität von C–F-Aktivierungsprodukten

3.3.1 Hydrierung von Nickel-Fluoro-Komplexen

Wie bereits berichtet, verlaufen die C–F-Aktivierungen an perfluoriertem Benzol bzw. Toluol glatt, im Falle des perfluorierten Toluols selektiv in *para*-Position zur CF₃-Gruppe, zu den Produkten *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(C₆F₅)] **25** bzw. *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(4-(CF₃)C₆F₄)] **26**, welche in guten Ausbeuten isoliert werden können.



Schema 42: Darstellung der Hydrido-Komplexe *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(C₆F₅)] **27** und *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(4-(CF₃)C₆F₄)] **28**.

Die Umsetzung dieser C–F-Aktivierungs-Komplexe mit Silanen wie PhSiH₃ und Ph₂SiH₂ führt zur Bildung der entsprechenden Hydrido-Komplexe *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(C₆F₅)] **27** und *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(4-(CF₃)C₆F₄)] **28** (siehe Schema 42). Nach Zugabe des Silans zu einer Suspension von **25** bzw. **26** in THF oder Toluol bei Raumtemperatur klären die Lösungen rasch auf, wurden jedoch noch für etwa zwei Stunden gerührt, bevor aufgearbeitet wurde. Die Umsetzungen laufen zwar im NMR-Maßstab quantitativ ab, die Isolierung wird allerdings durch einen ineffektiven Kristallisationsschritt erschwert. Beide Verbindungen, sowohl **27** als auch **28**, konnten deshalb lediglich in einer Ausbeute von etwa 20 % als analytisch reine Substanzen isoliert werden.

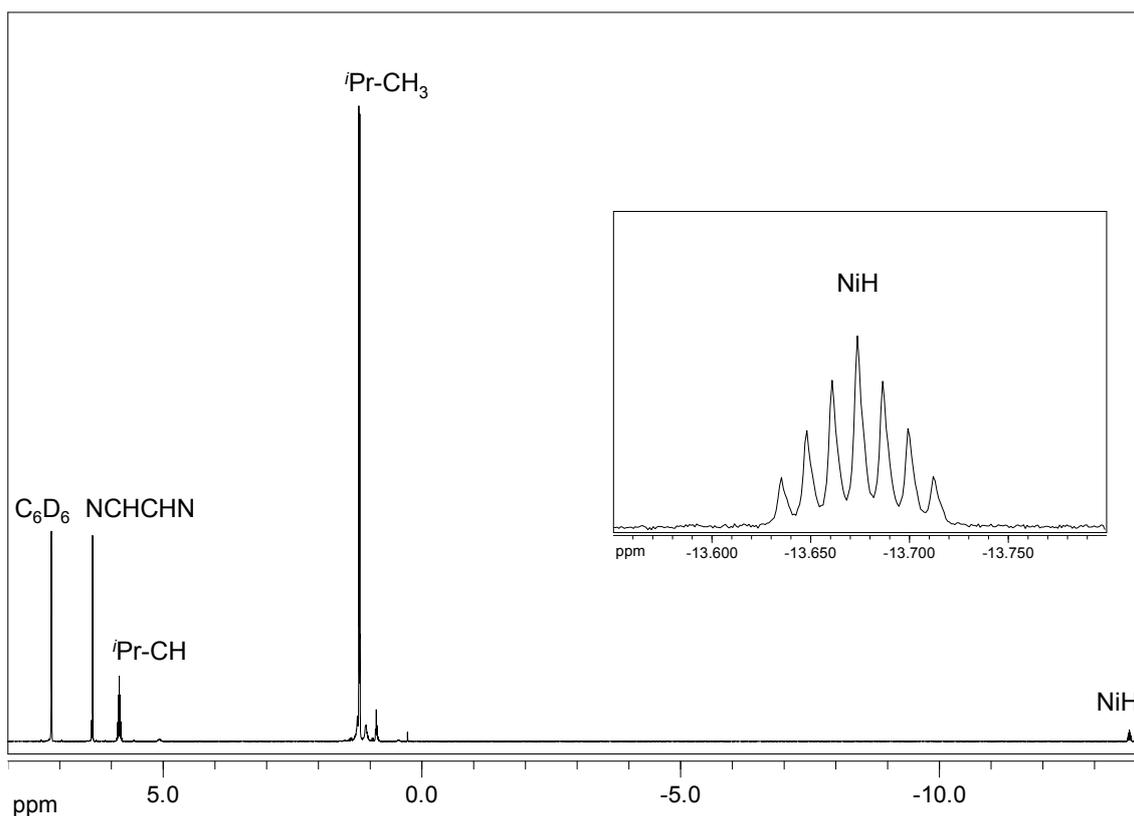


Abbildung 11: ^1H -NMR-Spektrum von $-\text{[Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{H})(4\text{-(CF}_3\text{)C}_6\text{F}_4\text{)]}$ **28**. Vergrößert dargestellt ist das Signal des Hydrido-Liganden.

In den ^1H -NMR-Spektren der beiden Komplexe konnten die charakteristischen Hydrid-Signale bei -13.99 ppm (**27**) und -13.68 ppm (**28**) (vgl. Abbildung 11), aufgrund der Kopplung der Hydrido-Liganden zu den Fluoratomen des Aryl-Restes, als irreguläre Septetts detektiert werden. Im Gegensatz zu den C–F-Aktivierungsprodukten **25** und **26**, für welche verbreiterte Signale für die Methyl-Einheiten der *Isopropyl*gruppen am Carben-Liganden erhalten werden, erscheinen diese Resonanzen im Falle der Hydrido-Komplexe als scharfe Dubletts bei 2.21 ppm (**27**) und 1.20 ppm (**28**). Die ^{19}F -NMR-Signalsätze der Perfluoraryl-Liganden von **27** und **28** sind beinahe identisch mit denen, die bereits für die C–F-Aktivierungsprodukten **25** und **26** beobachtet wurden.

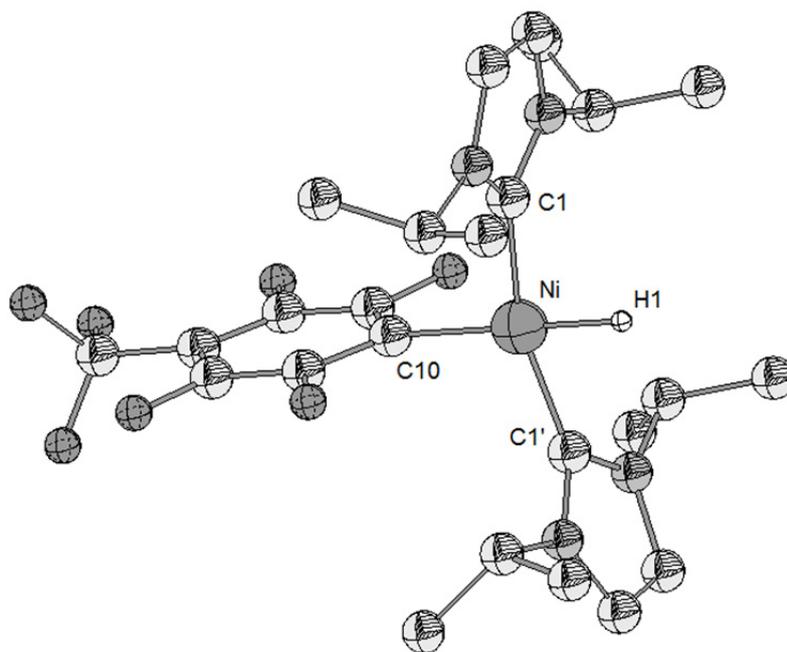


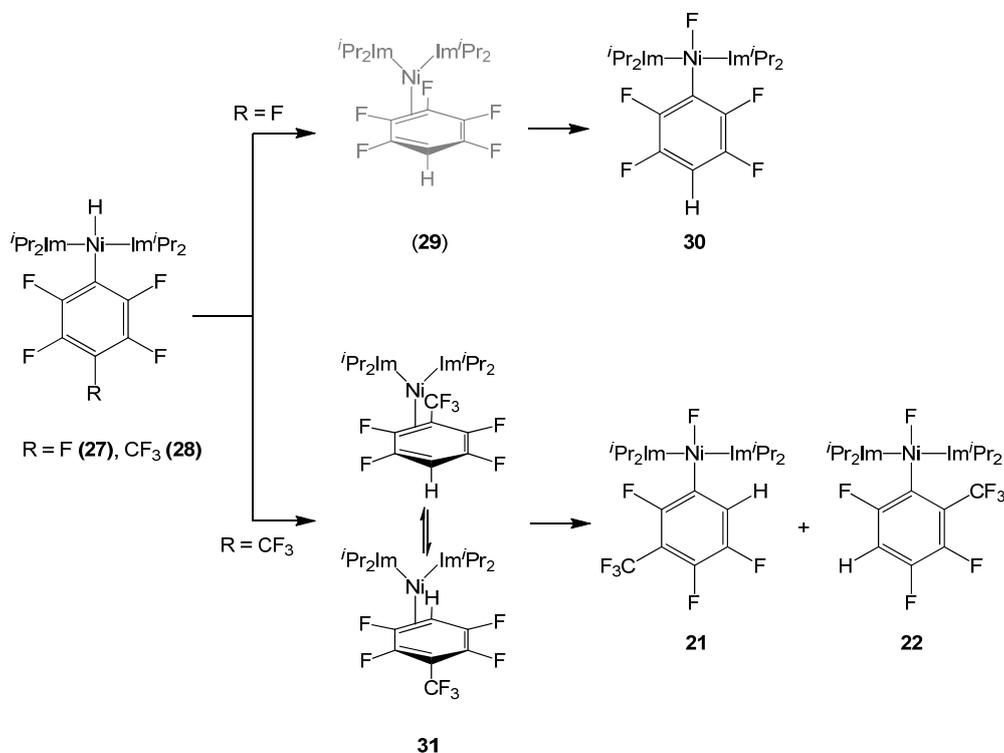
Abbildung 12: Darstellung der Molekülstruktur von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(4-(CF₃)C₆F₅)] **28** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni–C(1) 1.877(3), Ni–C(10) 1.945(5), Ni–H(1) 1.54(5); C(1)–Ni–C(1') 163.2(2), C(1)–Ni–C(10) 98.32(10), C(1)–Ni–H(1) 81.69(10), C(10)–Ni–H(1) 179.2(16).

Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(4-(CF₃)C₆F₅)] **28** konnten bei –40 °C aus einer Lösung der Verbindung in Hexan erhalten werden. Diese Kristalle sind äußerst luft- und hydrolyseempfindlich und zersetzen sich in etherischen und halogenierten Lösungsmitteln. Sie können jedoch in isolierter Form über einen längeren Zeitraum unter einer Schutzatmosphäre gelagert werden. In THF und Toluol wiederum lagern die Hydrido-Komplexe **27** und **28** innerhalb weniger Tage um (siehe Kapitel 3.3.2). Verbindung **28** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/m mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das hydridische Wasserstoffatom wurde isotrop verfeinert. *Trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(4-(CF₃)C₆F₅)] **28** besitzt eine verzerrt quadratisch planare Geometrie, welche sich bezüglich der Verzerrung signifikant von anderen in unserer Gruppe charakterisierten Komplexen des Typs [Ni(ⁱPr₂Im)₂(X)(Ar_F)] unterscheidet. Beide Carben-Liganden sind von der Pentafluorphenyl-Einheit abgewinkelt und zeigen in Richtung des Hydrido-Liganden. Der Winkel C(1)–Ni–C(1') weicht mit 163.2(2)° signifikant vom Idealwert von 180° ab. Der Winkel C(1)–Ni–H(1) belegt mit 81.69(10)° deutlich die Verzerrung in

Richtung des Hydrido-Liganden. Der hier beobachtete Ni–H(1) Abstand von 1.54(5) Å liegt nahe an dem für *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(C₆F₅)] **27** publizierten Wert von 1.4919 Å, welcher mittels DFT-Methoden (TURBOMOLE, RIDFT, BP86, TZVPP) berechnet wurde.^[108] Dieser Abstand ist bedeutend kürzer im Vergleich zu dem Ni–F-Abstand von 1.856(4) Å, welcher für den entsprechenden Nickel-Fluoro-Komplex *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(4-(CF₃)C₆F₅)] **26** bestimmt wurde.^[72]

3.3.2 Umlagerung der Nickel-Hydrido-Komplexe

Wie bereits in Kapitel 3.3.1 erwähnt, lagern die Hydrido-Komplexe *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(C₆F₅)] **27** und *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(4-(CF₃)C₆F₄)] **28** in Lösung bei Raumtemperatur entsprechend Schema 43 innerhalb einiger Tage unter C–F-Aktivierung um, wobei die Reaktionszeit dieser Umlagerung durch Erhitzen der Lösungen auf 60 °C auf wenige Stunden verkürzt werden kann.



Schema 43: Umlagerung der Verbindungen **27** und **28** zu den Fluoro-Komplexen [Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(2,3,5,6-C₆F₄H)] **30**, [Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(3-(CF₃)-2,4,5-C₆F₃H)] **21** und [Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(2-(CF₃)-3,4,6-C₆F₃H)] **22**. Intermediat **29** wurde nicht beobachtet.

Das Produkt der Umlagerung von $trans$ -[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(C₆F₅)] **27** ist der Tetrafluorphenyl-Fluoro-Komplex $trans$ -[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(2,3,5,6-C₆F₄H)] **30**, der bereits zuvor durch die Umsetzung von [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **1** mit Pentafluorbenzol dargestellt wurde.^[72] Bei der Umlagerung von $trans$ -[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(4-(CF₃)C₆F₄)] **28** wird die Bildung der beiden Isomere $trans$ -[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(3-(CF₃)-2,4,5-C₆F₃H)] **21** und $trans$ -[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(2-(CF₃)-3,4,6-C₆F₃H)] **22** beobachtet, welche bereits bei der C–F-Aktivierung von 1-(CF₃)-2,3,5,6-C₆F₄H isoliert wurden, in einem Verhältnis von etwa 80:20. Intermediate mit einem η²-C,C-koordinierten Perfluoroaren-Liganden, beispielsweise [Ni(ⁱPr₂Im)₂(η²-C,C-C₆F₆)] oder [Ni(ⁱPr₂Im)₂(η²-C,C-C₁₀F₈)], wurden bereits bei der C–F-Aktivierung von Hexafluorbenzol bzw. Oktafluornaphthalin mit [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **1** oder dem Ethylen-Komplex [Ni(ⁱPr₂Im)₂(η²-C₂H₄)] beobachtet.^[72] Für die hier auftretende Umlagerung wird ein Mechanismus *via* reduktiver Eliminierungs- und oxidativer Additionsschritte erwartet, welcher zur Bildung der η²-gebundenen Intermediate [Ni(ⁱPr₂Im)₂(η²-C,C-C₆F₅H)] **29** und [Ni(ⁱPr₂Im)₂(η²-C,C-(CF₃)C₆F₄H)] **31** führt.

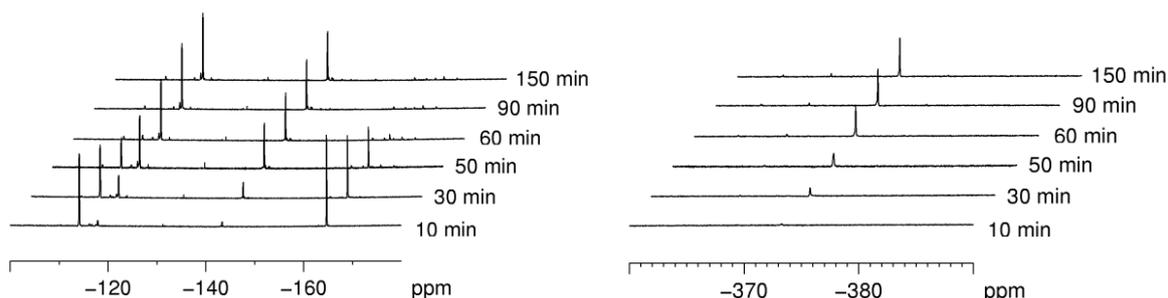


Abbildung 13: Zeitverlaufs-¹⁹F-NMR-Messung der Umlagerung von $trans$ -[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(C₆F₅)] **27** zu $trans$ -[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(2,3,5,6-C₆F₄H)] **30** bei 60 °C.

In Abbildung 13 sind Ausschnitte aus den ¹⁹F-NMR-Spektren der Umlagerung von $trans$ -[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(C₆F₅)] **27** zu $trans$ -[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(2,3,5,6-C₆F₄H)] **30** bei 60 °C zu verschiedenen Zeitpunkten dargestellt. Die Signale des Perfluorphenyl-Liganden am Hydrido-Komplex $trans$ -[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(C₆F₅)] **27** bei -114.2 and -164.8 ppm nehmen rasch ab und sind nach 90 Minuten komplett verschwunden. Gleichzeitig entsteht nach wenigen Minuten ein neuer Signalsatz bei -117.7 und -143.5 ppm für den Tetrafluorphenyl-Liganden und bei -374.2 ppm für den Fluoro-Liganden von $trans$ -[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(2,3,5,6-C₆F₄H)] **30**. Das ¹H-NMR-Spektrum von **30** zeigt sowohl ein breites Singulett bei 1.30 ppm für die

Methylgruppen und ein Septett bei 6.56 ppm für die Methin-Protonen des *Isopropyl*-Liganden, ein Singulett bei 6.31 ppm für die olefinischen Protonen im Carben-Rückgrat als auch ein Multipllett im Bereich von 6.23 bis 6.29 ppm für das Wasserstoffatom in *para*-Position zur aktivierten C–F-Bindung. Diese Resonanzen stimmen mit denen der bereits publizierten Verbindung *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(2,3,5,6-C₆F₄H)] überein.^[72]

Darüber hinaus finden sich im ¹⁹F-NMR-Spektrum noch zwei weitere sehr kleine Signalsätze, welche wahrscheinlich von den Produkten einer Aktivierung in *ortho*- und *para*-Position (im Bezug zum H-Atom), *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(2,3,4,6-C₆F₄H)] und *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(2,3,4,5-C₆F₄H)], stammen. Anhand der Integration der Fluor-Signale lässt sich deren Anteil auf etwa 3.6 % und 0.2 % bestimmen. Allerdings konnten diese Verbindungen nicht eindeutig charakterisiert werden – nicht einmal anhand der ¹⁹F-NMR-Spektren.

Die Zeitverlaufs-NMR-Spektren der Umlagerung von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(4-(CF₃)C₆F₄)] **28** zu *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(3-(CF₃)-2,4,5-C₆F₃H)] **21** und *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(2-(CF₃)-3,4,6-C₆F₃H)] **22** bei 60 °C im Hydrid- bzw. Fluorid-Bereich sind in Abbildung 14 dargestellt. Diese Bereiche sind relevant für die Diskussion der Hydrido- bzw. Fluoro-Liganden. Das Hydrid-Signal von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(4-(CF₃)C₆F₄)] **28** bei –13.68 ppm, welches zu Beginn der Messung noch deutlich sichtbar ist, wird nach knapp 50 Minuten nicht mehr beobachtet. Die Resonanzen der Fluoro-Liganden bei –368.0 (**21**) und –378.8 (**22**) ppm lassen sich jedoch erst nach derselben Zeit detektieren. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass in der Zwischenzeit eine Spezies ohne Ni–H- bzw. Ni–F-Liganden in der Lösung vorliegen muss.

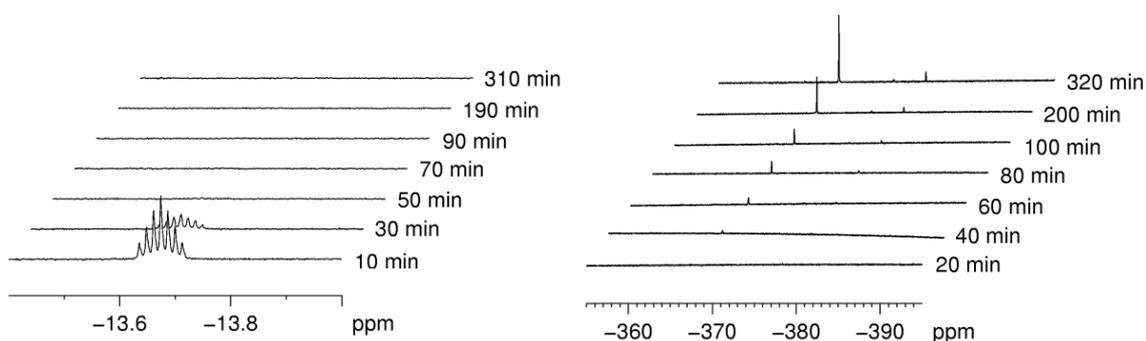


Abbildung 14: Zeitverlaufs-¹H- (links) und -¹⁹F- (rechts) NMR-Spektren der Umlagerung von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(4-(CF₃)C₆F₄)] **28** zu *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(3-(CF₃)-2,4,5-C₆F₃H)] **21** und *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(2-(CF₃)-3,4,6-C₆F₃H)] **22** bei 60 °C im Nickel-Hydrid- bzw. Nickel-Fluorid-Bereich.

Diese Beobachtungen werden auch durch die ^{19}F -NMR-Spektren im Bereich der Arylfluorid-Signale bestätigt, welche in Abbildung 15 zu sehen sind. Die Signale des Hydrido-Komplexes *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{H})(4\text{-(CF}_3\text{)C}_6\text{F}_4)]$ **28** bei -55.2 , -114.1 oder -145.8 ppm können nach einer Stunde nicht mehr detektiert werden. Dafür entsteht direkt nach Einsetzen der Reaktion ein Signalsatz, welcher dem η^2 -koordinierten Intermediat $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C,C-(CF}_3\text{)C}_6\text{F}_4\text{H})]$ **31** zugeordnet werden kann. Dieses Intermediat ist die dominante Spezies nach etwa einer Stunde Reaktionszeit. Im ^{19}F -NMR-Spektrum werden neben einem scharfen Tripletts bei -49.6 ppm für die CF_3 -Gruppe noch zwei breite Singulettts bei -142.8 und -155.5 ppm für die ^{19}F -Kerne des aromatischen Systems detektiert, welche für diese Art von Koordinationsmodus charakteristisch sind.

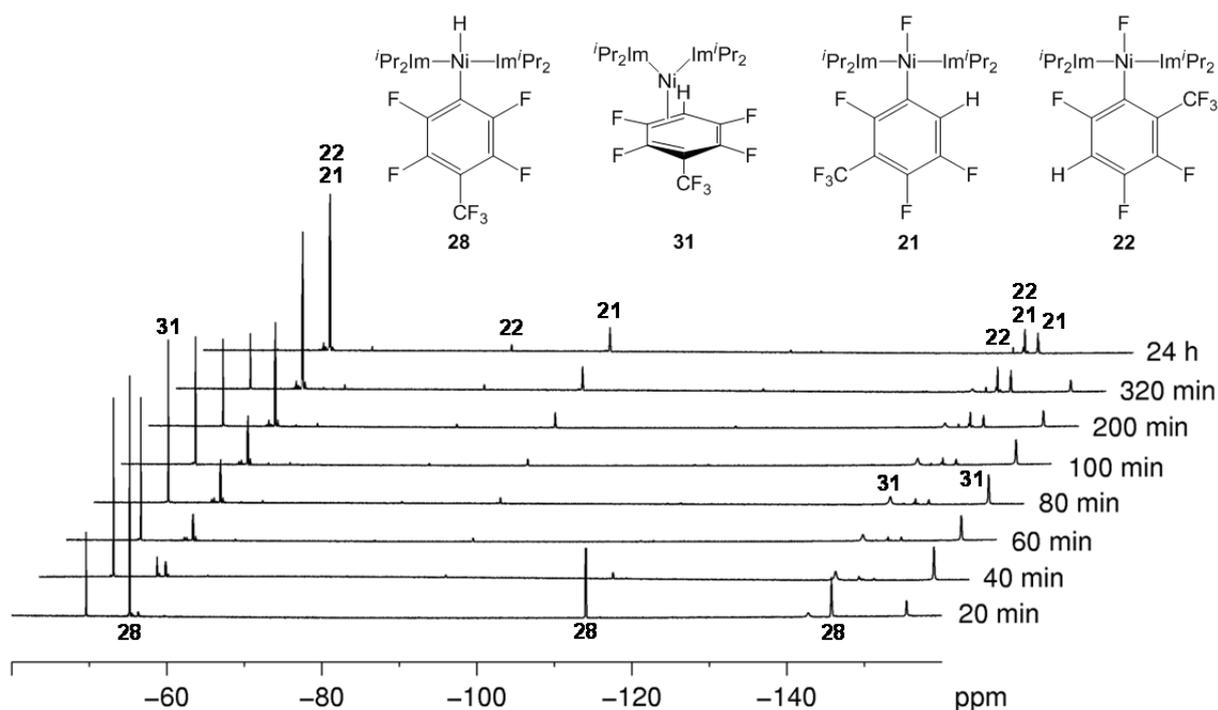


Abbildung 15: Zeitverlaufs- ^{19}F -NMR-Messung der Umlagerung von *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{H})(4\text{-(CF}_3\text{)C}_6\text{F}_4)]$ **28** zu *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(3\text{-(CF}_3\text{)-2,4,5-C}_6\text{F}_3\text{H})]$ **21** und *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2\text{-(CF}_3\text{)-3,4,6-C}_6\text{F}_3\text{H})]$ **22**.

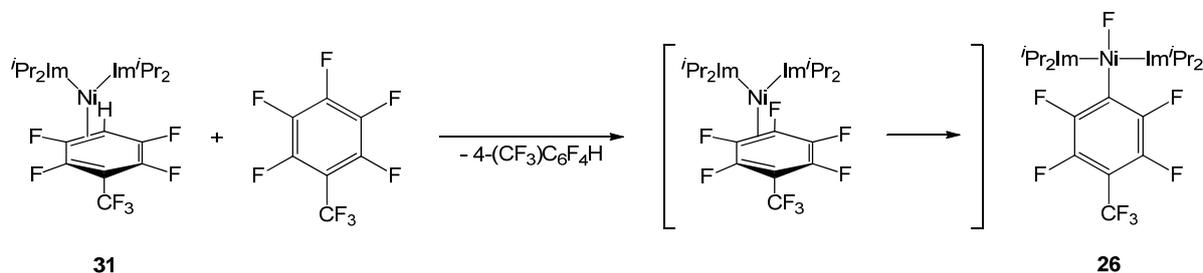
Verbindung **28** lagert zu denselben Produkten um, die auch bei der C–F-Aktivierung von 1-(CF_3)-2,3,5,6- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ erhalten werden. Abbildung 15 zeigt, wie sich nach etwa einer Stunde zwei Signalsätze bei -56.3 , -92.5 , -146.0 und -147.7 ppm bzw. -56.3 , -79.7 , -144.5 und -145.8 ppm entwickeln, die den C–F-Aktivierungsprodukten *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(3\text{-(CF}_3\text{)-2,4,5-C}_6\text{F}_3\text{H})]$ **21** und *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2\text{-(CF}_3\text{)-3,4,6-C}_6\text{F}_3\text{H})]$ **22** zugeordnet werden

können. Ihr prozentuales Verhältnis kann anhand der Integration der Fluorid-Signale in den ^{19}F -NMR-Spektren auf etwa 80:20 bestimmt werden. D. h. das Produkt der oxidativen Addition einer C–F-Bindung in Nachbarschaft zum Wasserstoffatom dominiert über das Produkt der oxidativen Addition einer C–F-Bindung in Nachbarschaft zur CF_3 -Gruppe. Dieses experimentelle Ergebnis wird durch die in Kapitel 3.2.2 beschriebene Umsetzung von $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** mit 1-(CF_3)-2,3,5,6- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ bei 60 °C bestätigt, welche vor der Aufarbeitung ein ähnliches Produktverhältnis aufweist. Diese Produktverteilung ändert sich auch durch die Variation von Faktoren wie der Konzentration des Substrats oder des Nickel-Komplexes nicht wesentlich. Wie bereits in Kapitel 3.2.1 gezeigt, verhält sich die Selektivität in nukleophilen Substitutionsreaktionen von Übergangsmetall-Komplexen mit Fluoraromaten ähnlich wie bei der Reaktion von einfachen Nucleophilen wie beispielsweise dem Methanolat-Anion mit Fluoraromaten. Bei der Methoxidefluorierung von 1-(CF_3)-2,3,5,6- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ tritt der nukleophile Angriff in *ortho*-Position zur CF_3 -Gruppe auf.^[148] Somit kann ein rein nukleophiler Mechanismus im Falle der Umlagerung von *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(4-(\text{CF}_3)\text{C}_6\text{F}_4)]$ **28** zu **21** und **22** ausgeschlossen werden.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum von **21** werden sowohl ein Dublett von Dubletts bei –56.3 ppm für die CF_3 -Gruppe mit zwei $^4J_{\text{FF}}$ -Kopplungskonstanten von 21.4 und 24.6 Hz zu den Fluoratomen in *ortho*- und *para*-Position (bezogen auf die aktivierte C–F-Bindung) als auch Resonanzen im Arylfluorid-Bereich bei –92.5, –146.0 und –147.7 ppm beobachtet. Für das Nebenprodukt **22** werden für die CF_3 -Gruppe ein Dublett bei –56.3 ppm mit einer $^4J_{\text{FF}}$ -Kopplungskonstante von 18.8 Hz zum Fluor-Substituent in *meta*-Position (bezogen auf die aktivierte C–F-Bindung) und für den Fluorphenyl-Substituent Resonanzen bei –79.7, –144.5 und –145.8 ppm detektiert. Die Signale der Fluoro-Liganden wurden in dem für sie charakteristischen Bereich bei –368.0 (**21**) und –378.8 (**22**) ppm detektiert. Die Zuordnung der beiden Produkte konnte wie schon zuvor bei der C–F-Aktivierung anhand des Vergleiches mit Verschiebungen und Kopplungskonstanten bekannter Verbindungen in den ^{19}F -NMR-Spektren getroffen werden (vgl. Kapitel 3.2.4). Des Weiteren wird im Signal des *ortho*-Fluor-Substituenten des Hauptproduktes bei –92.5 ppm eine $^4J_{\text{FF}}$ -Kopplung von 21.4 Hz zur benachbarten CF_3 -Gruppe beobachtet, welche nur in Verbindung *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(3-(\text{CF}_3)-2,4,5-\text{C}_6\text{F}_3\text{H})]$ **21**, nicht jedoch in **22** auftritt. Dementsprechend werden für das Signal des *ortho*-Fluor-Substituenten im Nebenprodukt bei –79.7 ppm Kopplungen zu zwei Fluoratomen am aromatischen System

($^5J_{\text{FF}} = 15.5 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{FF}} = 3.6 \text{ Hz}$), aber wie erwartet keine $^4J_{\text{FF}}$ -Kopplung zu einer eventuell benachbarten CF_3 -Gruppe beobachtet.

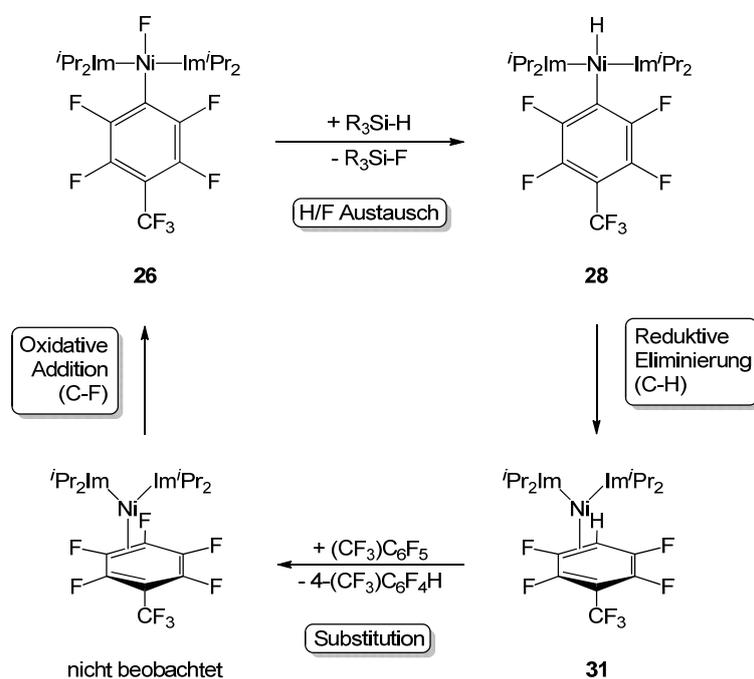
Im ^1H -NMR-Spektrum von **31** werden bei Raumtemperatur ein breites Signal bei 1.07 ppm für die *Isopropyl*-Methyl Wasserstoffatome, ein breites Signal für die Methin-Protonen bei 5.06 ppm, ein Singulett bei 6.38 ppm für das Rückgrat des Carben-Liganden und ein Multipllett bei 5.56 ppm für das Wasserstoffatom in *para*-Position zur CF_3 -Gruppe mit einem Integrationsverhältnis von 24:4:4:1 detektiert. Ähnliche verbreiterte Resonanzen der *Isopropyl*-Liganden wurden bereits im ^1H -NMR-Spektrum der strukturell charakterisierten Verbindung $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C,C-C}_{10}\text{F}_8)]$ beobachtet.^[72] Der Komplex mit η^2 -koordinierendem Aryl-Liganden $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C,C-(CF}_3\text{)C}_6\text{F}_4\text{H})]$ **31** konnte auch unabhängig von der oben beschriebenen Umlagerung durch die Umsetzung von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** mit 1-(CF_3)-2,3,5,6- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ bei Raumtemperatur (mit minimalen Verunreinigungen durch **21** und **22**) synthetisiert werden, um die Zuweisung der NMR-Signale zu untermauern. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten im Rahmen dieser Arbeit jedoch leider nicht erhalten werden. Nachdem nun Zugang zum isolierten Komplex $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C,C-(CF}_3\text{)C}_6\text{F}_4\text{H})]$ **31** bestand, wurde dieser mit Perfluortoluol umgesetzt, um die Bedingungen einer Hydrodefluorierung zu simulieren, während der bis zur vollständigen Reaktion Perfluortoluol in Lösung vorliegt. NMR-spektroskopische Untersuchungen der in Schema 44 gezeigten Reaktion weisen nicht die bisher beobachteten C–F-Aktivierungs-Komplexe **21** und **22**, sondern *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(4\text{-(CF}_3\text{)-C}_6\text{F}_4)]$ **26**, also aktiviertes Octafluortoluol, als Reaktionsprodukt aus. Diese Reaktion läuft vermutlich über den Komplex $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C,C-(CF}_3\text{)C}_6\text{F}_5)]$ mit η^2 -koordinierendem Perfluortoluol-Liganden als Zwischenstufe ab.



Schema 44: Reaktion von $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C,C-(CF}_3\text{)C}_6\text{F}_4\text{H})]$ **31** mit Perfluortoluol.

DFT-Rechnungen weisen ein solches $\eta^2\text{-C,C}$ -koordiniertes Intermediat $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C,C-(CF}_3\text{)C}_6\text{F}_5)]$ als energetisch um mindestens 7 kJ/mol günstiger aus, verglichen mit

$[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C,C-(CF}_3\text{)C}_6\text{F}_4\text{H})]$ **31**. Außerdem zeigt dieses Experiment, dass die Übertragung der $\{\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\}$ -Einheit zwischen $(\text{CF}_3)\text{C}_6\text{F}_5$ und $1\text{-(CF}_3\text{)-2,3,5,6-C}_6\text{F}_4\text{H}$ schneller abläuft als die C–F-Bindungsaktivierung. Darüber hinaus verlangsamt die Einführung von C–H-Bindungen für gewöhnlich die Reaktionsgeschwindigkeit der C–F-Aktivierung und sorgt somit für eine Konkurrenzsituation zwischen den beiden Substraten Perfluortoluol und $1\text{-(CF}_3\text{)-2,3,5,6-C}_6\text{F}_4\text{H}$, mit einer deutlich höheren Reaktionsgeschwindigkeit für Perfluortoluol. Insgesamt weisen all diese Befunde auf die in Schema 45 abgebildeten entscheidenden Zwischenstufen der $\{\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\}$ -katalysierten Hydrodefluorierung von Perfluortoluol hin.



Schema 45: Entscheidende Zwischenstufen der $\{\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\}$ -katalysierten Hydrodefluorierung von Perfluortoluol.

Ein Gemisch aus Perfluortoluol, Silan und $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** reagiert unter C–F-Bindungsaktivierung zum Produkt $\text{trans-[Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(4\text{-(CF}_3\text{)C}_6\text{F}_4)]$ **26**. Die Aktivierung findet dabei regioselektiv in *para*-Position zur CF_3 -Gruppe statt. Komplex **26** reagiert unter H/F Austausch und Abspaltung des Fluorsilans $\text{R}_3\text{Si-F}$ bereitwillig mit dem Silan $\text{R}_3\text{Si-H}$ zum Hydrido-Komplex $\text{trans-[Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{H})(4\text{-(CF}_3\text{)C}_6\text{F}_4)]$ **28**. Unter Ausbildung der $\eta^2\text{-C,C}$ -koordinierten Zwischenstufe $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C,C-(CF}_3\text{)C}_6\text{F}_4\text{H})]$ **31** eliminiert diese Verbindung anschließend $1\text{-(CF}_3\text{)-2,3,5,6-C}_6\text{F}_4\text{H}$. An diesem Punkt tritt eine Substitution des $1\text{-(CF}_3\text{)-2,3,5,6-C}_6\text{F}_4\text{H}$ -Liganden durch Perfluortoluol ein, welche zur experimentell nicht

beobachteten Verbindung $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C,C-(CF}_3\text{)C}_6\text{F}_5)]$ führt. Dieser Schritt kann auch als intermolekulares, exothermes „ring hopping“ des $\{\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\}$ -Fragmentes von 1-(CF₃)-2,3,5,6-C₆F₄H zum Perfluortoluol verstanden werden. Diese Verbindung wiederum dient als Precursor für die oxidative Addition der C–F-Bindung hin zu *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(4\text{-(CF}_3\text{)C}_6\text{F}_4)]$ **26**, womit der Katalysezyklus vollständig wäre.

Um einen besseren Einblick in die Thermodynamik der Umlagerung von *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(4\text{-(CF}_3\text{)C}_6\text{F}_4)]$ **28** zu den beiden Produkten *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(3\text{-(CF}_3\text{)-2,4,5-C}_6\text{F}_3\text{H})]$ **21** und *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2\text{-(CF}_3\text{)-3,4,6-C}_6\text{F}_3\text{H})]$ **22** zu bekommen, wurden DFT-Rechnungen am kompletten System durchgeführt. Diese verlaufen entlang des Reaktionspfades *via* reduktive Eliminierung/oxidative Addition und sind in Abbildung 16 zusammengefasst. Die Energie des isolierten Hydrido-Komplexes *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(4\text{-(CF}_3\text{)C}_6\text{F}_4)]$ **28** wurde dabei als Nullpunkt festgelegt.

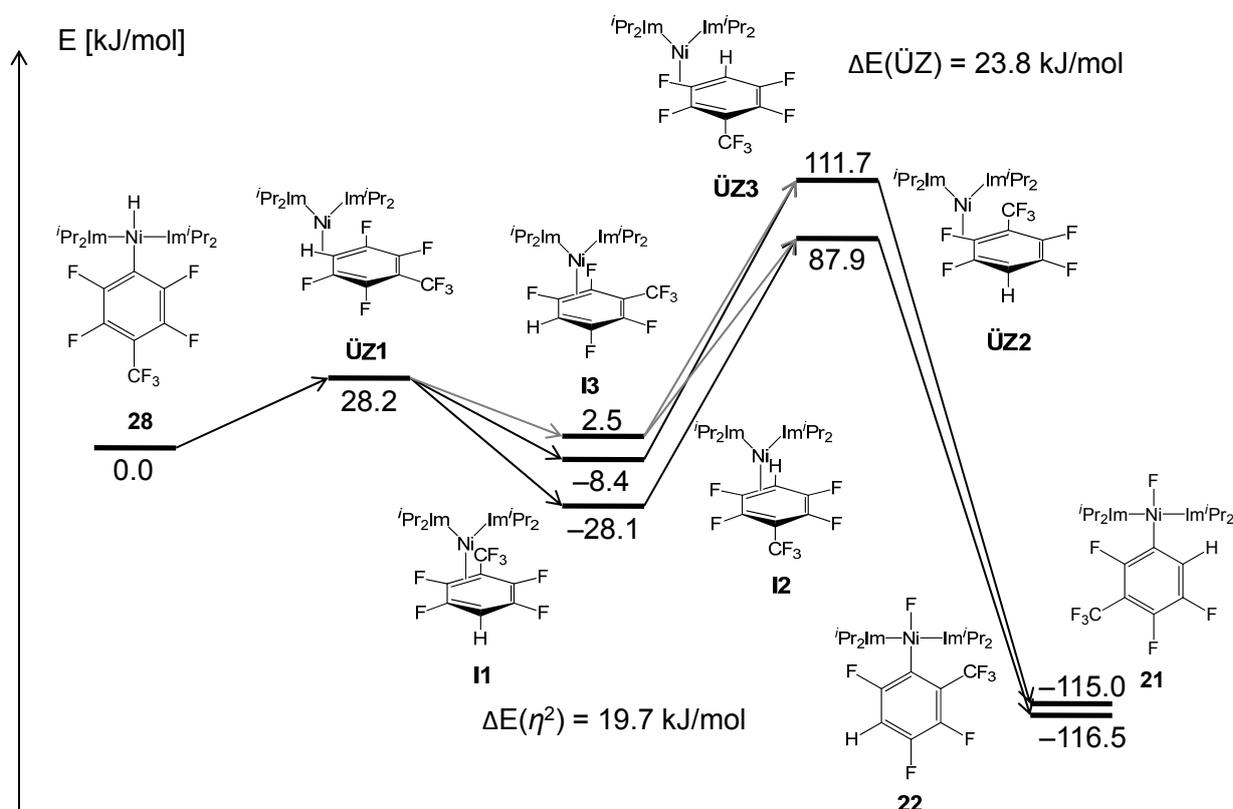


Abbildung 16: Berechnete Energien aller wahrscheinlichen Intermediate und Übergangszustände während der Umlagerung von *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(4\text{-(CF}_3\text{)C}_6\text{F}_4)]$ **28** zu den Produkten *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(3\text{-(CF}_3\text{)-2,4,5-C}_6\text{F}_3\text{H})]$ **21** und *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2\text{-(CF}_3\text{)-3,4,6-C}_6\text{F}_3\text{H})]$ **22**.

Der erste Schritt, die reduktive Eliminierung, beginnend bei *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(4-(CF₃)C₆F₄)] **28** hin zu einem Komplex mit η^2 -koordiniertem Aren-Liganden über einen η^2 -C,H- σ -Komplex als Übergangszustand **ÜZ1** erfordert lediglich 28.2 kJ/mol. Der Übergangszustand **ÜZ1** besitzt einen η^2 -C,H- σ -koordinierten Liganden, in welchem die C–H-Bindungslänge von 1.619 Å im Vergleich zu normalen C_{ar}–H-Abständen signifikant verlängert ist. Dieser energetisch günstig liegende Übergangszustand resultiert aus der relativ schwachen Ni–H-Bindung im Vergleich zu Ni–F-Bindungen in Komplexen wie *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(4-(CF₃)C₆F₄)] **26**. Für eine vergleichbare Umlagerung des letztgenannten Komplexes zu einem Übergangszustand mit η^2 -C,F- σ -koordiniertem Liganden in *para*-Position zum CF₃-Substituenten, [Ni(ⁱPr₂Im)₂{ η^2 -C,F-4-(CF₃)C₆F₅}], wurde eine Barriere von 216.3 kJ/mol berechnet.^[72] Energetisch günstiger als **ÜZ1** liegen alle möglichen η^2 -C,C-gebundenen Intermediate **I1**, **I2** und **I3**. Ein näherer Blick auf diese η^2 -C,C-gebundenen Intermediate zeigt, dass eine η^2 -C,C-Bindung des {Ni(ⁱPr₂Im)₂}-Komplexfragmentes in 1,2-C–C-Position (**I1**), also an der Bindung zwischen dem *ipso*-Kohlenstoff an der CF₃-Gruppe und dem *ortho*-Kohlenstoffatom, energetisch am günstigsten liegt. Die Koordination an der 3,4-C–C-Bindung (**I2**) liegt energetisch im Vergleich zu **I1** um 19.7 kJ/mol, die an der 2,3-C–C-Bindung sogar um 30.6 kJ/mol höher und ist damit ungünstiger.

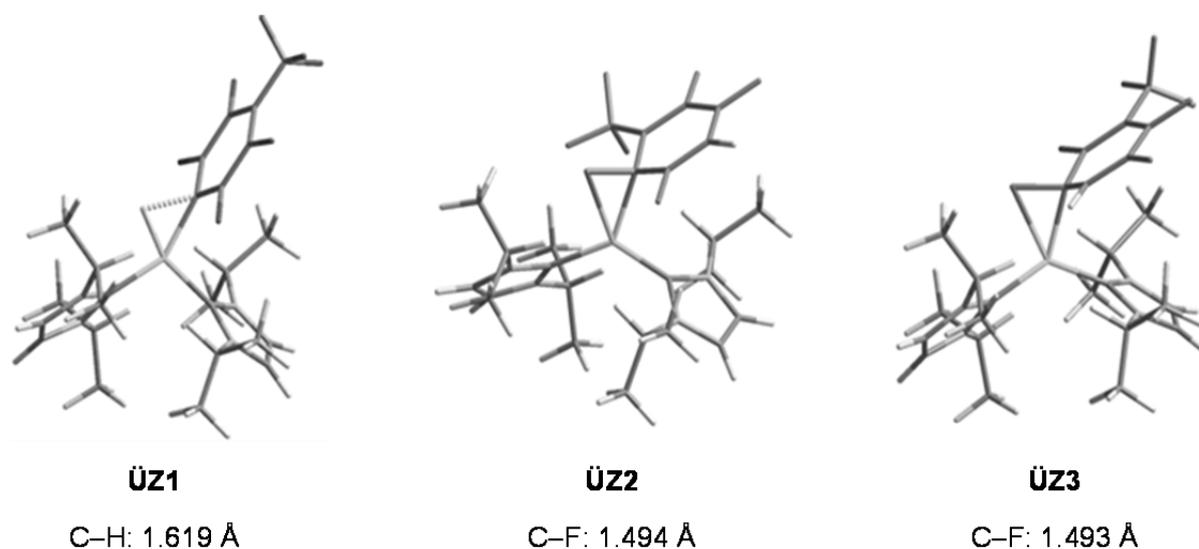
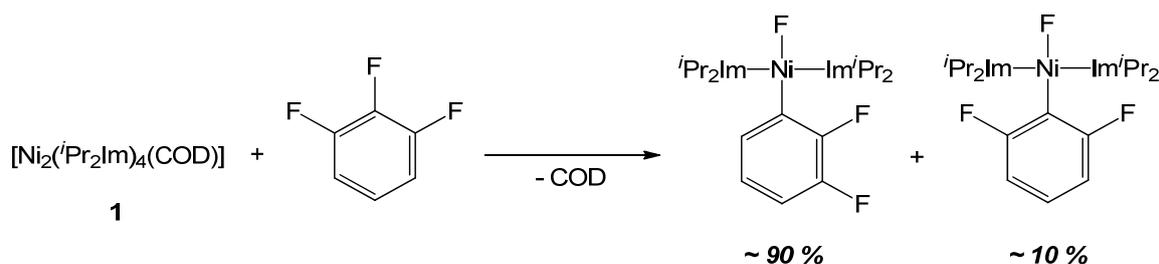


Abbildung 17: Optimierte Strukturen einschl. der C–H- bzw. C–F-Bindungsabstände aller Übergangszustände mit η^2 -C,H- σ - bzw. η^2 -C,F- σ -koordiniertem Aren-Liganden.

Geht man davon aus, dass diese Isomere im Gleichgewicht vorliegen, dann haben die unterschiedlichen Energien der η^2 -C,C-Intermediate entsprechend dem Curtin-Hammett Prinzip keinen Einfluss auf die Selektivität bei der Produktbildung. Andererseits sagen die Rechnungen voraus, dass sich das Metallatom im energetisch bevorzugten Intermediat **11** bereits an der richtigen Bindung befindet, um den tiefsten Übergangszustand für die C–F-Aktivierung zu erreichen. Die Übergangszustände, welche zur Spaltung der C–F-Bindungen führen, liegen energetisch sehr viel höher als der Übergangszustand für eine C–H-Aktivierung. Allerdings sind die C–F-Aktivierungsprodukte **21** und **22** gegenüber dem Hydrido-Komplex **28** thermodynamisch klar bevorzugt. Dies spiegelt in etwa die experimentellen Befunde wieder. Die berechneten Übergangszustände für die C–F-Aktivierung liegen 59.7 kJ/mol (**ÜZ2**) und 83.5 kJ/mol (**ÜZ3**) höher als der Übergangszustand **ÜZ1** für die C–H-Aktivierung und 116.0 kJ/mol (**ÜZ2**) bzw. 139.8 kJ/mol (**ÜZ3**) über dem energetisch günstigsten Intermediat **11**. Geht man von einem konzertierten Reaktionspfad für die oxidative Addition aus, besitzen die Übergangszustände **ÜZ2** und **ÜZ3** η^2 -C,F- σ -koordinierte Aren-Liganden, in denen die koordinierten C–F-Bindungen mit 1.493 Å (**ÜZ2**) und 1.494 Å (**ÜZ3**) gegenüber nicht koordinierten C_{ar}–F-Abständen, die im Schnitt etwa 1.35 Å betragen, verlängert sind. Beide Übergangszustände sind in ihren Geometrien denen von vergleichbaren, bereits früher berechneten Übergangszuständen mit η^2 -C,F- σ -koordinierten Aren-Liganden, ähnlich.^[72, 149] Für eine konzertierte oxidative Addition ergeben die relativen Energien von **ÜZ2** und **ÜZ3**, dass die Bildung von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(2-(CF₃)-3,4,6-C₆F₃H)] **22** bevorzugt sein müsste. Das ist darauf zurückzuführen, dass der Übergangszustand, der zu diesem Komplex führt, um 23.8 kJ/mol günstiger liegt als derjenige, welcher die Bildung von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(3-(CF₃)-2,4,5-C₆F₃H)] **21** zur Folge hat. Aus thermodynamischer Sicht liegen die Produkte **21** und **22** auf dem beinahe selben energetischen Niveau, also muss laut der quantenchemischen Ergebnisse der Grund für die vorliegende Produktverteilung kinetischen Ursprungs sein. Allerdings führt der günstigste berechnete Übergangszustand **ÜZ2** für eine C–F-Aktivierung zur Bildung des Komplexes *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(2-(CF₃)-3,4,6-C₆F₃H)] **22**, der experimentell nur zu einem Anteil von etwa 20 % beobachtet werden kann.

Das interessanteste Ergebnis dieser Rechnungen ist also die Tatsache, dass Theorie und Experiment nicht übereinstimmen. Für den Mechanismus der C–F-Aktivierung von

Hexafluorbenzol durch Ni(0) wird üblicherweise eine Präkoordination des Fluoraromaten, gefolgt von einer konzertierten oxidativen Spaltung der C–F-Bindung, angenommen. In einigen Fällen konnten sogar η^2 -C,C-Fluoraren-Intermediate isoliert und die Umlagerung zu den entsprechenden Nickel-Fluoro-Komplexen direkt verfolgt werden.^[72, 78, 82, 146, 150] Quantenchemische Studien der Reaktionspfade unterstützen diesen Mechanismus. Es gibt aber überzeugende Hinweise dafür, dass die Reaktionsmechanismen je nach eingesetztem Metallatom und Ligandenumfeld individuell variieren. Erst kürzlich wurde beispielsweise von *Perutz et al.* ein Phosphan-unterstützter Mechanismus für ein Nickel-Phosphan-System beschrieben.^[75] Die Gruppe um *Johnson* konnte zeigen, dass die Einführung von C–H-Bindungen in die entsprechenden Substrate häufig zu einer Änderung der Reaktionsmechanismen und Konkurrenz zwischen der C–F- und C–H-Aktivierung am Nickel führt.^[78, 146] Im Falle von C₆F₅H, 1,2,4,5-C₆F₄H₂ und 1,2,3,5-C₆F₄H₂ werden hier die C–H-Aktivierungs-Komplexe als kinetisch bevorzugte Produkte der Reaktion mit {Ni(PEt₃)₂} reversibel gebildet. Außerdem konnten die dinuklearen Komplexe $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Ni}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C,C-C}_6\text{F}_5\text{X})$ (X= H, F) isoliert werden, in denen ein Hexa- oder Pentafluorphenyl-Ligand zwei {Ni(PEt₃)₂}-Fragmente verbrückt. Im Falle von $[(\text{Ni}(\text{Et}_3\text{P})_2)_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C,C-C}_6\text{F}_5\text{H})]$ konnte außerdem gezeigt werden, dass die Zugabe von C₆F₅H zu einer Lösung dieses Komplexes zu gleichen Teilen zur Ausbildung der mononuklearen Verbindung $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(\eta^2\text{-C,C-C}_6\text{F}_5\text{H})]$ und des C–H-Aktivierungsproduktes *trans*- $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ als Intermediate führt, bevor anschließend mit hoher Selektivität in *ortho*-Position zum Wasserstoffatom der C–F-Aktivierungs-Komplex *trans*- $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(\text{F})(2,3,4,5\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})]$ gebildet wird. Noch ist der Mechanismus dieser Umlagerung nicht geklärt, aber vermutlich treten alle drei Komplexe, $[(\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2)_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C,C-C}_6\text{F}_5\text{H})]$, $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(\eta^2\text{-C,C-C}_6\text{F}_5\text{H})]$ und *trans*- $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)]$, als Intermediate auf.^[78, 146] Obwohl sich, wie bereits gezeigt, auch bei der Reaktion des Komplexfragmentes {Ni(ⁱPr₂Im)₂} mit fluorierten Aromaten durch den Austausch von Fluor-Substituenten durch Wasserstoffatome die Reaktionsmechanismen ändern, konnten bisher, zumindest anhand von Protonen-NMR-Spektren, keine vergleichbaren dinuklearen Intermediate beobachtet werden. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Umlagerung von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C,C-(CF}_3\text{)C}_6\text{F}_4\text{H})]$ **31** zum C–F-Aktivierungsprodukt **21** mit einer deutlich höheren *ortho*-Selektivität (*ortho* zum Wasserstoffatom) abläuft als es die Rechnungen für einen konzertierten Reaktionsmechanismus vorhersagen.



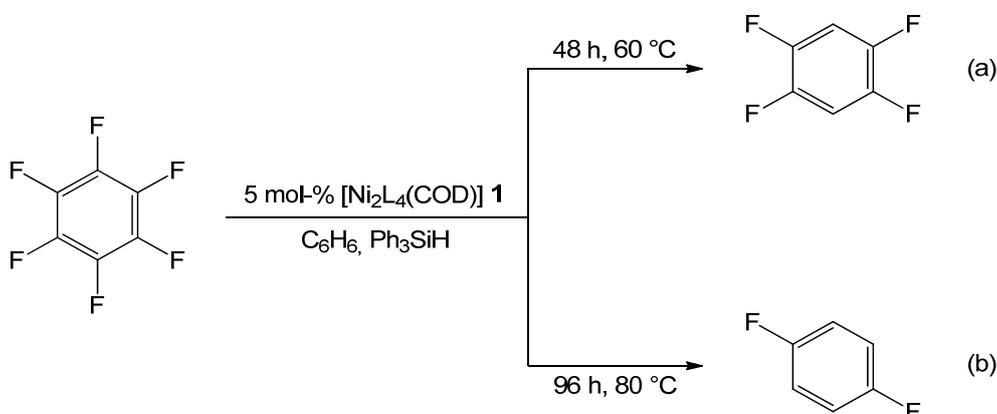
Schema 46: Produktverteilung bei der C–F-Aktivierung von 1,2,3-Trifluorbenzol mit $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1**.

Diese Ergebnisse decken sich auch mit denen, die innerhalb des Arbeitskreises bereits früher für die C–F-Aktivierung von 1,2,3-Trifluorbenzol durch das Komplexfragment $\{\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\}$ veröffentlicht wurden.^[72] Dort konnte gezeigt werden, dass die Reaktion von $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** mit 1,2,3-Trifluorbenzol zu einem Gemisch der beiden Isomere *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,3\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)]$ und *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,6\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)]$ führt. Die Aktivierung der statistisch bevorzugten C–F-Bindungen in 1-Position führt entsprechend Schema 46 zum Hauptprodukt (etwa 90 %, bestimmt anhand der Integration der ^{19}F -NMR-Spektren). Außerdem treten geringe Mengen (etwa 10 %) des Isomers, welches aus einer Aktivierung der Bindung in 2-Position resultiert, auf. Diese Verteilung spiegelt in etwa diejenige wieder, welche für die nukleophile Substitution mit dem Methanolat-Anion beobachtet wird.^[145] DFT-Rechnungen weisen allerdings den $\eta^2\text{-C,F}$ -Übergangszustand $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C,F-2-1,2,3-C}_6\text{F}_3\text{H}_3)]$, also den, der zum Nebenprodukt *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,6\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)]$ führt, als günstigsten aus. Dieser liegt um etwa 12 kJ/mol günstiger als $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C,F-1-1,2,3-C}_6\text{F}_3\text{H}_3)]$. Außerdem ist laut DFT-Rechnungen das Nebenprodukt *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,6\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)]$ das thermodynamisch stabilere. Somit scheint also auch für die Aktivierung von 1,2,3-Trifluorbenzol ein konzertierter Reaktionsmechanismus entweder unwahrscheinlich oder zumindest durch andere Reaktionspfade überlagert.

Alle diese Befunde führen zu dem Schluss, dass in bestimmten Fällen und je nach eingesetztem Substrat für die C–F-Aktivierung teilfluorierter Aromaten mittels Ni(0)-Komplexen wahrscheinlich andere Mechanismen als die gemeinhin akzeptierten intramolekularen (konzertierten) Reaktionspfade überwiegen. Diese könnten u. a. einen nukleophilen Angriff der Metallbase, einen radikalischen oder einen NHC-unterstützten Mechanismus beinhalten.

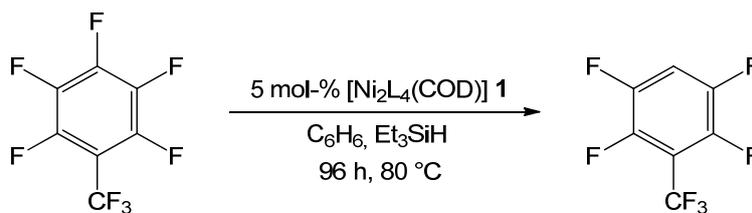
3.3.3 Untersuchungen zur katalytischen Hydrodefluorierung

Auf den Ergebnissen aus Kapitel 3.3.2 aufbauend, sollte nun der Einsatz von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** in katalytischen Hydrodefluorierungsreaktionen mit Silanen als Hydridquelle untersucht werden. Dabei werden allerdings je nach eingesetztem Silan, Temperatur oder Reaktionszeit meist Produktgemische erhalten. In einigen Fällen konnten die Reaktionsbedingungen jedoch dahingehend optimiert werden, dass nur ein einziges definiertes Produkt erhalten wurde. Die Reaktion von Hexafluorbenzol mit fünf Äquivalenten Triphenylsilan in Gegenwart von 5 mol-% des Nickelkatalysators liefert nach 48 Stunden bei 60 °C ausschließlich 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol, nach 96 Stunden bei 80 °C ausschließlich 1,4-Difluorbenzol (siehe Schema 47). Im Falle der Bildung von 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol konnte außerdem Pentafluorbenzol als Intermediat der Reaktion detektiert werden. Somit entspricht die hier beobachtete Selektivität derjenigen, welche in früheren Arbeiten von *Milstein et al.* und *Holland et al.* für Rhodium- bzw. Eisen-Systeme berichtet wurde und in denen die HDF von Pentafluorbenzol zum 1,2,4,5-Isomer führt.^[83, 87]



Schema 47: Katalytische HDF von C₆F₆ zu 1,2,4,5-C₆F₄H₂ (a) und 1,4-C₆F₂H₄ (b) (L = ⁱPr₂Im).

Während für eine kontrollierte HDF von Perfluorbenzol Ph₃SiH das Silan der Wahl ist, liefert im Falle von Perfluortoluol Et₃SiH die besten Ergebnisse. Die Hydrodefluorierung von perfluoriertem Toluol läuft im Vergleich zu der von Hexafluorbenzol jedoch merklich langsamer ab. Wird eine Lösung von C₇F₈ und fünf Äquivalenten Et₃SiH unter Zugabe von 5 mol-% $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** vier Tage lang auf 80 °C erhitzt, bildet sich entsprechend Schema 48 selektiv 1-(CF₃)-2,3,5,6-C₆F₄H.

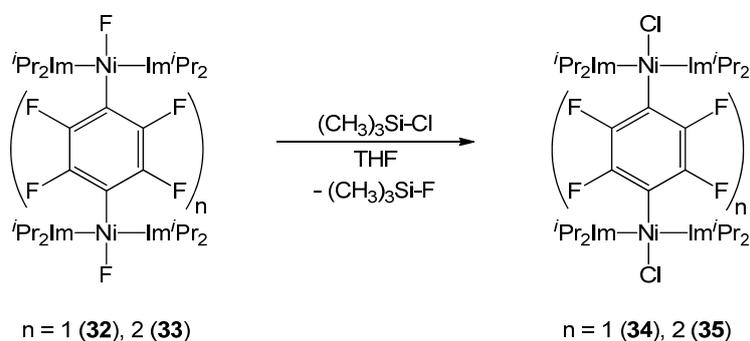


Schema 48: Katalytische HDF von C_7F_8 zu 1-(CF_3)-2,3,5,6- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ ($\text{L} = {}^i\text{Pr}_2\text{Im}$).

Alle Reaktionsprodukte wurden anhand des Vergleichs der GC/MS-Daten und ^{19}F -NMR-Spektren mit kommerziellen Proben überprüft und bestätigt.

3.3.4 Reaktivität zweifach aktivierter Fluoraromaten

An die Reaktivitätsuntersuchungen einfach aktivierter Fluoraromaten gegenüber silylierten Verbindungen anschließend,^[108] sollten nun auch die Umsetzungen der zweifach aktivierten Verbindungen $[1,4\text{-(Ni}({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F}))_2(\text{C}_6\text{F}_4)]$ **32** und $[4,4'\text{-(Ni}({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F}))_2(\text{C}_{12}\text{F}_8)]$ **33** mit diesen Substraten untersucht werden. Die Verbindungen **32** und **33** können durch Reaktion von Hexafluorbenzol bzw. Decafluorbiphenyl und einem Äquivalent des Nickel-Komplexes $[\text{Ni}_2({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** bei 60 °C glatt dargestellt und annähernd quantitativ isoliert werden.^[151] Die Hydrierung mit Silanen, wie in Kapitel 3.3.1 für einfach aktivierte Perfluoraromaten beschrieben, gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht.



Schema 49: Darstellung der Verbindungen $[1,4\text{-(Ni}({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl}))_2(\text{C}_6\text{F}_4)]$ **34** und $[4,4'\text{-(Ni}({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl}))_2(\text{C}_{12}\text{F}_8)]$ **35**.

Allerdings reagieren die Komplexe $[1,4-(\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F}))_2(\text{C}_6\text{F}_4)]$ **32** und $[4,4'-(\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F}))_2(\text{C}_{12}\text{F}_8)]$ **33** entsprechend Schema 49 in THF bei Raumtemperatur mit Trimethylchlorsilan unter Abspaltung des Fluorsilans zu den jeweiligen Chloro-Komplexen $[1,4-(\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl}))_2(\text{C}_6\text{F}_4)]$ **34** und $[4,4'-(\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl}))_2(\text{C}_{12}\text{F}_8)]$ **35**. Die Chloro-Komplexe **34** und **35** bilden sich bereits, wenn die Fluoro-Komplexe **32** und **33** bei Raumtemperatur in chlorierten Lösungsmitteln wie Chloroform oder Dichlormethan gerührt werden. Für die NHC-Liganden in **34** und **35** werden in den NMR-Spektren die für *trans*-konfigurierte Komplexe charakteristischen Signalsätze erhalten. Im Protonen-NMR-Spektrum werden je zwei scharfe Dubletts für die Methyl-Protonen, ein Septett für die Methin-Protonen des NHCs und ein Singulett für die olefinischen Protonen des Carben-Rückgrats detektiert. In den ^{19}F -NMR-Spektren werden die Resonanzen der Perfluoraren-Brücke als Singulett bei -121.9 ppm (**34**) bzw. zwei Multipletts bei -117.9 und -143.4 ppm (**35**) beobachtet.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

4.1.1 Arbeitstechnik

Alle Arbeitsvorgänge wurden, sofern erforderlich, in Schlenktechnik unter Inertgasatmosphäre von nachgereinigtem Stickstoff oder Argon (Trocknung mit konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxid auf Bimsstein, Karlsruhe) bzw. ohne weitere Trocknung verwendetem Argon (Würzburg) in heiß zusammengesetzten und im Ölpumpenvakuum abgekühlten Glasapparaturen durchgeführt. Die Einwaage luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen und deren längerfristige Aufbewahrung sowie die Probenvorbereitung für die Spektroskopie erfolgten jeweils in verschiedenen Gloveboxen der Firmen Braun oder PureLab unter nachgereinigter Argonatmosphäre oder über klassische Schlenktechnik. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden getrocknet und unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt.

4.1.2 Analytische Methoden

Elementaranalysen (C, H, N, S) wurden durch Verbrennungsanalyse mit den Geräten „ELEMENTAR Vario EL“ (Karlsruhe) und „ELEMENTAR Vario Micro Cube“ (Würzburg) bestimmt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

GC/MS-Untersuchungen wurden an einem VARIAN 320-MS-Massenspektrometer (70 eV), dem ein VARIAN 450-GC-Gaschromatograph vorgeschaltet war, durchgeführt. Der Gaschromatograph war mit einer 30 m langen VARIAN factor FOUR Silica-Kapillarsäule

ausgestattet, die einen Innendurchmesser von 0.25 mm hatte. Als Trägergas diente Helium mit einer Durchflussrate von 1 mL/min. Temperaturprogramm und Splitverhältnis wurden individuell auf die Proben abgestimmt. In der Regel wurde Diethylether als Lösungsmittel eingesetzt.

Die **Kristallstrukturanalysen** wurden auf einem Flächendetektordiffraktometer vom Typ STOE IPDS I mit einer Molybdän-Anode durchgeführt. Auf den Gang der Kristallstrukturuntersuchungen wird in Kapitel 5 näher eingegangen.

4.1.3 Spektroskopische Untersuchungen

Für die Aufnahme von **Massenspektren** stand das Gerät VARIAN MAT 3830 (70 eV, Quellentemperatur variabel) zur Verfügung. Die Probenvorbereitung für die Elektronenstoßionisation (EI) erfolgte durch Einschmelzen der festen Probensubstanz unter Argon in eine Kapillare.

Infrarotspektren wurden mit den Geräten BRUKER IFS 28 als (Pressling einer KBr-Verreibung) und NICOLET 380 FT-IR (Reinstoff mittels ATR-Einheit) vermessen. Bei den Angaben werden folgende Zuordnungen getroffen: sehr stark (vs), stark (s), mittel (m), schwach (w), sehr schwach (vw), breit (br). Die Angabe der Schwingungsbanden erfolgt in inversen Zentimetern [cm^{-1}], ihre Zuordnung wurde lediglich für charakteristische Schwingungen durchgeführt. Dabei wurden folgende Abkürzungen verwendet: ν_{ij} : Streckschwingungen der Atome i und j (für C–H-Schwingungen im Speziellen gilt $\nu_{=CH}$: Streckschwingung von C-Atomen mit C–C-Doppelbindung, ν_{CH} : C–H-Streckschwingung von Alkanen), γ : Gerüstschwingungen, δ : Deformationsschwingungen.

Die **UV/VIS-Spektren** wurden mit dem Gerät UV-1650PC der Firma SHIMADZU aufgenommen. Die Angabe der Wellenlänge λ in Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten ϵ erfolgt in Nanometern [nm].

Die Aufnahme der **Kernresonanzspektren** erfolgte mit den Geräten AV 400 (Karlsruhe), Avance 200, DRX-300 und Avance 400 (Würzburg) der Firma BRUKER. Die chemische Verschiebung δ wird in ppm angegeben und bezieht sich auf Tetramethylsilan (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) und CFCl_3 (^{19}F) als externen Standard, als interner Standard dienen die Rest-Protonen-Signale der deuterierten Lösungsmittel für die Protonen-NMR-Spektren (^1H : C_6D_6 7.15 ppm, CDCl_3 7.26 ppm, Toluol- d_8 2.10 ppm, THF- d_8 1,73 ppm, Aceton- d_6 2.05 ppm) und die Resonanzen des natürlich auftretenden ^{13}C -Isotops in den Kohlenstoff-NMR-Spektren (^{13}C : C_6D_6 128.7 ppm, CDCl_3 77.2 ppm, Toluol- d_8 20.5 ppm, THF- d_8 67.5 ppm, Aceton- d_6 30.5 ppm). Alle im Folgenden aufgeführten ^{13}C -NMR-Spektren sind ^1H -Breitband entkoppelt. Die Kopplungskonstanten J werden in Hertz [Hz] ohne Berücksichtigung des Vorzeichens angegeben. Die Messtemperatur beträgt 298 K, falls keine andere Temperatur angegeben ist.

Die Multiplizität der Signale wird durch folgende Abkürzungen wiedergegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sept = Septett, dez = Dezett, m = Multipllett, b = breit. Zur Zuordnung der NMR-Signale werden folgende Abkürzungen verwendet: aryl = Aromatisches Proton oder Kohlenstoffatom (ein tiefgestelltes *i*, *o*, *m* oder *p* gibt die Stellung in *ipso*-, *ortho*-, *meta*- oder *para*-Position an), NCCN bzw. NCHCHN = Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffatom im Rückgrat des Carben-Liganden, NCN = Carben-Kohlenstoffatom.

Für **temperaturabhängige Zeitverlaufs-NMR-Messungen** wurden die zu untersuchenden Reaktanden in einem NMR-Rohr vorgelegt und erst direkt vor der Messung im jeweiligen Lösungsmittel gelöst. Anschließend wurden die Proben in das Spektrometer gegeben, wobei der Probenkopf zuvor auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde. Für **NMR-Messungen bei variabler Temperatur (VT-NMR)** wurden die Reaktanden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ im entsprechenden Lösungsmittel gelöst, bevor sie ins Spektrometer gegeben wurden, dessen Probenkopf bereits zuvor auf die gewünschte Starttemperatur gekühlt wurde. Anschließend wurden die Proben im Spektrometer in kontrollierten Schritten erwärmt.

4.1.4 Anmerkungen

Trotz NMR-spektroskopischer Reinheit gelang es bei einigen Verbindungen aufgrund der großen Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit oder ihres hohen Fluorgehaltes, der sich ebenfalls störend auf die Messungen auswirkt, nicht, zufriedenstellende Elementaranalysen zu erhalten. Des Weiteren verhinderte die schlechte Löslichkeit in den gängigen deuterierten Lösungsmitteln einiger Verbindungen die Detektion sehr schwacher Resonanzen wie z. B. der Carben-Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum. Auch die Aryl-Kohlenstoffatome fluorierter Aromaten konnten trotz Messungen mit erhöhter Pulszahl in den meisten Fällen nicht detektiert werden.

4.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Darstellung von ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$ ^[76]

61.8 ml (0.72 mol) *Isopropylamin* werden langsam zu einer Suspension von 21.6 g (0.71 mol) *Paraformaldehyd* in 120 ml *Toluol* getropft. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wird dabei mit Hilfe eines Wasserbades unter 40 °C gehalten. Nach vollendeter Zugabe wird 10 min gerührt und danach auf 0 °C abgekühlt. Anschließend werden weitere 61.8 ml (0.72 mol) *Isopropylamin*, 120 ml (0.72 mol) *HCl* (6 N) bei 0 °C und 82.8 ml (0.72 mol) *Glyoxal* (40% in H_2O) bei RT zugetropft. Es wird über Nacht gerührt, wobei eine dunkle Lösung entsteht. Die flüchtigen Bestandteile werden mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Der so erhaltene, dunkelbraune Rückstand wird 6 Stunden bei 150 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 121 g (0.67 mol, 89 %), dunkelbraune Substanz, die spektroskopisch sauber ist und zur Darstellung des Carbens verwendet werden kann.

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl}$ [180.70 g/mol].

${}^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, D_2O): $\delta = 1.43$ (d, 12 H, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, ${}^i\text{Pr-CH}_3$), 4.52 (sept, 2 H, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, ${}^i\text{Pr-CH}$), 7.47 (s, 2 H, *NCHCHN*), 8.76 (s, 1 H, *NCHN*).

${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, 25 °C, D_2O): $\delta = 22.1$ (${}^i\text{Pr-CH}_3$), 53.0 (${}^i\text{Pr-CH}$), 120.5 (*NCCN*), 132.5 (*NCN*).

119 g (0.63 mol) 1,3-Di(*isopropyl*)imidazoliumchlorid, 16.3 g (0.68 mol) *NaH* und 3.50 g (30.9 mmol) *KOtBu* werden in einen Kolben gegeben. Anschließend werden bei Raumtemperatur 500 ml *THF* zugegeben und die Suspension über Nacht gerührt, wobei sich Wasserstoff entwickelt. Es entsteht eine dunkle Suspension, von welcher das *THF* im Ölpumpenvakuum abgezogen wird. Das Carben kann aus dem schwarzen Rückstand bei 150 °C im Ölpumpenvakuum in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenkrohr abdestilliert werden. Aufgrund der Temperaturempfindlichkeit des 1,3-Di(*isopropyl*)imidazolin-2-ylidens sollte dieses bei -40 °C gelagert werden. Bei Raumtemperatur färbt sich ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$ wegen der Bildung von Zersetzungsprodukten langsam orange bis braun.

Ausbeute: 76.6 g (0.50 mol, 80 %), hellgelbe Flüssigkeit.

$C_9H_{16}N_2$ [152.24 g/mol].

IR (ATR): 407 (m), 496 (w), 555 (m), 640 (w), 669 (m), 682 (m), 710 (s), 879 (m), 928 (w), 981 (m), 1089 (m), 1131 (s), 1215 (vs, NHC- ν_{CH}), 1242 (s), 1267 (s), 1328 (m), 1388 (vs), 1459 (s), 1669 (m), 2642 (w), 2874 (s, ν_{CH}), 2963 (vs, ν_{CH}), 3055 (m, $\nu_{=CH}$), 3103 (m, $\nu_{=CH}$).

1H -NMR (400 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 1.27 (d, 12 H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, $iPr-CH_3$), 4.40 (sept, 2 H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, $iPr-CH$), 6.63 (s, 2 H, NCHCHN).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 24.3 ($iPr-CH_3$), 52.1 ($iPr-CH$), 115.7 (NCCN), 211.9 (NCN).

Darstellung von $[Ni(COD)_2]$

60.0 g (0.23 mol) $[Ni(acac)_2]$, 200 ml Toluol und 156 ml (0.72 mol) 1,5-*cis,cis*-Cyclooctadien (COD) werden in einen doppelwandigen 1L-Dreihalskolben gegeben. Dieser wird mit Hilfe eines Kryostaten auf -10 °C gekühlt und ca. 10 g Butadien werden einkondensiert. 40.0 ml (0.29 mol) Triethylaluminium werden in 50 ml Toluol gelöst und innerhalb von 2 Stunden unter Rühren zugetropft. Es wird eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gerührt, anschließend 30 Minuten bei 0 °C. Danach lässt man den Niederschlag über Nacht altern. Dabei entstehen eine grüne Lösung und ein gelber Niederschlag. Das Produkt wird mit einer G3-Fritte abfiltriert und zweimal mit je 40 ml Toluol und zweimal mit je 40 ml Et_2O gewaschen. Aus der Mutterlauge kann bei -40 °C über Nacht eine weitere Fraktion gewonnen werden, die ebenfalls mit einer G3-Fritte abfiltriert wird. Bei beiden Niederschlägen handelt es sich um $[Ni(COD)_2]$. Die vereinten Fraktionen des gelben Produktes werden im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 46.3 g (0.17 mol, 73 %), gelbes Pulver.

$C_{16}H_{24}Ni$ [275.06 g/mol].

1H -NMR (400 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 2.08 (s, br, 16 H, CH_2), 4.30 (s, br, 8 H, CH).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 31.6 (CH_2), 90.5 (CH).

Darstellung von $[(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4\text{Ni}_2(\text{COD})]$ **1** ^[76]

4.70 ml (30.9 mmol) frisch destilliertes $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ werden in 60 ml Toluol gelöst und langsam zu einer auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Suspension von 4.23 g (15.4 mmol) $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ in 400 ml Toluol getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht auf RT erwärmt, der entstandene Niederschlag über Kieselgur abfiltriert und die flüchtigen Bestandteile vom Filtrat im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird in 100 ml Hexan suspendiert, abfiltriert, zweimal mit jeweils 25 ml Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.00 g (4.79 mmol, 62 %), gelbes, pyrophores Pulver.

$\text{C}_{44}\text{H}_{76}\text{N}_8\text{Ni}_2$ [834.52 g/mol].

EI/MS m/z (%): 362.2 (24) $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]^+$, 152.1 (100) $[^i\text{Pr}_2\text{Im}]^+$, 110 (100) $[^i\text{PrIm}]^+$, 108 (60) $[\text{COD}]^+$, 95 (100) $[\text{EtIm}]^+$.

IR (KBr): 549 (m), 673 (s), 793 (m), 875 (w), 925 (w), 982 (m), 1006 (m), 1085 (w), 1130 (m), 1217 (vs, NHC- ν_{CH}), 1259 (s), 1279 (m), 1366 (m), 1393 (s), 1410 (s), 1466 (m), 1599 (w), 1659 (w), 2814 (m, ν_{CH}), 2925 (s, ν_{CH}), 2964 (s, ν_{CH}), 3216 (w).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, C_6D_6): $\delta = 1.19$ (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.23 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}_3$), 2.20 (m, 4 H, COD- CH_2), 2.51 (m, 4 H, COD- CH_2), 2.86 (m, 4 H, COD- CH), 5.51 (sept, 8 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}$), 6.50 (s, 8 H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, C_6D_6): $\delta = 23.8$ ($^i\text{Pr-CH}_3$), 24.0 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 33.5 (COD- CH_2), 38.6 (COD- CH), 50.7 ($^i\text{Pr-CH}$), 54.6 (COD- CH), 113.9 (NCCN), 204.2 (NCN).

Darstellung von PhSiH_3 ^[113]

38.5 ml (50.8 g, 0.24 mol) Phenyltrichlorsilan werden langsam unter Rühren zu einer Suspension von 6.83 g (0.18 mol) LiAlH_4 in 150 ml Toluol getropft und zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird der entstandene Niederschlag über Kieselgur abfiltriert und das Produkt aus dem Filtrat mittels fraktionierender Destillation abgetrennt (Siedepunkt $118 - 120\text{ }^\circ\text{C}$ bei Normaldruck).

Ausbeute: 23.0 ml (20.0 g, 184 mmol, 77 %), farblose Flüssigkeit.

C_6H_8Si [108.22 g/mol].

1H -NMR (400 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 4.23 (s, 3 H, SiH), 7.04-7.14 (m, 3 H, aryl- $H_{m,p}$), 7.39 (d, 2 H, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, aryl- H_o).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 129.1 (aryl-C), 129.3 (aryl-C), 130.9 (aryl-C), 137.0 (aryl-C).

^{29}Si -NMR (76 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 59.66 (q, $^1J_{SiH}$ = 200.1 Hz).

4.3 Darstellung und Umsetzungen von Komplexen des Typs $[Ni(NHC)_2Br_2]$

4.3.1 Darstellung von Komplexen des Typs $[Ni(NHC)_2Br_2]$

Darstellung von *trans*- $[Ni(^iPr_2Im)_2Br_2]$ 2

Variante 1: In einem Rundkolben werden 11.2 g (31.0 mmol) *trans*- $[NiBr_2(THF)_2]$ eingewogen und mit 120 ml THF versetzt. Die hellrote Suspension wird auf -78 °C gekühlt und unter starkem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 9.43 ml (9.43 g, 62.0 mmol) iPr_2Im in 30 ml THF versetzt. Dabei tritt sofort eine tiefe Rotfärbung auf. Nach vollendeter Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt, der entstandene Niederschlag über eine Fritte abgetrennt, zweimal mit jeweils 10 ml Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 9.20 g (18.0 mmol, 58 %), rosaroter Feststoff.

Variante 2: In einem Rundkolben werden 1.18 g (20.0 mmol) Nickel-Pulver eingewogen und mit 25 ml DME versetzt. Die Suspension wird auf 0 °C gekühlt, unter starkem Rühren tropfenweise mit 1.02 ml (3.20 g, 20.0 mmol) Brom versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird, wiederum unter Eiskühlung, eine Lösung von 6.08 ml (6.08 g, 40.0 mmol) iPr_2Im in 25 ml DME langsam zugetropft und das Reaktionsgemisch erneut auf Raumtemperatur erwärmt. Der ausgefallene Niederschlag wird über eine Fritte abgetrennt, mit jeweils 10 ml THF und Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 8.20 g (16.0 mmol, 80 %), rosaroter Feststoff.

Elementaranalyse für $C_{18}H_{32}Br_2N_4Ni$ [522.97 g/mol]: Ber. (gef.) C 41.34 (41.15), H 6.17 (6.08), N 10.71 (10.68).

EI/MS m/z (%): 522 (25) $[M]^+$, 443 (8) $[M-Br]^+$, 362 (8) $[Ni(^iPr_2Im)_2]^+$, 231 (82) $[^iPr_2Im-H+Br]^+$, 153 (100) $[^iPr_2Im+H]^+$.

IR (ATR): 708 (s), 736 (w), 883 (vw), 1135 (w), 1213 (vs, NHC- ν_{CH}), 1307 (w), 1371 (m), 1395 (w), 1417 (m), 1428 (m), 1457 (w), 2876 (vw, ν_{CH}), 2933 (w, ν_{CH}), 2972 (m, ν_{CH}), 3091 (w, ν_{CH}), 3121 (w, ν_{CH}), 3158 (vw).

1H -NMR (400 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 1.52 (d, 24 H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, $^iPr-CH_3$), 6.26 (s, 4 H, NCHCHN), 6.94 (sept, 4 H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, ^iPr-CH).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 23.9 ($^iPr-CH_3$), 53.1 (^iPr-CH), 117.3 (NCCN), 171.2 (NCN).

4.3.2 Reduktion von $trans$ - $[Ni(^iPr_2Im)_2Br_2]$ **2**

Darstellung von $[Ni_2(^iPr_2Im)_4(COD)]$ **1**

In einem Schlenkrohr werden 3.50 g (6.69 mmol) $trans$ - $[Ni(^iPr_2Im)_2Br_2]$ **2** und 1.50 g (65.5 mmol) Natriumsand eingewogen und mit 70 ml THF versetzt. Zu der roten Suspension werden 920 μ l (810 mg, 7.48 mmol) 1,5-Cyclooctadien gegeben und für 24 Stunden gerührt. Der unlösliche, dunkle Rückstand wird über Kieselgur abfiltriert und vom Filtrat alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird in 20 ml Hexan suspendiert, über eine Fritte abgetrennt, einmal mit 10 ml Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.30 g (2.76 mmol, 83 %), gelber Feststoff.

Elementaranalyse für $C_{44}H_{76}N_8Ni_2$ [834.52 g/mol]: Ber. (gef.) C 63.33 (63.91), H 9.18 (9.31), N 13.43 (12.04).

1H -NMR (400 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 1.19 (d, 24 H, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, $^iPr-CH_3$), 1.24 (d, 24 H, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, $^iPr-CH_3$), 2.21 (bm, 4 H, COD- CH_2), 2.54 (bd, 4 H, COD- CH_2), 2.89 (bd, 4 H, COD- CH), 5.50 (sept, 8 H, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, ^iPr-CH), 6.50 (s, 8 H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 23.8 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 24.0 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 33.5 (COD- CH_2), 38.5 (COD- CH_2), 50.6 ($^i\text{Pr-CH}$), 54.6 (COD-CH), 113.9 (NCCN), 205.3 (NCN).

Als Nebenprodukt lässt sich zudem zu rund 20 mol-% die mononukleare Verbindung $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{COD})]$ **3** detektieren:

^1H -NMR (400 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 1.17 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 2.42 (bm, 8 H, COD- CH_2), 4.40 (bm, 4 H, COD- CH_2), 5.39 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 6.47 (s, 4 H, NCHCHN).

Darstellung von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{COE})]$ **4**

In einem Schlenkrohr werden 260 mg (0.50 mmol) *trans*- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$ **2** und 203 mg (1.50 mmol) C_8K eingewogen, mit 10 ml THF versetzt und auf -78 °C gekühlt. Zu der roten Suspension werden 71.3 μl (60.6 mg, 0.55 mmol) Cycloocten gegeben, unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 16 Stunden gerührt. Der unlösliche, schwarze Rückstand wird über Kieselgur abfiltriert und vom Filtrat alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird in 5 ml Hexan suspendiert, über eine Fritte abgetrennt, einmal mit 3 ml Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 180 mg (0.38 mmol, 76 %), gelber Feststoff.

Elementaranalyse für $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{Ni}$ [473.37 g/mol]: Ber. (gef.) C 65.76 (65.97), H 9.91 (9.79), N 11.92 (11.84).

^1H -NMR (400 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 1.18 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.21 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.72 (m, 4 H, COE- CH_2), 1.90 (m, 2 H, COE- CH_2), 2.09 (m, 4 H, COE- CH_2), 2.26 (m, 2 H, COE- CH_2), 2.42 (m, 2 H, COE-CH), 5.40 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 6.49 (s, 4 H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 23.8 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 23.9 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 27.6 (COE- CH_2), 30.7 (COE- CH_2), 33.6 (COE- CH_2), 48.6 (COE-CH), 50.6 ($^i\text{Pr-CH}$), 114.2 (NCCN), 204.6 (NCN).

4.3.3 Umsetzung von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂Br₂] **2** mit Lithiumorganylen

Darstellung von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂Me₂] **5**

In einem Schlenkkolben werden 1.68 g (3.20 mmol) *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂Br₂] **2** eingewogen, mit 60 ml Toluol versetzt und auf 0 °C gekühlt. Zu der roten Suspension werden langsam 4.00 ml (6.40 mmol) einer MeLi-Lösung (1,6 M in Et₂O) getropft und unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Der unlösliche Niederschlag wird über Kieselgur abfiltriert, vom Filtrat alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.10 g (2.80 mmol, 88 %), orangefarbener Feststoff.

Elementaranalyse für C₂₀H₃₈N₄Ni [393.24 g/mol]: Ber. (gef.) C 61.09 (61.39), H 9.74 (9.70), N 14.24 (14.06).

EI/MS *m/z* (%): 392 (7) [M]⁺, 377 (93) [M-CH₃]⁺, 362 (96) [Ni(ⁱPr₂Im)₂]⁺, 153 (99) [ⁱPr₂Im+H]⁺.

IR (ATR): 831 (vw), 998 (vw), 1022 (w), 1137 (w), 1215 (vs, NHC- ν_{CH}), 1293 (m), 1339 (vw), 1366 (m), 1402 (s), 1420 (w), 1464 (vw), 2789 (w), 2870 (m, ν_{CH}), 2930 (w, ν_{CH}), 2970 (s, ν_{CH}), 3129 (vw, $\nu_{=CH}$).

¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ = -0.65 (s, 6 H, Ni-CH₃), 1.39 (d, 24 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁱPr-CH₃), 6.06 (sept, 4 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁱPr-CH), 6.44 (s, 4 H, NCHCHN).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ = -11.1 (Ni-CH₃), 23.4 (ⁱPr-CH₃), 51.1 (ⁱPr-CH), 114.7 (NCCN), 203.4 (NCN).

Darstellung von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(CH₂Si(CH₃)₃)₂] **6**

In einem Schlenkrohr werden 260 mg (0.50 mmol) *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂Br₂] **2** eingewogen, mit 15 ml Toluol versetzt und auf -78 °C gekühlt. Zu der roten Suspension wird eine Lösung von 94.0 mg (1.00 mmol) LiCH₂Si(CH₃)₃ in 5 ml Toluol gegeben, die ebenfalls auf -78 °C gekühlt wurde, und unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend werden vom Filtrat alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit

20 ml Hexan extrahiert, unlösliches LiBr über Kieselgur abfiltriert, vom Filtrat alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 140.0 mg (0.26 mmol, 52 %), gelber Feststoff.

Elementaranalyse für $C_{26}H_{54}N_4NiSi_2$ [537.60 g/mol]: Ber. (gef.) C 58.09 (58.65), H 10.12 (10.21), N 10.42 (9.85).

EI/MS m/z (%): 522 (8) $[M-CH_3]^+$, 449 (18) $[M-(CH_2Si(CH_3)_3)]^+$, 362 (80) $[Ni(^iPr_2Im)_2]^+$, 153 (100) $[^iPr_2Im+H]^+$, 73 (98) $[Si(CH_3)_3]^+$.

IR (ATR): 721 (w), 746 (w), 808 (vs), 845 (s), 894 (w), 1021 (m), 1089 (w), 1214 (vs, ν_{CH}), 1233 (w), 1244 (vw), 1261 (w), 1288 (w), 1368 (m), 1398 (m), 1418 (m), 1447 (vw), 1472 (vw), 2809 (vw, ν_{CH}), 2940 (m, ν_{CH}), 2969 (m, ν_{CH}).

1H -NMR (400 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = -1.24 (s, 4 H, Ni- CH_2), 0.05 (s, 18 H, Si- CH_3), 1.33 (d, 24 H, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, $^iPr-CH_3$), 6.04 (sept, 4 H, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, ^iPr-CH), 6.41 (s, 4 H, NCHCHN).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = -8.0 (Ni- CH_2), 3.6 (Si- CH_3), 24.0 ($^iPr-CH_3$), 50.9 (^iPr-CH), 115.8 (NCCN), 196.2 (NCN).

^{29}Si -NMR (79 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 1.52 (m).

Darstellung von $[(\eta^5-C_5(CH_3)_5)Ni(^iPr_2Im)Br]$ **7**

In einem Schlenkrohr werden 260 mg (0.50 mmol) *trans*- $[Ni(^iPr_2Im)_2Br_2]$ **2** und 142 mg (1.00 mmol) $Li(\eta^5-C_5(CH_3)_5)$ eingewogen und mit 15 ml Toluol versetzt. Die rote Suspension wird für 20 h bei 80 °C gerührt. Der entstandene Niederschlag wird über Kieselgur abfiltriert und vom Filtrat alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird in 10 ml Pentan suspendiert, über eine Fritte abgetrennt und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 40.0 mg (0.09 mmol, 18 %), roter Feststoff.

Elementaranalyse für $C_{19}H_{31}BrN_2Ni$ [426.06 g/mol]: Ber. (gef.) C 53.56 (54.09), H 7.33 (7.50), N 6.57 (6.51).

EI/MS m/z (%): 426.0 (86) $[M]^+$, 344.0 (100) $[M-Br]^+$, 291.0 (26) $[M-Cp^*]^+$, 274.9 (35) $[M-(^iPr_2Im)]^+$, 210 (81) $[Ni(^iPr_2Im)]^+$, 193 (74) $[NiCp^*]^+$.

IR (ATR): 732 (w), 1021 (vw), 1135 (vw), 1159 (vw), 1216 (vs, NHC- γ_{CH}), 1301 (w), 1346 (w), 1371 (m), 1393 (w), 1409 (m), 1422 (m), 1460 (vw), 2871 (w, ν_{CH}), 2910 (m, ν_{CH}), 2975 (m, ν_{CH}), 3089 (w, $\nu_{=CH}$), 3119 (w, $\nu_{=CH}$), 3158 (vw).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 1.12 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.41 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.57 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 5.94 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 6.30 (s, 2 H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 10.6 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 23.3 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 24.2 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 53.0 ($^i\text{Pr-CH}$), 100.8 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$) 117.6 (NCCN), 172.0 (NCN).

4.3.4 Umsetzung von $\text{trans-}[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$ **2** mit Arylhalogeniden

Darstellung von $2[(^i\text{Pr}_2\text{Im})\text{-C}_6\text{H}_5]^+ [\text{NiBr}_2\text{I}_2]^{2-}$ **8**

In einem Schlenkrohr werden 260 mg (0.50 mmol) $\text{trans-}[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$ **2** eingewogen und mit 15 ml Toluol versetzt. Zu der roten Suspension werden 112 μl (204 mg, 1.00 mmol) Iodbenzol gegeben und die Reaktionslösung für 70 Stunden bei 120 °C gerührt. Der entstandene braune Niederschlag wird aus der heißen Lösung über eine Fritte abgetrennt, einmal mit 5 ml Toluol gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 250 mg (0.23 mmol, 46 %), brauner Feststoff.

Elementaranalyse für $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{I}_2\text{N}_4\text{Ni}$ [930.99 g/mol]: Ber. (gef.) C 38.70 (38.88), H 4.55 (4.88), N 6.02 (5.98).

IR (ATR): 707 (s), 733 (s), 775 (s), 1080 (w), 1114 (vw), 1139 (w), 1185 (w), 1215 (vs, NHC- γ_{CH}), 1377 (w), 1399 (vw), 1419 (vw), 1443 (s), 1453 (m), 1461 (m), 1485 (vs), 1488 (m), 1572 (w), 1605 (vw), 2879 (vw, ν_{CH}), 2935 (w, ν_{CH}), 2981 (s, ν_{CH}), 3075 (m, $\nu_{=CH}$), 3112 (m, $\nu_{=CH}$).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, Aceton- d_6): δ = 1.62 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 4.54 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 7.86 (m, 3 H, aryl- H_m + aryl- H_p), 7.97 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, aryl- H_o), 8.21 (s, 2 H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, 25 °C, Aceton- d_6): δ = 25.5 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 53.1 ($^i\text{Pr-CH}$), 121.9 (NCCN), 123.6 (aryl- C_i), 131.8 (aryl- C_{tert}), 133.1 (aryl- C_{tert}), 134.4 (aryl- C_p), 144.7 (NCN).

Darstellung von $2[(^i\text{Pr}_2\text{Im})\text{-C}_6\text{H}_5]^+ [\text{NiBr}_4]^{2-}$ **9**

In einem Schlenkrohr werden 260 mg (0.50 mmol) *trans*- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$ **2** eingewogen und mit 15 ml Toluol versetzt. Zu der roten Suspension werden 105 μl (157 mg, 1.00 mmol) Brombenzol gegeben und die Reaktionslösung für 70 Stunden bei 120 °C gerührt. Der entstandene blaue Niederschlag wird aus der heißen Lösung über eine Fritte abgetrennt, einmal mit 10 ml Toluol gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 340 mg (0.41 mmol, 81 %), blauer Feststoff.

Elementaranalyse für $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{Br}_4\text{N}_4\text{Ni}$ [836.99 g/mol]: Ber. (gef.) C 43.05 (42.25), H 5.06 (5.33), N 6.69 (6.48).

IR (ATR): 712 (s), 733 (s), 776 (vs), 1011 (vw), 1081 (vw), 1115 (vw), 1140 (w), 1181 (w), 1213 (vs, NHC- ν_{CH}), 1295 (vw), 1377 (w), 1399 (vw), 1419 (vw), 1445 (m), 1462 (m), 1466 (m), 1485 (s), 1488 (m), 1572 (w), 1606 (vw), 1640 (vw), 2936 (w, ν_{CH}), 2984 (s, ν_{CH}), 3110 (s, ν_{CH}).

^1H -NMR (400 MHz, 25 °C, Aceton- d_6): δ = 1.62 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 4.58 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 7.84 (m, 3 H, aryl- H_m + aryl- H_p), 7.96 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, aryl- H_o), 8.11 (s, 2 H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, 25 °C, Aceton- d_6): δ = 26.5 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 53.3 ($^i\text{Pr-CH}$), 121.6 (NCCN), 123.9 (aryl- C_i), 132.0 (aryl- C_{tert}), 133.3 (aryl- C_{tert}), 134.5 (aryl- C_p), 144.8 (NCN).

Darstellung von $2[(^i\text{Pr}_2\text{Im})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3]^+ [\text{NiBr}_4]^{2-}$ **10**

In einem Schlenkrohr werden 260 mg (0.50 mmol) *trans*- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$ **2** eingewogen und mit 15 ml Toluol versetzt. Zu der roten Suspension werden 121 μl (171 mg, 1.00 mmol) 4-Bromtoluol gegeben und die Reaktionslösung für 90 Stunden bei 100 °C gerührt. Der

entstandene blaue Niederschlag wird aus der heißen Lösung über eine Fritte abgetrennt, fünfmal mit je 5 ml Toluol gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 200 mg (0.23 mmol, 46 %), hellblauer Feststoff.

Elementaranalyse für $C_{32}H_{46}Br_4N_4Ni$ [865.04 g/mol]: Ber. (gef.) C 44.43 (43.44), H 5.36 (5.42), N 6.48 (6.49).

IR (ATR): 725 (m), 764 (vw), 819 (s), 831 (s), 1007 (vw), 1082 (w), 1093 (vw), 1133 (w), 1185 (m), 1207 (vs, NHC- ν_{CH}), 1221 (m), 1319 (vw), 1380 (m), 1394 (vw), 1411 (w), 1419(w), 1437 (w), 1463 (m), 1469 (m), 1475 (m), 1479 (s), 1488 (m), 1526 (vw), 1539 (vw), 1574 (vw), 1615 (w), 1618 (w), 2879 (w, ν_{CH}), 2978 (s, ν_{CH}), 3026 (m, $\nu_{=CH}$), 3061 (m, $\nu_{=CH}$), 3113 (m, $\nu_{=CH}$), 3172 (w).

1H -NMR (400 MHz, 25 °C, Aceton- d_6): δ = 1.63 (d, 12 H, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, $^iPr-CH_3$), 2.54 (s, 3 H, CH_3), 4.60 (sept, 2 H, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, ^iPr-CH), 7.67 (d, 2 H, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, aryl- H_m), 7.83 (d, 2 H, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, aryl- H_o), 8.16 (s, 2 H, NCHCHN).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, 25°C, Aceton- d_6): δ = 22.6 (CH_3), 27.5 ($^iPr-CH_3$), 52.5 (^iPr-CH), 120.1 (aryl- C_i), 122.0 (NCCN), 132.3 (aryl- C_{tert}), 133.2 (aryl- C_{tert}), 144.2 (aryl- C_p), 144.4 (NCN).

Darstellung von $2[(^iPr_2Im)-C_6H_4-F]^+ [NiBr_4]^{2-}$ **11**

In einem Schlenkrohr werden 260 mg (0.50 mmol) *trans*- $[Ni(^iPr_2Im)_2Br_2]$ **2** eingewogen und mit 15 ml Toluol versetzt. Zu der roten Suspension werden 109 μ l (175 mg, 1.00 mmol) 4-Fluorbrombenzol gegeben und die Reaktionslösung für 70 Stunden bei 120 °C gerührt. Der entstandene blaue Niederschlag wird aus der heißen Lösung über eine Fritte abgetrennt, einmal mit 5 ml Toluol gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 300 mg (0.34 mmol, 68 %), blauer Feststoff.

Elementaranalyse für $C_{30}H_{40}Br_4F_2N_4Ni$ [872.97 g/mol]: Ber. (gef.) C 41.28 (40.74), H 4.62 (4.69), N 6.42 (6.27).

IR (ATR): 740 (m), 789 (w), 844 (s), 1081 (vw), 1137 (vw), 1163 (w), 1182 (w), 1217 (vs, NHC- ν_{CH}), 1242 (w), 1378 (w), 1414 (vw), 1437 (vw), 1462 (s), 1484 (s), 1526 (m), 1613 (m), 2984 (m, ν_{CH}), 3104 (s, $\nu_{=CH}$), 3121 (s, $\nu_{=CH}$).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, Aceton- d_6): δ = 1.66 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 4.57 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 7.58 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, aryl- H_m), 8.16 (m, 4 H, NCHCHN + aryl- H_o).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, 25 °C, Aceton- d_6): δ = 27.4 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 53.4 ($^i\text{Pr-CH}$), 119.4 (aryl- C_i), 119.6 (aryl- C_m), 122.1 (NCCN), 135.5 (aryl- C_o), 144.0 (NCN), 165.5 (aryl- C_p).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, 25 °C, Aceton- d_6): δ = -107.9 (s).

Darstellung von $2[(^i\text{Pr}_2\text{Im})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OSi(CH}_3)_3]^+ [\text{NiBr}_4]^{2-}$ **12**

In einem Schlenkrohr werden 260 mg (0.50 mmol) *trans*- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$ **2** eingewogen und mit 15 ml Toluol versetzt. Zu der roten Suspension werden 266 μl (245 mg, 1.00 mmol) 4-(Trimethylsiloxy)brombenzol gegeben und die Reaktionslösung für 70 Stunden bei 120 °C gerührt. Der entstandene blaue Niederschlag wird aus der heißen Lösung über eine Fritte abgetrennt, einmal mit 10 ml Toluol gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 400 mg (0.40 mmol, 79 %), blauer Feststoff.

Elementaranalyse für $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{Br}_4\text{N}_4\text{NiO}_2\text{Si}_2$ [1013.35 g/mol]: Ber. (gef.) C 42.67 (42.31), H 5.77 (5.67), N 5.53 (5.55).

IR (ATR): 738 (w), 766 (w), 823 (m), 844 (vs), 910 (s), 1077 (vw), 1106 (w), 1136 (w), 1179 (m), 1211 (s, NHC- ν_{CH}), 1253 (s), 1280 (vs), 1375 (w), 1394 (vw), 1419 (w), 1437 (w), 1462 (m), 1469 (s), 1475 (m), 1519 (w), 1524 (m), 1526 (m), 1608 (s), 2983 (w, ν_{CH}), 3105 (w, $\nu_{=CH}$), 3151 (vw), 3322 (m).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, Aceton- d_6): δ = 0.36 (s, 9 H, Si- CH_3), 1.61 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 4.57 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 7.26 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, aryl- H_m), 7.86 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, aryl- H_o), 8.15 (s, 2 H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, 25 °C, Aceton- d_6): δ = 1.7 (Si- CH_3), 27.9 (^iPr - CH_3), 53.1 (^iPr -CH), 116.3 (aryl- C_i), 121.8 (NCCN), 123.5 (aryl- C_m), 135.2 (aryl- C_o), 144.9 (NCN), 160.6 (aryl- C_p).

^{29}Si -NMR (79 MHz, 25 °C, Aceton- d_6): δ = 21.6 (dez, $^2J_{\text{SiH}} = 6.8$ Hz).

Darstellung von $2[(^i\text{Pr}_2\text{Im})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_3)_2]^+ [\text{NiBr}_4]^{2-}$ **13**

In einem Schlenkrohr werden 260 mg (0.50 mmol) *trans*- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$ **2** eingewogen und mit 15 ml Toluol versetzt. Zu der roten Suspension werden 200 mg (1.00 mmol) 4-Brom-*N,N*-Dimethylanilin gegeben und die Reaktionslösung für 90 Stunden bei 100 °C gerührt. Der entstandene grüne Niederschlag wird aus der heißen Lösung über eine Fritte abgetrennt, fünfmal mit je 5 ml Toluol gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 200 mg (0.22 mmol, 44 %), hellvioletter Feststoff, der mit $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})\text{Br}_3]^-$ verunreinigt ist.

$\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{Br}_4\text{N}_6\text{Ni}$ [923.13 g/mol].

^1H -NMR (400 MHz, 25 °C, Aceton- d_6): δ = 1.58 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, ^iPr - CH_3), 3.22 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 4.62 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, ^iPr -CH), 7.03 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, aryl- H_m), 7.63 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, aryl- H_o), 8.05 (s, 2 H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, 25 °C, Aceton- d_6): δ = 26.1 (^iPr - CH_3), 41.2 (N- CH_3), 53.6 (^iPr -CH), 108.8 (aryl- C_i), 114.2 (aryl- C_m), 121.1 (NCCN), 133.7 (aryl- C_o), 145.9 (NCN), 154.2 (aryl- C_p).

NMR-Signale der anionischen Komponente von $[(^i\text{Pr}_2\text{Im})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_3)_2]^+ [\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})\text{Br}_3]^-$ **14**.

^1H -NMR (400 MHz, 25 °C, Aceton- d_6): δ = 1.65 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, ^iPr - CH_3), 6.73 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, ^iPr -CH), 7.14 (s, 2 H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, 25 °C, Aceton- d_6): δ = 23.9 (^iPr - CH_3), 52.8 (^iPr -CH), 118.8 (NCCN), 170.0 (NCN).

4.4 Darstellung von Komplexen des Typs $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{Ar}_F)]$

Darstellung von *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,3,6\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ 15

In einem Schlenkrohr werden 420 mg (0.50 mmol) $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** eingewogen, mit 20 ml THF versetzt und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Zu der gelben Suspension werden 130 μl (1.21 mmol) 1,2,3,4- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ gegeben und unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in 10 ml Hexan suspendiert, über eine Fritte abgetrennt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 420 mg (0.82 mmol, 81 %), gelber Feststoff.

Elementaranalyse für $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{F}_4\text{N}_4\text{Ni}$ [513.24 g/mol]: Ber. (gef.) C 56.16 (55.32), H 6.68 (6.77), N 10.92 (10.52).

IR (ATR): 707 (w), 729 (w), 793 (w), 833 (w), 965 (w), 1132 (w), 1207 (s), 1218 (s, NHC- ν_{CH}), 1304 (w), 1371 (w), 1393 (m), 1429 (m), 1446 (s), 1449 (s), 1472 (w), 2936 (w, ν_{CH}), 2977 (m, ν_{CH}), 3073 (w, ν_{CH}).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 $^\circ\text{C}$, C_6D_6): δ = 1.13 (bs, 12 H, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.45 (bs, 12 H, $^i\text{Pr-CH}_3$), 6.14 (bs, 1 H, aryl-*H*), 6.25 (s, 4 H, NCHCHN), 6.31 (m, 1 H, aryl-*H*), 6.61 (sept, 4 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, 25 $^\circ\text{C}$, C_6D_6): δ = 22.6 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 24.5 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 52.1 ($^i\text{Pr-CH}$), 115.9 (NCCN), 175.8 (NCN).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.4 MHz, 25 $^\circ\text{C}$, C_6D_6): δ = -93.4 (br d, 1 F, $^5\text{J}_{\text{FF}} = 16.3\text{ Hz}$, aryl- F_o), -111.9 (br d, 1 F, $^3\text{J}_{\text{FF}} = 30.1\text{ Hz}$, aryl- F_o), -146.5 (dd, 1 F, $^3\text{J}_{\text{FF}} = 30.1\text{ Hz}$, $^5\text{J}_{\text{FF}} = 16.3\text{ Hz}$, aryl- F_m), -361.0 (s, 1 F, Ni-*F*).

Darstellung von *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$ 16

In einem Schlenkrohr werden 210 mg (0.25 mmol) $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** eingewogen, mit 15 ml THF versetzt und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Zu der gelben Suspension werden 58 μl (0.50 mmol) 1,2,3,5- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ gegeben und unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt.

Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in 10 ml Hexan suspendiert, über eine Fritte abgetrennt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 210 mg (0.41 mmol, 82 %), gelber Feststoff.

Elementaranalyse für $C_{24}H_{34}F_4N_4Ni$ [513.24 g/mol]: Ber. (gef.) C 56.16 (55.61), H 6.68 (7.00), N 10.92 (10.53).

IR (ATR): 738 (w), 776 (s), 817 (w), 854 (w), 883 (vw), 979 (m), 1029 (vw), 1097 (m), 1132 (w), 1160 (m), 1182 (w), 1212 (vs, NHC- ν_{CH}), 1273 (vw), 1305 (w), 1370 (m), 1394 (m), 1429 (s), 1457 (m), 1472 (m), 1579 (w), 1602 (m), 1666 (vw), 2874 (vw, ν_{CH}), 2940 (w, ν_{CH}), 2974 (s, ν_{CH}), 3050 (vw, $\nu_{=CH}$).

1H -NMR (400 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 1.11 (bs, 12 H, $^iPr-CH_3$), 1.40 (bs, 12 H, $^iPr-CH_3$), 6.22 (s, 4 H, NCHCHN), 6.26 (m, 1 H, aryl-H), 6.45 (sept, 4 H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, ^iPr-CH), 7.08 (bd, 1 H, aryl-H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 22.7 ($^iPr-CH_3$), 24.0 ($^iPr-CH_3$), 52.0 (^iPr-CH), 115.8 (NCCN), 178.0 (NCN).

^{19}F -NMR (376.4 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = -120.8 (d, 1 F, $^5J_{FF} = 17.0$ Hz, aryl- F_m), -121.5 (ddd, 1 F, $^3J_{FF} = 31.3$ Hz, $^5J_{FF} = 17.0$ Hz, $^4J_{FF} = 6.1$ Hz, aryl- F_o), -137.9 (d, 1 F, $^3J_{FF} = 31.3$ Hz, aryl- F_m), -355.9 (s, 1 F, Ni-F).

Darstellung von *trans*-[Ni(iPr_2Im)₂(F)(2,4,5- $C_6F_3H_2$)] **17**

In einem Schlenkrohr werden 420 mg (0.50 mmol) $[Ni_2(^iPr_2Im)_4(COD)]$ **1** eingewogen, mit 20 ml THF versetzt und auf -78 °C gekühlt. Zu der gelben Suspension werden 140 μ l (1.25 mmol) 1,2,4,5- $C_6F_4H_2$ gegeben und unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in 10 ml Hexan suspendiert, über eine Fritte abgetrennt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 410 mg (0.80 mmol, 79 %), gelber Feststoff.

$C_{24}H_{34}F_4N_4Ni$ [513.24 g/mol].

IR (ATR): 790 (m), 867 (m), 1114 (m), 1166 (m), 1218 (vs, NHC- ν_{CH}), 1372 (m), 1393 (m), 1410 (w), 1429 (m), 1444 (w), 1463 (s), 1466 (s), 1419 (m), 2980(m, ν_{CH}), 3065 (w, $\nu_{=CH}$).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 1.09 (bs, 12 H, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.41 (bs, 12 H, $^i\text{Pr-CH}_3$), 6.24 (s, 4 H, NCHCHN), 6.31 (m, 1 H, aryl-H), 6.42 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 7.25 (m, 1 H, aryl-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 22.8 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 23.0 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 52.0 ($^i\text{Pr-CH}$), 115.8 (NCCN), 178.7 (NCN).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.4 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = -93.3 (dd, 1 F, $^5J_{\text{FF}} = 16.3$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 1.9$ Hz, aryl- F_o), -145.9 (dd, 1 F, $^3J_{\text{FF}} = 20.9$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 1.9$ Hz, aryl- F_p), -147.7 (dd, 1 F, $^3J_{\text{FF}} = 20.9$ Hz, $^5J_{\text{FF}} = 16.3$ Hz, aryl- F_m), -354.4 (s, 1 F, Ni-F).

Es kann außerdem zu einem geringen Anteil das C-H-Aktivierungsprodukt *trans*- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})]$ **18** detektiert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = -13.44 (m, 1 H, Ni-H), 1.22 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CH_3), 6.21 (s, 4 H, NCHCHN), 6.67 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 7.48 (m, 1 H, aryl-H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.4 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = -116.1 (m, 2 F, aryl- F_o), -142.7 (m, 2 F, aryl- F_m).

Darstellung von *trans*- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(4\text{-(CF}_3\text{)}\text{-}2,3,6\text{-C}_6\text{F}_3\text{H})]$ **19**

In einem Schlenkrohr werden 210 mg (0.25 mmol) $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** eingewogen, mit 15 ml THF versetzt und auf -78 °C gekühlt. Zu der gelben Suspension werden 109 μl (0.50 mmol) 1-(CF₃)-2,3,4,5-C₆F₄H gegeben und unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in 10 ml Hexan suspendiert, über eine Fritte abgetrennt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 220 mg (0.38 mmol, 76 %), gelber Feststoff.

Elementaranalyse für $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{F}_7\text{N}_4\text{Ni}$ [581.24 g/mol]: Ber. (gef.) C 51.66 (50.98), H 5.72 (5.97), N 9.64 (9.44).

IR (ATR): 704 (m), 715 (m), 736 (vw), 816 (m), 863 (vw), 914 (w), 1001 (m), 1127 (vs), 1160 (m), 1196 (w), 1212 (s, NHC- ν_{CH}), 1223 (m), 1246 (m), 1303 (m), 1337 (s), 1371 (w), 1394 (m), 1412 (vs), 1436 (w), 1457 (s), 1472 (w), 1613 (vw), 2877 (vw, ν_{CH}), 2939 (w, ν_{CH}), 2980 (m, ν_{CH}), 3049 (vw, $\nu_{=\text{CH}}$).

¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ = 1.07 (bs, 12 H, ⁱPr-CH₃), 1.42 (bs, 12 H, ⁱPr-CH₃), 6.23 (s, 4 H, NCHCHN), 6.49 (sept, 4 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁱPr-CH), 6.49 (m, 1 H, aryl-H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ = 22.4 (ⁱPr-CH₃), 24.4 (ⁱPr-CH₃), 52.1 (ⁱPr-CH), 116.1 (NCCN), 174.8 (NCN).

¹⁹F-NMR (376.4 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ = -59.9 (d, 3 F, ⁴J_{FF} = 12.3 Hz, CF₃), -91.0 (d, 1 F, ⁵J_{FF} = 15.3 Hz, aryl-F_o), -110.3 (dd, 1 F, ³J_{FF} = 29.5 Hz, ⁴J_{FF} = 4.0 Hz, aryl-F_o), -149.4 (ddq, 1 F, ³J_{FF} = 29.5 Hz, ⁴J_{FF} = 12.3 Hz, ⁵J_{FF} = 15.3 Hz, aryl-F_m), -365.3 (s, 1 F, Ni-F).

Als Nebenprodukt kann zu einem Anteil von etwa 6 % die Verbindung *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(3-(CF₃)-2,5,6-C₆F₃H)] **20** detektiert werden.

¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ = 1.07 (bs, 12 H, ⁱPr-CH₃), 1.42 (bs, 12 H, ⁱPr-CH₃), 6.20 (s, 4 H, NCHCHN), 6.49 (m, 1 H, aryl-H), 6.57 (sept, 4 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ⁱPr-CH).

¹⁹F-NMR (376.4 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ = -60.8 (d, 3 F, ⁴J_{FF} = 13.2 Hz, CF₃), -90.6 (d, 1 F, ⁵J_{FF} = 15.6 Hz, aryl-F_o), -109.8 (d, 1 F, ³J_{FF} = 30.1 Hz, aryl-F_o), -145.1 (dd, 1 F, ³J_{FF} = 30.1 Hz, ⁵J_{FF} = 15.6 Hz, aryl-F_m), -368.5 (s, 1 F, Ni-F).

Darstellung von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(3-(CF₃)-2,4,5-C₆F₃H)] **21**

In einem Schlenkrohr werden 210 mg (0.25 mmol) [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **1** eingewogen und mit 15 ml Toluol versetzt. Zu der gelben Suspension werden 68.0 µl (0.50 mmol) 1-(CF₃)-2,3,5,6-C₆F₄H gegeben und unter Rühren für 64 Stunden auf 60 °C erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in 15 ml Hexan suspendiert, über eine Fritte abgetrennt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 120 mg (0.21 mmol, 42 %), gelber Feststoff.

C₂₅H₃₃F₇N₄Ni [581.24 g/mol].

¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ = 1.24 (bs, 24 H, ⁱPr-CH₃), 6.21 (s, 4 H, NCHCHN), 6.40 (sept, 4 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁱPr-CH), 7.49 (bt, 1 H, aryl-H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ = 22.7 (ⁱPr-CH₃), 24.1 (ⁱPr-CH₃), 52.1 (ⁱPr-CH), 116.1 (NCCN).

¹⁹F-NMR (376.4 MHz, 25 °C, C₆D₆): $\delta = -56.2$ (dd, 3 F, $^4J_{\text{FF}} = 21.6$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 24.7$ Hz, CF₃), -92.7 (ddq, 1 F, $^5J_{\text{FF}} = 16.5$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 4.3$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 21.6$ Hz, aryl-F_o), -145.6 (dd, 1 F, $^3J_{\text{FF}} = 20.5$ Hz, $^5J_{\text{FF}} = 16.5$ Hz, aryl-F_m), -147.7 (ddq, 1 F, $^4J_{\text{FF}} = 4.3$ Hz, $^3J_{\text{FF}} = 20.5$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 24.7$ Hz, aryl-F_p), -364.8 (s, 1 F, Ni-F).

Als Nebenprodukt kann zu einem Anteil von etwa 6 % die Verbindung *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(2-(CF₃)-3,4,6-C₆F₃H)] **22** detektiert werden.

¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, C₆D₆): $\delta = 1.24$ (bs, 24 H, ⁱPr-CH₃), 6.17 (s, 4H, NCHCHN), 6.46 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, ⁱPr-CH), 6.67 (m, 1 H, aryl-H).

¹⁹F-NMR (376.4 MHz, 25 °C, C₆D₆): $\delta = -55.7$ (d, 3 F, $^4J_{\text{FF}} = 18.5$ Hz, CF₃), -79.7 (m, 1 F, aryl-F_o), -144.3 (dd, 1 F, $^3J_{\text{FF}} = 19.9$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 3.2$ Hz, aryl-F_p), -146.1 (ddq, 1 F, $^3J_{\text{FF}} = 19.9$ Hz, $^5J_{\text{FF}} = 15.6$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 18.5$ Hz, aryl-F_m), -372.1 (s, 1 F, Ni-F).

Darstellung von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(3-C₆FH₄)] **23**

In einem NMR-Rohr werden 10.5 mg (125 μ mol) [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **1** eingewogen und mit 0.60 ml C₆D₆ versetzt. Zu der gelben Suspension werden 5.00 μ l (0.05 mmol) 1,3-C₆F₂H₄ gegeben und für 72 Stunden auf 40 °C erhitzt. Anschließend wird das mittlerweile braune Reaktionsgemisch NMR-spektroskopisch untersucht. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren liefern aufgrund der durch das Erhitzen entstandenen Zersetzungsprodukte von **1** keine auswertbaren Ergebnisse.

¹⁹F-NMR (188.3 MHz, 23 °C, C₆D₆): $\delta = -117.1$ (s, 1 F, aryl-F_m), -347.5 (s, 1 F, Ni-F).

Darstellung von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(4-C₆FH₄)] **24**

In einem NMR-Rohr werden 10.5 mg (125 μ mol) [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **1** eingewogen und mit 0.60 ml C₆D₆ versetzt. Zu der gelben Suspension werden 5.00 μ l (0.05 mmol) 1,4-C₆F₂H₄ gegeben und für 72 Stunden auf 40 °C erhitzt. Anschließend wird das mittlerweile braune

Reaktionsgemisch NMR-spektroskopisch untersucht. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren liefern aufgrund der durch das Erhitzen entstandenen Zersetzungsprodukte von **1** keine auswertbaren Ergebnisse.

^{19}F -NMR (188.3 MHz, 23 °C, C_6D_6): $\delta = -125.1$ (s, 1 F, aryl-F), -347.8 (s, 1 F, Ni-F).

4.5 Umsetzung von Komplexen des Typs $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{Ar}_\text{F})]$ mit Silanen

Darstellung von *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ **27**

In einem Schlenkrohr werden 275 mg (0.50 mmol) *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ **25** eingewogen und mit 10 ml Toluol versetzt. Zu der gelben Lösung werden 65.0 μl (0.50 mmol) PhSiH_3 gegeben und die Reaktionslösung für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die unlöslichen Bestandteile über Kieselgur abfiltriert, das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand in 15 ml Pentan aufgenommen. Das Produkt wird bei -40 °C im Kühlschrank auskristallisiert, über eine Fritte abgetrennt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 60 mg (0.11 mmol, 22 %), hellgelbe Kristalle. NMR-Versuche zeigen, dass die Umsetzung quantitativ abläuft und die schlechte Ausbeute auf die Isolierung des Produktes zurückzuführen ist.

Elementaranalyse für $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{F}_5\text{N}_4\text{Ni}$ [530.20 g/mol]: Ber. (gef.) C 54.26 (54.34), H 6.26 (6.21), N 10.55 (10.47).

EI/MS m/z (%): 530 (85) $[\text{M}]^+$, 510 (93) $[\text{M}-\text{HF}]^+$, 361 (90) $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2]^+$, 153 (100) $[\text{Pr}_2\text{Im}+\text{H}]^+$.

IR (KBr): 527 (w), 577 (w), 611 (vw), 628 (vw), 673 (m), 692 (s), 706 (m), 749 (m), 809 (vw), 881 (w), 939 (s), 999 (m), 1037 (s), 1056 (m), 1081 (w), 1134 (m), 1170 (vw), 1214 (s, NHC- ν_{CH}), 1280 (vw), 1302 (s), 1368 (s), 1431 (vs), 1488 (s), 1601 (w), 1627 (w), 1808 (s, br, $\nu_{\text{Ni-H}}$), 2875 (m, ν_{CH}), 2939 (m, ν_{CH}), 2979 (s, ν_{CH}), 3145 (w, $\nu_{=\text{CH}}$), 3181 (w).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = -13,99$ (m, 1 H, Ni-H), 1.21 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 5.87 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $i\text{Pr-CH}$), 6.37 (s, 4H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = 23.49$ ($i\text{Pr-CH}_3$), 52.55 ($i\text{Pr-CH}$), 116.32 (NCCN), 187.41 (NCN).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.4 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = -114.8$ (m, 2 F, aryl- F_o), -164.8 (m, 3 F, aryl- F_m + aryl- F_p).

Darstellung von *trans*-[Ni($i\text{Pr}_2\text{Im}$)₂(H)(4-(CF₃)C₆F₄)] **28**

In einem Schlenkrohr werden 300 mg (0.50 mmol) *trans*-[Ni($i\text{Pr}_2\text{Im}$)₂(F)(4-(CF₃)C₆F₄)] **26** eingewogen und mit 10 ml Toluol versetzt. Zu der gelben Lösung werden 65.0 μl (0.50 mmol) PhSiH_3 gegeben und die Reaktionslösung für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in 15 ml Pentan aufgenommen und die unlöslichen Bestandteile über Kieselgur abfiltriert. Das Produkt wird bei -40 °C im Kühlschrank auskristallisiert, über eine Fritte abgetrennt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 50 mg (0.09 mmol, 18 %), hellgelbe Kristalle. NMR-Versuche zeigen, dass die Umsetzung quantitativ abläuft und die schlechte Ausbeute auf die Isolierung des Produktes zurückzuführen ist.

Elementaranalyse für $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{F}_7\text{N}_4\text{Ni}$ [580.19 g/mol]: Ber. (gef.) C 51.66 (51.96), H 5.72 (6.02), N 9.64 (8.70).

EI/MS m/z (%): 580 (25) $[\text{M}]^+$, 560 (34) $[\text{M-HF}]^+$, 361 (93) $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]^+$, 153 (99) $[i\text{Pr}_2\text{Im+H}]^+$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = -13.68$ (m, 1 H, $J = 5.1$ Hz, Ni-H), 1.20 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 5.84 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $i\text{Pr-CH}$), 6.35 (s, 4H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = 23.5$ ($i\text{Pr-CH}_3$), 52.6 ($i\text{Pr-CH}$), 116.5 (NCCN), 186.3 (NCN).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.4 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = -55.2$ (t, 3 F, $^4J_{\text{FF}} = 21.2$ Hz, CF_3), -114.1 (m, 2 F, aryl- F_o), -145.8 (m, 2 F, aryl- F_m).

Darstellung von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(2,3,5,6-C₆F₄H)] 30 (Umlagerung)

Eine kleine Menge des Hydrido-Komplexes *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(C₆F₅)] **27** wird in 0.70 ml C₆D₆ gelöst, auf 60 °C erwärmt und ¹H- und ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 90 Minuten Reaktionszeit ist die Umlagerung vollständig.

¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ = 1.30 (bs, 24 H, ⁱPr-CH₃), 6.23-6.29 (m, 1 H, aryl-H), 6.31 (s, 4H, NCHCHN), 6.56 (sept, 4H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁱPr-CH).

¹⁹F-NMR (376.4 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ = -117.7 (m, 2 F, aryl-F_o), -143.5 (m, 2 F, aryl-F_m), -374.2 (s, 1 F, Ni-F).

Darstellung von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(η²-C,C-(CF₃)C₆F₄H)] 31 (Umlagerung)

Eine kleine Menge des Hydrido-Komplexes *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(4-(CF₃)C₆F₄)] **28** wird in 0.70 ml C₆D₆ gelöst, auf 60 °C erwärmt und ¹H- und ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht. Nach etwa 60 Minuten lassen sich die Signale des η²-koordinierten Intermediates detektieren.

¹H-NMR (400 MHz, 60 °C, C₆D₆): δ = 1.07 (bs, 24 H, ⁱPr-CH₃), 5.06 (bsept, 4H, ⁱPr-CH), 5.56 (m, 1H, aryl-H) 6.38 (s, 4H, NCHCHN).

¹⁹F-NMR (376.4 MHz, 60 °C, C₆D₆): δ = -49.6 (t, 3 F, ⁴J_{FF} = 12.3 Hz, CF₃), -142.8 (bs, 2 F, aryl-F_o), -155.5 (bs 2 F, aryl-F_m).

Darstellung von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(η²-C,C-(CF₃)C₆F₄H)] 31 (direkte Synthese)

In einem Schlenkrohr werden 210 mg (0.25 mmol) [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **1** eingewogen und mit 15 ml Toluol versetzt. Zu der gelben Suspension werden 68.0 µl (0.50 mmol) 1-(CF₃)-2,3,5,6-C₆F₄H gegeben und bei Raumtemperatur für 75 Minuten gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in 10 ml Hexan suspendiert, über eine Fritte abgetrennt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 140 mg (0.24 mmol, 48 %), gelber Feststoff.

Elementaranalyse für $C_{25}H_{33}F_7N_4Ni$ [581.24 g/mol]: Ber. (gef.) C 51.66 (51.72), H 5.72 (6.11), N 9.64 (9.51).

1H -NMR (200 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ = 1.04 (bs, 24 H, $^iPr-CH_3$), 5.04 (bsept, 4H, ^iPr-CH), 5.62 (m, 1H, aryl-*H*), 6.31 (s, 4H, NCHCHN).

^{19}F -NMR (188.3 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ = -49.3 (t, 3 F, $^4J_{FF}$ = 12.3 Hz, CF_3), -142.6 (bs, 2 F, aryl- F_o), -155.6 (bs 2 F, aryl- F_m).

Darstellung von *trans*-[Ni(iPr_2Im)₂(F)(3-(CF_3)-2,4,5- C_6F_3H)] **21** (Umlagerung)

Eine kleine Menge des Hydrido-Komplexes *trans*-[Ni(iPr_2Im)₂(H)(4-(CF_3) C_6F_4)] **28** wird in 0.70 ml C_6D_6 gelöst, auf 60 °C erwärmt und 1H - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 24 Stunden werden zwei Signalsätze in einem Verhältnis von etwa 80 % zu 20 %, basierend auf der Integration der Fluorid-Signale beider Produkte, detektiert. Der Komplex, in dem sich die CF_3 -Gruppe in *meta*-Position zur aktivierten C–F-Bindung befindet, ist hierbei das Hauptprodukt.

1H -NMR (400 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 1.26 (bd, 24 H, $^iPr-CH_3$), 6.29 (s, 4H, NCHCHN), 6.38 (sept, 4H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, ^iPr-CH), 7.43 (bt, 1 H, aryl-*H*).

^{19}F -NMR (376.4 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = -56.3 (dd, 3 F, $^4J_{FF}$ = 21.4 Hz, $^4J_{FF}$ = 24.6 Hz, CF_3), -92.5 (ddq, 1 F, $^5J_{FF}$ = 16.4 Hz, $^4J_{FF}$ = 3.5 Hz, $^4J_{FF}$ = 21.4 Hz, aryl- F_o), -146.0 (dd, 1 F, $^3J_{FF}$ = 20.4 Hz, $^5J_{FF}$ = 16.4 Hz, aryl- F_m), -147.7 (ddq, 1 F, $^4J_{FF}$ = 3.5 Hz, $^3J_{FF}$ = 20.4 Hz, $^4J_{FF}$ = 24.6 Hz, aryl- F_p), -368.0 (s, 1 F, Ni-*F*).

Als Nebenprodukt lässt sich der C–F-Aktivierungs-Komplex *trans*-[Ni(iPr_2Im)₂(F)(6-(CF_3)-2,4,5- C_6F_3H)] **22** detektieren.

1H -NMR (400 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 1.20 (bd, 24 H, $^iPr-CH_3$), 6.34 (s, 4H, NCHCHN), 6.45 (sept, 4H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, ^iPr-CH), 6.65 (m, 1 H, aryl-*H*).

^{19}F -NMR (376.4 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = -56.3$ (d, 3 F, $^4J_{\text{FF}} = 18.8$ Hz, CF_3), -79.7 (dd, 1 F, $^5J_{\text{FF}} = 15.5$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 3.6$ Hz, aryl- F_o), -144.5 (dd, 1 F, $^3J_{\text{FF}} = 20.0$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 3.6$ Hz, aryl- F_p), -145.8 (ddq, 1 F, $^3J_{\text{FF}} = 20.0$ Hz, $^5J_{\text{FF}} = 15.5$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 18.8$ Hz, aryl- F_m), -378.8 (s, 1 F, Ni- F).

4.6 Katalytische Umsetzung perfluorierter Aromaten mit Silanen

Allgemeine Vorschrift für die katalytischen Hydrodefluorierungsreaktionen

1.25 mmol des Silans (Et_3SiH : 199 μl ; Ph_3SiH : 326 mg) werden zu einer Suspension von 10 mg (0.013 mmol) $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** und 0.25 mmol des jeweiligen Perfluoraromaten (C_6F_6 : 29 μl ; C_7F_8 : 35 μL) in 3 ml Benzol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für mehrere Tage bei 60 bzw. 80 °C gerührt. Die Produkte wurden anschließend mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie identifiziert. Die Identifikation wurde durch den Vergleich mit Daten kommerziell erhältlicher Proben bestätigt.

4.7 Umsetzung zweifach aktivierter Fluoraromaten mit Silanen

Darstellung von $[\text{1,4-(Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl}))_2(\text{C}_6\text{F}_4)]$ **34**

In einem Schlenkrohr werden 183 mg (0.20 mmol) $[\text{1,4-(Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F}))_2(\text{C}_6\text{F}_4)]$ **32** eingewogen und mit 10 ml THF versetzt. Zu der gelben Suspension werden 51.0 μl (0.40 mmol) Me_3SiCl gegeben und die Reaktionslösung für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand in 10 ml Hexan suspendiert. Das unlösliche Produkt wird über eine Fritte abgetrennt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 110 mg (0.12 mmol, 60 %), gelber Feststoff.

Elementaranalyse für $\text{C}_{42}\text{H}_{64}\text{N}_8\text{Ni}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$ [945.3 g/mol]: Ber. (gef.) C: 53.36 (52.89), H 6.82 (6.98), N 11.85 (11.62).

IR (ATR): 729 (m), 896 (s), 1028 (vw), 1132 (w), 1212 (vs, NHC- ν_{CH}), 1264 (vw), 1307 (w), 1369 (s), 1393 (s), 1413 (m), 1427 (s), 1437 (w), 1448 (w), 1458 (w), 1465 (w), 1472 (w), 1476 (w), 2873 (vw, ν_{CH}), 2934 (w, ν_{CH}), 2976 (m, ν_{CH}), 3082 (vw, $\nu_{=CH}$), 3121 (vw, $\nu_{=CH}$).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, THF- d_8): δ = 1.17 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.48 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 6.35 (sept, 8 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 6.83 (s, 8 H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, 25 °C, THF- d_8): δ = 21.6 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 22.5 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 51.3 ($^i\text{Pr-CH}$), 115.7 (NCCN), 176.7 (NCN).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, 25 °C, THF- d_8): δ = -121.9 (s, 4 F, aryl-F).

Darstellung von [4,4'-(Ni($^i\text{Pr}_2\text{Im}$) $_2(\text{Cl})$) $_2(\text{C}_{12}\text{F}_8)$] **35**

In einem Schlenkrohr werden 160 mg (0.15 mmol) [4,4'-(Ni($^i\text{Pr}_2\text{Im}$) $_2(\text{F})$) $_2(\text{C}_{12}\text{F}_8)$] **33** eingewogen und mit 10 ml THF versetzt. Zu der gelben Suspension werden 45.0 μl (0.36 mmol) Me_3SiCl gegeben und die Reaktionslösung für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand in 5 ml Hexan suspendiert. Das unlösliche Produkt wird über eine Fritte abgetrennt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 120 mg (0.11 mmol, 73 %), gelber Feststoff.

Elementaranalyse für $\text{C}_{48}\text{H}_{64}\text{N}_8\text{Ni}_2\text{F}_8\text{Cl}_2$ [1093.4 g/mol]: Ber. (gef.) C: 52.73 (52.97), H 5.90 (5.86), N 10.25 (10.47).

IR (ATR): 708 (s), 733 (vw), 925 (s), 958 (w), 1028 (vw), 1131 (w), 1188 (w), 1213 (vs, NHC- ν_{CH}), 1305 (w), 1370 (m), 1393 (m), 1411 (s), 1423 (s), 1427 (vs), 1431 (s), 1457 (w), 1465 (w), 1472 (w), 1476 (w), 1627 (vw), 2873 (vw, ν_{CH}), 2935 (vw, ν_{CH}), 2976 (w, ν_{CH}), 3091 (vw, $\nu_{=CH}$), 3125 (vw, $\nu_{=CH}$).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 1.15 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.47 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 6.13 (s, 8 H, NCHCHN), 6.56 (sept, 8 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 22.5 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 24.3 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 52.2 ($^i\text{Pr-CH}$), 116.6 (NCCN), 174.0 (NCN).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = -117.9 (m, 4 F, aryl- F_m), -143.4 (m, 4 F, aryl- F_o).

5 Kristallstrukturuntersuchungen

5.1 Datensammlung und Verfeinerung

Die Messungen zu den Kristallstrukturanalysen der vorliegenden Arbeit wurden auf einem Flächendetektordiffraktometer (IPDS) der Firma STOE durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente eine Mo-Anode mit nachgeschaltetem Graphitmonochromator (Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm). Die Kristalle wurden unter Perfluoretheröl ausgesucht und mit wenig Öl an einem Glasfaden auf dem Goniometerkopf befestigt.

Die Strukturanalysen gliedern sich in folgende Schritte:

1. Die Bestimmung der Orientierungsmatrix und der Gitterkonstanten anhand der Orientierungsparameter durch die Auswahl von 500-1500 Reflexen im gesamten Messbereich aus mehreren Aufnahmen bei verschiedenen Drehwinkeln.
2. Die Bestimmung der Reflexintensitäten durch Anpassen der Integrationsbedingungen an das gemittelte Reflexprofil und anschließendes Auslesen aller Aufnahmen.
3. Die Datenreduktion und Korrekturen mit Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur.
4. Die Strukturbestimmung und -verfeinerung mit Hilfe des Programmsystems SHELXS-97,^[152] SHELXL-97,^[153] sowie SHELXTL 6.14^[154] an einem Windows PC.

Die Lösung der Kristallstruktur erfolgte mit Hilfe von Direkten Methoden oder nach der Patterson-Methode und anschließenden Differenzfouriersynthesen sowie einer Optimierung der Atomparameter durch die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_0^2 für die gesamte Matrix. Dabei wurde folgende Gewichtung verwendet:

$$\frac{1}{w} = \sigma^2 F_0^2 + (aP)^2 + bP \quad \text{mit} \quad P = \frac{\max(F_0^2, 0) + 2F_0^1}{3}$$

Als Koeffizienten a und b wurden die von SHELXL-97 vorgeschlagenen Werte übernommen. Für die ermittelten Gütewerte gilt damit:

$$R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}; \quad wR_2 = \left[\frac{\sum w (F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w (F_0^2)^2} \right]^{0,5}$$

Die Ni-, N-, Br-, F- und C-Atome wurden generell anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden für idealisierte Lagen berechnet. Die Abbildungen der Molekülstrukturen im Kristall wurden mit den Programmen Diamond 2.1e bzw. 3.1e erstellt.^[155] Die Wasserstoffatome der Liganden werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

5.2 Kristallografische Daten

trans-[Ni(ⁱPr₂Im)₂Br₂] 2 *1 DME

Summenformel	C ₁₁ H ₂₁ OBrN ₂ Ni _{0.5}
Molekulargewicht [g/mol]	306.56
Meßtemperatur [K]	200
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Gitterkonstanten	a = 10.1475(11) Å b = 9.3962(6) Å β = 107.707(8) ° c = 15.7728(15) Å
Volumen [Å ³]	1432.7(2)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.421
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.489
F(000)	632
Messbereich θ [°]	2.13 bis 26.51
Gemessene Reflexe	7335
Unabhängige Reflexe	2560 [R _{int} = 0.0309]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	2560
Anzahl der verfeinerten Parameter	147
Goof	1.092
R ₁ ; wR ₂ [I > 2 σ (I)]	0.0488; 0.1254
R ₁ ; wR ₂ [alle Daten]	0.0547; 0.1300
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.980; -1.040

$$2[(\text{Pr}_2\text{Im})\text{-C}_6\text{H}_5]^+ [\text{NiBr}_2\text{I}_2]^{2-} \cdot 8$$

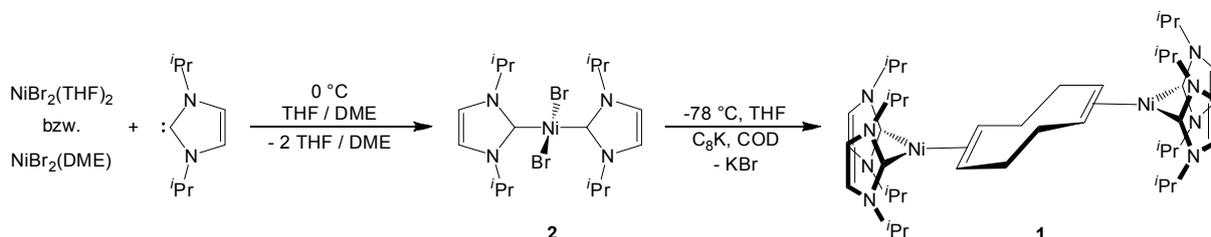
Summenformel	$\text{C}_{60}\text{H}_{84}\text{Br}_4\text{I}_4\text{N}_8\text{Ni}_2$	
Molekulargewicht [g/mol]	1674.05	
Meßtemperatur [K]	200	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten	$a = 21.236(4) \text{ Å}$	
	$b = 20.872(4) \text{ Å}$	$\beta = 106.39(3)^\circ$
	$c = 16.673(3) \text{ Å}$	
Volumen [Å ³]	7090(2)	
Z	4	
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.568	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5.080	
F(000)	3344	
Messbereich θ [°]	1.40 bis 26.72	
Gemessene Reflexe	54141	
Unabhängige Reflexe	14115 [$R_{\text{int}} = 0.0809$]	
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	10779	
Anzahl der verfeinerten Parameter	719	
Goof	1.068	
$R_1; wR_2$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0816; 0.2208	
$R_1; wR_2$ [alle Daten]	0.1020; 0.2370	
Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	3.232; -1.480	

***trans*-[Ni(¹Pr₂Im)₂(H)(4-(CF₃)C₆F₄)] 28**

Summenformel	C ₂₅ H ₃₅ F ₇ N ₄ Ni	
Molekulargewicht [g/mol]	583.26	
Meßtemperatur [K]	203	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/m	
Gitterkonstanten	a = 20.229(3) Å	β = 119.72(3) °
	b = 14.609(2) Å	
	c = 11.919(2) Å	
Volumen [Å ³]	3059.0(12)	
Z	4	
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.266	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.695	
F(000)	1216	
Messbereich θ [°]	3.44 bis 27.77	
Gemessene Reflexe	12346	
Unabhängige Reflexe	3688 [R _{int} = 0.1004]	
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	2624	
Anzahl der verfeinerten Parameter	208	
Goof	1.097	
R ₁ ; wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0706; 0.1642	
R ₁ ; wR ₂ [alle Daten]	0.1056; 0.1861	
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.403; -0.417	

6 Zusammenfassung

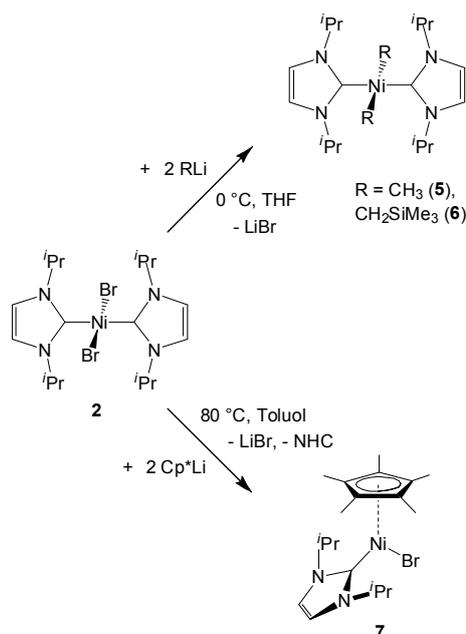
Die vorliegende Arbeit befasst sich zum einen mit der Synthese und Reaktivität des zweiwertigen Nickel-Biscarben-Komplexes *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂Br₂] **2**, zum anderen mit der Aktivierung von C–F-Bindungen fluorierter Aromaten und dem Einsatz von [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **1** in der stöchiometrischen und katalytischen Hydrodefluorierung.



Der Komplex [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **1** dient in der eigenen Gruppe bereits seit mehreren Jahren als Quelle für das elektronenreiche Komplexfragment {Ni(ⁱPr₂Im)₂}, welches unter anderem zur Aktivierung von C–C-, C–S- und C–F-Bindungen eingesetzt wird. Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine kostengünstigere und synthetisch deutlich weniger aufwändige Route, basierend auf der Reduktion von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂Br₂] **2** mit Natriumsand oder C₈K, zur Darstellung von **1** etabliert werden. Neben der Synthese des verbrückten Komplexes **1** gelang auf diese Weise auch die der einfach koordinierten Verbindung [Ni(ⁱPr₂Im)₂(COE)] **4**.

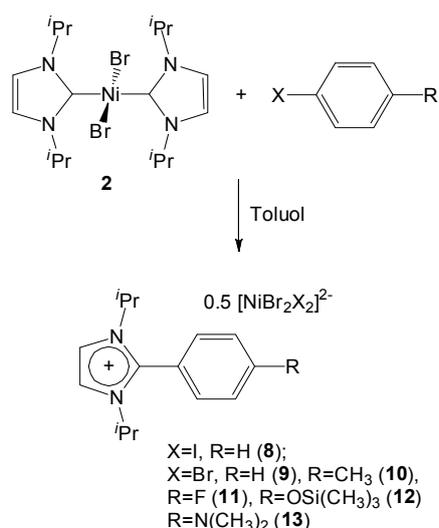
Ebenfalls untersucht wurde die Reaktivität von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂Br₂] **2** gegenüber einigen ausgewählten Reagenzien. Dabei konnten durch die Umsetzung mit Lithiumorganyle die Komplexe *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(CH₃)₂] **5**, *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(CH₂Si(CH₃)₃)₂] **6** und [(η^5 -C₅(CH₃)₅)Ni(ⁱPr₂Im)Br] **7** dargestellt werden.

Während es sich bei **5** und **6** um vierfach koordinierte, quadratisch planare Komplexe handelt, ist das Nickelatom in **7** lediglich von einem Cp^{*}-, einem Carben- und einem Chloro-



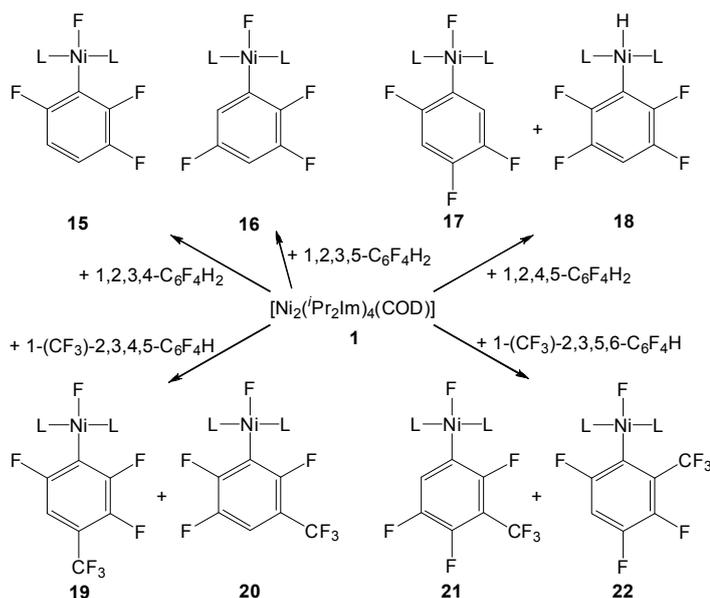
Liganden umgeben. Dieses Strukturmotiv wurde in der Nickel-Chemie bisher nur sehr selten beobachtet.

Wird *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂Br₂] **2** in Toluol bei hohen Temperaturen mit verschiedenen Arylhalogeniden umgesetzt, so führt dies zu einer Abspaltung der Carben-Liganden und zur Bildung der luft- und hydrolysestabilen Imidazoliumsalze 2[(ⁱPr₂Im)-C₆H₅]⁺ [NiBr₂l₂]²⁻ **8**, 2[(ⁱPr₂Im)-C₆H₅]⁺ [NiBr₄]²⁻ **9**, 2[(ⁱPr₂Im)-C₆H₄-CH₃]⁺ [NiBr₄]²⁻ **10**, 2[(ⁱPr₂Im)-C₆H₄-F]⁺ [NiBr₄]²⁻ **11**, 2[(ⁱPr₂Im)-C₆H₄-OSi(CH₃)₃]⁺ [NiBr₄]²⁻ **12** und 2[(ⁱPr₂Im)-C₆H₄-N(CH₃)₂]⁺ [NiBr₄]²⁻ **13**. Diese



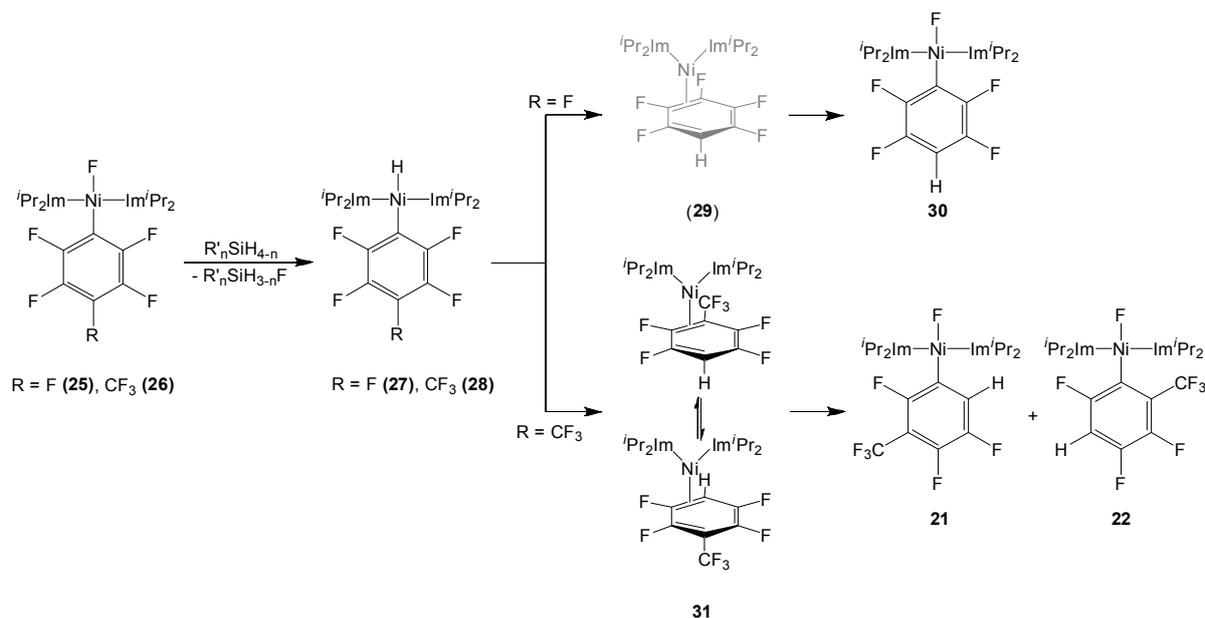
Verbindungen zeigen insbesondere in Lösung die charakteristische Farbe der jeweiligen anionischen Komponente [NiBr₂l₂]²⁻ (grün) bzw. [NiBr₄]²⁻ (blau). Ebenfalls beobachtet werden konnte das intermediär auftretende Anion [Ni(ⁱPr₂Im)Br₂X]⁻. Die experimentellen Befunde sprechen dabei für eine stufenweise Deaktivierung von **2**. Da Komplexverbindungen des vierwertigen Nickels äußerst selten sind, ist ein σ -Bindungsmetathese-Mechanismus für die Abspaltung der Liganden wahrscheinlich.

Anschließend sollte die C–F-Bindungsaktivierung vierfach fluorierter Benzol- und Benzotrifluoridderivate hinsichtlich ihrer Chemo- und Regioselektivität untersucht werden. Aus den Umsetzungen von [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **1** bei –78 °C mit 1,2,3,4-C₆F₄H₂ bzw. 1,2,3,5-C₆F₄H₂ lassen sich nach Aufarbeitung selektiv die beiden Produkte *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(2,3,6-C₆F₃H₂)] **15** und *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(2,3,5-C₆F₃H₂)] **16** isolieren. Bei der Umsetzung mit 1,2,4,5-C₆F₄H₂ wurde neben *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(2,4,5-C₆F₃H₂)] **17** mit der Verbindung *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(2,3,5,6-C₆F₄H)] **18** auch erstmals ein C–H-



Aktivierungsprodukt bei der Reaktion von **1** mit einem partiell fluorierten Aromaten beobachtet. Bei der Aktivierung der Benzotrifluoridderivate 1-(CF₃)-2,3,4,5-C₆F₄H und 1-(CF₃)-2,3,5,6-C₆F₄H konnten jeweils neben den Hauptprodukten *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(4-(CF₃)-2,3,6-C₆F₃H))] **19** und *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(3-(CF₃)-2,4,5-C₆F₃H))] **21** auch zu geringen Prozentsätzen die Nebenprodukte *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(3-(CF₃)-2,5,6-C₆F₃H))] **20** und *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(2-(CF₃)-3,4,6-C₆F₃H))] **22** beobachtet werden.

Die C–F-Aktivierungsprodukte *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(3-C₆FH₄)] **23** und *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(4-C₆FH₄)] **24** der beiden zweifach fluorierten Benzolderivate 1,3-C₆F₂H₄ und 1,4-C₆F₂H₄ konnten zwar ¹⁹F-NMR-spektroskopisch nachgewiesen, jedoch nicht sauber isoliert werden. Darüber hinaus wurden für alle im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Fluoro-Komplexe detaillierte Werte für die Verschiebungen und Kopplungskonstanten in den ¹⁹F-NMR-Spektren erhalten. Die so ermittelten Tendenzen bezüglich der Auswirkung von Substitutionsgrad und –muster auf die ¹⁹F-NMR-Spektren sind ein hilfreiches Instrument bei der NMR-spektroskopischen Charakterisierung solcher C–F-Aktivierungs-Komplexe.



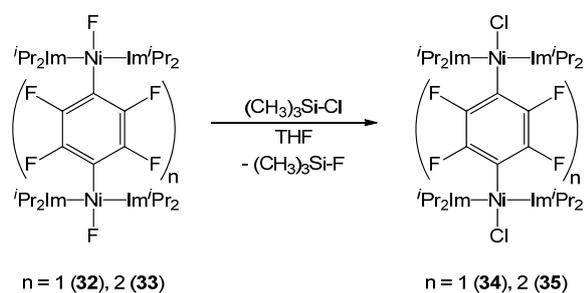
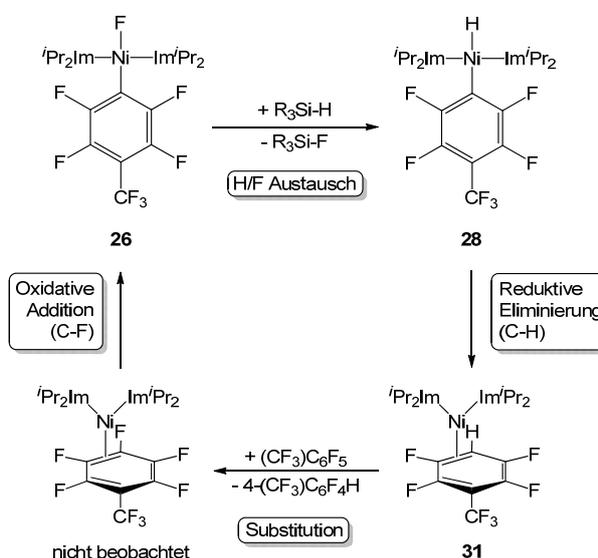
Durch die Hydrierung der Nickel-Fluoro-Komplexe *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(C₆F₅)] **25** und *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(4-(CF₃)C₆F₄)] **26** mit Silanen wie PhSiH₃ und Ph₂SiH₂ können die Hydrido-Komplexe *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(C₆F₅)] **27** und *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(4-(CF₃)C₆F₄)] **28** dargestellt werden. Diese äußerst luft- und hydrolyseempfindlichen Verbindungen sind zwar unter inerten Bedingungen als Feststoffe stabil, lagern jedoch in organischen Lösungsmitteln innerhalb kurzer Zeit wiederum zu C–F-Aktivierungs-Komplexen um. Im Falle von **27** entsteht dabei selektiv der Komplex *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(2,3,5,6-C₆F₄H)] **30**, Verbindung **28** reagiert zu

einem Isomerengemisch aus *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(3-(CF₃)-2,4,5-C₆F₃H)] **21** und *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(2-(CF₃)-3,4,6-C₆F₃H)] **22** in einem Verhältnis von etwa 80:20. Während der Umlagerung von **28** konnte außerdem die intermediär auftretende Verbindung [Ni(ⁱPr₂Im)₂(η²-C,C-(CF₃)C₆F₄H)] **31** beobachtet und unabhängig davon synthetisiert werden.

31 wiederum reagiert in Gegenwart von Perfluortoluol unter Abspaltung von 1-(CF₃)-2,3,5,6-C₆F₄H zu *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(4-(CF₃)C₆F₄)] **26**, was die Formulierung eines Katalysezyklus einschließlich aller relevanter Zwischenstufen für die Hydrodefluorierung von Perfluortoluol ermöglicht.

Quantenchemische Rechnungen, die entlang eines Reaktionspfades *via* reduktive Eliminierung/oxidative Addition

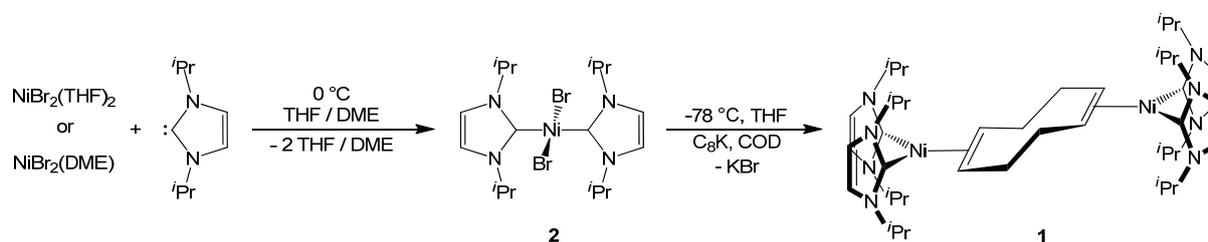
verlaufen, weisen für die Umlagerung von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(4-(CF₃)C₆F₄)] **28** Verbindung *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(2-(CF₃)-3,4,6-C₆F₃H)] **22** als energetisch günstigeres und somit – im Gegensatz zum Experiment – als Hauptprodukt aus. Das legt nahe, dass in dem vorliegenden Fall andere Mechanismen als die gemeinhin akzeptierten intramolekularen Reaktionspfade überwiegen. Der katalytische Einsatz von **1** erwies sich als äußerst schwierig, da anstatt definierter Produkte überwiegend Produktgemische erhalten wurden.



Neben der Chemie einfach aktivierter Fluoraromaten wurde abschließend auch die zweifach aktivierter untersucht. Die Fluor-Komplexe [1,4-(Ni(ⁱPr₂Im)₂(F))₂(C₆F₄)] **32** und [4,4'-(Ni(ⁱPr₂Im)₂(F))₂(C₁₂F₈)] **33** reagieren bereits bei Raumtemperatur mit chlorierten Lösungsmitteln oder Trimethylchlorosilan zu den entsprechenden Chloro-Komplexen [1,4-(Ni(ⁱPr₂Im)₂(Cl))₂(C₆F₄)] **34** und [4,4'-(Ni(ⁱPr₂Im)₂(Cl))₂(C₁₂F₈)] **35**.

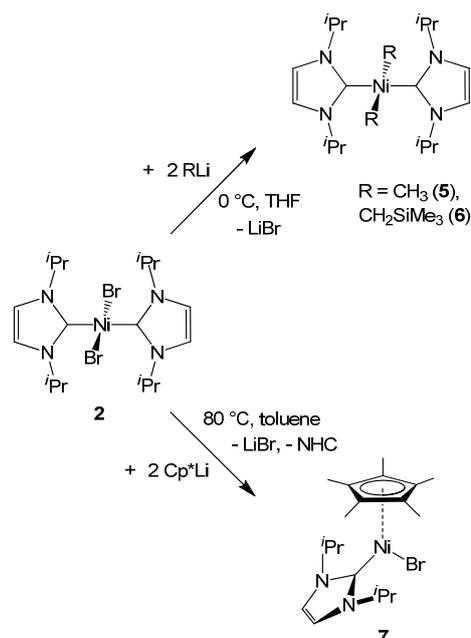
7 Summary

The present work deals with the synthesis and reactivity of the divalent nickel biscarbene compound $trans$ -[Ni(ⁱPr₂Im)₂Br₂] **2** on the one hand and the activation of C–F bonds of fluorinated aromatics and the use of the zerovalent complex [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **1** in stoichiometric and catalytic hydrodefluorination reactions on the other.

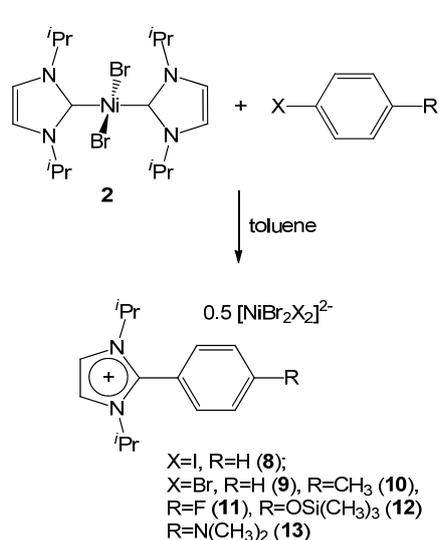


In our group, the complex [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **1** has served as a source for the very electron-rich complex fragment {Ni(ⁱPr₂Im)₂} for years. It is used, among other things, for the activation of C–C, C–S and C–F bonds. As a part of this work, a much cheaper and synthetically less complex route for the preparation of **1** was established, based on the reduction of $trans$ -[Ni(ⁱPr₂Im)₂Br₂] **2** with sodium sand or C₈K. Besides the synthesis of the dinuclear complex [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **1**, the mononuclear complex [Ni(ⁱPr₂Im)₂(COE)] **4** could be prepared in the same way.

The behavior of $trans$ -[Ni(ⁱPr₂Im)₂Br₂] **2** towards some selected reagents was also examined. Reaction of **2** with different organolithiums led to the formation of the complexes $trans$ -[Ni(ⁱPr₂Im)₂(CH₃)₂] **5**, $trans$ -[Ni(ⁱPr₂Im)₂(CH₂Si(CH₃)₃)₂] **6** and [(η ⁵-C₅(CH₃)₅)Ni(ⁱPr₂Im)Br] **7**. While **5** and **6** are fourfold coordinated square planar complexes, the nickel atom in **7** is only attached to a Cp*, a carbene and a chloride ligand. Only a few compounds are known in nickel chemistry showing this structural motif.



Treatment of *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂Br₂] **2** with different aryl halides in toluene at high temperatures leads to the elimination of the carbene ligands and to the formation of the air and hydrolytically stable imidazolium salts 2[(ⁱPr₂Im)-C₆H₅]⁺ [NiBr₂l₂]²⁻ **8**, 2[(ⁱPr₂Im)-C₆H₅]⁺ [NiBr₄]²⁻ **9**, 2[(ⁱPr₂Im)-C₆H₄-CH₃]⁺ [NiBr₄]²⁻ **10**, 2[(ⁱPr₂Im)-C₆H₄-F]⁺ [NiBr₄]²⁻ **11**,



2[(ⁱPr₂Im)-C₆H₄-OSi(CH₃)₃]⁺ [NiBr₄]²⁻ **12** and 2[(ⁱPr₂Im)-C₆H₄-N(CH₃)₂]⁺ [NiBr₄]²⁻ **13**. These compounds show, especially in solution, the characteristic color of the respective anionic component [NiBr₂l₂]²⁻ (green) or [NiBr₄]²⁻ (blue). Furthermore, the intermediate anionic compound [Ni(ⁱPr₂Im)Br₂X]⁻ could be observed. These experimental findings speak for a stepwise deactivation of **2**. As complex compounds of tetravalent nickel are quite rare, a σ -bond metathesis mechanism is more likely for the elimination of the carbene ligands.

The next part deals with the examination of the C–F-bond activation of tetrafluorobenzene and tetrafluorobenzotrifluoride derivatives with regard to their chemo- and regioselectivity. From the reaction of [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **1** at –78 °C with 1,2,3,4-C₆F₄H₂ or 1,2,3,5-C₆F₄H₂ the two products *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(2,3,6-C₆F₃H₂)] **15** and *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(2,3,5-C₆F₃H₂)] **16**

could be isolated, respectively.

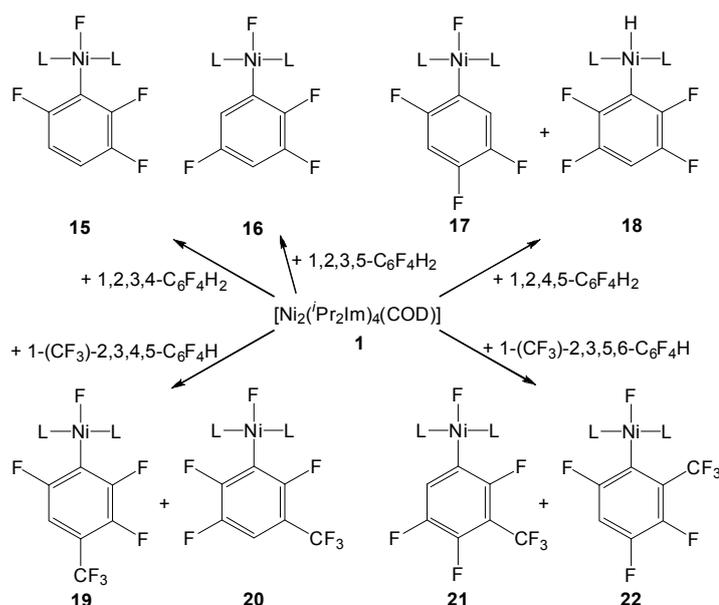
Reaction with 1,2,4,5-C₆F₄H₂ provides, besides the C–F activation compound *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(2,4,5-C₆F₃H₂)] **17**,

complex

trans-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(2,3,5,6-C₆F₄H)] **18**,

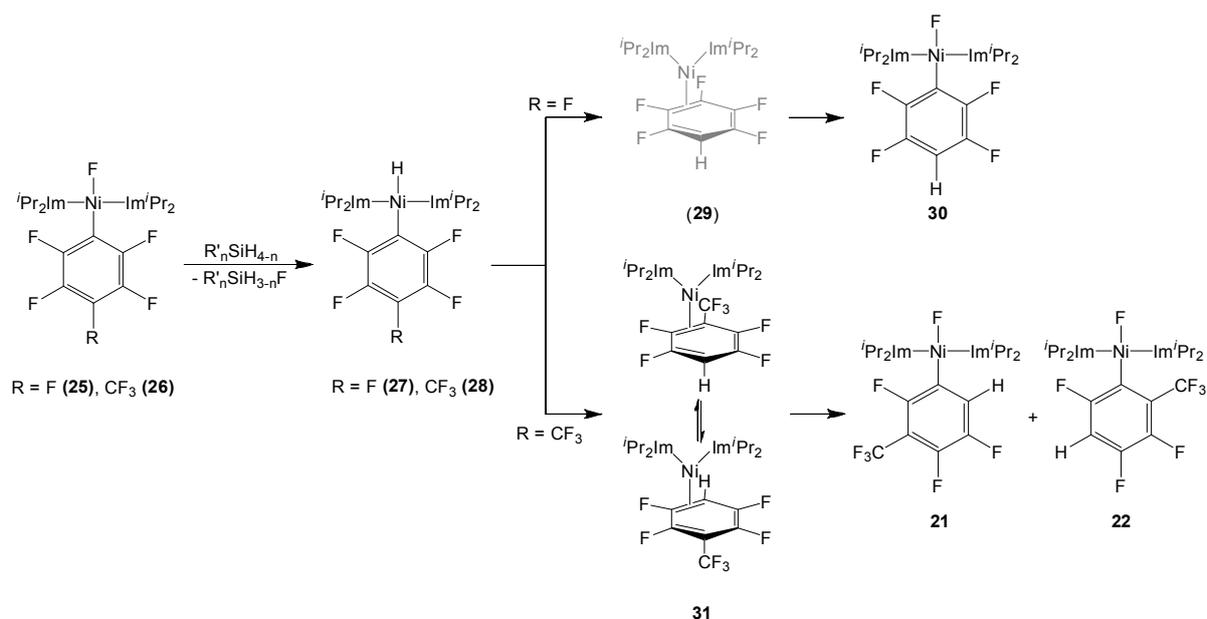
which is the first C–H bond activation product resulting from the treatment of a partially

fluorinated aromatic with **1**. Activation of the tetrafluorobenzotrifluoride derivatives 1-(CF₃)-2,3,4,5-C₆F₄H and 1-(CF₃)-2,3,5,6-C₆F₄H delivers *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(4-(CF₃)-2,3,6-C₆F₃H)] **19**



and *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(3-(CF₃)-2,4,5-C₆F₃H)] **21** as the main products, but also a small percentage the compounds *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(3-(CF₃)-2,5,6-C₆F₃H)] **20** and *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(2-(CF₃)-3,4,6-C₆F₃H)] **22**.

Although C–F-bond activation products *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(3-C₆FH₄)] **23** and *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(4-C₆FH₄)] **24** of the difluorobenzene derivatives 1,3-C₆F₂H₄ and 1,4-C₆F₂H₄ could be verified by ¹⁹F NMR spectroscopy, isolation of these complexes was not successful. Furthermore, for all of the fluoro complexes synthesized in the context of this work, detailed values for the shifts and coupling constants in the ¹⁹F NMR spectra could be obtained. In this way, tendencies regarding the impact of the substitution patterns on the ¹⁹F NMR spectra were determined. They are a helpful instrument for the NMR spectroscopic characterization of such C–F activation compounds.

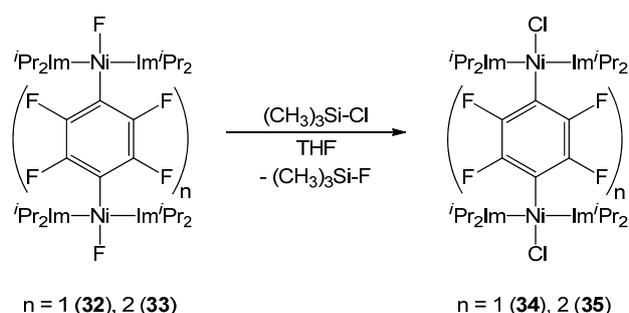
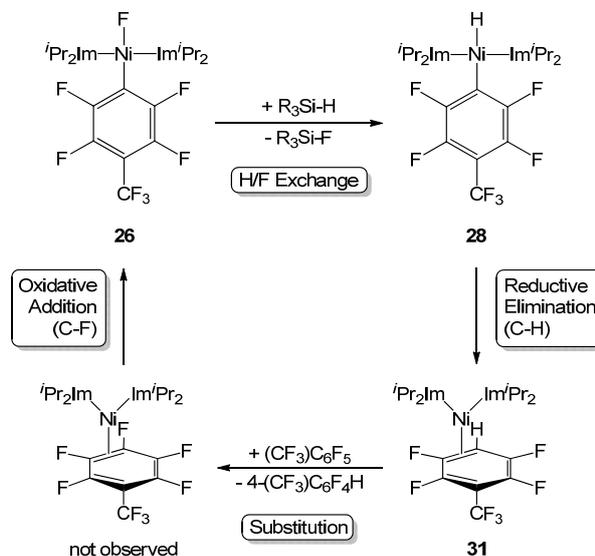


Hydrogenation of the nickel fluoro complexes *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(C₆F₅)] **25** and *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(4-(CF₃)C₆F₄)] **26** with silanes such as PhSiH₃ and Ph₂SiH₂ results in the formation of the hydride complexes *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(C₆F₅)] **27** and *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(4-(CF₃)C₆F₄)] **28**. These highly oxygen- and hydrolysis-sensitive compounds are stable under an inert atmosphere, but rearrange quickly to C–F activation complexes in organic solvents. In the case of **27**, complex *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(2,3,5,6-C₆F₄H)] **30** is formed selectively. **28** converts to a mixture of the isomers *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(3-(CF₃)-2,4,5-C₆F₃H)] **21** and *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(2-(CF₃)-3,4,6-C₆F₃H)] **22** in a ratio of about 80:20. During the rearrangement of **28**, complex [Ni(ⁱPr₂Im)₂(η²-C,C-(CF₃)C₆F₄H)] **31** was detected as an intermediate, which could also be synthesized independently. In the presence of

perfluorinated toluene, **31** provides *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(4-(CF₃)C₆F₄)] **26** with elimination of 1-(CF₃)-2,3,5,6-C₆F₄H. This allows the formulation of a catalytic cycle including all key intermediates for the hydrodefluorination of perfluorinated toluene.

For the rearrangement of *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(4-(CF₃)C₆F₄)] **28**, quantum chemical calculations, which follow a reaction pathway *via* reductive elimination/oxidative addition, have been performed. They predict *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(F)(2-(CF₃)-3,4,6-C₆F₃H)] **22** as the energetically more favored and therefore – in contrast to the experimental

results – the preferred complex. This suggests that in the present case, mechanisms other than the commonly accepted intramolecular concerted reaction pathways dominate. The catalytic use of **1** turned out to be rather difficult. Attempts at catalytic hydrodefluorination reactions mostly ended in the formation of product mixtures instead of well-defined products.



solvents or trimethylchlorosilane to the corresponding chloro complexes [1,4-(Ni(ⁱPr₂Im)₂(Cl))₂(C₆F₄)] **34** and [4,4'-(Ni(ⁱPr₂Im)₂(Cl))₂(C₁₂F₈)] **35**.

Finally, besides the chemistry of singly-activated fluoro complexes, the one of their doubly-activated analogues could also be examined. Both the fluoro complexes [1,4-(Ni(ⁱPr₂Im)₂(F))₂(C₆F₄)] **32** and [4,4'-(Ni(ⁱPr₂Im)₂(F))₂(C₁₂F₈)] **33** react at room temperature with chlorinated

8 Anhang

8.1 Verzeichnis der Verbindungen

$[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$	1
<i>trans</i> - $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$	2
$[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{COD})]$	3
$[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{COE})]$	4
<i>trans</i> - $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Me}_2]$	5
<i>trans</i> - $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$	6
$[(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})\text{Br}]$	7
$2[(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})\text{-C}_6\text{H}_5]^+ [\text{NiBr}_2\text{I}_2]^{2-}$	8
$2[(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})\text{-C}_6\text{H}_5]^+ [\text{NiBr}_4]^{2-}$	9
$2[(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3]^+ [\text{NiBr}_4]^{2-}$	10
$2[(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-F}]^+ [\text{NiBr}_4]^{2-}$	11
$2[(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OSi}(\text{CH}_3)_3]^+ [\text{NiBr}_4]^{2-}$	12
$2[(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_3)_2]^+ [\text{NiBr}_4]^{2-}$	13
$[(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_3)_2]^+ [\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})\text{Br}_3]^-$	14
<i>trans</i> - $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,3,6\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$	15
<i>trans</i> - $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$	16
<i>trans</i> - $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2,4,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)]$	17
<i>trans</i> - $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})]$	18
<i>trans</i> - $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(4\text{-}(\text{CF}_3)\text{-}2,3,6\text{-C}_6\text{F}_3\text{H})]$	19
<i>trans</i> - $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(3\text{-}(\text{CF}_3)\text{-}2,5,6\text{-C}_6\text{F}_3\text{H})]$	20
<i>trans</i> - $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(3\text{-}(\text{CF}_3)\text{-}2,4,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H})]$	21
<i>trans</i> - $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2\text{-}(\text{CF}_3)\text{-}3,4,6\text{-C}_6\text{F}_3\text{H})]$	22
<i>trans</i> - $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(3\text{-C}_6\text{FH}_4)]$	23
<i>trans</i> - $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(4\text{-C}_6\text{FH}_4)]$	24

<i>trans</i> -[Ni(ⁱ Pr ₂ Im) ₂ (F)(C ₆ F ₅)]	25
<i>trans</i> -[Ni(ⁱ Pr ₂ Im) ₂ (F)(4-(CF ₃)C ₆ F ₄)]	26
<i>trans</i> -[Ni(ⁱ Pr ₂ Im) ₂ (H)(C ₆ F ₅)]	27
<i>trans</i> -[Ni(ⁱ Pr ₂ Im) ₂ (H)(4-(CF ₃)C ₆ F ₄)]	28
<i>trans</i> -[Ni(ⁱ Pr ₂ Im) ₂ (η ² -C,C-C ₆ F ₅ H)]	29
<i>trans</i> -[Ni(ⁱ Pr ₂ Im) ₂ (F)(2,3,5,6-C ₆ F ₄ H)]	30
<i>trans</i> -[Ni(ⁱ Pr ₂ Im) ₂ (η ² -C,C-(CF ₃)C ₆ F ₄ H)]	31
[1,4-(Ni(ⁱ Pr ₂ Im) ₂ (F)) ₂ (C ₆ F ₄)]	32
[4,4'-(Ni(ⁱ Pr ₂ Im) ₂ (F)) ₂ (C ₁₂ F ₈)]	33
[1,4-(Ni(ⁱ Pr ₂ Im) ₂ (Cl)) ₂ (C ₆ F ₄)]	34
[4,4'-(Ni(ⁱ Pr ₂ Im) ₂ (Cl)) ₂ (C ₁₂ F ₈)]	35

8.2 Abkürzungsverzeichnis

acac	Acetylacetonat
Ad	Adamantyl
Äq.	Äquivalente
Ar	organischer Arylrest
Ar _F	Poly- oder perfluorierter Arylsubstituent
bipy	2,2'-Bipyridin
Bu	Butyl
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
COD	1,5- <i>cis,cis</i> -Cyclooctadien
COE	<i>cis</i> -Cycloocten
Cy	Cyclohexyl
Dipp	1,3-Diisopropyl-phenyl
Dipp ₂ Im	1,3-Bis(2,6-diisopropyl-phenyl)imidazolin-2-yliden
DME	1,2-Dimethoxyethan
Dmpe	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethane

DMSO	Dimethylsulfoxid
DTA	Differenz-Thermoanalyse (Differential Thermal Analysis)
EI-MS	Elektronenstoßionisation-Massenspektroskopie
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
GC	Gaschromatographie
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (Highest Occupied Molecule Orbital)
<i>i</i> Pr	<i>Isopropyl</i>
<i>i</i> Pr ₂ Im	1,3-Di <i>isopropyl</i> -imidazolin-2-yliden
IR	Infrarot
Kat	Katalysator
L	Ligand
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (Lowest Unoccupied Molecule Orbital)
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben
M	Metall
Me	Methyl
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
Mes ₂ Im	1,3-Dimesityl-imidazolin-2-yliden
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl
NMR	Kernmagnetische Resonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
Ph	Phenyl
R	Organischer Rest
RT	Raumtemperatur
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
^t Bu ₂ Im	1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-imidazolin-2-yliden
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
Tmeda	<i>N,N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TMS	Trimethylsilyl

8.3 Quantenchemische Rechnungen

Die quantenchemischen Rechnungen in Kapitel 3.3.2 wurden mit dem RI-DFT-Modul des Programmpaketes TURBOMOLE (Version 5.7) ^[156-158] durchgeführt. Hierbei wurde das BP86 ^[159-161] Funktional in Verbindung mit dem SVP-Basissatz ^[162] und der RI-J-Näherung ^[163-169] eingesetzt. Lokale Minima und Übergangszustände wurden mittels Frequenzrechnungen bestätigt.

8.4 Weitere Erläuterungen

- Verbindungen werden durch fettgedruckte Zahlen symbolisiert.
- Literaturhinweise sind durch hochgestellte Zahlen in eckigen Klammern [] gekennzeichnet.
- Die Abbildungen der Molekülstrukturen im Kristall wurden mit den Programmen Diamond 2.1e bzw. 3.1e erstellt.^[155] Die Wasserstoffatome der Liganden werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

9 Literaturverzeichnis

- [1] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Auflage, Teubner Verlag, Wiebaden, **2008**.
- [2] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 5th ed., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, **2009**.
- [3] R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5451-5457.
- [4] J. B. Dumas, E. Pèligot, *Ann. Chim. Phys.* **1835**, *58*, 5-74.
- [5] W. v. E. Doering, A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6162-6165.
- [6] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 580-581.
- [7] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [8] H. W. Wanzlick, H. J. Kleiner, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 493.
- [9] H. W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129-134; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 75-80.
- [10] H. J. Schönherr, H. W. Wanzlick, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *731*, 176-179.
- [11] H. J. Schönherr, H. W. Wanzlick, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1037-1046.
- [12] D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2518-2519.
- [13] Y. Liu, P. E. Lindner, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10626-10627.
- [14] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 551-554; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 541-544.
- [15] G. B. Schuster, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1986**, *22*, 311-361.
- [16] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2003**.
- [17] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-91.
- [18] M. K. Denk, K. Hatano, M. Ma, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2057-2060.
- [19] Y. Chauvin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3824-3831; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3741-3747.
- [20] R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3845-3850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760-3765.

- [21] R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3832-3844; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748-3759.
- [22] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, **1987**.
- [23] N. Fröhlich, U. Pidun, M. Stahl, G. Frenking, *Organometallics* **1997**, *16*, 442-448.
- [24] J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 2370-2375.
- [25] M. Regitz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 791-794; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 725-728.
- [26] T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 12-22.
- [27] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602-2605; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2371-2374.
- [28] W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 93-96.
- [29] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342-1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309.
- [30] O. Dimroth, *Chem. Ber.* **1898**, *31*, 2154-2156.
- [31] A. S. Goldman, K. I. Goldberg, in *ACS Symposium Series, Vol. 885*, **2004**, pp. 1-43.
- [32] J. Chatt, J. M. Davidson, *J. Chem. Soc.* **1965**, 843-855.
- [33] A. P. Khrushch, L. A. Tokina, A. E. Shilov, *Kin. Katal.* **1966**, *7*, 901-904.
- [34] N. F. Gol'dshleger, M. B. Tyabin, A. E. Shilov, A. A. Shteinman, *Zhur. Fiz. Khim.* **1969**, *43*, 2174-2175.
- [35] N. F. Gol'dshleger, V. V. Es'kova, A. E. Shilov, A. A. Shteinman, *Zhur. Fiz. Khim.* **1972**, *46*, 1353-1354.
- [36] A. E. Shilov, A. A. Shteinman, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *24*, 97-143.
- [37] L. A. Kushch, V. V. Lavrushko, Y. S. Misharin, A. P. Moravskii, A. E. Shilov, *Nouv. J. Chim.* **1983**, *7*, 729-733.
- [38] M. L. H. Green, P. J. Knowles, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1677.
- [39] A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 352-354.
- [40] B. J. Fisher, R. Eisenberg, *Organometallics* **1983**, *2*, 764-767.
- [41] A. J. Kunin, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 535-536.
- [42] A. J. Kunin, R. Eisenberg, *Organometallics* **1988**, *7*, 2124-2129.
- [43] T. W. Lyons, M. S. Sanford, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147-1169.

- [44] C.-L. Sun, B.-J. Li, Z.-J. Shi, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1293-1314.
- [45] C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020-1024.
- [46] H. Rimml, L. M. Venanzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *259*, C6-C7.
- [47] N. M. Brunkan, D. M. Brestensky, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3627-3641.
- [48] P. L. Arnold, M. S. Sanford, S. M. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13912-13913.
- [49] M. Kim, J. Kwak, S. Chang, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9097-9101; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8935-8939.
- [50] N. D. Clement, K. Cavell, C. Jones, C. J. Elsevier, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1297-1299; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1277-1279.
- [51] C.-C. Tsai, W.-C. Shih, C.-H. Fang, C.-Y. Li, T.-G. Ong, G. P. A. Yap, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11887-11889.
- [52] A. M. Oertel, V. Ritleng, M. J. Chetcuti, L. F. Veiros, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13588-13589.
- [53] A. M. Oertel, J. Freudenreich, J. Gein, V. Ritleng, L. F. Veiros, M. J. Chetcuti, *Organometallics* **2011**, *30*, 3400-3411.
- [54] R. H. Crabtree (Ed.), in *Chemical Reviews (Washington, D. C.), Vol. 110*, **2010**, p. 575.
- [55] P. Kirsch, *Modern Fluoroorganic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [56] J. Burdeniuc, B. Jedlicka, R. H. Crabtree, *Chem. Ber./Recl.* **1997**, *130*, 145-154.
- [57] J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373-431.
- [58] U. Mazurek, H. Schwarz, *Chem. Commun.* **2003**, 1321-1326.
- [59] T. Braun, R. N. Perutz, *Chem. Commun.* **2002**, 2749-2757.
- [60] W. D. Jones, *Dalton Trans.* **2003**, 3991-3995.
- [61] N. M. Doherty, N. W. Hoffmann, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 553-573.
- [62] E. F. Murphy, R. Murugavel, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3425-3468.
- [63] T. Braun, R. N. Perutz, M. I. Sladek, *Chem. Commun.* **2001**, 2254-2255.
- [64] A. Steffen, M. I. Sladek, T. Braun, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **2005**, *24*, 4057-4064.
- [65] D. R. Fahey, J. E. Mahan, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2501-2508.
- [66] P. Hofmann, G. Unfried, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 659-661.
- [67] S. T. Belt, M. Helliwell, W. D. Jones, M. G. Partridge, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1429-1440.

- [68] I. Bach, K.-R. Pörschke, R. Goddard, C. Kopske, C. Krüger, A. Rufinska, K. Seevogel, *Organometallics* **1996**, *15*, 4959-4966.
- [69] L. Cronin, C. L. Higgitt, R. Karch, R. N. Perutz, *Organometallics* **1997**, *16*, 4920-4928.
- [70] B. L. Edelbach, B. M. Kraft, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10327-10331.
- [71] B. M. Kraft, W. D. Jones, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *658*, 132-140.
- [72] T. Schaub, P. Fischer, A. Steffen, T. Braun, U. Radius, A. Mix, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9304-9317.
- [73] 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.
- [74] S. Burling, P. I. P. Elliott, N. A. Jasim, R. J. Lindup, J. McKenna, R. N. Perutz, S. J. Archibald, A. C. Whitwood, *Dalton Trans.* **2005**, 3686-3695.
- [75] A. Nova, M. Reinhold, R. N. Perutz, S. A. MacGregor, J. E. McGrady, *Organometallics* **2010**, *29*, 1824-1831.
- [76] T. Schaub, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5024-5030.
- [77] S. A. Johnson, C. W. Huff, F. Mustafa, M. Saliba, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17278-17280.
- [78] S. A. Johnson, E. T. Taylor, S. J. Cruise, *Organometallics* **2009**, *28*, 3842-3855.
- [79] H. Amii, K. Uneyama, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2119-2183.
- [80] G. Meier, T. Braun, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1575-1577; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1546-1548.
- [81] A. D. Sun, J. A. Love, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10362-10374.
- [82] E. Clot, O. Eisenstein, N. Jasim, S. A. MacGregor, J. E. McGrady, R. N. Perutz, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 333-348.
- [83] M. Aizenberg, D. Milstein, *Science* **1994**, *265*, 359-361.
- [84] M. Aizenberg, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8674-8675.
- [85] J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, *Chem. Commun.* **1996**, 1115-1116.
- [86] J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1805-1806.
- [87] J. Vela, J. M. Smith, Y. Yu, N. A. Ketterer, C. J. Flaschenriem, R. J. Lachicotte, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7857-7870.
- [88] U. Jäger-Fiedler, M. Klahn, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *261*, 184-189.
- [89] T. Braun, D. Noveski, M. Ahijado, F. Wehmeier, *Dalton Trans.* **2007**, 3820-3825.

- [90] C. Douvris, O. V. Ozerov, *Science* **2008**, *321*, 1188-1190.
- [91] S. P. Reade, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1847-1861.
- [92] C. Douvris, C. M. Nagaraja, C.-H. Chen, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4946-4953.
- [93] M. F. Kühnel, D. Lentz, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2995-2998; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2933-2936.
- [94] D. Breyer, T. Braun, A. Penner, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7513-7520.
- [95] J. A. Panetier, S. A. MacGregor, M. K. Whittlesey, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2835-2838; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2783-2786.
- [96] N. Y. Adonin, V. F. Starichenko, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 65-67.
- [97] N. Y. Adonin, V. F. Starichenko, *Mendeleev Commun.* **2000**, 60-61.
- [98] S. A. Prikhod'ko, N. Y. Adonin, D. E. Babushkin, V. N. Parmon, *Mendeleev Commun.* **2008**, *18*, 211-212.
- [99] S. A. Prikhod'ko, N. Y. Adonin, V. N. Parmon, *Russ. Chem. Bull.* **2009**, *58*, 2304-2310.
- [100] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Organometallics* **2008**, *27*, 3410-3414.
- [101] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 678-686.
- [102] T. Schaub, C. Döring, U. Radius, *Dalton Trans.* **2007**, 1993-2002.
- [103] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Organometallics* **2006**, *25*, 4196-4206.
- [104] T. Schaub, U. Radius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 981-984.
- [105] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Chem. Commun.* **2007**, 2037-2039.
- [106] T. Schaub, M. Backes, O. Plietzsch, U. Radius, *Dalton Trans.* **2009**, 7071-7079.
- [107] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15964-15965.
- [108] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2680-2690.
- [109] M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2172-2180.
- [110] W. A. Herrmann, G. Gerstberger, M. Spiegler, *Organometallics* **1997**, *16*, 2209-2212.
- [111] R. E. Douthwaite, D. Haüssinger, M. L. H. Green, P. J. Silcock, P. T. Gomes, A. M. Martins, A. A. Danopoulos, *Organometallics* **1999**, *18*, 4584-4590.
- [112] T. Linder, *Diplomarbeit*, Universität Karlsruhe, **2004**.
- [113] T. Schaub, *Dissertation: Neuartige Nickel-Carbenkomplexe und deren Anwendung in Element-Element-Aktivierungsreaktionen*, Cuvillier Verlag Göttingen, **2007**.
- [114] A. A. Danopoulos, D. Pugh, *Dalton Trans.* **2008**, 30-31.
- [115] W. Schlenk, J. Holtz, *Chem. Ber.* **1917**, *50*, 262-274.

- [116] R. E. Douthwaite, M. L. H. Green, P. J. Silcock, P. T. Gomes, *Organometallics* **2001**, *20*, 2611-2615.
- [117] C. D. Abernethy, A. H. Cowley, R. A. Jones, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 3-5.
- [118] R. A. Kelly, N. M. Scott, S. Diez-Gonzalez, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 3442-3447.
- [119] W. Buchowicz, A. Koziol, L. B. Jerzykiewicz, T. Lis, S. Pasynkiewicz, A. Pecherzewska, A. Pietrzykowski, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *257*, 118-123.
- [120] D. A. Malyshev, N. M. Scott, N. Marion, E. D. Stevens, V. P. Ananikov, I. P. Beletskaya, S. P. Nolan, *Organometallics* **2006**, *25*, 4462-4470.
- [121] F. E. Hahn, C. Radloff, T. Pape, A. Hepp, *Organometallics* **2008**, *27*, 6408-6410.
- [122] W. Buchowicz, W. Wojtczak, A. Pietrzykowski, A. Lupa, L. B. Jerzykiewicz, A. Makal, K. Wozniak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 648-656.
- [123] J. Cooke, O. C. Lightbody, *J. Chem. Educ.* **2011**, *88*, 88-91.
- [124] V. Ritleng, C. Barth, E. Brenner, S. Milosevic, M. J. Chetcuti, *Organometallics* **2008**, *27*, 4223-4228.
- [125] V. Ritleng, A. M. Oertel, M. J. Chetcuti, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8153-8160.
- [126] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956-2965.
- [127] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [128] D. S. McGuinness, W. Müller, P. Wasserscheid, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, U. Englert, *Organometallics* **2002**, *21*, 175-181.
- [129] W. A. Herrmann, L. J. Goossen, M. Spiegler, *Organometallics* **1998**, *17*, 2162-2168.
- [130] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 841-861.
- [131] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374-4376.
- [132] E. Negishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1821-1823.
- [133] Y. Fort, S. Becker, P. Caubere, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11893-11902.
- [134] L. Horner, H. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 50-52.
- [135] L. Horner, G. Mumenthey, H. Moser, P. Beck, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2782-2788.
- [136] L. Horner, U. M. Duda, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 5177-5181.
- [137] J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667-3691.
- [138] M. Sefkow, N. Borsuk, M. O. Wolff, *Chim. Oggi* **2001**, *19*, 19-22.
- [139] K. Manabe, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 14465-14476.
- [140] D. Marcoux, A. B. Charette, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2967-2974.

- [141] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1999**, *18*, 1596-1605.
- [142] D. S. McGuinness, N. Saendig, B. F. Yates, K. J. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4029-4040.
- [143] S. Caddick, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. Leonard, A. K. de Lewis, D. McKerrecher, L. R. Titcomb, *Organometallics* **2002**, *21*, 4318-4319.
- [144] D. A. Fine, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 345-350.
- [145] R. Bolton, J. P. B. Sandall, *J. Fluorine Chem.* **1982**, *21*, 459-467.
- [146] S. A. Johnson, N. M. Mroz, R. Valdizon, S. Murray, *Organometallics* **2011**, *30*, 441-457.
- [147] T. A. Dransfield, R. Nazir, R. N. Perutz, A. C. Whitwood, *J. Fluorine Chem.* **2010**, *131*, 1213-1217.
- [148] R. K. Atwal, R. Bolton, *Aust. J. Chem.* **1987**, *40*, 241-247.
- [149] M. Reinhold, J. E. McGrady, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5268-5276.
- [150] T. Braun, L. Cronin, C. L. Higgitt, J. E. McGrady, R. N. Perutz, M. Reinhold, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 19-21.
- [151] T. Schaub, P. Fischer, T. Meins, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3122-3126.
- [152] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1997**.
- [153] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.
- [154] *SHELXTL, Version 6.14, Programmpaket zur Lösung von Kristallstrukturanalysen*, Bruker AXS, **2003**.
- [155] Diamond, *Visual Crystal Structure Information System*, Crystal Impact GbR, **1996-2007**.
- [156] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165-169.
- [157] M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 104-111.
- [158] M. von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1746-1757.
- [159] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [160] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824.
- [161] Errata: J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406.
- [162] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577.

-
- [163] F. Haase, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 907-912.
- [164] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652-660.
- [165] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346-354.
- [166] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283-290.
- [167] K. Eichkorn, F. Weigand, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119-124.
- [168] F. Weigand, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331-340.
- [169] F. Weigand, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143-152.

*Manchmal glaube ich, dass ich zu langsam bin
Für all die Dinge, die um mich herum gescheh'n
Doch all die Menschen, die ich wirklich, wirklich gerne mag
Sie sind genauso außer Atem wie ich*

Gisbert zu Knyphausen

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die zum erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle steht selbstverständlich mein Doktorvater **Prof. Udo Radius**, der mir nicht nur die Möglichkeit gab, meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anzufertigen, sondern darüber hinaus auch jederzeit mit Rat und Tat zur Seite stand. Herzlichen Dank für die vielen Freiheiten, Deine Ausdauer und das in mich gesetzte Vertrauen.

Prof. Dieter Fenske danke ich für die reibungslose Integration in seinen Arbeitskreis und die hervorragenden Arbeitsbedingungen. Selbiges gilt für **Prof. Wolfgang Malisch** und **Prof. Wolfdieter Schenk**, die uns den Einstieg in die alltägliche Laborarbeit in Würzburg so weit wie möglich erleichtert haben.

Bei **Juliane Köhler** und **Florian Hering** bedanke ich mich herzlichst für das gewissenhafte und aufmerksame Korrekturlesen dieser Arbeit. **Rian Dewhurst** danke ich für die Durchsicht der englischen Zusammenfassung und des Manuskripts zum HDF-Paper.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des AK Radius, allen voran **Simon Dürr** und **Bartosz Zarzycki**, dafür dass sie weit mehr als nur vorbildliche Arbeitskollegen und wahrlich gute Freunde waren. **Johannes Berthel** danke ich für seine tolle Arbeit als F-Praktikant und seinen Beitrag zur Aktivierung fluorierter Aromaten. Des Weiteren gilt mein Dank in diesem Zusammenhang **Thomas, Jürgen, Susi, Jens, Marc, Timo, Tanja, Max, Daniel, David, Ulli, Toni** und **Heidi**.

Bei **Kathrin Götz** bedanke ich mich für die aufopferungsvollen Versuche, mir die Geheimnisse der Quantenchemie näher zu bringen und für sämtliche Rechnungen, die in dieser Arbeit ihren Platz gefunden haben.

Ein großes Dankeschön für die Einführung in die hohe Kunst der NMR-Spektroskopie geht an **Dr. Eberhard Matern**. Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei **Dr. Rüdiger Bertermann**, **Helga Berberich** und **Marie-Luise Schäfer** für die Aufnahme unzähliger NMR-Spektren und ihre Bereitschaft, mich selbst in ihren heiligen Hallen messen zu lassen. **Manola Stay**, **Sabine Timmroth** und **Liselotte Michels** danke ich für das Anfertigen der Elementaranalysen, **Dieter Müller** für die Aufnahme der Massenspektren. **Dr. Stephan Wagner** und **Sabine Lorenzen** danke ich für ihre Unterstützung bei GC/MS-Messungen.

Bei **Kalam Keilhauer** und vor allem **Berthold Fertig** bedanke ich mich für die Reparatur und Anfertigung diverser Glasgeräte und eine Vielzahl ehrlicher Gespräche und guter Ratschläge. Ein großer Dank geht weiterhin an sämtliche Werkstattmitarbeiter, namentlich **Frank Rieß**, **Werner Kastner**, **Alois Ruf**, **Wolfgang Obert** und **Manfred Reinhart**. Und natürlich an **Alfred Schertzer**, das sprichwörtliche Öl im Getriebe unseres Instituts.

Bei **Anette Baust**, **Klaus Maisch**, **Cornelia Walter** und **Loretta Tietze** bedanke ich mich für die unkomplizierte und engagierte Erledigung sämtlicher Verwaltungsangelegenheiten. Hätte mir vor Jahren jemand gesagt, eine Dienstreiseabrechnung sei ähnlich zeitaufwändig wie eine VT-NMR-Messung, ich hätte ihn für verrückt erklärt.

Den Mitarbeitern der Arbeitskreise **Breher**, **Fenske** und **Roesky** danke ich für die tolle Zeit in Karlsruhe, fantastische Promotionspartys, den wunderbaren Tagungsaufenthalt in Hirschegg und Experimentierstunden auf der Dachterrasse, denen der Arbeitskreise **Braunschweig**, **Kaupp**, **Müller-Buschbaum**, **Schenk** und **Tacke** für zahllose kurzweilige Praktikumsdienste und unterhaltsame Fußball-, Poker-, Film-, Grill- und Weinfestabende.

Nicht zu vergessen sind natürlich sämtlich Kommilitonen, die mich – manch einer länger, manch einer kürzer – auf dem steinigen Weg durchs Studium begleitet und mir dabei unzählige Vorlesungen und Labortage versüßt haben. **Daniel**, **Christopher**, **Jens**, **Esther**, **Christian**, **Schizzo**, **Matze**, **Peter**, **Aicha**, **Franz**, **Rüdi**, **Felix**, **Chrisi** und all die anderen. Vielen, vielen Dank für eine wirklich großartige Zeit.

Ein besonderer Dank gilt abschließend **meinen Eltern Gudrun & Klaus**, **meiner Schwester Tina** und **meiner Oma Gertrud**, die mir während des gesamten Studiums und der Promotion immer ein großer Rückhalt waren, mich nach all ihren Möglichkeiten unterstützt und nie zu sehr unter Druck gesetzt haben.

