



JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG



SYNTHESE UND UNTERSUCHUNGEN ZUR  
REAKTIVITÄT NHC-STABILISierter  
KOBALTVERBINDUNGEN

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

vorgelegt von

**Katharina Lubitz**

aus Bonn

Würzburg 2020



Eingereicht am: .....

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

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. *Gutachter: Prof. Dr. Udo Radius*
2. *Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig*

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. *Prüfer: Prof. Dr. Udo Radius*
2. *Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig*
3. *Prüfer: .....*

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: .....

Doktorurkunde ausgehändigt am: .....



*Meinem Vater*



Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente wurden im Zeitraum von April 2016 bis September 2019 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Leitung von Prof. Dr. Udo Radius durchgeführt.





# INHALTSVERZEICHNIS

1 Einleitung.....	1
1.1 <i>N</i> -Heterozyklische Carbene.....	1
1.2 Die chemische Gasphasenabscheidung.....	9
2 Aufgabenstellung.....	15
3 Ergebnisse und Diskussion.....	17
3.1 Darstellung und thermische Eigenschaften NHC-stabilerter Kobalt(carbonyl)(nitrosyl)komplexe.....	17
3.1.1 Darstellung NHC-stabilerter Kobalt(carbonyl)(nitrosyl)komplexe.....	18
3.1.2 Darstellung gemischt-substituierter Kobalt(carbonyl)(nitrosyl)komplexe.....	35
3.1.3 Untersuchungen zu den thermischen Eigenschaften.....	41
3.1.4 Experimente zur chemischen Gasphasenabscheidung.....	52
3.2 Darstellung und Reaktivität NHC-stabilerter Kobalthalbsandwichkomplexe.....	61
3.2.1 Darstellung neuartiger NHC-stabilerter Kobalthalbsandwichkomplexe.....	62
3.2.2 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ <b>34</b> in stöchiometrischen Element- Element-Bindungsaktivierungsreaktionen.....	69
3.2.3 Reaktivität gegenüber Alkinen.....	83
3.2.3 Reaktivität gegenüber Arylaziden.....	120
3.3 Darstellung und Reaktivität NHC-Phosphiniden-stabilerter Kobaltkomplexe.....	131
3.3.1 Darstellung $\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh}$ -substituierter Kobaltkomplexe.....	134
3.3.2 Reaktivität NHC-Phosphiniden-stabilerter Kobaltkomplexe.....	142
4 Experimenteller Teil.....	149
4.1 Allgemeine Anmerkungen.....	149
4.1.1 Arbeitstechniken.....	149
4.1.2 Lösungsmittel.....	149
4.1.3 Startmaterialien.....	150

4.1.4 Spektroskopische Methoden.....	150
4.1.5 Analytische Methoden.....	152
4.1.6 Quantenmechanische Berechnungen.....	153
4.3 Darstellung NHC-stabilsierter Kobalt(carbonyl)(nitrosyl)komplexe.....	154
4.3.1 Darstellung der Ausgangsverbindung.....	154
4.3.2 Darstellung der Komplexe des Typs [Co(CO)(NO)(NHC) <sub>2</sub> ].....	155
4.3.2 Darstellung der Komplexe des Typs [Co(CO) <sub>2</sub> (NO)(NHC)].....	159
4.3.3 Darstellung der Komplexe des Typs [Co(CO)(NO)(NHC)(PR <sub>3</sub> )].....	164
4.4 Darstellung und Reaktivität NHC-stabilsierter Kobalthalbsandwichkomplexe.....	170
4.4.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	170
4.4.2 Darstellung der Hydrido(silyl)komplexe.....	173
4.4.3 Darstellung des Kobalt(boryl)komplexes.....	175
4.4.4 Reaktivität gegenüber Alkinen.....	176
4.4.5 Reaktivität gegenüber Arylaziden.....	188
4.5 Darstellung NHC-Phospiniden stabilsierter Kobaltkomplexe.....	190
5 Kristallographischer Teil.....	193
5.1 Allgemeine Anmerkungen.....	193
5.2 Einkristallstrukturanalyse.....	194
5.3 Kristallographische Daten.....	196
6 Zusammenfassung.....	203
7 Summary.....	211
8 Anhang.....	219
8.1 Liste der nummerierten Verbindungen.....	219
8.2 Abkürzungsverzeichnis.....	222
9 Publikationen.....	227
10 Literaturverzeichnis.....	231



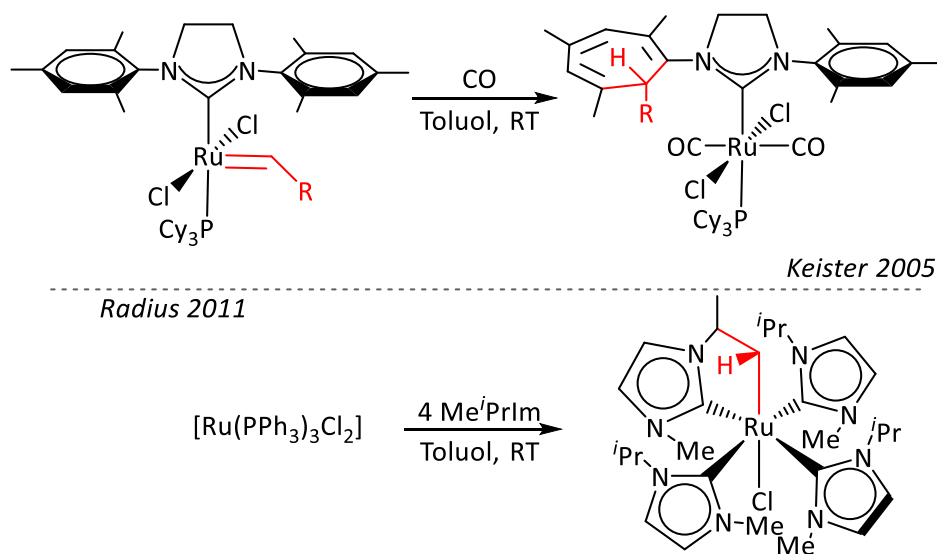
# 1 EINLEITUNG

## 1.1 N-HETEROZYKLISCHE CARBENE

Bereits im Jahr 1968 berichteten Wanzlig<sup>[1]</sup> und Öfele<sup>[2]</sup> erstmals von der Entdeckung Übergangsmetall-stabilisierter *N*-Heterozyklischer Carbene (NHCs). Mit der erfolgreichen Isolierung des ersten freien NHCs (1,3-Diadamantyl-imidazolin-2-yliden, Ad<sub>2</sub>Im) im Jahr 1991 durch Arduengo *et al.*,<sup>[3]</sup> stieg das Interesse an dieser Substanzklasse rasant an. In der Literatur ist daher heutzutage eine sehr große Bandbreite an verschiedenen *N*-Heterozyklischen Carbenen und dazu verwandten Verbindungen bekannt.<sup>[4-7]</sup> Die guten  $\sigma$ -Donoreigenschaften sowie die große sterische Vielfalt machen NHCs zu einer äußerst attraktiven Ligandenklasse in der Übergangsmetallchemie.<sup>[6, 8-16]</sup> Als sogenannte „spectator ligands“ finden sie daher unter anderem Anwendung auf dem Gebiet der Homogenkatalyse, wobei sie „herkömmliche“ Liganden, wie beispielsweise Phosphane, heutzutage häufig ersetzen.<sup>[17-19]</sup>

Der Einsatz *N*-Heterozyklischer Carbene beschränkt sich dabei jedoch keineswegs auf die Verwendung als Liganden in der Übergangsmetallchemie. Die Vergangenheit hat gezeigt, dass sich NHCs aufgrund der starken  $\sigma$ -Donoreigenschaften zudem hervorragend eignen um beispielsweise niedervalente Hauptgruppenelemente in ungewöhnlichen Oxidationsstufen zu stabilisieren, sowie Element-Element-Verbindungen in der formalen Oxidationsstufe 0 zugänglich zu machen.<sup>[20]</sup> Aufgrund ihrer Fähigkeiten, verschiedenste Element-Element-Bindungen zu aktivieren, können *N*-Heterozyklische Carbene darüber hinaus selbst als Organokatalysatoren fungieren und finden beispielsweise Anwendung in der Benzoin-Synthese.<sup>[21-22]</sup> Spätestens seit der Entwicklung NHC-basierter „frustrierter“ Lewis-Paare (FLPs) im Jahr 2008,<sup>[23-24]</sup> durch die Kombination mit einer schwach-kordinierenden Lewis-Säure, spielen NHCs eine entscheidende Schlüsselrolle auf dem Gebiet der Übergangmetall-freien Element-Element-Bindungsaktivierung.<sup>[20]</sup>

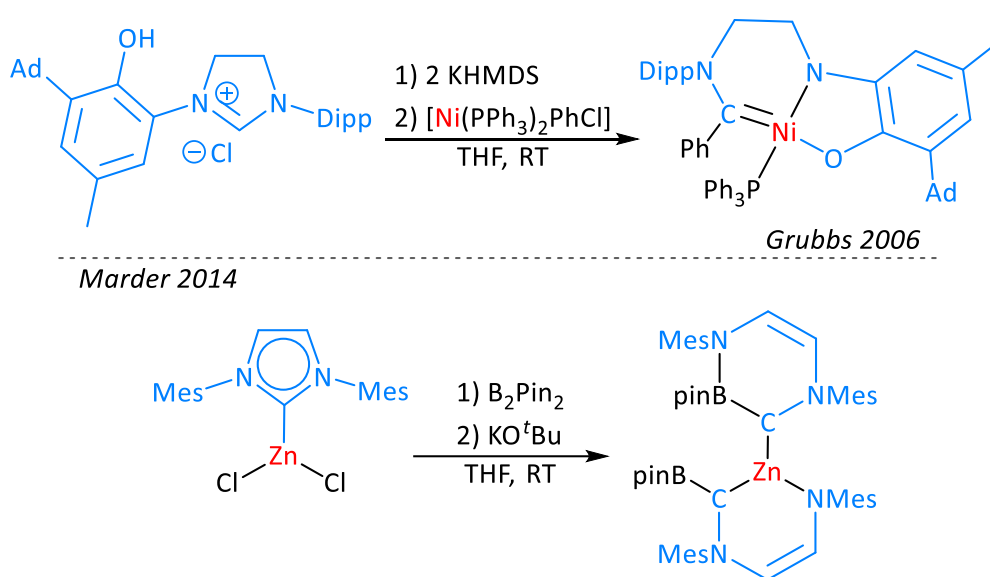
Trotz der breit gefächerten Anwendung von *N*-Heterozyklischen Carbenen, hat die Vergangenheit gezeigt, dass es sich hierbei nicht ausschließlich um chemisch inerte und somit „unschuldige“ Liganden handelt. Heutzutage sind verschiedene Beispiele bekannt, in welchen NHCs unerwartete Reaktivitäten aufzeigen.<sup>[20]</sup> Unter anderem beobachtete die Gruppe um Keister bei der Umsetzung der Grubbs-Katalysatoren  $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(=\text{CHR})(\text{Mes}_2\text{Im})]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Ph}$ ) mit Kohlenstoffmonoxid eine intramolekulare Übertragung des Carbenfragments von dem zentralen Rutheniumatom in einen der Stickstoff-gebundenen Mesitylsubstituenten von  $\text{Mes}_2\text{Im}$ , unter der Ausbildung eines Cycloheptatriens (vgl. Schema 1, oben).<sup>[25]</sup>



**Schema 1:** Literaturbekannte Beispiele für exozyklische Reaktionen von *N*-Heterozyklischen Carbenliganden. Oben: Intramolekulare Übertragung sowie Insertion eines Carbenfragments in die C–C-Bindung eines Mesitylsubstituenten von  $\text{Mes}_2\text{Im}$  nach Keister et al.<sup>[25]</sup> Unten: Insertion eines Rutheniumatoms in die C–H-Bindung eines iso-Propylsubstituenten von  $\text{Me}^i\text{PrIm}$  nach Radius et al.<sup>[26]</sup>

Über ein weiteres Beispiel berichteten Radius et al. im Jahr 2011.<sup>[26]</sup> Im Zuge der Synthese verschiedener Tetra(carben)ruthenium(II)-Verbindungen  $[\text{Ru}(\text{NHC})_4\text{Cl}_2]$ , ausgehend von  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ , beobachteten sie bei der Verwendung von  $\text{Me}^i\text{PrIm}$  die Insertion des Rutheniumatoms in die C–H-Bindung eines der am Stickstoffatom gebundenen iso-Propylsubstituenten (vgl. Schema 1, unten).

Darüber hinaus werden Ringöffnungs- (ROR: „ring opening reaction“) sowie Ringerweiterungsreaktionen (RER: „ring expansion reaction“) des fünfgliedrigen Heterozyklus von NHCs in der Literatur beschrieben: Grubbs *et al.* beobachteten im Jahr 2006 bei der Umsetzung des Nickelkomplexes  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{PhCl}]$  mit einem Imidazoliumsalz und Kaliumhexamethyldisilazid (KHMDS) eine Insertion des zentralen Nickelatoms in eine der endozyklischen C–N-Bindungen des *in situ* generierten NHCs. In einer Ringerweiterungsreaktion kommt es dabei zur Ausbildung eines sechsgliedrigen Heterozyklus, wobei der in Schema 2 (oben) dargestellte Nickelkomplex erhalten wird.<sup>[27]</sup>



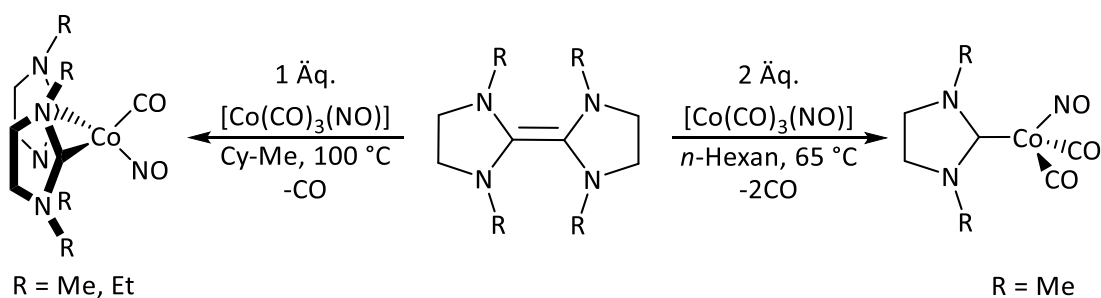
**Schema 2:** Ausgewählte literaturbekannte Beispiele für Ringerweiterungsreaktionen von N-Heterozyklischen Carbenen in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls.<sup>[27-28]</sup>

Über ein weiteres Beispiel berichteten Marder *et al.* im Jahr 2014, während ihrer Untersuchungen zur Zink-katalysierten Borylierung verschiedener Alkylhalogenide.<sup>[28]</sup> Im Falle des  $[\text{Zn}(\text{Mes}_2\text{Im})\text{Cl}_2]$ -Katalysators und  $\text{B}_2\text{Pin}_2$  (Bis-(pinakolato)-diboran(4)) als Borylierungsreagenz blieben die katalytischen Eigenschaften aus und sie erhielten, durch eine zweifache Ringerweiterungsreaktion, selektiv den in Schema 2 (unten) dargestellte Zinkkomplex. Dabei insertiert das zentrale Zinkatom sowie eine BPin-Einheit jeweils in die endozyklische C–N-Bindung des Imidazoliumrings von  $\text{Mes}_2\text{Im}$ , unter der Ausbildung eines sechsgliedrigen Heterozyklus.<sup>[28]</sup>

## NHC-stabilisierte Kobaltkomplexe

NHC-stabilisierte Übergangsmetallkomplexe der Gruppe 9 (Kobalt, Rhodium, Iridium) finden Anwendung in verschiedenen katalytischen Prozessen, wobei sich die edleren Vertreter, Rhodium und Iridium, in der Vergangenheit als besonders effizient erwiesen.<sup>[29]</sup> Aus wirtschaftlichen Gründen ist es jedoch von großem Interesse, die Chemie der höheren Homologen auf das etwas leichter zugängliche und somit kostengünstigere Kobalt zu übertragen.<sup>[30-31]</sup> Die Anzahl bekannter Kobaltverbindungen, welche durch *N*-Heterozyklische Carbene stabilisiert werden ist jedoch, im Vergleich zu vielen anderen Übergangsmetallen sowie den schweren Homologen von Kobalt limitiert, weshalb sich auf diesem Gebiet vielfältige Forschungsarbeiten anbieten.<sup>[29]</sup>

Erste Arbeiten zur Darstellung NHC-stablierter Kobaltverbindungen leistete die Arbeitsgruppe um Lappert im Jahr 1977.<sup>[32]</sup> Dabei gelang es ihnen, durch Variation der Reaktionsparameter, ein bzw. zwei Carbonylliganden des mononuklearen Tri(carbonyl)(nitrosyl)kobaltkomplexes  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})]$  durch ein *N*-Heterozyklisches Carben zu ersetzen, wobei dieses jeweils in der dimeren Form zur Reaktion gebracht wurde (vgl. Schema 3).



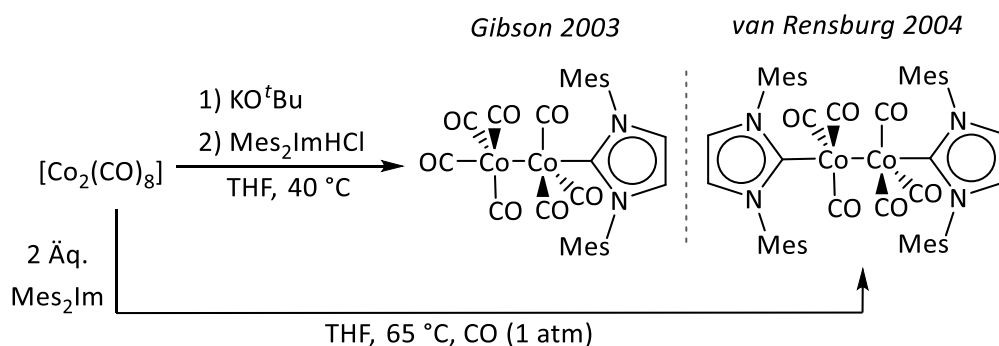
**Schema 3:** Synthese NHC-substituierter Kobalt(carbonyl)(nitrosyl)komplexe  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{R}_2\text{H}_2\text{Im})_2]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) bzw.  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{Me}_2\text{H}_2\text{Im})]$  nach Lappert et al.<sup>[32]</sup>

Kurze Zeit später berichtete die Arbeitsgruppe um Fehlhammer über die Synthese eines homoleptischen Hexakis(oxazolidine-2-yliden)kobalt(III)-Komplexes, ausgehend von Kobaltdichlorid.<sup>[33]</sup> Dabei gelang es ihnen durch hochfunktionalisierte Isocyanate die *N*-Heterozyklischen Carbenliganden direkt in der Koordinationssphäre des Übergangsmetalls aufzubauen.<sup>[34-35]</sup>

Basierend auf den Arbeiten von Lappert beschäftigten sich in der Vergangenheit mehrere Arbeitsgruppen mit der Darstellung NHC-stablierter Kobaltcarbonylkomplexe sowie deren



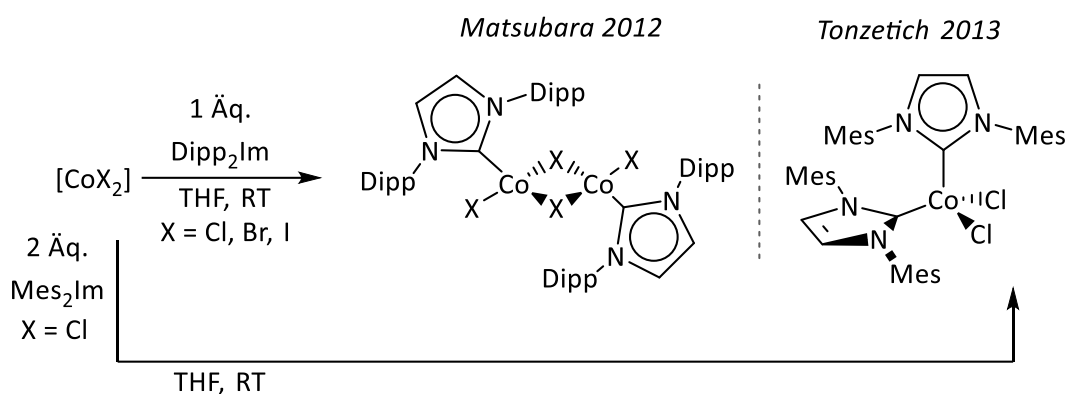
Anwendungen als Katalysatoren in unterschiedlichsten Reaktionen.<sup>[36-40]</sup> Insbesondere die in der Literatur ausführlich diskutierten ähnlichen Eigenschaften von NHCs und den weit verbreiteten Phosphanliganden waren häufig Anlass, diese in etablierten Kobaltkatalysatoren durch NHC-Liganden zu ersetzen. Beispielsweise versuchte die Gruppe um Gibson den in Pauson-Khand-Reaktionen angewandten Katalysator  $[\text{Co}_2(\text{PPh}_3)(\text{CO})_7]$ , durch einen analogen NHC-Kobaltkomplex zu substituieren. Im Zuge dieser Arbeiten gelang ihnen die Synthese des bis dato ersten NHC-stabilisierten, dinuklearen Kobaltcarbonylkomplexes  $[\text{Co}_2(\text{Mes}_2\text{Im})(\text{CO})_7]$ , ausgehend von Dikobaltoctacarbonyl  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ , welcher jedoch in seinen katalytischen Aktivitäten nicht überzeugen konnte (vgl. Schema 4).<sup>[36]</sup>



**Schema 4:** Synthese der dinuklearen NHC-stabilisierten Kobaltcarbonylkomplexe  $[\text{Co}_2(\text{Mes}_2\text{Im})(\text{CO})_7]$  bzw.  $[\{\text{Co}(\text{Mes}_2\text{Im})(\text{CO})_3\}_2]$  nach Gibson bzw. van Rensburg *et al.*<sup>[36-38]</sup>

Van Rensburg *et al.* beschrieben kurze Zeit später, ebenfalls ausgehend von  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ , die Darstellung des zweifach NHC-substituierten Kobaltcarbonylkomplexes  $[\{\text{Co}(\text{Mes}_2\text{Im})(\text{CO})_3\}_2]$  (vgl. Schema 4). Der Versuch, diesen als Katalysator in der Hydroformylierung von Olefinen einzusetzen, blieb jedoch erfolglos.<sup>[37-38]</sup> Auch der im Jahr 2006 von Llewellyn *et al.* entwickelte mononukleare Kobalt(carbonyl)(hydrid)komplex  $[(\text{Mes}_2\text{Im})\text{Co}(\text{CO})_3(\text{H})]$  erwies sich als Katalysator in der Hydroformylierung von Olefinen als ungeeignet.<sup>[39-40]</sup>

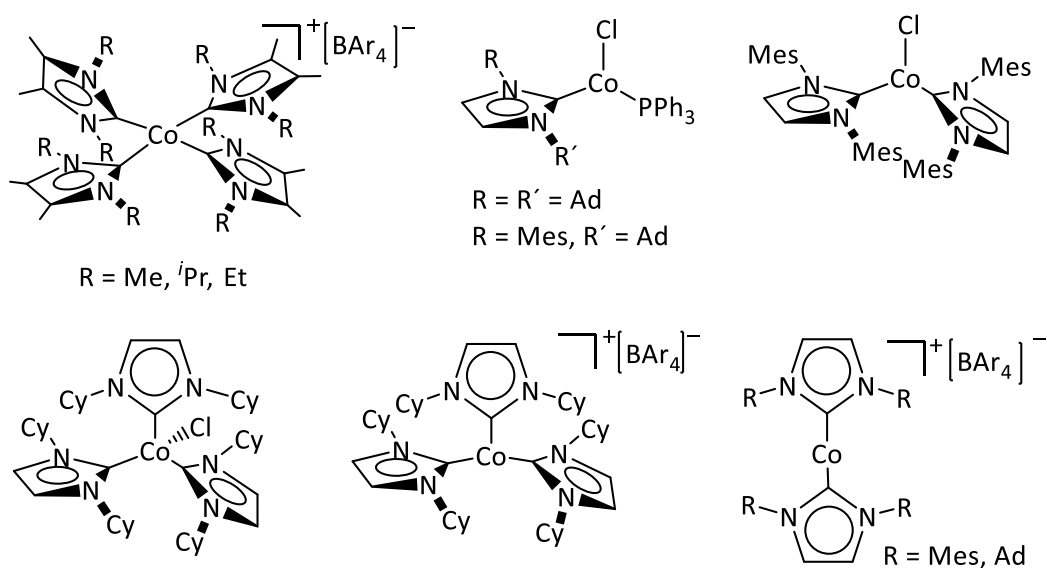
Ferner sind in der Literatur einige Beispiele an NHC-stabilisierten Kobalt(II)-Verbindungen bekannt.<sup>[41-52]</sup> Die Gruppe um Matsubara berichtete beispielsweise im Jahr 2012 über die Synthese verschiedener dinuklearer NHC-Kobalthalogenidkomplexe  $[\{\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})_2\text{X}_2\}_2(\mu\text{-X})]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), durch die Umsetzung einfacher Kobalt(II)-Salze  $\text{CoX}_2$  mit  $\text{Dipp}_2\text{Im}$  (vgl. Schema 5).<sup>[46]</sup> Tonzetich *et al.* gelang es kurz darauf, auf analoge Weise, erstmalig einen mononuklearen Kobaltdichloridkomplex  $[\text{Co}(\text{Mes}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$  zugänglich zu machen (vgl. Schema 5).<sup>[45]</sup>



**Schema 5:** Synthese der NHC-stabilisierten Kobalthalogenidkomplexe  $[\{Co(Dipp_2Im)X_2\}_2(\mu-X)]$  ( $X = Cl, Br, I$ ) bzw.  $[Co(Mes_2Im)_2Cl_2]$  nach Matsubara bzw. Tonzetich *et al.*<sup>[45-46]</sup>

Untersuchungen zu den katalytischen Fähigkeiten zeigten, dass sich sowohl die von Matsubara, als auch die von Tonzetich entwickelten NHC-Kobalthalogenidkomplexe eignen, um als Katalysator in verschiedenen C–C-Kupplungsreaktionen Anwendung zu finden.<sup>[45-46]</sup> Im Jahr 2018 gelang es der Gruppe um Geetharani, mit dem von Tonzetich entwickelten Kobaltdichloridkomplex  $[Co(Mes_2Im)_2Cl_2]$ , sowie zwei weiteren Katalysatoren  $[Co(Cy_2Im)_2Cl_2]$  und  $[Co(Mes_2Im)_2Br_2]$ , verschiedene Arylhalogenide mit  $B_2Pin_2$  zu borylieren.<sup>[52]</sup> Zur selben Zeit berichteten Malecza *et al.* über die Synthese des NHC-stabilisierten Kobalt(II)-Komplexes  $[Co(^iPr_2Im)_2(O^tBu)_2]$ , durch Umsetzung von Kobaltdichlorid mit dem entsprechenden Imidazoliumsalz  $[^iPr_2ImH]Cl$  und Kalium-*tert*-butanolat ( $KO^tBu$ ). Mit diesem gelang es den Autoren erstmals durch einen 3d-Übergangsmetallkatalysator benzylierte  $C(sp^3)$ –H-, sowie  $C(sp^2)$ –H-Bindungen verschiedener Heterozyklen mit HBPIn zu monoborylieren.<sup>[44]</sup> Erst kürzlich veröffentlichte die Gruppe um Nakajima die Synthese verschiedener  $\mu$ -silyl-verbrückter Dikobaltkomplexe, durch die Reaktion des Kobaltdialkylkomplexes  $[Co(Dipp_2Im)(CH_2SiMe_3)_2]$  mit unterschiedlich substituierten Silanen.<sup>[43]</sup>

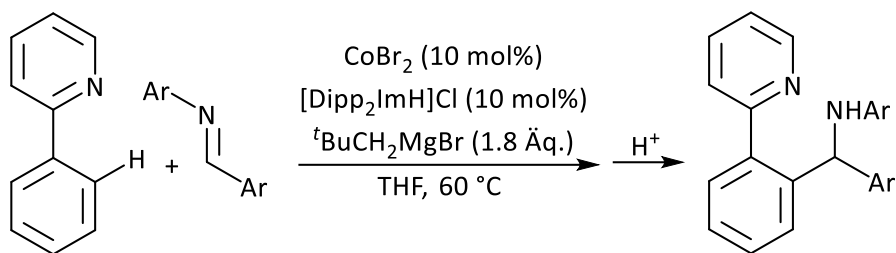
Die Arbeitsgruppe um Deng entwickelte in der Vergangenheit ausgehend von  $[Co(PPh_3)Cl]$  eine geeignete Synthesestrategie, zur Darstellung verschiedener NHC-stabilerter Kobalt(I)-Komplexe (vgl. Abbildung 1).<sup>[53-58]</sup>



**Abbildung 1:** Beispiele ausgewählter NHC-stabilsierter Kobalt(I)-Komplexe nach Deng et al.<sup>[53-58]</sup>

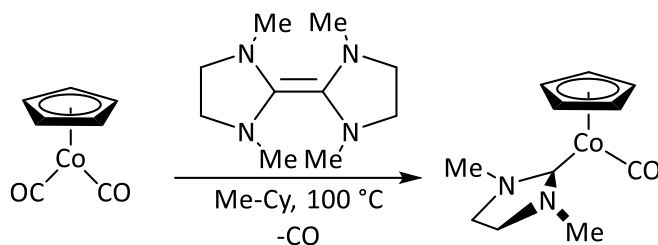
Neben der Darstellung beschäftigten sich die Mitarbeiter zudem mit den katalytischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse. Dabei erwies sich unter anderem der kationische Tetra-NHC-Komplex  $[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Im}^{\text{Me}})_4][\text{BPh}_4]$  als geeigneter Katalysator, zur Anwendung in der oxidativen Homokupplung verschiedener Arylgrignardreagenzien.<sup>[54]</sup> Ferner gelang es ihnen, mittels den Katalysatoren  $[\text{Co}(\text{Ad}_2\text{Im})(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$  und  $[\text{Co}(\text{Mes}_2\text{Im})_2\text{Cl}]$ , eine Vielzahl unterschiedlicher Olefine mit Diphenylsilan selektiv zu hydrosilylieren, sowie durch den Einsatz von  $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_4][\text{BPh}_4]$  katalytisch zu dehydrogenieren.<sup>[59]</sup>

Darüber hinaus werden *N*-Heterozyklische Carbene als Koliganden in verschiedenen Kobalt(II)-vermittelten C–C-Kupplungsreaktionen eingesetzt.<sup>[60-72]</sup> So ist es möglich, mittels einem *in situ* generierten Katalysator aus  $\text{CoBr}_2$ , dem Imidazoliumsalz  $[\text{Dipp}_2\text{ImH}]\text{Cl}$ , sowie einem Grignardreagenz, 2-Phenylpyridin in *ortho*-Stellung des Phenylsubstituenten, über eine C–H-Bindungsaktivierung mit arylsubstituierten Aldiminen zu verknüpfen (vgl. Schema 6).<sup>[63]</sup>



**Schema 6:** Kobalt(II)-vermittelte C–C-Kupplungsreaktion von 2-Phenylpyridin mit arylsubstituierten Aldiminen nach Gao *et al.*<sup>[63]</sup>

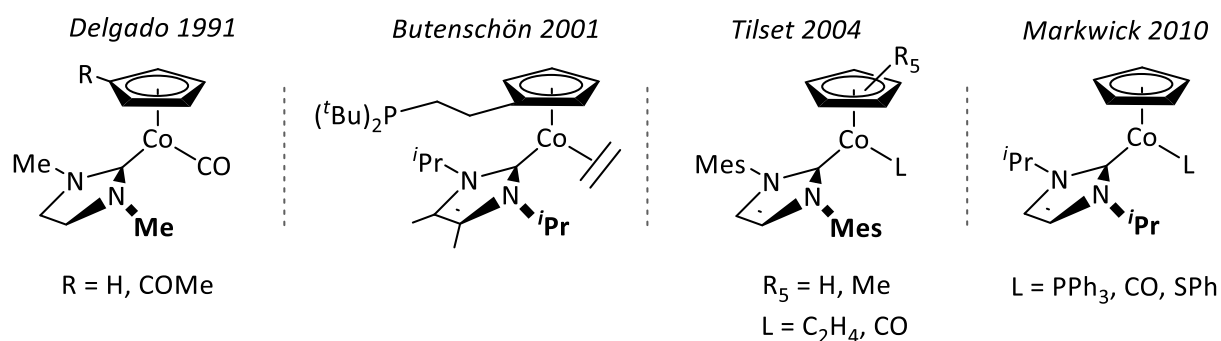
Als ein besonders häufiges Strukturmotiv in der Koordinationschemie des Kobalts treten Halbsandwichverbindungen auf, in welchen das  $[\text{CpCo(I)}]$ -Fragment (Cp = Cyclopentadienyl,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) durch verschiedene neutrale zwei-Elektronen-Donorliganden (Olefin, Carbonyl, Phosphan, NHCs) stabilisiert wird.<sup>[73]</sup> Die Darstellung des ersten NHC-substituierten Kobalthalbsandwichkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CO})]$  erfolgte durch Macomber *et al.* im Jahr 1985 durch die Umsetzung des Bis(carbonyl)komplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$  mit dimerem  $\text{Me}_2\text{Im}$  (vgl. Schema 7).<sup>[74]</sup>



**Schema 7:** Synthese des NHC-stabilisierten Kobalthalbsandwichkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CO})]$  nach Macomber *et al.*<sup>[74]</sup>

Im Zuge dieser Arbeiten beschrieben die Autoren, dass  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CO})]$  in der Lage ist elementares Iod sowie Methyljodid unter Abspaltung des Carbonylliganden oxidativ zu addieren. Dagegen beobachteten sie bei der Zugabe von Diphenyldisulfid die unerwartete Bildung des paramagnetischen 17-Valenzelektronen-Komplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{SPh})]$ .<sup>[74]</sup>

Diese Forschungsarbeiten waren Anlass für mehrere Arbeitsgruppen sich mit der Synthese, sowie den Reaktivitäten verschiedenartiger NHC-stabilsierter Kobalthalbsandwichkomplexe zu befassen. Heutzutage ist daher eine Vielzahl an Verbindungen des Typs [CpCoL(NHC)] (L = CO, Olefin, Phosphan) bekannt (vgl. Abbildung 2), welche durch verschiedene Darstellungsmethoden generell einfach zugänglich sind.<sup>[75-80]</sup>



**Abbildung 2:** In der Literatur bekannte NHC-stabilisierte Kobalthalbsandwichkomplexe.<sup>[75-79]</sup>

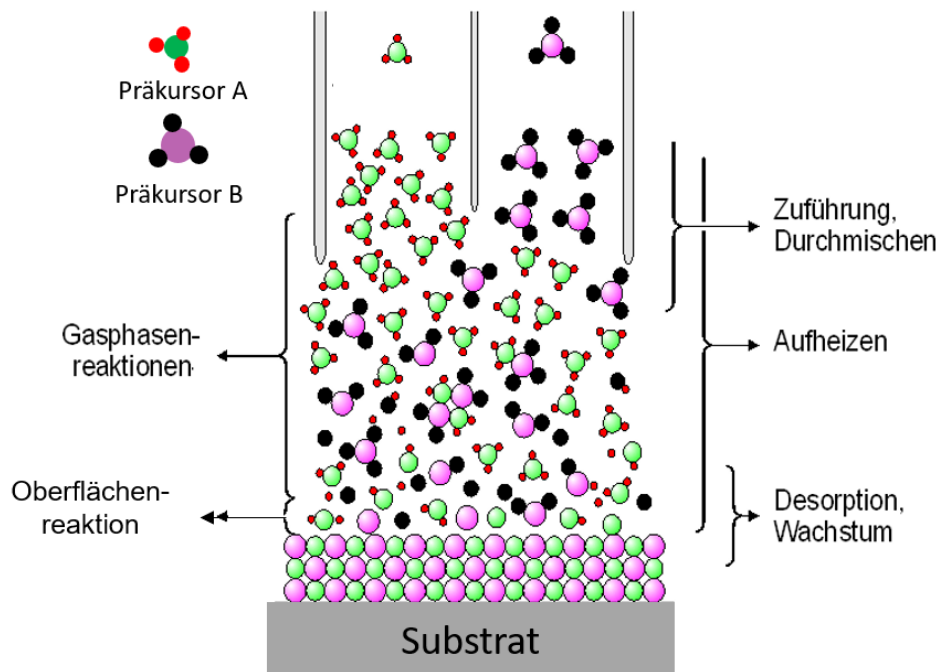
Über die Reaktivitäten, sowie insbesondere die katalytischen Fähigkeiten derartiger Verbindungen ist jedoch, im Vergleich zu den entsprechenden Rhodium- bzw. Iridium-Derivaten, wenig bekannt.

## 1.2 DIE CHEMISCHE GASPHASENABSCHIEDUNG

Die chemische Gasphasenabscheidung (CVD: „chemical vapor deposition“) ist eine häufig angewandte Methode zur Abscheidung dünner Filme auf einer Substratoberfläche. Der CVD-Begriff wurde im Jahr 1960 durch J. M. Blocher geprägt, um das auf chemischen Prozessen beruhende Beschichtungsverfahren von der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD: „physikal vapor deposition“) abzugrenzen.<sup>[81-82]</sup>

Das grundlegende Prinzip der chemischen Gasphasenabscheidung basiert darauf, dass der schichtbildende Stoff erst während des CVD-Prozesses, in einer chemischen Reaktion von einem oder mehreren Vorläufermolekülen (Präkursoren), in der Gasphase gebildet wird. Die genaue Beschreibung des CVD-Verfahrens erfolgt dabei in mehreren Teilschritten: Zunächst werden die eingesetzten Präkursoren durch Anlegen eines Vakuums bzw. Erhitzen in die Gasphase überführt und als Gemisch in eine Reaktorkammer geleitet, in welcher sich das zu beschichtende Substrat befindet.

Erst durch den Kontakt der Präkursoren mit der meist durch Hitze, Licht oder Plasma<sup>[83-86]</sup> aktivierten Substratoberfläche wird schließlich die chemische Reaktion (bzw. thermische Zersetzung) an der Substrat-Gas-Grenzfläche induziert, in welcher das schichtbildende Material generiert wird. Nach der Abscheidung des Reaktionsproduktes werden entstandene flüchtige Nebenprodukte sowie überschüssige Präkursormoleküle mit einem Inertgasstrom (bzw. durch Anlegen eines Vakuums) aus der Reaktorkammer entfernt.<sup>[87]</sup> In Abhängigkeit der Prozessdauer kann durch den konstanten Durchfluss der Präkursoren während des CVD-Verfahrens die Schichtdicke des abgeschiedenen Films gesteuert werden.<sup>[85]</sup> In Abbildung 3 ist zur Veranschaulichung eine vereinfachte, schematische Darstellung eines CVD-Prozesses gezeigt.

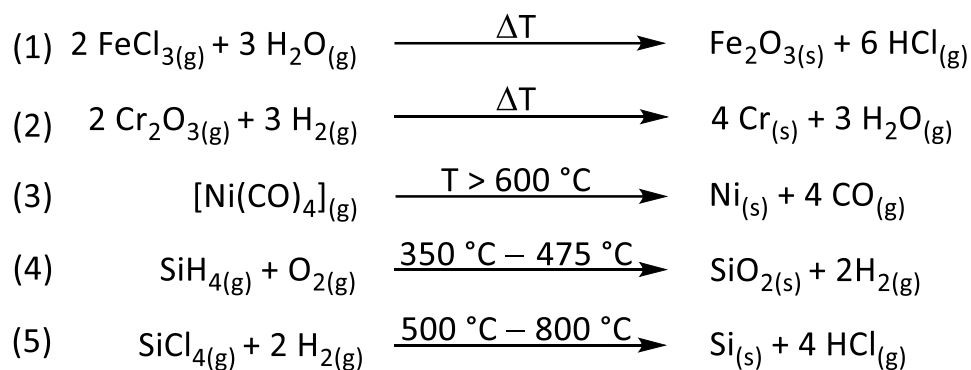


**Abbildung 3:** Vereinfachte schematische Darstellung eines CVD-Prozesses.<sup>[88]</sup>

Die während eines CVD-Prozesses ablaufenden chemischen Reaktionen in der Gasphase, sowie die Zusammensetzung der dabei abgeschiedenen Filme sind sehr variabel und hängen im Wesentlichen von den verwendeten Präkursoren ab.<sup>[87]</sup> Damit jedoch Moleküle als Vorläuferverbindungen in der chemischen Gasphasenabscheidung eingesetzt werden können, müssen diese ganz explizite physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen.<sup>[89-90]</sup>

Insbesondere die thermischen Eigenschaften sind dabei ausschlaggebend, weshalb die Entwicklung geeigneter molekularer Ausgangsverbindungen oftmals eine große Herausforderung darstellt. Da beim CVD-Verfahren die Präkursoren gasförmig in die Reaktorkammer eingeleitet werden, müssen diese ausreichend flüchtig sein und sich ohne Zersetzung in die Gasphase überführen lassen. Zudem erleichtert ein möglichst hoher Dampfdruck während des Abscheideprozesses den effektiven Transport der Präkursoren durch die Reaktorkammer. Weiterhin ist eine hohe Beständigkeit unter thermischer Bestlastung essenziell, da die chemischen Reaktionen an der Substrat-Gas-Grenzfläche meist erst bei sehr hohen Temperaturen ablaufen. Für die Anwendung einer Verbindung als CVD-Präkursor ist daher ein möglichst großes Stabilitätsfenster zwischen dem Übergang in die Gasphase bis zur thermischen Zersetzung erforderlich. Darüber hinaus dürfen während des CVD-Prozesses entstehende Nebenprodukte weder mit den Oberflächenmolekülen des zu beschichtenden Substrats noch mit den verbleibenden Präkursorteilchen reagieren.

Als geeignete Vorläufermoleküle werden häufig leicht flüchtige Metallchloride, -hydride, -oxide bzw. -carbonyle eingesetzt. Einige Beispiele ausgewählter, prominenter CVD-Prozesse sind in Schema 8 dargestellt.



**Schema 8:** Beispiele verschiedener CVD-Prozesse: Abscheidung von Metalloxiden durch Hydrolyse bzw. Oxidation von Metallhalogeniden (1) und -hydriden (2). Abscheidung elementarer Metalle durch thermische Zersetzung von Metalloxiden (3), -carbonylen (3) bzw. -hydriden (5).<sup>[87]</sup>

Bereits im Jahr 1852 berichtete R. W. Bunsen erstmals von der Abscheidung festen Eisen(III)oxids aus den gasförmigen Komponenten Eisen(III)chlorid und Wasserdampf (vgl. Schema 8, Gl. 1).<sup>[91]</sup> Mit der Abscheidung von elementarem Chrom aus gasförmigem Chrom(III)oxid und Wasserstoff erhielt das CVD-Verfahren im Jahr 1897 bereits den Einzug in die industrielle Lampenfabrikation (vgl. Schema 8, Gl. 2).<sup>[92-94]</sup>

Einen der bekanntesten CVD-Prozesse stellt das im Jahr 1890 von Mond, Langer und Quincke entwickelte Mond-Verfahren dar.<sup>[95]</sup> Dabei wird durch thermische Zersetzung von Nickeltriacarbonyl elementares Nickel abgeschieden und in hochreiner Form erhalten (vgl. Schema 8, Gl. 3). Im Jahr 1909 berichteten Pring *et al.* von der Abscheidung elementarer Siliziumschichten, indem gasförmiges Silizium(IV)tetrachlorid und Wasserstoff bei hohen Temperaturen zur Reaktion gebracht werden (vgl. Schema 8, Gl. 5).<sup>[96]</sup> Durch die Abscheidung dünner Siliziumfilme mittels CVD-Prozessen konnten daraufhin in den 1950er Jahren auf dem Gebiet der Elektroindustrie erstmals Silizium-basierte Photozellen entwickelt werden.<sup>[97]</sup>

Heutzutage zählt die CVD-Technik in der Mikroelektronik, insbesondere auf dem Gebiet der Siliziumtechnologie, als unverzichtbares Werkzeug.<sup>[85]</sup> So ist es möglich mittels CVD dünne Schichten aus polykristallinem Silizium, Siliziumdioxid, Siliziumnitrid, Metallsiliziden, sowie Bor- und Phosphor-haltigem Glas in hochreiner Form zugänglich zu machen.<sup>[85]</sup> Jedoch kann, aufgrund des konstanten Gasdurchflusses der Präkursoren während des Beschichtungsprozesses, eine gleichmäßige Verteilung des Beschichtungsmaterials durch das CVD-Verfahren nicht immer gewährleistet werden. Bei immer kleiner werdenden sowie komplexer zusammengesetzten Oberflächen, kommt es während des CVD-Prozesses häufig zur bevorzugten Abscheidung an höher gelegenen Ecken und Kanten. In den späten 1970er Jahren wurde daher die Atomlagenabscheidung (ALD: „atomic layer deposition“) als eine Weiterentwicklung der CVD-Methode entwickelt, die nun möglich ermöglicht, Oberflächen dreidimensional einheitlich mit dünnen Filmen im Nanometerbereich zu beschichten.<sup>[98]</sup>

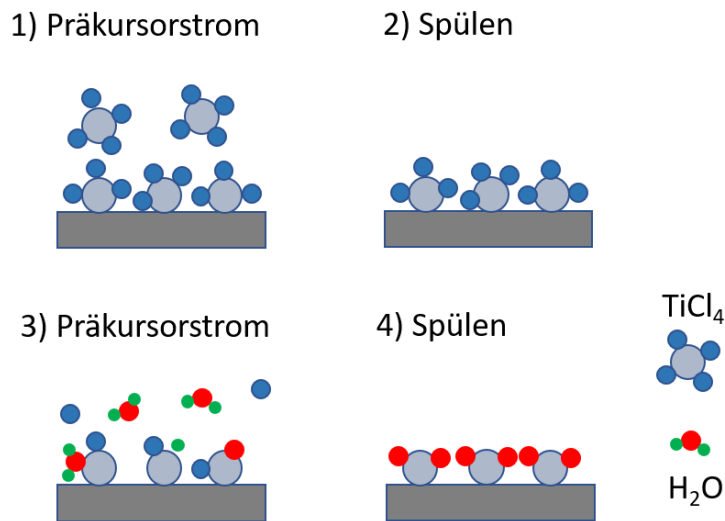
### **Die Atomlagenabscheidung (ALD)**

Die Atomlagenabscheidung wurde erstmals zur Darstellung von Dünnschichtlumineszenz-Displays entwickelt und findet auch heute noch Einsatz in diesem Bereich.<sup>[99]</sup> Sie gilt als eine der effektivsten Methoden zur Abscheidung dünner Filme und findet seit den 1990er Jahren in der Silizium-basierten Mikroelektronik ihr größtes Anwendungsgebiet.<sup>[100]</sup>

Der wesentliche Unterschied der Atomlagenabscheidung zur herkömmlichen CVD-Methode besteht in einem zyklischen Schichtwachstum.<sup>[98-99, 101]</sup> Während bei einem CVD-Prozess die reaktiven Spezies gleichzeitig auf der Substratoberfläche miteinander reagieren, werden die Präkursoren bei der ALD-Methode nacheinander in die Reaktorkammer eingeleitet. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 4 eine vereinfachte schematische Darstellung des ALD-Prozesses gezeigt. Als ein prominentes Beispiel ist die Oberflächenbeschichtung mit



Titandioxid aufgeführt, welches aus den gasförmigen Komponenten, Titan(IV)chlorid und Wasserdampf, generiert wird.



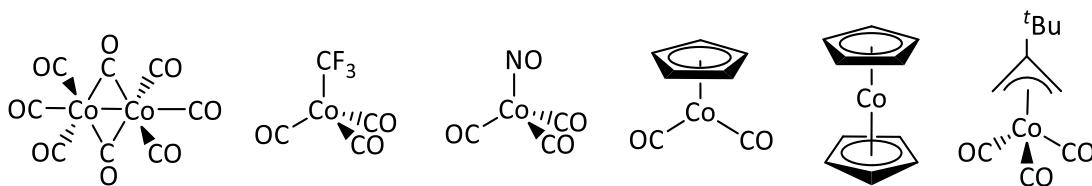
**Abbildung 4:** Schematische Darstellung eines ALD-Wachstumszyklus, anhand der Oberflächenbeschichtung mit Titandioxid, ausgehend von Titan(IV)chlorid und Wasserdampf.

Zunächst wird der erste Präkursor ( $\text{TiCl}_4$ ) gasförmig in die Reaktorkammer geleitet und reagiert dort in einem selbstlimitierenden Prozess mit den Oberflächenmolekülen des zu beschichtenden Substrats (Schritt 1). Durch einen zwischengeschalteten Spülschritt werden daraufhin alle überflüssigen Präkursormoleküle sowie entstandene Nebenprodukte mittels einem Inertgasstroms (bzw. durch Anlegen eines Vakuums) aus der Reaktorkammer entfernt (Schritt 2). Erst durch den Einlass des zweiten Präkursors (Wasserdampf) wird an der Substratoberfläche das endgültige Abscheidprodukt ( $\text{TiO}_2$ ) gebildet (Schritt 3). Nachdem die gesamte Oberfläche mit einer Monolage aus  $\text{TiO}_2$  beschichtet ist, werden erneut alle überflüssigen Präkursoren und Nebenprodukte durch einen Spülschritt aus der Reaktorkammer entfernt (Schritt 4). Anhand der Wiederholungen dieser vier Teilschritte ist es daher möglich mit der Atomlagenabscheidung die gewünschte Schichtdicke des abgeschiedenen Films gezielter zu kontrollieren, als bei herkömmlichen CVD-Verfahren. Durch die selbstlimitierende Oberflächenreaktion der Präkursoren können mittels ALD auch komplexe, dreidimensionale Oberflächen mit dünnen Filmen im Nanometerbereich einheitlich beschichtet werden. Darüber hinaus werden durch die separate Dosierung der Präkursoren unerwünschte Nebenreaktionen verringert und die molekularen Anforderungen an die Ausgangsmoleküle sind dadurch teils etwas geringer als bei CVD-Prozessen.<sup>[102]</sup>

## Kobalt in der chemischen Gasphasenabscheidung

In den letzten Jahren stieg auf dem Gebiet der Elektrotechnik das Interesse an der Abscheidung hochreiner, elementarer Kobaltfilme mittels CVD bzw. ALD, insbesondere zur Anwendung als Elektrodenmaterial.<sup>[103]</sup> In der Mikroelektronik werden dünne Schichten aus Kobaltdisilizid ( $\text{CoSi}_2$ ) zur niederohmischen Kontaktierung von Silizium eingesetzt, beispielsweise bei der Herstellung hoch integrierter Schaltkreise.<sup>[104-107]</sup> Zusätzlich zu den hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften von Kobaltdisilizid ermöglicht die zu elementarem Silizium sehr ähnliche kristalline Struktur ein epitaxiales Wachstum der  $\text{CoSi}_2$ -Filme, weshalb diese herkömmliches Titansilizid ( $\text{TiSi}_2$ ) auf diesem Gebiet heutzutage häufig ersetzen.<sup>[108]</sup> Die Bildung der  $\text{CoSi}_2$ -Filme erfolgt dabei häufig durch CVD bzw. ALD aus geeigneten Organokobalt- und Siliziumpräkursoren, wie beispielsweise  $[(^t\text{Bu-allyl})\text{Co}(\text{CO})_3]$  und  $\text{Si}_3\text{H}_8$  (vgl. Abbildung 5). Darüber hinaus finden dünne Filme aus elementarem Kobalt bzw. Kobaltoxid sowie Kobaltlegierungen Anwendung auf dem Gebiet der Spintronik, unter anderem bei der Herstellung nichtflüchtiger Speichermedien (MRAM: „magnetoresistive random access memory“).<sup>[109-110]</sup>

In der Vergangenheit haben sich insbesondere leicht flüchtige Kobaltcarbonylkomplexe als geeignete Präkursoren zur Anwendung in der chemischen Gasphasenabscheidung etabliert. Abbildung 5 zeigt einige ausgewählte Organokobaltverbindungen, welche sowohl in CVD- als auch in ALD-Verfahren zur Abscheidung von elementarem Kobalt- bzw. Kobaltdisilizidschichten eingesetzt werden.<sup>[89, 107-108, 111]</sup>



**Abbildung 5:** Beispiele etablierter Kobaltpräkursoren zur Abscheidung von Kobalt-basierter Filme in CVD-bzw. ALD-Prozessen.<sup>[89, 107-108, 111]</sup>

Aufgrund der vielfältigen Anwendung Kobalt-basierter Filme ist die Entwicklung geeigneter molekularer Kobaltpräkursoren zur Anwendung in der chemischen Gasphasenabscheidung (insbesondere für ALD) von großer Bedeutung und Bestandteil aktueller Forschung.

### 2 AUFGABENSTELLUNG

Die chemische Gasphasenabscheidung gilt als eine der wichtigsten Methoden zur einheitlichen Beschichtung von Oberflächen. Aufgrund der vielfältigen Anwendung Kobalt-basierter Filme, unter anderem in der Mikroelektronik, Elektrotechnik und Spintronik, ist die Entwicklung geeigneter molekularer Kobaltpräkursoren ein wichtiger Bestandteil der aktuellen Forschung. Vorgegangene Arbeiten der Gruppe sowie eigene Vorarbeiten beschäftigten sich mit der Synthese verschiedener NHC- bzw. gemischt-substituierter Kobalt(carbonyl)(nitrosyl)komplexe. Diese zeigen grundsätzliche thermische Eigenschaften, wie sie für geeignete Präkursoren in der chemischen Gasphasenabscheidung gefordert werden. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es, diese Forschungsarbeiten auszubauen und das Potential dieser Verbindungsklasse zur Anwendung als geeignete Kobaltpräkursoren in der chemischen Gasphasenabscheidung zu untersuchen.

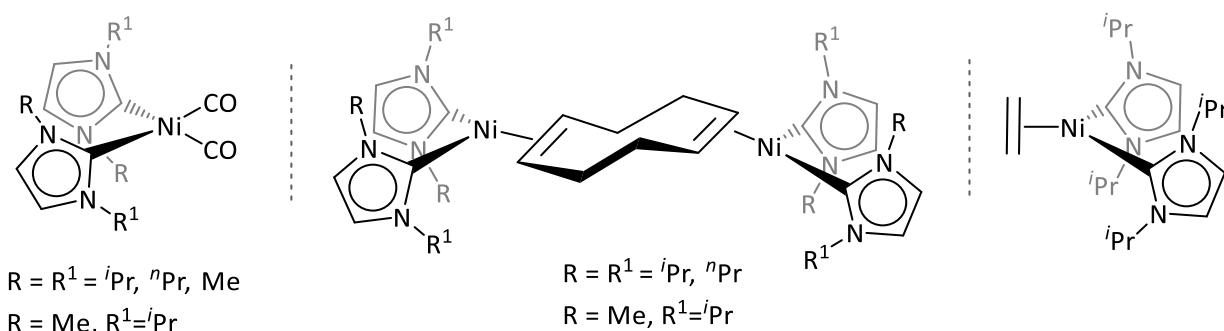
Die Chemie der Halbsandwichverbindungen der Gruppe 9 wird derzeit von den edlen Vertretern (Rhodium und Iridium) geprägt, welche Anwendung in zahlreichen katalytischen Prozessen finden. Da es von großem Interesse ist, diese Chemie auf das leichter zugängliche Kobalt zu übertragen, beschäftigten sich Vorarbeiten der Arbeitsgruppe bereits mit der Synthese und den Reaktivitäten verschiedener NHC-stabilsierter Kobalthalbsandwichkomplexe. Ziel dieser Arbeit war es, neuartige Verbindungen dieser Art, insbesondere mit sterisch anspruchsvollen *N*-Heterozyklischen Carbenliganden darzustellen und deren Einfluss auf die Reaktivitäten zu verifizieren. Darüber hinaus sollte in weiteren Studien das Reaktionsverhalten dieser Verbindungen gegenüber organischen Substraten, wie Alkinen und Aziden näher untersucht werden.



## 3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 3.1 DARSTELLUNG UND THERMISCHE EIGENSCHAFTEN NHC-STABILISIERTER KOBALT(CARBONYL)(NITROSYL)KOMPLEXE<sup>1</sup>

In früheren Forschungsarbeiten der eigenen Arbeitsgruppe an NHC-stabilisierten 3d-Übergangsmetallkomplexen wurden unter anderem die in Abbildung 6 aufgeführten Nickelverbindungen dargestellt.<sup>[114-120]</sup>



**Abbildung 6:** NHC-stabilisierte Nickelkomplexe der eigene Arbeitsgruppe.<sup>[114-120]</sup>

Es konnte gezeigt werden, dass diese Komplexe grundlegende Eigenschaften aufweisen, um als Nickelpräkursoren in der chemischen Gasphasenabscheidung Anwendung zu finden. Sie sind zum einen sehr leicht flüchtig und eignen sich zudem hervorragend, um Silizium-Wasserstoff-Bindungen oxidativ zu addieren.<sup>[118]</sup> Dadurch können sie beispielsweise an Siliziumoberflächen fixiert werden und diese in CVD-Prozessen mit elementarem Nickel, Nickelcarbid (NiC) sowie Nickeloxid (NiO) beschichten. Aufgrund der vielseitigen Anwendung Kobalt-basierter Filme beispielsweise in der Mikroelektronik wurde daraufhin versucht, diese Eigenschaften auf geeignete molekulare Kobaltpräkursoren zu übertragen.

<sup>1</sup> Teile dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht in:

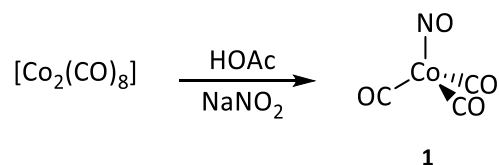
[112] F. Hering, J. H. J. Berthel, K. Lubitz, U. S. D. Paul, H. Schneider, M. Haerterich, U. Radius, *Organometallics* **2016**, *35*, 2806-2821.

[113] K. Lubitz, V. Sharma, S. Shukla, J. H. J. Berthel, H. Schneider, C. Hoßbach, U. Radius, *Organometallics* **2018**, *37*, 1181-1191.

Dazu wurden in der Gruppe, sowie in eigenen Arbeiten im Rahmen der Masterarbeit verschiedene NHC-stabilisierte bzw. gemischt-substituierte Kobalt(carbonyl)(nitrosyl)komplexe dargestellt. Diese weisen in ersten Untersuchungen grundsätzliche thermische Eigenschaften auf, wie sie für molekulare Präkursoren in der chemischen Gasphasenabscheidung gefordert werden. Basierend auf den eigenen Vorarbeiten, wurden diese Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit ausgebaut.

### 3.1.1 Darstellung NHC-stabilsierter Kobalt(carbonyl)(nitrosyl)komplexe

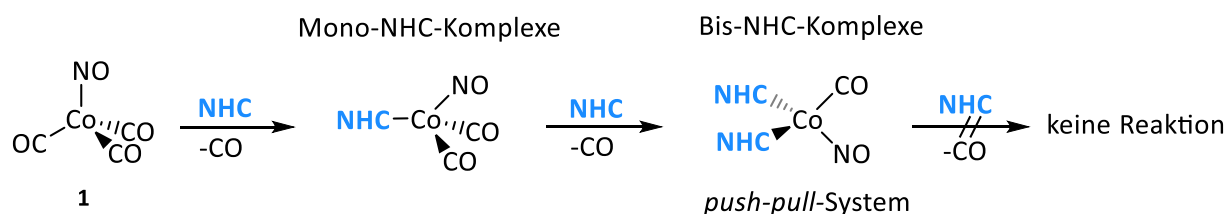
Die Synthese der NHC-stabilisierten Kobalt(carbonyl)(nitrosyl)komplexe erfolgt ausgehend von monomolekularem Tri(carbonyl)(nitrosyl)kobalt  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})]$  **1**, welches zunächst in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthesevorschrift dargestellt wurde.<sup>[121]</sup> Dabei wird kommerziell erhältlich Dikobaltoctacarbonyl  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  mit Natriumnitrit und Essigsäure zum 18-Valenzelektronen-Komplex **1** umgesetzt, welcher als rote Flüssigkeit in mäßigen Ausbeuten (50 %) erhalten werden konnte (vgl. Schema 9).



**Schema 9:** Literaturbekannte Syntheseroute zur Darstellung von  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})]$  **1** ausgehend von Dikobaltoctacarbonyl.<sup>[121]</sup>

IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen für die Carbonylstreckschwingungen von  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})]$  **1** zwei intensive Banden bei den Wellenzahlen  $2013 \text{ cm}^{-1}$  (E) bzw.  $2100 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_1$ ), sowie eine weitere intensive Bande bei  $1865 \text{ cm}^{-1}$ , welche der Nitrosylstreckschwingung zuzuordnen ist.

Wie erste Arbeiten durch Lappert *et al.* bereits gezeigt haben,<sup>[32]</sup> lassen sich ausgehend von  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})]$  **1**, durch Zugabe von einem bzw. zwei Äquivalenten eines *N*-Heterozyklischen Carbens, sukzessiv ein bzw. zwei der Carbonylliganden durch ein NHC austauschen (vgl. Schema 10).

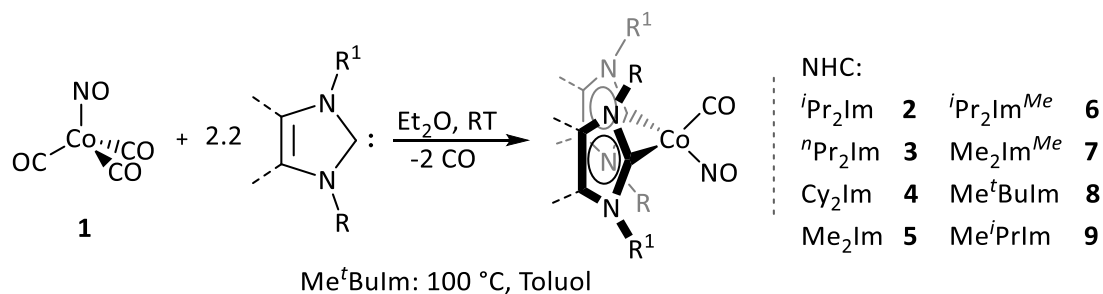


**Schema 10:** Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung von einfach und zweifach NHC-substituierten Kobalt(carbonyl)(nitrosyl)komplexen der Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{NHC})]$  bzw.  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})_2]$  ausgehend von  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})]$  **1**.

Auf diesem Syntheseweg ist eine sehr große Bandbreite verschiedener einfach bzw. zweifach NHC-substituierter Kobaltverbindungen der Form  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{NHC})]$  bzw.  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})_2]$  zugänglich. Der Austausch von insgesamt drei Carbonylliganden hin zu Komplexen des Typs  $[\text{Co}(\text{NHC})_3(\text{NO})]$  wird jedoch in keinem Fall beobachtet, was unter anderem auf die Stabilität der Bis-NHC-Komplexe  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})_2]$  zurückgeführt werden kann. Der starke  $\sigma$ -Donorcharakter der NHCs und die guten  $\pi$ -Akzeptorfähigkeiten der Carbonyl- bzw. Nitrosylliganden bewirken ein elektronisch außerordentlich stabiles *push-pull*-System, weshalb diese Verbindungen eine sehr geringe Reaktivität aufzeigen. Die Substitution des dritten Carbonylliganden ist daher auch unter hoher termischer Belastung (110 °C), sowie unter photochemischen Reaktionsbedingungen nicht möglich (vgl. Schema 10).

**Darstellung der zweifach NHC-stabilisierten Komplexe des Typs [Co(CO)(NO)(NHC)<sub>2</sub>]**

Durch Umsetzung von [Co(CO)<sub>3</sub>(NO)] **1** mit 2.2 Äquivalenten der *N*-Heterozyklischen Carbene (NHC = *i*Pr<sub>2</sub>Im, <sup>*n*</sup>Pr<sub>2</sub>Im, Cy<sub>2</sub>Im, Me<sub>2</sub>Im, Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>, *i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>, Me<sup>t</sup>Bulm, Me<sup>i</sup>PrIm) können die entsprechenden Bis-NHC-Komplexe [Co(CO)(NO)(NHC)<sub>2</sub>] **2** – **9** als dunkelrote Feststoffe nahezu analysenrein in guten bis sehr guten Ausbeuten (58 % – 86 %) erhalten werden (vgl. Schema 11).



**Schema 11:** Darstellung der Bis-NHC-Komplexe des Typs [Co(CO)(NO)(NHC)<sub>2</sub>] (NHC = *i*Pr<sub>2</sub>Im **2**, <sup>*n*</sup>Pr<sub>2</sub>Im **3**, Cy<sub>2</sub>Im **4**, Me<sub>2</sub>Im **5**, *i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **6**, Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **7**, Me<sup>t</sup>Bulm **8**, Me<sup>i</sup>PrIm **9**).<sup>[112]</sup>

[Co(CO)<sub>3</sub>(NO)] **1** reagiert dabei, mit Ausnahme von Me<sup>t</sup>Bulm, bereits bei Raumtemperatur mit den jeweiligen NHCs zu den entsprechenden Bis-NHC-Komplexen. Unter Verwendung des asymmetrisch substituierten Me<sup>t</sup>Bulm wird bei Raumtemperatur jedoch nur ein Carbonylligand substituiert, so dass für die Darstellung von [Co(CO)(NO)(Me<sup>t</sup>Bulm)<sub>2</sub>] **8** deutlich höhere Reaktionstemperaturen (100 °C) benötigt werden. Die Umsetzung von **1** mit sterisch anspruchsvollen NHCs (Dipp<sub>2</sub>Im, Mes<sub>2</sub>Im bzw. <sup>*t*</sup>Bu<sub>2</sub>Im) führt dagegen auch bei hohen Reaktionstemperaturen lediglich zur Bildung der entsprechenden Mono-NHC-Komplexe.

Die Verbindungen **2** – **9** wurden anhand von NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert, sowie die Reinheit mittels Elementaranalyse bestätigt. Die <sup>1</sup>H-, und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren weisen für die zweifach NHC-stabilisierten Komplexe **2** – **9** jeweils nur einen Signalsatz der entsprechenden NHC-Resonanzen auf. Aufgrund der gehinderten Rotation um die C–N-Bindungsachse gehen dabei in den Protonenspektren für die Methylprotonen der *iso*-Propylsubstituenten (in **2**, **6** und **9**), sowie für die Protonen der Cyclohexylsubstituenten (in **4**) jeweils zwei verschiedene Signalsätze hervor.



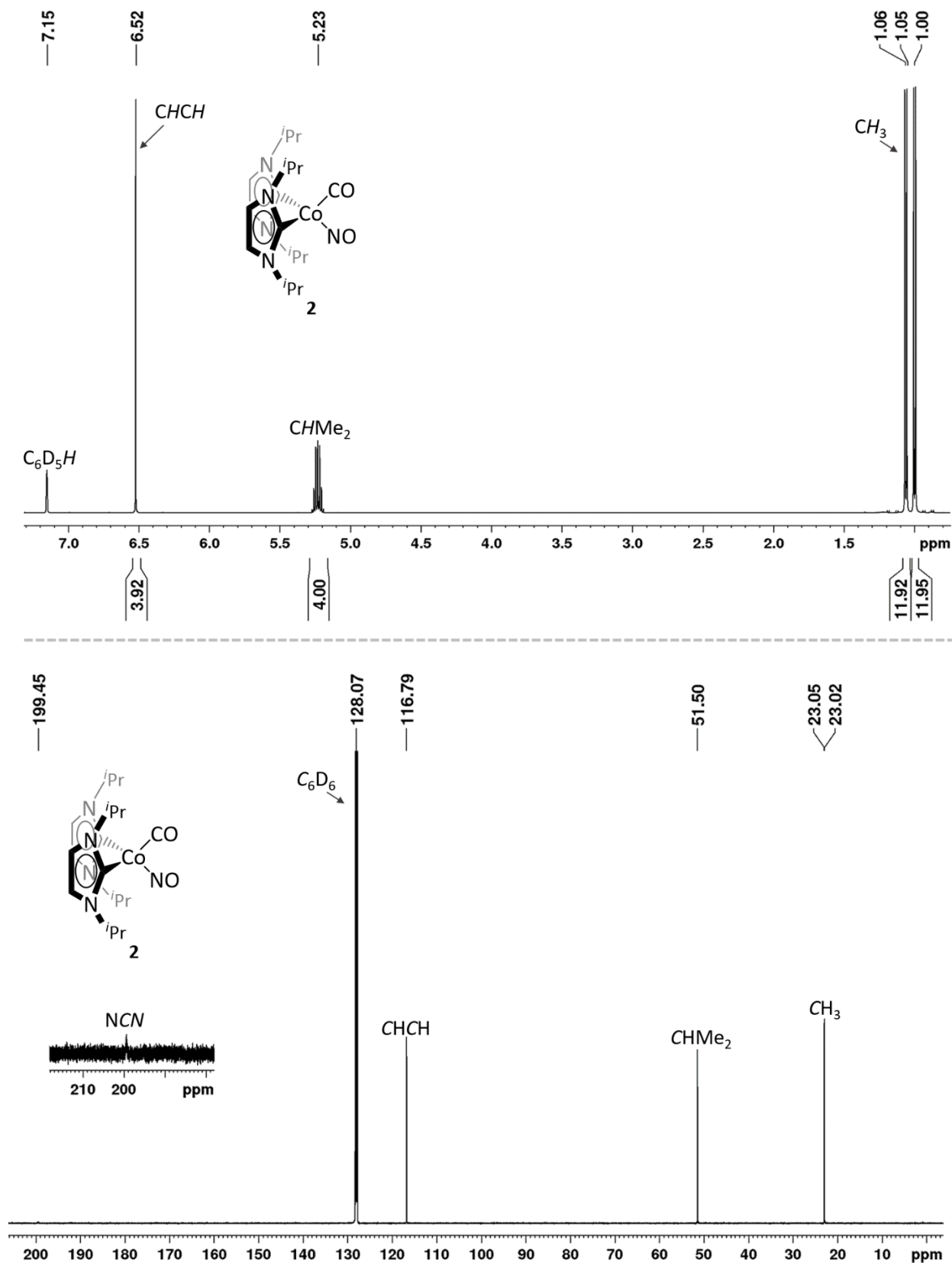
In den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erscheinen die Resonanzen der Kobalt-gebundenen NHC-Carben- bzw. Carbonylkohlenstoffatome aufgrund des Kernspins von  $I = 7/2$ ,<sup>[122]</sup> sowie des starken Quadrupolmoments des  $^{59}\text{Co}$ -Atoms als stark verbreiterte Signale in den entsprechenden Verschiebungsbereichen. Allerdings können die Resonanzen der NHC-Carbenkohlenstoffatome häufig anhand von Fernkopplungen in zweidimensionalen  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -HMBC Experimenten ermittelt werden. Für die Verbindungen **2** – **9** lassen sich die Signale der Carbenkohlenstoffatome somit in einem Bereich zwischen 199 ppm und 201 ppm eindeutig identifizieren. Ausgewählte spektroskopische Daten der Bis-NHC-Komplexe **2** – **9** sind in Tabelle 1 aufgeführt.

**Tabelle 1:** Gegenüberstellung ausgewählter NMR-spektroskopischer Resonanzen (in ppm) sowie IR-spektroskopischer Schwingungsbanden (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der Komplexe des Typs  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})_2]$  **2** – **9**.<sup>[112]</sup>

	NHC	NCN	CO	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{N}=\text{O}}$
<b>2</b>	$i\text{Pr}_2\text{Im}$	199.5	-	1865	1613
<b>3</b>	$n\text{Pr}_2\text{Im}$	200.9	222.0	1868	1621
<b>4</b>	$\text{Cy}_2\text{Im}$	200.4	221.6	1878	1633
<b>5</b>	$\text{Me}_2\text{Im}$	201.9	-	1873	1613
<b>6</b>	$i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$	200.3	221.1	1870	1623
<b>7</b>	$\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$	199.0	-	1865	1620
<b>8</b>	$\text{Me}^t\text{Bulm}$	199.5	221.4	1868	1619
<b>9</b>	$\text{Me}^i\text{PrIm}$	201.0	221.7	1873	1610

In Abbildung 7 sind zur Veranschaulichung das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (oben) sowie das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (unten) von  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  **2** exemplarisch dargestellt.

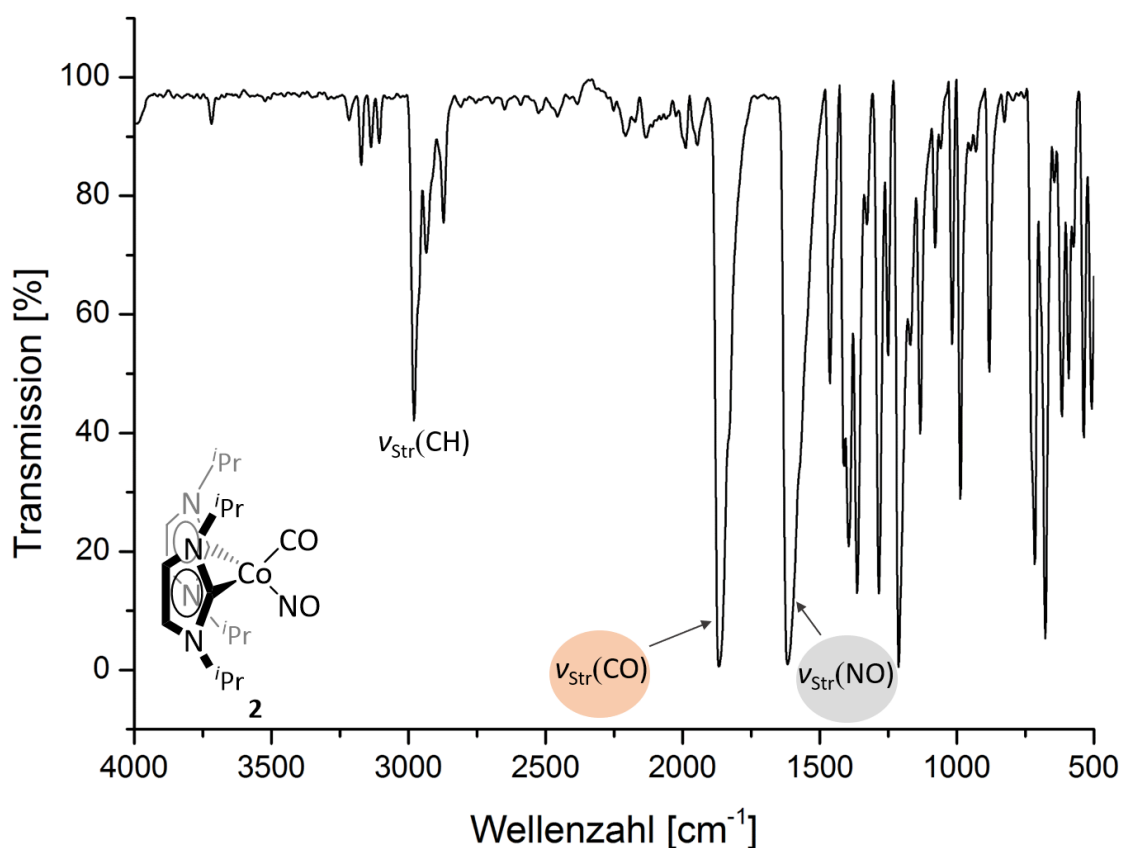
## ERGEBNISSE UND DISKUSSION



**Abbildung 7:**  $^1\text{H-NMR}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -Spektrum (unten) von  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  **2** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

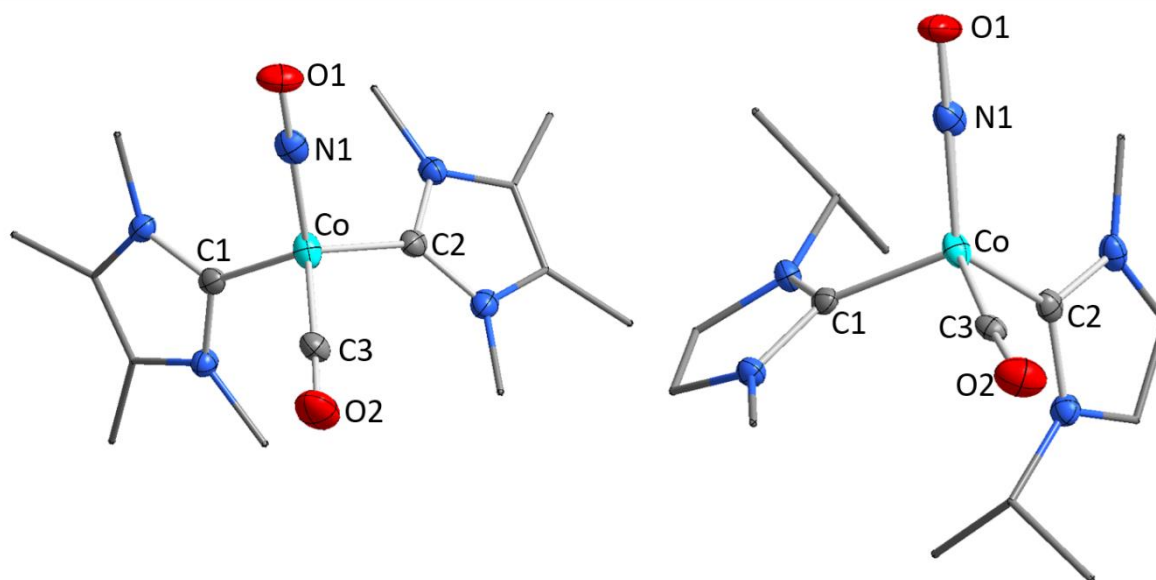
Aus den IR-Spektren der Verbindungen **2** – **9** geht jeweils die charakteristische Bande der Carbonyl- bzw. Nitrosylstrettschwingung im Bereich zwischen  $1865\text{ cm}^{-1}$  und  $1878\text{ cm}^{-1}$  bzw.

1610  $\text{cm}^{-1}$  und 1633  $\text{cm}^{-1}$  hervor. Verglichen mit  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})]$  **1** sind diese zu deutlich kleineren Wellenzahlen verschoben. Dies ist auf den, im Vergleich zu Carbonyl- und Nitrosylliganden, stärkeren  $\sigma$ -Donor-, sowie den schwächeren  $\pi$ -Akzeptorcharakter der NHCs zurückzuführen. Daher wird durch die Erhöhung der Elektronendichte am Metallatom die  $\pi$ -Rückbindung ( $\text{Co}-\text{CO}$  bzw.  $\text{Co}-\text{NO}$ ) verstärkt und die  $\text{C}=\text{O}$ -Bindung geschwächt, wodurch die Carbonylstreckschwingung zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 8 beispielhaft das IR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  **2** dargestellt.



**Abbildung 8:** IR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  **2**.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindungen  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})_2]$  (NHC =  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  **2**,  $n\text{Pr}_2\text{Im}$  **3**,  $\text{Cy}_2\text{Im}$  **4**,  $\text{Me}_2\text{Im}$  **5**,  $i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$  **6**,  $\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$  **7**,  $\text{Me}^i\text{PrIm}$  **9**) wurden jeweils durch Abkühlen auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung in  $n$ -Pentan erhalten. Aus den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalysen geht dabei jeweils eine verzerrt tetraedrische Anordnung der Liganden um das zentrale Kobaltatom hervor. In Abbildung 9 sind exemplarisch die Molekülstrukturen der Verbindungen  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2]$  **7** und  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{Me}^i\text{PrIm})_2]$  **9** dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) sowie -winkel (in  $^\circ$ ) aus den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalysen der Verbindungen **2** – **7** und **9** sind in Tabelle 2 zusammengefasst.



**Abbildung 9:** Molekülstruktur von  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2]$  **7** (links) und  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{Me}^i\text{PrIm})_2]$  **9** (rechts) im Festkörper. (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden keine Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Bindungsparameter sind in Tabelle 2 aufgeführt.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

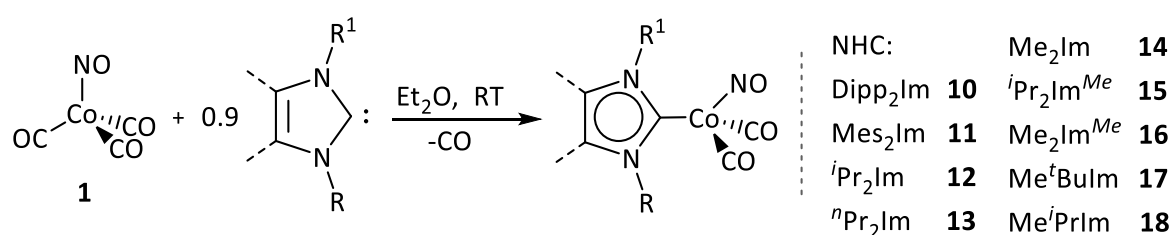
**Tabelle 2:** Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) der Bis-NHC-Komplexe  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{NHC})]$  (NHC = *i*Pr<sub>2</sub>Im **2**, *n*Pr<sub>2</sub>Im **3**, Cy<sub>2</sub>Im **4**, Me<sub>2</sub>Im **5**, *i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **6**, Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **7**, Me<sup>i</sup>PrIm **9**).<sup>[112]</sup>

	NHC	Co–C <sub>NHC</sub>	Co–CO	Co–NO	C <sub>NHC</sub> –Co–C <sub>NHC</sub>	C <sub>CO</sub> –Co–C <sub>NO</sub>	(C <sub>NHC</sub> –Co–N <sub>NO</sub> ) – (C <sub>CO</sub> –Co–C <sub>NO</sub> )
<b>2</b>	<i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im	1.995	-	-	92.26	-	-
<b>3</b>	<i>n</i> Pr <sub>2</sub> Im	1.978a	1.699	1.704	97.83	111.16	84.23
<b>4</b>	Cy <sub>2</sub> Im	1.980	1.689	1.698	97.38	118.62	87.92
<b>5</b>	Me <sub>2</sub> Im	1.962	1.726	1.671	95.26	104.36	87.49
<b>6</b>	<i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im <sup>Me</sup>	2.003	1.717	1.698	99.98	115.32	85.32
<b>7</b>	Me <sub>2</sub> Im <sup>Me</sup>	1.991	1.721	1.688	95.56	116.92	86.17
<b>9</b>	Me <sup>i</sup> PrIm	1.975	1.729	1.677	94.01	116.76	83.04

In den Molekülstrukturen der Komplexe des Typs  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})_2]$  werden, entgegen der Erwartungen, für die Bindungswinkel C<sub>NHC</sub>–Co–C<sub>NHC</sub> der beiden NHC-Liganden deutlich spitzere Winkel (92°–99°) beobachtet, als für die C<sub>CO</sub>–Co–N<sub>NO</sub>-Bindungswinkel (104°–118°). Die Schnittwinkel der Ebenen, definiert durch die Atome C<sub>NHC</sub>–Co–C<sub>NHC</sub> und C<sub>CO</sub>–Co–N<sub>NO</sub>, zeigen für die Verbindungen **4** und **5** mit 87.92° bzw. 87.49° die geringsten Abweichungen zum idealen Tetraeder (90°). Die Bindungsabstände Co–CO bzw. Co–NO vom zentralen Kobaltatom zum Carbonylkohlenstoffatom bzw. Nitrosylstickstoffatom weichen nur marginal voneinander ab und sind jeweils deutlich kürzer als die Co–C<sub>NHC</sub>-Bindungsabstände zu den NHC-Carbenkohlenstoffatomen. Dies ist einerseits auf den größeren sterischen Anspruch der NHC-Liganden, sowie andererseits auf die stärkere π-Akzeptorfähigkeit der Carbonyl- bzw. Nitrosylliganden zurückzuführen.

**Darstellung der einfach NHC-stabilisierten Komplexe des Typs  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{NHC})]$** 

Bei der Synthese der Mono-NHC-Komplexe wird  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})]$  **1** in einem leichten Überschuss eingesetzt, da bereits beim geringsten Überschuss des zugegebenen Carbens eine zweifache Substitution stattfindet. Durch Umsetzung von **1** mit 0.9 Äquivalenten der *N*-Heterozyklischen Carbene (NHC = Dipp<sub>2</sub>Im, Mes<sub>2</sub>Im, <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im, <sup>n</sup>Pr<sub>2</sub>Im, Me<sub>2</sub>Im, <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>, Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>, Me<sup>t</sup>Bulm, Me<sup>i</sup>PrIm) können bei Raumtemperatur die entsprechenden Mono-NHC-Komplexe  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{NHC})]$  **10** – **18** als rote Feststoffe sowie hochviskose Flüssigkeiten in moderaten bis sehr guten Ausbeuten (52 % – 91 %) erhalten werden (vgl. Schema 12).



**Schema 12:** Darstellung der Mono-NHC-Komplexe des Typs  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{NHC})]$  (NHC = Dipp<sub>2</sub>Im **10**, Mes<sub>2</sub>Im **11**, <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im **12**, <sup>n</sup>Pr<sub>2</sub>Im **13**, Me<sub>2</sub>Im **14**, <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **15**, Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **16**, Me<sup>t</sup>Bulm **17**, Me<sup>i</sup>PrIm **18**).

Aufgrund der guten Löslichkeit der einfach NHC-substituierten Verbindungen in gängigen Lösungsmitteln ist die Isolierung häufig nur durch Auskristallisieren bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  aus einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung möglich.

Die Verbindungen **10** – **18** wurden anhand von NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert, sowie die Reinheit mittels Elementaranalyse bestätigt. In Abbildung 10 sind zur Veranschaulichung das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (oben) sowie das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (unten) von  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{<sup>i</sup>Pr}_2\text{Im})]$  **12** exemplarisch dargestellt. Ausgewählte spektroskopische Daten der Mono-NHC-Komplexe **10** – **18** sind in Tabelle 3 aufgeführt.

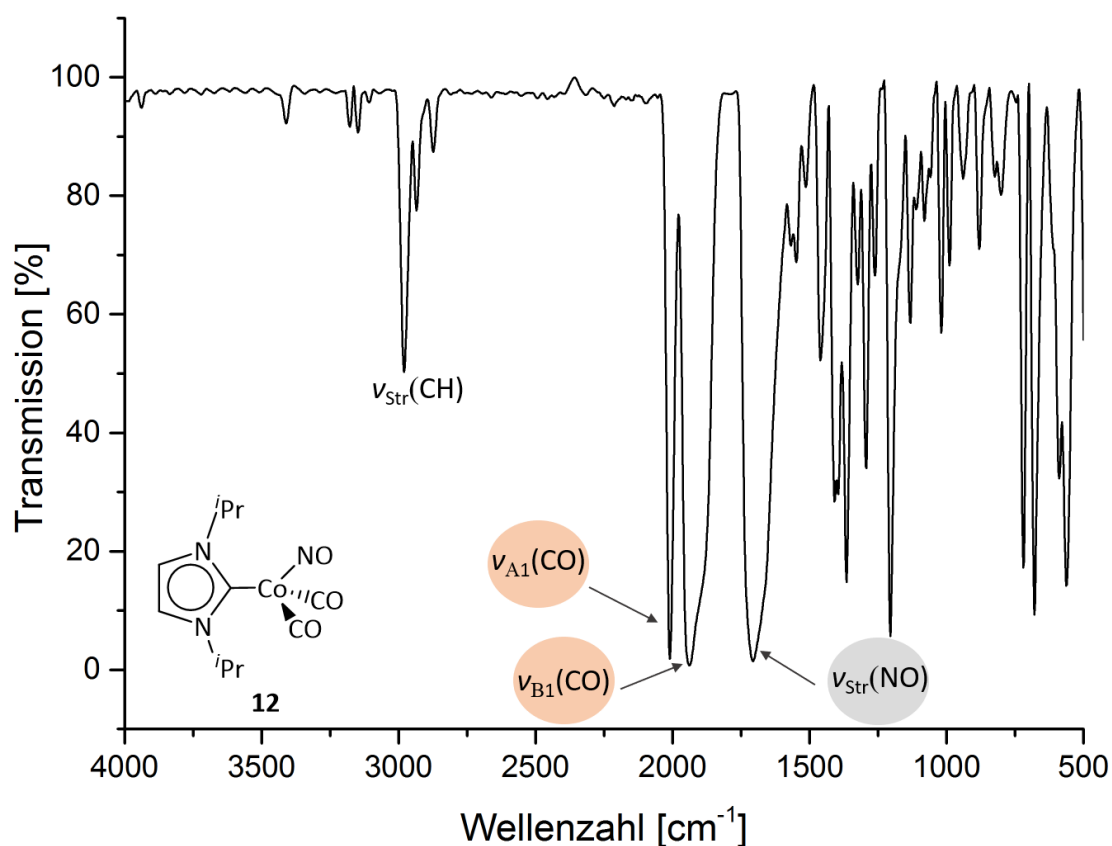


**Tabelle 3:** Gegenüberstellung ausgewählter NMR-spektroskopischer Resonanzen (in ppm) sowie IR-spektroskopischer Schwingungsbanden (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der Komplexe des Typs  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{NHC})]$  **10 – 18**.<sup>[112]</sup>

	NHC	NCN	CO	$\nu_{\text{C}=\text{O}}(\text{A}_1)$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}(\text{B}_1)$	$\nu_{\text{N}=\text{O}}$
<b>10</b>	Dipp <sub>2</sub> Im	197.5	-	2010	1945	1722
<b>11</b>	Mes <sub>2</sub> Im	194.3	213.0	2001	1929	1715
<b>12</b>	<sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im	186.4	220.2	2011	1937	1707
<b>13</b>	<sup>n</sup> Pr <sub>2</sub> Im	-	-	2011	1936	1707
<b>14</b>	Me <sub>2</sub> Im	-	-	2011	1929	1701
<b>15</b>	<sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im <sup>Me</sup>	-	-	2011	1923	1703
<b>16</b>	Me <sub>2</sub> Im <sup>Me</sup>	-	-	2009	1932	1732
<b>17</b>	Me <sup>t</sup> Bulm	-	-	2007	1933	1705
<b>18</b>	Me <sup>i</sup> PrIm	-	-	2011	1938	1710

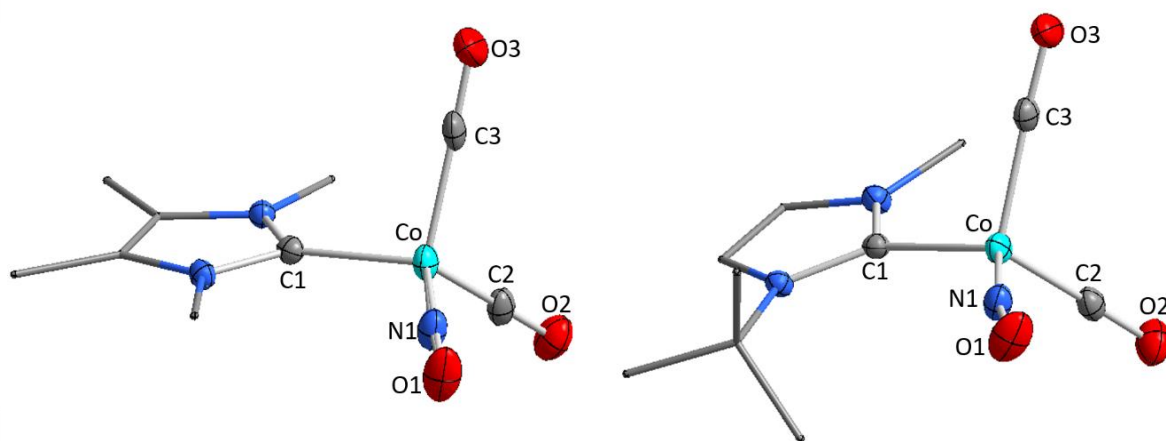
Die IR-Spektren der Komplexe **10 – 18** zeigen, aufgrund der pseudo- $C_s$ -Symmetrie zwei unterschiedliche Banden für die Carbonylstreckschwingen ( $A_1$  bzw.  $B_1$ ). Die totalsymmetrische Streckschwingung ( $A_1$ ) wird dabei jeweils als scharfes Signal bei Wellenzahlen im Bereich zwischen  $2007 \text{ cm}^{-1}$  und  $2011 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet, während die meist intensivere Bande der  $B_1$ -symmetrischen Streckschwingung bei kleineren Wellenzahlen ( $1927 \text{ cm}^{-1}$  –  $1945 \text{ cm}^{-1}$ ) hervorgeht. Das Signal der Nitrosylstreckschwingung wird jeweils im Bereich zwischen  $1701 \text{ cm}^{-1}$  und  $1732 \text{ cm}^{-1}$  detektiert. Durch die Substitution von nur einem Carbonylliganden durch ein *N*-Heterozyklisches Carben sind die IR-spektroskopischen Banden der Carbonyl- bzw. Nitrosylstreckschwingungen der Verbindungen **10 – 18** im Allgemeinen leicht rotverschoben im Vergleich zu  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})]$  **1**. Dagegen erfahren sie, verglichen mit den Carbonyl- und Nitrosylstreckschwingungen der wesentlich elektronenreicheren Komplexe **2 – 9**, eine signifikante Blauverschiebung zu höheren Wellenzahlen. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 11 das IR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(^i\text{Pr}_2\text{Im})]$  **12** exemplarisch dargestellt.





**Abbildung 11:** IR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})]$  **12**.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Mono-NHC-Komplexe  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{NHC})]$  (NHC = Dipp<sub>2</sub>Im **10**, Mes<sub>2</sub>Im **11**, *i*Pr<sub>2</sub>Im **12**, Me<sub>2</sub>Im **14**, *i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **15**, Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **16**, Me<sup>t</sup>Bulm **17**) wurden jeweils durch Abkühlen auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung in *n*-Pentan erhalten. Aus den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie geht für das zentrale Kobaltatom der Mono-NHC-Komplexe ebenfalls eine verzerrt tetraedrische Anordnung der Liganden hervor. In Abbildung 12 sind beispielhaft die Molekülstrukturen der Verbindungen  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})]$  **16** und  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{Me}^t\text{Bulm})]$  **17** gezeigt. Eine Übersicht ausgewählter Bindungslängen (in Å) sowie -winkel (in °) der Verbindungen **10** – **12** sowie **14** – **17** ist in Tabelle 4 zusammengefasst.



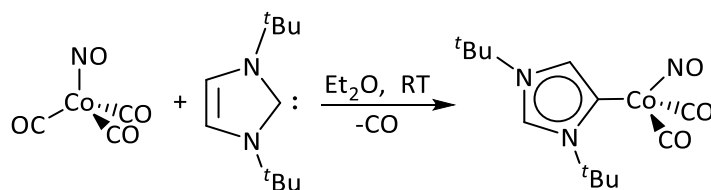
**Abbildung 12:** Molekülstruktur von  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})]$  **16** (links) und  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{Me}^t\text{Bulm})]$  **17** (rechts) im Festkörper. (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden keine Wasserstoffatome abgebildet. Die Bindungsparameter sind in Tabelle 4 aufgeführt.

**Tabelle 4:** Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) der Mono-NHC-Komplexe  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{NHC})]$  (NHC = Dipp<sub>2</sub>Im **10**, Mes<sub>2</sub>Im **11**, <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im **12**, Me<sub>2</sub>Im **14**, <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **15**, Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **16**, Me<sup>t</sup>Bulm **17**).<sup>[112]</sup>

	NHC	Co–C <sub>NHC</sub>	Co–CO	Co–NO	C <sub>CO</sub> –Co–C <sub>CO</sub>	(C <sub>NHC</sub> –Co–N <sub>NO</sub> ) – (C <sub>CO</sub> –Co–C <sub>CO</sub> )
<b>10</b>	Dipp <sub>2</sub> Im	1.961	1.755	1.7178	108.73	86.60
<b>11</b>	Mes <sub>2</sub> Im	1.970	1.786	1.671	103.93	88.94
<b>12</b>	<sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im	1.984	1.784	1.665	108.41	85.79
<b>14</b>	Me <sub>2</sub> Im	1.971	1.743	1.733	108.65	89.78
<b>15</b>	<sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im <sup>Me</sup>	2.002	1.754	1.728	114.77	88.29
<b>16</b>	Me <sub>2</sub> Im <sup>Me</sup>	1.981	1.652	1.792	102.62	88.51
<b>17</b>	Me <sup>t</sup> Bulm	2.011	1.654	1.785	107.26	89.57

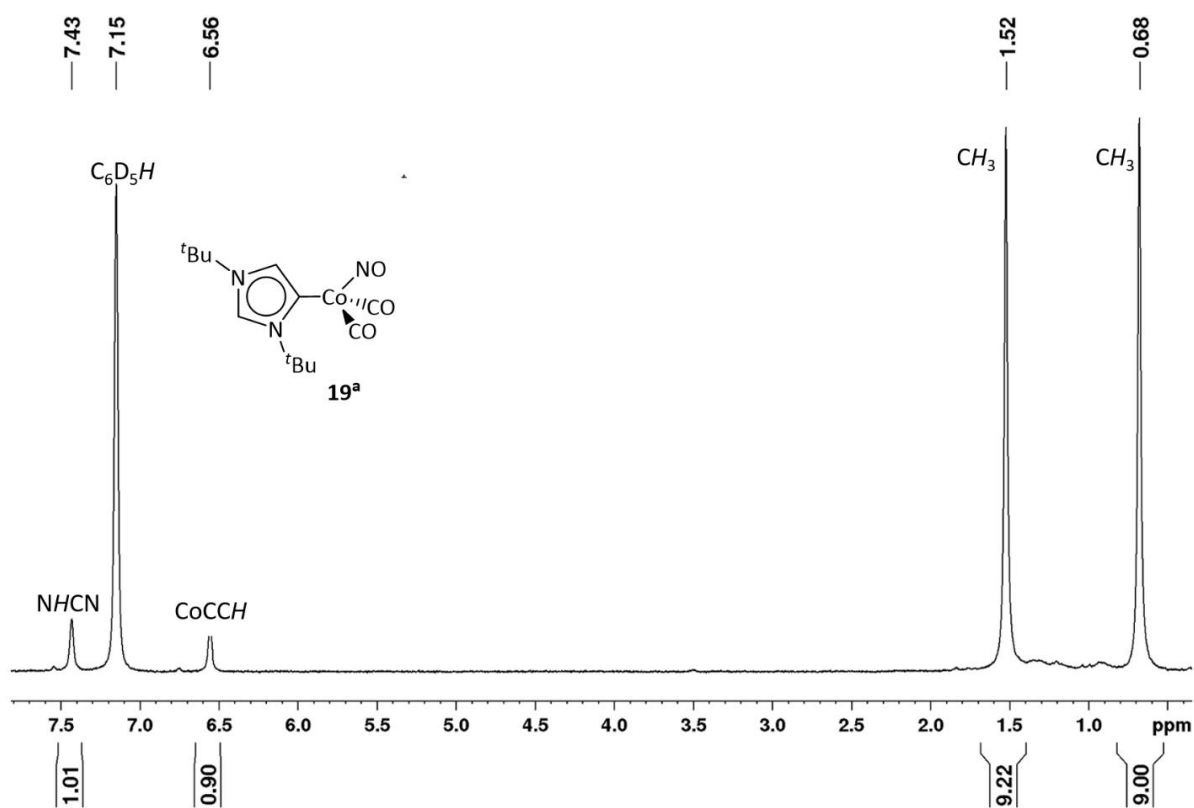
Die ermittelten Schnittwinkel der Ebenen  $C_{\text{NHC}}\text{--Co--N}_{\text{NO}}$  und  $C_{\text{CO}}\text{--Co--C}_{\text{CO}}$  zeigen für die Mono-NHC-Komplexe, im Vergleich zu den sterisch anspruchsvolleren Bis-NHC-Komplexen, insgesamt eine geringere Abweichung vom idealen Tetraeder. Dabei weist  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{Me}_2\text{Im})]$  **14** mit einem Schnittwinkel von  $89.78^\circ$  sowie einem  $C_{\text{CO}}\text{--Co--C}_{\text{CO}}$  Bindungswinkel von  $108.65^\circ$  eine nahezu ideale tetraedrische Anordnung auf. Die Bindungsabstände  $\text{Co--C}_{\text{NHC}}$  vom zentralen Kobaltatom zu den NHC-Carbenkohlenstoffatomen weichen nur minimal von den ermittelten  $\text{Co--C}_{\text{NHC}}$  Bindungsabständen der Bis-NHC-Komplexe ( $1.962 \text{ \AA} - 2.003 \text{ \AA}$ ) ab. Sie sind, aufgrund der schwächeren  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften von NHCs, ebenfalls deutlich aufgeweitet, verglichen zu den Bindungsabständen der Carbonyl- bzw. Nitrosylliganden.

Bei der Umsetzung von  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})]$  **1** mit dem sterisch stark anspruchsvollen  $^t\text{Bu}_2\text{Im}$  kommt es zur Bildung eines Produktgemischs. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gehen, neben den Resonanzen von freiem  $^t\text{Bu}_2\text{Im}$ , zwei weitere definierte Signalsätze hervor. Diese können den Verbindungen  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(^t\text{Bu}_2\text{Im})]$  **19** bzw.  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(^t\text{Bu}_2\text{Im}^a)]$  **19<sup>a</sup>** zugeordnet werden. In **19<sup>a</sup>** bindet  $^t\text{Bu}_2\text{Im}$  in einer „abnormalen“ Koordination über das Rückgrat an das zentrale Kobaltatom, welche in der Literatur häufig für sterisch stark anspruchsvoller NHC-Liganden beobachtet wird.<sup>[123-125]</sup> Durch Auskristallisieren bei  $-30^\circ\text{C}$  aus einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung des Produktgemisches in *n*-Pentan, konnte  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(^t\text{Bu}_2\text{Im}^a)]$  **19<sup>a</sup>** in Form von roten Kristallen in einer geringen Ausbeute von 19 % isoliert, sowie die Molekülstruktur mittels Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden (vgl. Schema 13).



**Schema 13:** Darstellung von  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(^t\text{Bu}_2\text{Im}^a)]$  **19<sup>a</sup>**.

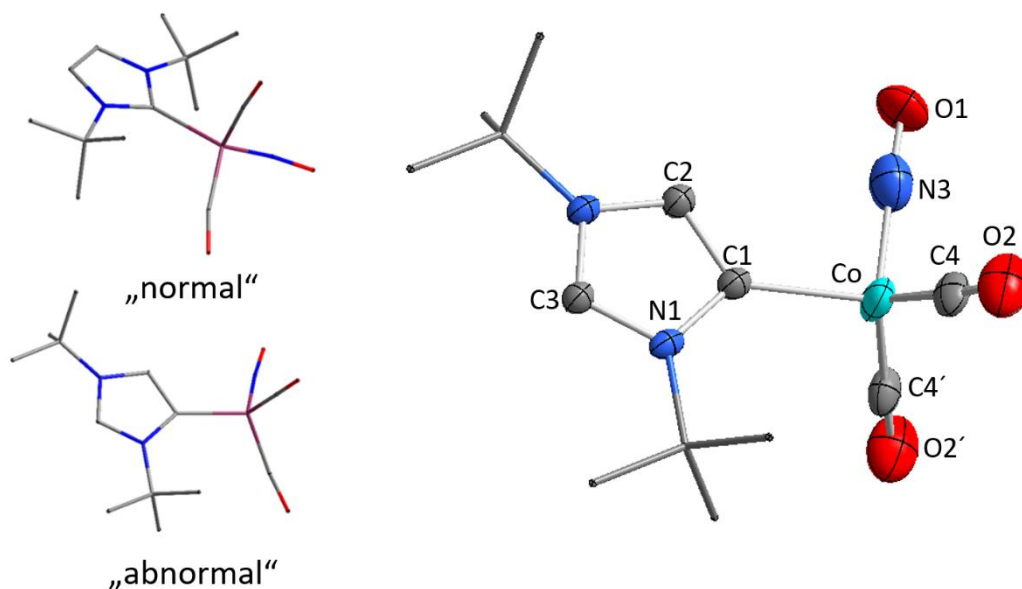
Die Verbindung **19<sup>a</sup>** wurde  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert und die Reinheit mittels Elementaranalyse bestätigt.



**Abbildung 13:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{tBu}_2\text{Im})]$  **19<sup>a</sup>** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Im Protonenspektrum geht für die Methylprotonen der *tert*-Butylgruppen je ein intensives Singulett bei 0.66 ppm bzw. 1.52 ppm hervor und das Singulett des am NHC-Rückgrat gebundenen Protons wird mit 6.56 ppm im erwarteten Bereich beobachtet (vgl. Abbildung 13). Darüber hinaus wird im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein weiteres stark tieffeldverschobenes Singulett bei 7.43 ppm detektiert, welches nach erfolgter [1,3]-H-Wanderung dem am NHCN-Kohlenstoffatom gebundenem Proton zugeordnet werden kann.

Die Strukturen der beiden isomeren Mono-NHC-Komplexe **19** und **19<sup>a</sup>** wurden zusätzlich mittels quantenmechanischer Rechnungen (DFT, BP86/def2-TZVPP) optimiert, wobei sich für die „abnormale“ Koordination in **19<sup>a</sup>** eine Stabilisierung um  $1.63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ergibt. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse von **19<sup>a</sup>**, sowie die optimierten Molekülstrukturen der Komplexe **19** bzw. **19<sup>a</sup>** sind in Abbildung 14 dargestellt.



**Abbildung 14:** Links: Optimierte Strukturen der Komplexe  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(^t\text{Bu}_2\text{Im})]$  **19** und  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(^t\text{Bu}_2\text{Im}^a)]$  **19<sup>a</sup>** (DFT, BP86/def2-TZVPP). Rechts: Molekülstruktur von **19<sup>a</sup>** im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden keine Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co–C1 2.018(4), Co–C4 1.727(4), Co–N3 1.796(6), C4–O2 1.153(5), N3–O1 1.158(7), C1–C2 1.370(6), N2–C2 1.382(6), C3–N2 1.336(6), C1–N1 1.421(6), C3–N1 1.347(6); C1–Co–C4 108.906(11), C4–Co–C4' 124.10(18), C1–Co–N3 97.8(2), C4–Co–N3 106.94(11), Ebene(C1–Co–N3)-Ebene(C4–Co–C4') 90.

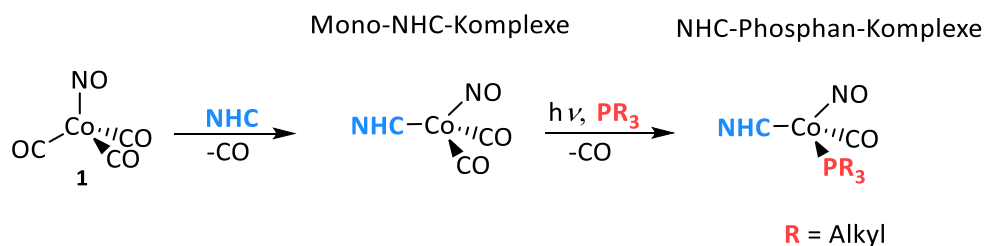
Wie aus der Molekülstruktur hervorgeht wird das zentrale Kobaltatom in **19<sup>a</sup>**, neben den beiden Carbonyl- und dem Nitrosylliganden, über das Imidazolrückgrat von  $^t\text{Bu}_2\text{Im}$  koordiniert. Durch die „abnormale“ Koordination ist der Co-C1-Bindungsabstand mit  $2.081(4) \text{ Å}$  leicht aufgeweitet, im Vergleich zu den Co-C<sub>NHC</sub> Bindungsabständen ( $1.962 \text{ Å} - 2.011 \text{ Å}$ ) der Mono- und Bis-NHC-Komplexe.

Die C1–C2-Bindungslänge entspricht mit 1.370(6) Å einer klassischen C=C-Doppelbindung. In der Molekülstruktur bilden das zentrale Kobaltatom, der Nitrosylligand sowie der Imidazolring von <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>Im eine intramolekulare Spiegelebene aus, wodurch die Verbindung **19<sup>a</sup>** eine pseudo-C<sub>s</sub>-Symmetrie aufweist.

Ausgehend von [Co(CO)<sub>3</sub>(NO)] **1** können bei Raumtemperatur ein bzw. zwei Carbonylliganden durch ein *N*-Heterozyklisches Carben substituiert werden. Auf diese Weise lässt sich eine Vielzahl verschiedener Mono- und Bis-NHC-Komplexe der allgemeinen Form [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(NHC)] bzw. [Co(CO)(NO)(NHC)<sub>2</sub>] darstellen. Alle Verbindungen **2 – 18** sind dabei analysenrein und in guten Ausbeuten zugänglich. Die Verwendung sterisch stark anspruchsvoller NHCs (Dipp<sub>2</sub>Im, Mes<sub>2</sub>Im, <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>Im) führt dabei, auch bei Zugabe von zwei Äquivalenten des NHCs, ausschließlich zur Bildung der einfach NHC-substituierten Komplexe, wobei für <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>Im eine bevorzugte „abnormale“ Koordination über das Rückgrat auftritt.

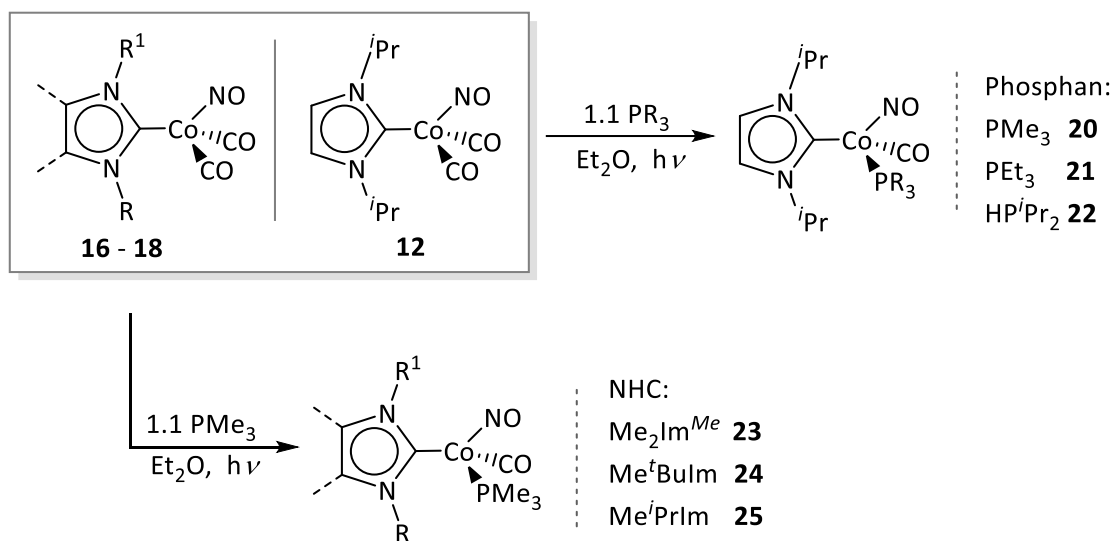
### 3.1.2 Darstellung gemischt-substituierter Kobalt(carbonyl)(nitrosyl)-Komplexe

Nach der erfolgreichen Synthese der einfach bzw. zweifach NHC-substituierten Komplexe **2** – **18** sollten zusätzlich gemischt-substituierte (chirale) Kobaltverbindungen des Typs  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})(\text{PR}_3)]$  dargestellt werden. Neben der Synthese galt es zu überprüfen, inwiefern sich unter anderem die schwächeren  $\sigma$ -Donor-/ $\pi$ -Akzeptoreigenschaften der Phosphane im Vergleich zu NHCs auf die thermischen Eigenschaften dieser Verbindungen auswirkt. Ausgehend von den Mono-NHC-Komplexen ist es möglich, unter photochemischen Bedingungen einen der Carbonylliganden durch ein alkylsubstituiertes Phosphan auszutauschen und zu Komplexen des Typs  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})(\text{PR}_3)]$  zu gelangen (vgl. Schema 14). Der schwächere Lewis-Basen-Charakter arylsubstituierter Phosphane, wie beispielsweise  $\text{PPh}_3$  und  $\text{H}_2\text{PPh}$ , führt dagegen zu keinem vollständigen Reaktionsumsatz.



**Schema 14:** Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung gemischt-substituierter Komplexe der Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})(\text{PR}_3)]$ , ausgehend von den Mono-NHC-Komplexen  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{NHC})]$ .<sup>[126]</sup>

Im Zuge dieser Studie wurden ausgewählte Mono-NHC-Komplexe mit verschiedenen alkylsubstituierten Phosphanen umgesetzt, wobei sowohl die Phosphan- als auch die NHC-Liganden variiert wurden. Zum einen wurden ausgehend von  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})]$  **12** verschiedene Komplexe des Typs  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{PR}_3)]$  ( $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3$  **20**,  $\text{PEt}_3$  **21**,  $\text{HP}^i\text{Pr}_2$  **22**) dargestellt, sowie die Mono-NHC-Komplexe **16** – **18** mit Trimethylphosphan ( $\text{PMe}_3$ ) zu den Verbindungen  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})(\text{PMe}_3)]$  ( $\text{NHC} = \text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$  **23**,  $\text{Me}^t\text{BuIm}$  **24**,  $\text{Me}^i\text{PrIm}$  **25**) umgesetzt (vgl. Schema 15). Die Verbindungen **20** – **25** konnten als dunkelrote bzw. violette Feststoffe in mäßigen bis guten Ausbeuten erhalten werden (39 % – 70 %).



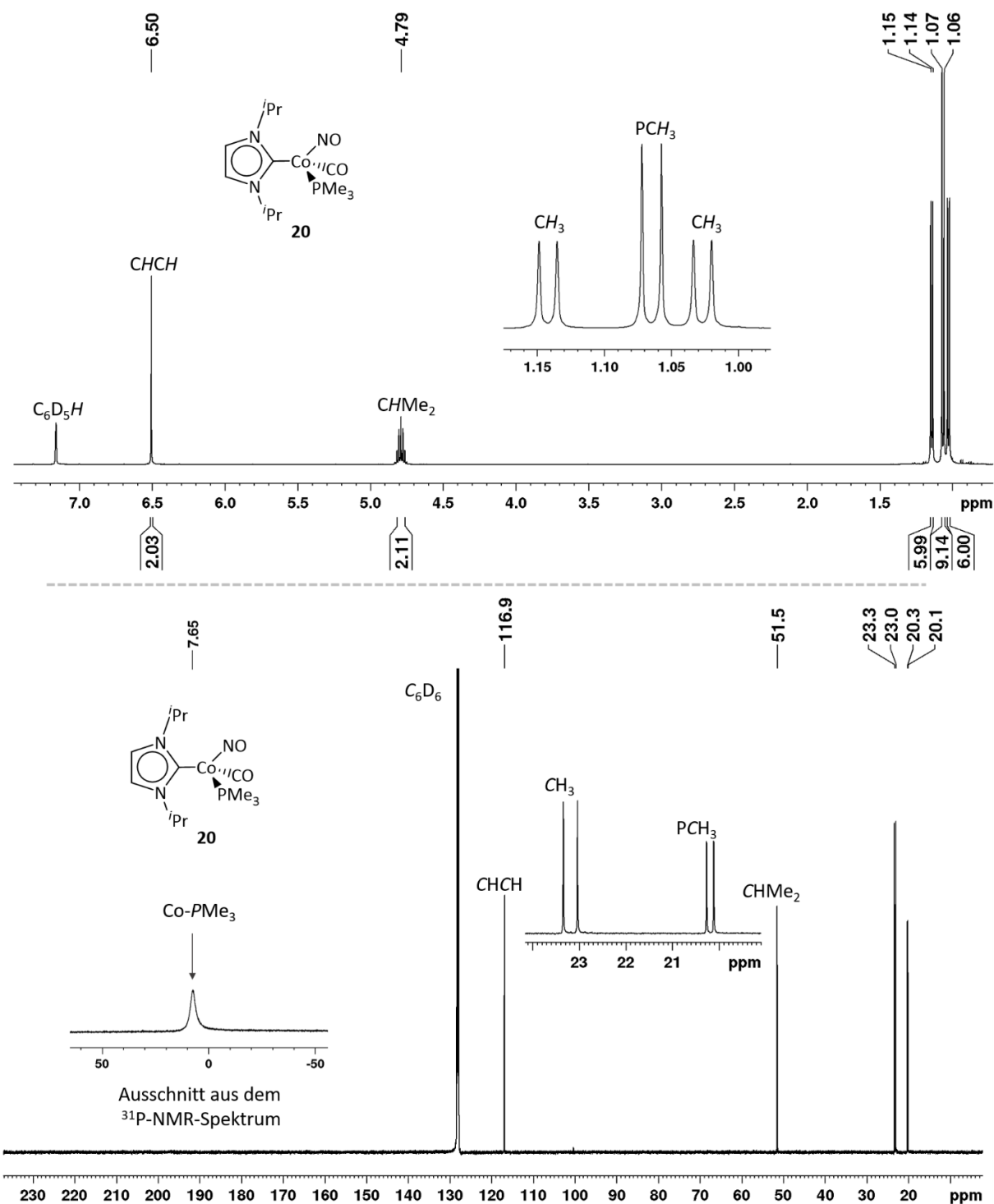
**Schema 15:** Darstellung der NHC-Phosphan-Komplexe des Typs  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})(\text{PR}_3)]$  (NHC: <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im, PR<sub>3</sub> = PMe<sub>3</sub> **20**, PEt<sub>3</sub> **21**, HP<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub> **22**; PR<sub>3</sub>: PMe<sub>3</sub>, NHC = Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **23**, Me<sup>t</sup>Bulm **24**, Me<sup>i</sup>PrIm **25**).

Die Verbindungen **20** – **25** wurden anhand von NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert, sowie die Zusammensetzung mittels Elementaranalyse bestätigt. Es wurde nicht versucht die entstehenden Enantiomeregemische der gemischt-substituierten Komplexe aufzutrennen.

Aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren gehen neben den entsprechenden NHC-Resonanzen die Protonensignale der eingesetzten Phosphanliganden hervor. Diese werden, aufgrund von <sup>1</sup>J<sub>PH</sub>- bzw. <sup>2</sup>J<sub>PH</sub>-Kopplungen jeweils zu einem Dublett aufgespalten. Beispielsweise treten die Protonen des PMe<sub>3</sub>-Liganden von **20** als Dublett bei 1.06 ppm mit einer Kopplungskonstanten von <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 7.3 Hz in Resonanz. Für  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{HP}^i\text{Pr}_2)]$  **22** wird im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das Signal des Phosphor-gebundenen Protons, aufgrund einer <sup>1</sup>J<sub>PH</sub>-Kopplung (279.1 Hz), sowie einer zusätzlichen <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>-Kopplung (4.3 Hz) zu den Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen, zu einem Dublett von einem Triplet bei 3.86 ppm aufgespalten. Die Phosphorresonanzen der Verbindungen **20** – **25** gehen aus den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren jeweils als breites Signal im Bereich zwischen 5.3 ppm und 55.3 ppm hervor. In Abbildung 15 sind zur Veranschaulichung das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (oben), das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum sowie ein Ausschnitt des <sup>31</sup>P-NMR-Spektrums (unten) von  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{PMe}_3)]$  **20** exemplarisch dargestellt. Ausgewählte spektroskopische Daten der NHC-Phosphan-Komplexe **20** – **25** sind in Tabelle 5 zusammengefasst.



# ERGEBNISSE UND DISKUSSION

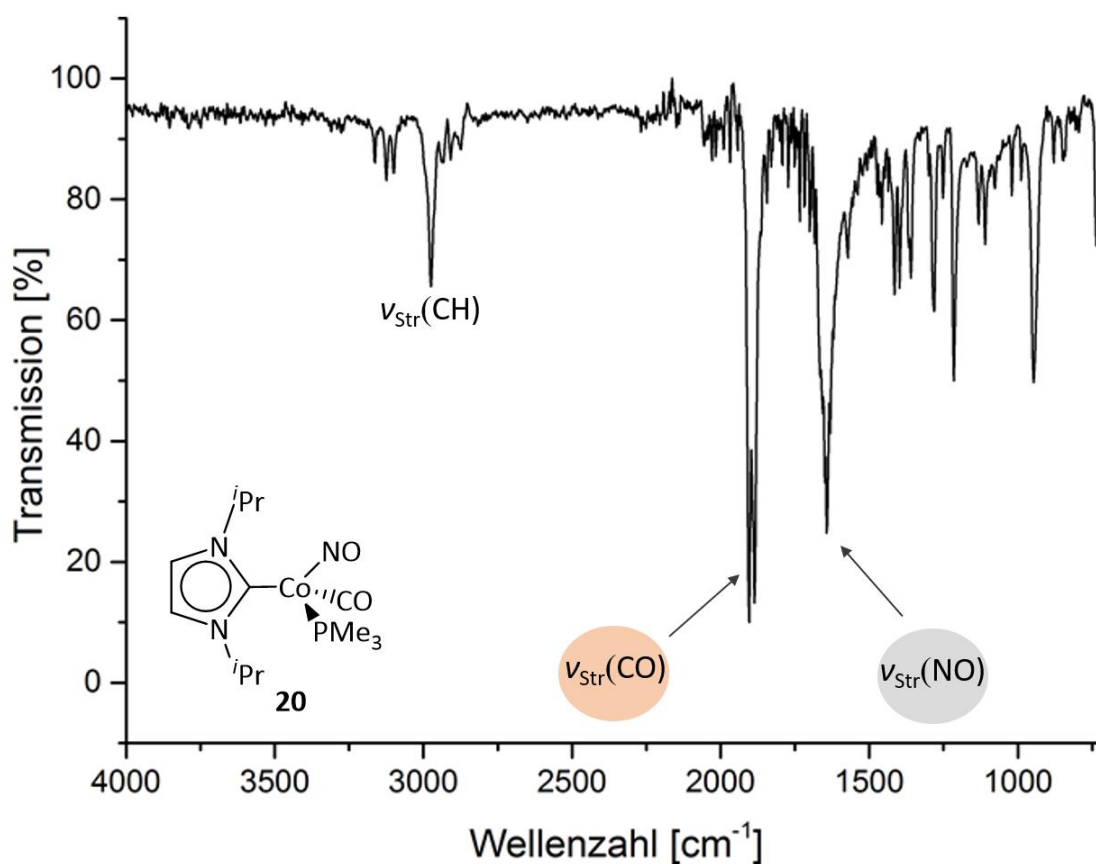


**Abbildung 15:**  $^1\text{H-NMR}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -Spektrum, sowie ein Ausschnitt des  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrums (unten) von  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{PMe}_3)]$  **20** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

**Tabelle 5:** Gegenüberstellung ausgewählter NMR-spektroskopischer Resonanzen (in ppm) sowie IR-spektroskopischer Schwingungsbanden (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der NHC-Phosphan-Komplexe des Typs  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})(\text{PR}_3)]$  **20** – **25**.<sup>[113]</sup>

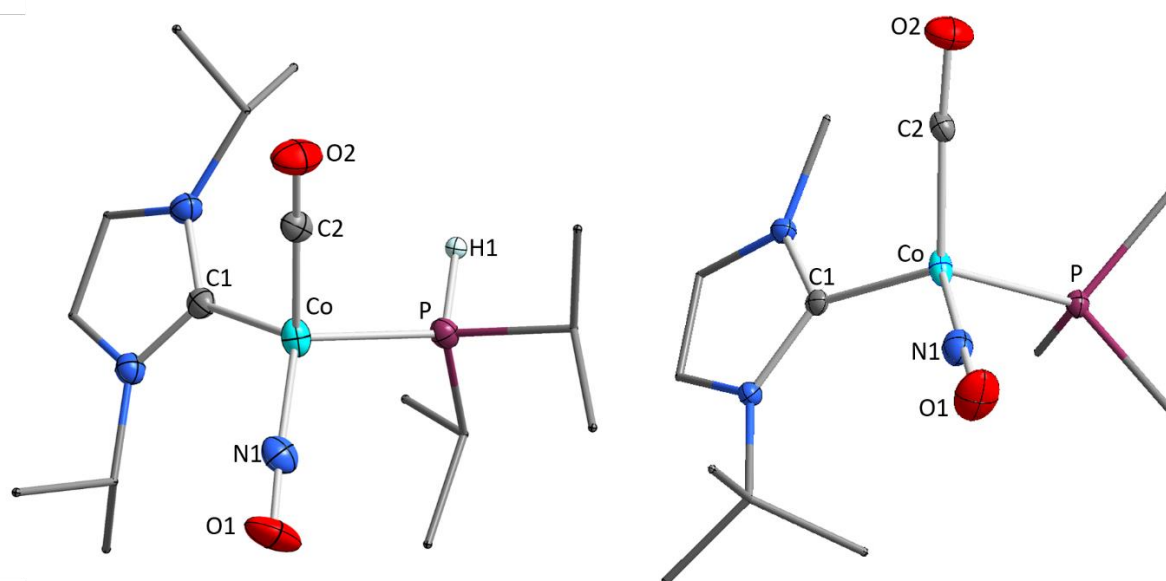
	NHC	Phosphan	NCN	CO	$^{31}\text{P}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{N}=\text{O}}$
<b>20</b>	$i\text{Pr}_2\text{Im}$	$\text{PMe}_3$	197.1	225.4	7.7	1886	1643
<b>21</b>	$i\text{Pr}_2\text{Im}$	$\text{PEt}_3$	187.2	-	41.9	1886	1643
<b>22</b>	$i\text{Pr}_2\text{Im}$	$\text{HP}^i\text{Pr}_2$	195.8	-	55.3	1896	1654
<b>23</b>	$\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$	$\text{PMe}_3$	186.8	-	9.3	1888	1643
<b>24</b>	$\text{Me}^t\text{Bulm}$	$\text{PMe}_3$	198.6	-	22.2	1886	1656
<b>25</b>	$\text{Me}^i\text{PrIm}$	$\text{PMe}_3$	198.6	-	5.3	1892	1653

Die IR-Spektren der Verbindungen **20** – **25** zeigen für die charakteristischen Carbonylstreckschwingungen eine intensive Bande bei Wellenzahlen im Bereich zwischen  $1886 \text{ cm}^{-1}$  und  $1892 \text{ cm}^{-1}$ , während die Nitrosylstreckschwingungen jeweils zwischen  $1643 \text{ cm}^{-1}$  und  $1656 \text{ cm}^{-1}$  hervorgehen. Für  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{HP}^i\text{Pr}_2)]$  **22** wird zusätzlich eine breite Bande bei  $2306 \text{ cm}^{-1}$  für die P–H-Streckschwingung detektiert. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 16 ein Ausschnitt des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums, sowie des IR-Spektrums von  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{PMe}_3)]$  **20**, exemplarisch dargestellt.



**Abbildung 16:** IR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{PMe}_3)]$  **20**.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindungen **22** und **24** wurden jeweils durch Abkühlen auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung in *n*-Pentan erhalten. Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen von **22** und **24** sind in Abbildung 17 dargestellt.



**Abbildung 17:** Molekülstruktur von  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{tPr}_2\text{Im})(\text{HP}^i\text{Pr}_2)]$  **22** (links) und  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{Me}^t\text{Bulm})(\text{PMe}_3)]$  **24** (rechts) im Festkörper. (Schwingeellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur ausgewählte Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **22**: Co–C1 1.9756(16), Co–C2 1.7334(15), Co–P 2.2089(5), Co–N1 1.6681(14), C2–O2 1.1569(19), N1–O1 1.833(18); C1–Co–P 95.92(5), C1–Co–C2 106.06, C1–Co–N1 117.39(6), C2–Co–P 106.91(5), C2–Co–N1 116.93(7), P–Co–N1 111.23(5). Ebene(C1–Co–P)–Ebene(C2–Co–N1) 87.828(9). **24**: Co–C1 2.0013(15), Co–C2 1.7240(15), Co–P 2.2165(4), Co–N1 1.6821(14), C2–O2 1.1640(15), N1–O1 1.1781(18); C1–Co–C2 108.57(6), C1–Co–N1 119.18(6), C1–Co–P 96.05(4), C2–Co–N1 115.08(7), C2–Co–P 106.94(5), P–Co–N1 108.75(5); Ebene(C1–Co–P)–Ebene(C2–Co–N1) 87.474(40).

Die Molekülstrukturen von **22** und **24** weisen jeweils eine verzerrt tetraedrische Umgebung des zentralen chiralen Kobaltatoms auf und die Schnittwinkel der Ebenen C1–Co–P und C2–Co–N1 betragen  $87.828(9)^\circ$  (**22**) bzw.  $87.474(49)^\circ$  (**24**). Die Bindungswinkel C1–Co–P sind mit  $95.92(5)^\circ$  (**22**) bzw.  $96.05(4)^\circ$  (**24**) ebenfalls deutlich spitzer, als die Bindungswinkel C2–Co–N1 zwischen den sterisch weniger anspruchsvollen Carbonyl- und Nitrosylliganden (**22**:  $116.93(7)^\circ$ ; **24**:  $115.08(7)^\circ$ ). Die Co–C1-Bindungslänge zwischen dem zentralen Kobaltatom und dem NHC-Carbenkohlenstoffatom ist mit  $1.9756(16)$  Å in **22** bzw.  $2.0013(15)$  Å in **24** sehr ähnlich zu den entsprechenden Co–C<sub>NHC</sub>-Abständen der Mono- und Bis-NHC-Komplexe. Dagegen ist der Co–P-Bindungsabstand mit  $2.2089(5)$  Å (**22**) bzw.  $2.2165(4)$  Å (**24**), aufgrund der reinen  $\sigma$ -Donoreigenschaften der Phosphanliganden erwartungsgemäß größer.

Ausgehend von  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{NHC})]$ -Komplexen ist es möglich, unter photochemischen Bedingungen einen Carbonylliganden durch ein alkylsubstituiertes Phosphan zu ersetzen, wodurch gemischt-substituierte Komplexe der allgemeinen Form  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NHC})(\text{PR}_3)]$  zugänglich sind. Auf dieser Syntheseroute können, durch Umsetzung ausgewählter Mono-NHC-Komplexe mit verschiedenen Phosphanen ( $\text{PMe}_3$ ,  $\text{PEt}_3$  bzw.  $\text{HP}^i\text{Pr}_2$ ), die NHC-Phosphan-Komplexe **20** – **25** in mäßigen (39 %) bis guten Ausbeuten (70 %) dargestellt werden.

### 3.1.3 Untersuchungen zu den thermischen Eigenschaften

Damit Moleküle als Präkursoren in der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD bzw. ALD) eingesetzt werden können, müssen sie bestimmte physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen. Neben den molekularen Anforderungen an die Präkursoren ist insbesondere das Verhalten unter thermischer Belastung von großer Bedeutung. Da für Abscheideprozesse die molekularen Vorläuferverbindungen in der Regel gasförmig in die Reaktorkammer eingeleitet werden, sollten diese ausreichend flüchtig sein und sich ohne Zersetzung in die Gasphase überführen lassen. Zusätzlich wird durch einen möglichst hohen Dampfdruck der effektive Transport durch die Reaktorkammer während des Abscheideprozesses erleichtert. Darüber hinaus ist eine hohe Beständigkeit unter thermischer Bestlastung essenziell, da die chemischen Reaktionen an der Substrat-Gas-Grenzfläche meist erst bei sehr hohen Temperaturen ablaufen. Für die Anwendung als molekularer Präkursor in der Gasphasenabscheidung ist somit ein möglichst großes Temperaturfenster zwischen dem Übergang in die Gasphase bis zur thermischen Zersetzung erforderlich. Geeignete Vorläufermoleküle sollten daher niedrige Schmelz- und Sublimationstemperaturen, sowie hohe Zersetzungstemperaturen aufweisen.

Die thermischen Eigenschaften der Bis-NHC-Komplexe **2** – **9**, der Mono-NHC-Komplexe **10** – **18**, sowie der gemischt-substituierten Komplexe **20** – **25** wurden anhand von Differenzthermoanalyse mit gekoppelter Thermogravimetrie (DTA/TG-Analyse) untersucht. Die DTA/TG-Analyse liefert Aussagen über das Zersetzungsverhalten einer Substanz unter thermischer Belastung.

Die zu messende Probe wird dafür in einem Temperaturbereich zwischen 25 °C und 875 °C mit einer konstanten Heizrate (1K/min) thermisch belastet. Anhand von Differenzthermoanalyse werden dabei auftretende endo- bzw. exotherme Prozesse registriert, während mittels Thermogravimetrie gleichzeitig der Massenverlust der Probe erfasst wird. Durch die simultane Messung im Zuge einer DTA/TG-Analyse ist es somit möglich, Phasenübergänge, wie beispielsweise Schmelz- bzw. Siedepunkte, sowie Zersetzungsprozesse einer Substanz genau zu verfolgen. Die prozentuale Restmasse bei hoher thermischer Belastung (600 °C bzw. 825 °C) liefert zudem Information darüber, ob sich die gemessene Probe dabei vollständig zersetzt. Für geeignete Kobaltpräkursoren ist hierbei eine möglichst geringe Abweichung vom prozentualen Kobaltanteil der Verbindungen ausschlaggebend.

Zusätzlich wurden die Sublimationstemperaturen aller Komplexe bei einem Druck von  $10^{-2}$  mbar ermittelt. Um zu überprüfen, ob die Verbindungen dabei unzersetzt in die Gasphase übergehen, wurde das abgeschiedene Sublimat anschließend  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

**Thermische Eigenschaften der einfach und zweifach NHC-stabilisierten Komplexe<sup>[112]</sup>**

Die charakteristischen, thermischen Parameter (Schmelz-, Sublimations- und Zersetzungstemperaturen, sowie prozentuale Restmassen bei 600 °C bzw. 875 °C) der Mono- und Bis-NHC-Komplexe sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

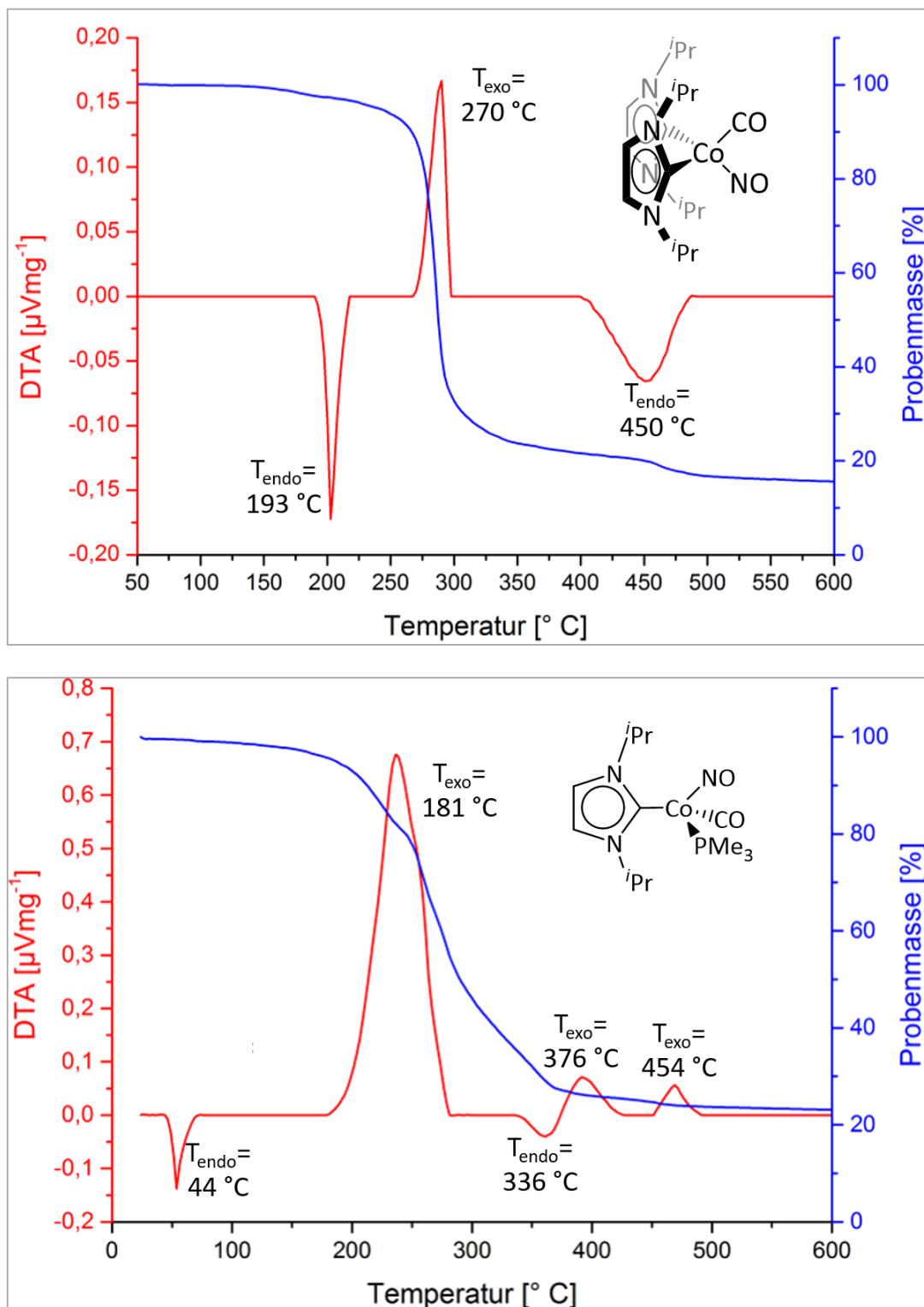
**Tabelle 6:** Charakteristische thermische Parameter der zweifach bzw. einfach NHC-substituierten Komplexe des Typs  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})_2]$  **2 – 9** bzw.  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{NHC})]$  **10 – 18**.

	NHC	Masse [g·mol <sup>-1</sup> ]	T <sub>Schm.</sub> [°C]	T <sub>exo</sub> [°C]	T <sub>Subl.</sub> [°C]	Co-Anteil [%]	600 °C [%]	875 °C [%]
<b>2</b>	<i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im	421	193	270	100	14.0	15.6	14.3
<b>3</b>	<i>n</i> Pr <sub>2</sub> Im	421	95	278	100	14.0	23.8	21.2
<b>4</b>	Cy <sub>2</sub> Im	582	191	278	160	10.1	12.7	10.6
<b>5</b>	Me <sub>2</sub> Im	309	152	242	100	19.1	33.2	29.2
<b>6</b>	<i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im <sup>Me</sup>	478	186	249	130	12.3	16.6	15.1
<b>7</b>	Me <sub>2</sub> Im <sup>Me</sup>	365	217	262	120	16.1	20.7	17.2
<b>8</b>	Me <sup>t</sup> Bulm	394	149	194	120	15.0	19.8	16.8
<b>9</b>	Me <sup>i</sup> PrIm	365	115	259	90	16.1	24.1	22.0
<b>10</b>	Dipp <sub>2</sub> Im	533	195	260	80	11.1	15.6	13.8
<b>11</b>	Mes <sub>2</sub> Im	449	159	261	90	13.1	33.7	29.9
<b>12</b>	<i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im	297	44	181	30	19.8	23.1	21.6
<b>13</b>	<i>n</i> Pr <sub>2</sub> Im	297	<RT	181	<RT	19.8	27.4	25.9
<b>14</b>	Me <sub>2</sub> Im	241	<RT	185	<RT	24.4	35.2	33.0
<b>15</b>	<i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im <sup>Me</sup>	325	112	197	50	18.1	21.1	19.8
<b>16</b>	Me <sub>2</sub> Im <sup>Me</sup>	269	48	208	<RT	21.9	28.7	27.2
<b>17</b>	Me <sup>t</sup> Bulm	283	39	154	<RT	20.8	26.4	24.5
<b>18</b>	Me <sup>i</sup> PrIm	269	<RT	176	<RT	21.9	30.2	28.6

Alle Verbindungen **2 – 18** lassen sich bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar unzerlegt in die Gasphase überführen, wobei die Mono-NHC-Komplexe deutlich niedrigere Sublimationstemperaturen (RT – 90 °C) aufweisen, als die zweifach NHC-substituierten Derivate (90 °C – 160 °C) (vgl. Tabelle 6).

In Abbildung 18 sind zur Veranschaulichung die Ergebnisse der DTA/TG-Analysen von  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  **2** (oben) und  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{Pr}_2\text{Im})]$  **12** (unten) exemplarisch dargestellt. Die DTA-Kurve zeigt für die bei Raumtemperatur festen Carbonylkomplexe zunächst ein endothermes Signal bei gleichbleibender Masse für den Schmelzvorgang. Die thermische Zersetzung der Verbindungen geht dagegen jeweils als stark exothermes Signal der DTA-Kurve bei gleichzeitigem Massenverlust hervor. Analog zu den Sublimationstemperaturen, weisen die Mono-NHC-Komplexe **10 – 18** aufgrund der geringeren Molekulargewichte im Allgemeinen niedrigere Schmelztemperaturen auf, als die Bis-NHC-Komplexe **2 – 9**. Diese zeigen sich dagegen thermisch stabiler und beginnen sich erst bei signifikant höheren Temperaturen zu zersetzen. Darüber hinaus lässt sich in den DTA/TG-Analysen für die Mono- und Bis-NHC-Komplexe jeweils ein unterschiedliches Zersetzungsverhalten beobachten. Dabei registriert die TG-Kurve während der Zersetzung der Bis-NHC-Komplexe einen schlagartig auftretenden signifikanten Verlust der Probenmasse. Die Restmassen bei 875 °C weichen nach dem Zersetzungsprozess der Bis-NHC-Komplexe um maximal 10 % von dem prozentualen Kobaltanteil der Verbindungen ab. Für  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  **2** lässt sich dabei mit 0.2 % die geringste Abweichung bei hoher thermischer Belastung beobachten. Dagegen zeigt die TG-Kurve für den Massenverlust der Mono-NHC-Komplexe einen deutlich flacheren Abfall, was auf eine stufenweise Zersetzung der Verbindungen schließen lässt. Die Restmassen bei 875 °C der einfach NHC-substituierten Komplexe weichen im Allgemeinen etwas mehr von den prozentualen Kobaltanteilen der Verbindungen ab (1.7 % – 16.8 %), was zusätzlich auf eine teilweise unvollständige Zersetzung hindeutet. Sowohl für die Mono-, als auch für die Bis-NHC-Komplexe gehen aus den DTA/TG-Analysen jedoch keine aussagekräftigen Informationen für den genauen Zersetzungsverlauf hervor. Massenspektrometrische Untersuchungen lassen hingegen vermuten, dass während des Zersetzungsprozesses zunächst ein Carbonyl- bzw. Nitrosylligand aus den Verbindungen verdrängt wird.





**Abbildung 18:** DTA/TG-Analyse von  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  **2** (oben) und  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})]$  **12** (unten). Der Kobaltanteil in **2** beträgt 14,0 %, die prozentuale Restmasse bei 600 °C bzw. 875 °C beträgt 15,6 % bzw. 14,3 %. Der Kobaltanteil in **12** entspricht 19,8 %, die prozentuale Restmasse bei 600 °C bzw. 875 °C beträgt 23,1 % bzw. 21,6 %.

Im Falle der Komplexe  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  **2** und  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})]$  **12** registriert die DTA-Kurve (**rot**) den Schmelzvorgang der Verbindung **2** bzw. **12** jeweils als endothermes Signal bei einer Temperatur von 193 °C bzw. 44 °C (vgl. Abbildung 18). Bei höherer thermischer Belastung beginnen sich die Komplexe **2** bzw. **12** ab Temperaturen von 270 °C bzw. 181 °C unter gleichzeitigem Massenverlust thermisch zu zersetzen. Dabei zeigt die TG-Kurve (**blau**) während des Zersetzungsprozesses von **2** den für die Bis-NHC-Komplexe charakteristischen starken Abfall, während sich der Massenverlust von **12** durch einen wesentlich flacheren Abfall der TG-Kurve äußert. Für  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})]$  **12** registriert die DTA-Kurve bei 336 °C, 376 °C und 454 °C weitere exo- bzw. endotherme Signale, welche vermutlich auf die partielle Zersetzung von  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  zurückzuführen sind (vgl. Abbildung 18, unten). Die Restmasse bei 875 °C beträgt nach der thermischen Zersetzung von  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  **2** noch 14.3 % und stimmt damit sehr gut mit dem prozentualen Kobaltanteil von **2** (14 %) überein. Dagegen weicht die Restmasse nach der Zersetzung von  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})]$  **12** mit 21.6 % etwas stärker von dem prozentualen Kobaltanteil der Verbindung (19.8 %) ab.

Im Allgemeinen weisen die Mono-NHC-Komplexe **10** – **18** aufgrund des geringeren Molekulargewichtes niedrigere Schmelz-, Sublimations- sowie Zersetzungstemperaturen auf, als die zweifach-substituierten Derivate **2** – **9**, welche dagegen eine höhere thermische Beständigkeit zeigen. Zusätzlich zu den Molmassen hat das Substitutionsmuster des jeweiligen NHCs einen erheblichen Einfluss auf die thermischen Eigenschaften der Verbindungen. So werden beispielsweise für die  $n\text{Pr}_2\text{Im}$ -substituierten Mono- und Bis-NHC-Komplexe **3** bzw. **13** bei identischem Molekulargewicht, aufgrund des höheren Dampfdrucks, signifikant niedrigere Schmelz- und Sublimationstemperaturen beobachtet, als für die  $i\text{Pr}_2\text{Im}$ -substituierten Derivate **2** bzw. **12**. Darüber hinaus führt die Verwendung von asymmetrisch substituierten NHCs ebenfalls in der Regel zu niedrigeren Schmelz- und Sublimationstemperaturen. Im Allgemeinen gehen für asymmetrische NHCs mit geringem Molekulargewicht die besten thermischen Eigenschaften hervor.

**Thermische Eigenschaften der NHC-Phosphan-Komplexe**

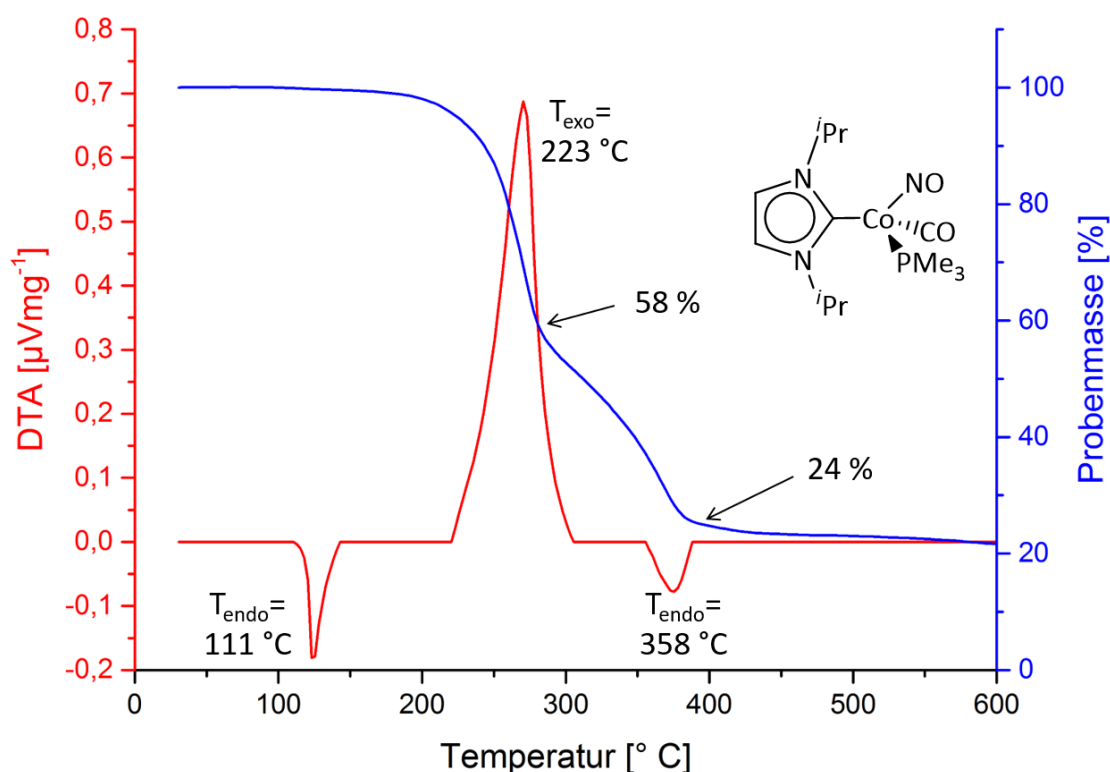
Die charakteristischen thermischen Parameter (Schmelz-, Sublimations- und Zersetzungstemperaturen, sowie prozentuale Restmassen bei 600 °C bzw. 875 °C) der gemischt-substituierten Komplexe **20** – **25** sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

**Tabelle 7:** Charakteristische thermische Parameter der gemischt-substituierten Komplexe des Typs  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})(\text{PR}_3)]$  **20** – **25**.

	NHC	Phosphan	Masse [g·mol <sup>-1</sup> ]	T <sub>Schm.</sub> [°C]	T <sub>exo</sub> [°C]	T <sub>Subl.</sub> [°C]	Co-Anteil [%]	600 °C [%]	875 °C [%]
<b>20</b>	<i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im	PMe <sub>3</sub>	345	111	223	56	17.1	21.6	20.3
<b>21</b>	<i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im	PEt <sub>3</sub>	387	130	248	50	15.2	19.3	17.9
<b>22</b>	<i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im	HP <sup><i>i</i></sup> Pr <sub>2</sub>	387	92	214	45	15.2	16.8	15.2
<b>23</b>	Me <sub>2</sub> Im <sup><i>Me</i></sup>	PMe <sub>3</sub>	317	124	207	48	18.6	28	27
<b>24</b>	Me <sup><i>t</i></sup> Bulm	PMe <sub>3</sub>	331	112	225	52	17.8	23.1	23.3
<b>25</b>	Me <sup><i>i</i></sup> PrIm	PMe <sub>3</sub>	317	79	221	40	18.5	26	24

Bei Sublimationstemperaturen zwischen 40 °C und 56 °C lassen sich die Verbindungen **20** – **25** unter einem Druck von  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar unzersetzt in die Gasphase überführen.

Die Schmelzpunkte der Verbindungen gehen in den DTA/TG-Analysen jeweils als endothermes Signal in einem Temperaturbereich zwischen 79 °C und 130 °C hervor. Zwischen 207 °C und 248 °C beginnen sich die Komplexe unter gleichzeitigem Massenverlust zu zersetzen, wobei der Verlauf der TG-Kurve jeweils auf einen stufenweisen Zersetzungsprozess schließen lässt. Bei hohen Temperaturen (875 °C) beträgt die Abweichung der Restmassen von den entsprechenden Kobaltanteilen maximal 8.4 % (in **23**) und im Falle von  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{HP}^{\text{i}}\text{Pr}_2)]$  **22** entspricht die prozentuale Restmasse mit 15.2 % exakt dem Kobaltanteil von **22**. In Abbildung 19 ist zur Veranschaulichung die DTA/TG-Analyse von  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{PMe}_3)]$  **20** exemplarisch dargestellt.



**Abbildung 19:** DTA/TG-Analyse von  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{PMe}_3)]$  **20**. Der Kobaltanteil beträgt 17.1 %, die prozentuale Restmasse bei 600 °C bzw. 875 °C entspricht 21.6 % bzw. 20.3 %.

Aus der DTA-Kurve geht ab einer Temperatur von 111 °C das endotherme Signal des Schmelzvorgangs hervor und bei 223 °C beginnt sich **20** unter Massenverlust exotherm zu zersetzen. Dabei weist die TG-Kurve während des Zersetzungsprozesses von **20** bei einer prozentualen Restmasse von 58 % eine Stufe auf. Dies lässt vermuten, dass zunächst der Carbonyl-, der Nitrosyl- und der Phosphanligand bei der Zersetzung verdrängt werden, welche zusammen einem prozentualen Massenanteil von 42 % entsprechen. Bei einer Temperatur von 358 °C registriert die DTA-Kurve für **20** einen weiteren, endothermen Prozess, welcher vermutlich auf die partielle Zersetzung von  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  zurückzuführen ist.

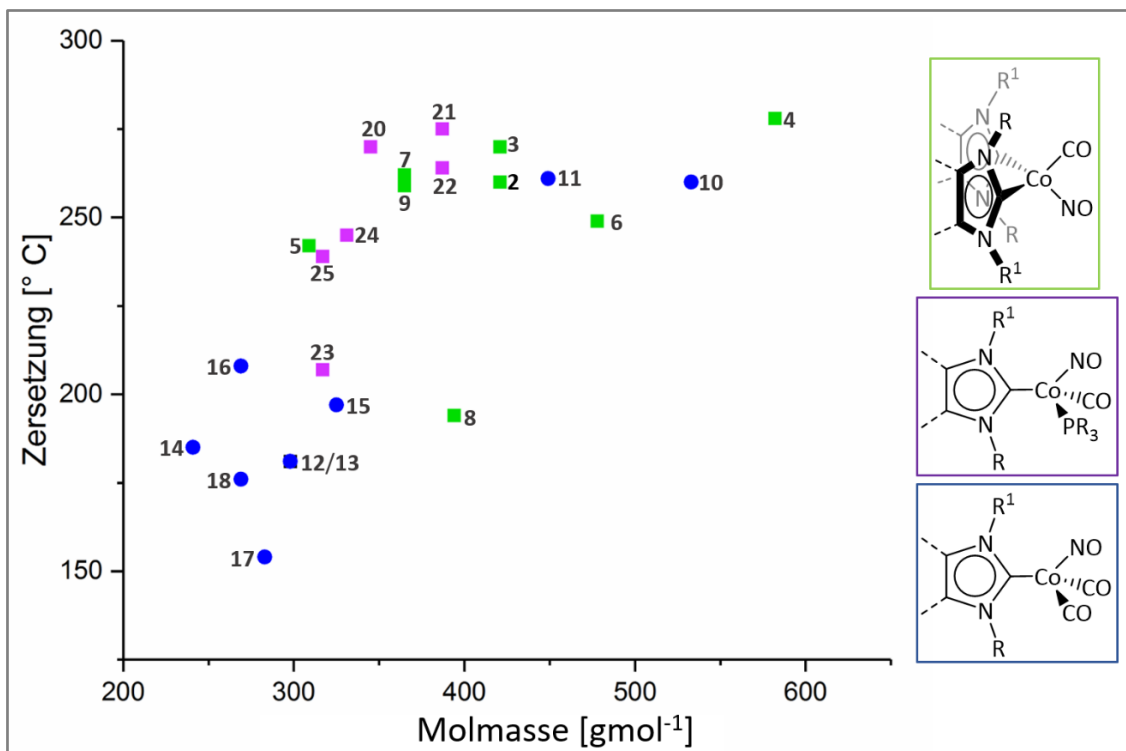
Im Allgemeinen weisen die gemischt-substituierten Komplexe **20** – **25** ein vergleichsweise großes thermisches Stabilitätsfenster auf (83 °C – 142 °C). Analog zu den einfach bzw. zweifach NHC-substituierten Komplexen, führt die Verwendung von asymmetrischen NHCs bzw. Phosphanen ebenfalls zu einer Verbesserung der thermischen Parameter. Aufgrund des zusätzlich niedrigen Molekulargewichtes werden für  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{Me}^i\text{Prim})(\text{PMe}_3)]$  **25** innerhalb der NHC-Phosphan-Komplexe daher die besten thermischen Eigenschaften erreicht.

### Vergleich der thermischen Eigenschaften

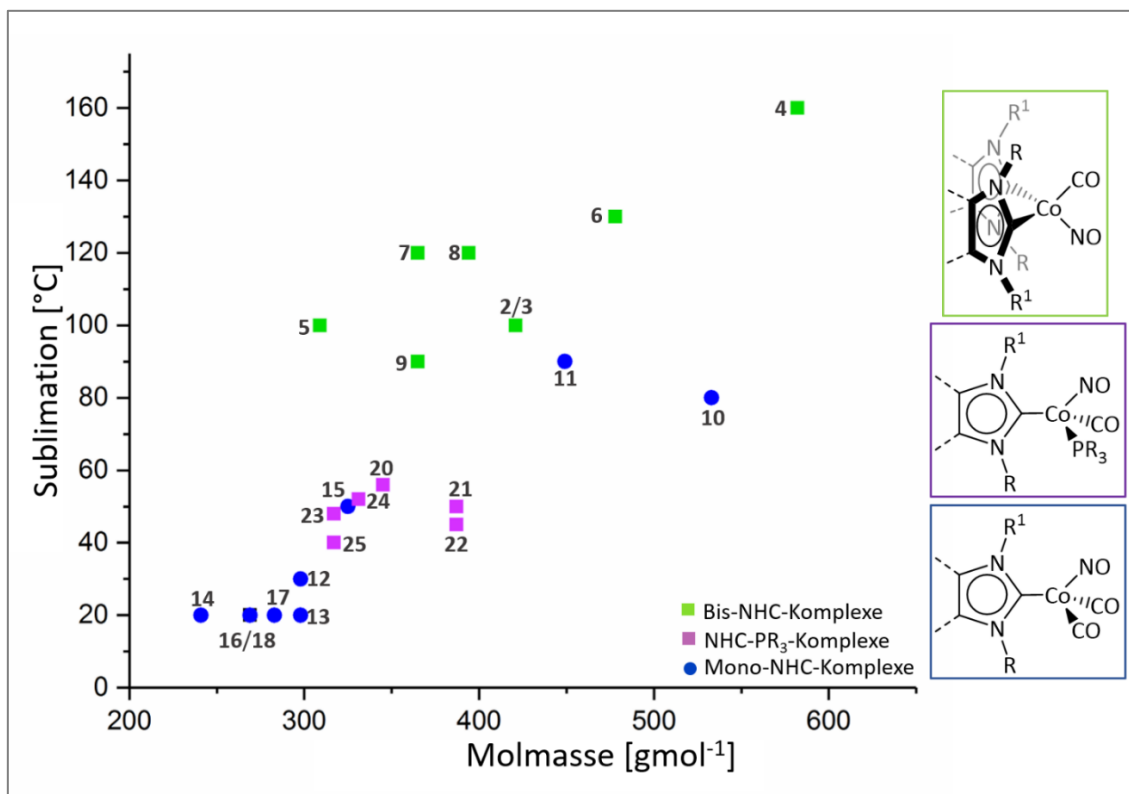
In den Untersuchungen erwiesen sich die Bis-NHC-Komplexe  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})_2]$  **2** – **9** unter thermischer Belastung als außerordentlich stabil. Erst bei Temperaturen zwischen 194 °C und 278 °C beginnen sich die Verbindungen unter starkem Massenverlust thermisch zu zersetzen. Jedoch weisen alle Bis-NHC-Komplexe in der Regel deutlich höhere Schmelztemperaturen (95 °C – 217 °C), sowie Sublimationstemperaturen (90 °C – 130 °C) auf, als die einfach-substituierten Derivate (vgl. Tabelle 6). Innerhalb der Mono-NHC-Komplexe  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{NHC})]$  zeigen insbesondere die Verbindungen (**12** – **14** bzw. **16** – **18**), mit vergleichsweise geringen Molmassen (< 300 g/mol), signifikant niedrigere Schmelztemperaturen (RT – 48 °C) und lassen sich zudem häufig bereits bei Raumtemperatur und einem Druck von  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar unzerstört in die Gasphase überführen. Jedoch sind die Mono-NHC-Komplexe in der Regel auch thermisch instabiler, als die zweifach NHC-substituierten Derivate und beginnen sich bereits bei Temperaturen zwischen 154 °C und 261 °C schrittweise zu zersetzen (vgl. Tabelle 6).

Die Verwendung der Phosphanliganden in den gemischt-substituierten Komplexen des Typs  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})(\text{PR}_3)]$  **20** – **25** führt in der Regel zu deutlich niedrigeren Schmelztemperaturen (79 °C – 130 °C) und Sublimationstemperaturen (48 °C – 56 °C), als es für die Bis-NHC-Komplexe beobachtet wird. Zusätzlich sind die Verbindungen unter thermischer Belastung länger stabil als die einfach NHC-substituierten Derivate und beginnen sich erst bei vergleichsweise hohen Temperaturen (221 °C – 248 °C) stufenweise zu zersetzen. Somit sind die thermischen Parameter (Schmelz-, Sublimations-, und Zersetzungstemperaturen) der gemischt-substituierten Komplexe **20** – **25** im Allgemeinen zwischen denen der einfach bzw. zweifach NHC-substituierten Kobaltverbindungen einzuordnen.

Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 20 bzw. Abbildung 21 die Zersetzungs- bzw. Sublimationstemperaturen der Mono- und Bis-NHC-Komplexe **2–18**, sowie der gemischt-substituierten Verbindungen **20–25** gegen die jeweiligen Molmassen graphisch aufgetragen.



**Abbildung 20:** Graphische Auftragung der durch DTA/TG-Analysen ermittelten Zersetzungstemperaturen (in °C) der Bis-NHC-Komplexe (**grün**) **2–9**, der Mono-NHC-Komplexe (**blau**) **10–18**, sowie der gemischt-substituierten Komplexe **20–25** (**violett**) gegen die jeweiligen Molmassen (in g·mol<sup>-1</sup>) der Verbindungen.



**Abbildung 21:** Graphische Auftragung der ermittelten Sublimationstemperaturen (in °C bei  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar) der Bis-NHC-Komplexe (*grün*) 2 – 9, der Mono-NHC-Komplexe (*blau*) 10 – 18, sowie der gemischt-substituierten Komplexe 20 – 25 (*violett*) gegen die jeweiligen Molmassen (in  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) der Verbindungen.

Alle untersuchten Verbindungen 2 – 18 bzw. 20 – 25 erwiesen sich als flüchtig, sublimierbar sowie weitestgehend stabil unter thermischer Belastung. Sie besitzen daher allesamt grundlegende thermische Eigenschaften, wie sie für Präkursoren zur Anwendung in der chemischen Gasphasenabscheidung erforderlich sind.

### 3.1.4 Experimente zur chemischen Gasphasenabscheidung

Das Potential ausgewählter Verbindungen zur Anwendung in der chemischen Gasphasenabscheidung wurde durch eine Kooperation mit der Arbeitsgruppe Hoßbach der technischen Universität Dresden getestet. Hierfür wurden die Verbindungen  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  **2**,  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{Me}_2\text{Im})_2]$  **7**,  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})]$  **12** und  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{PMe}_3)]$  **20** (jeweils ca. 2 g) in analysenreiner Form in verschiedenen Experimenten auf ihre Eignung als Kobaltpräkursoren sowohl unter CVD- als auch unter ALD-Bedingungen untersucht.

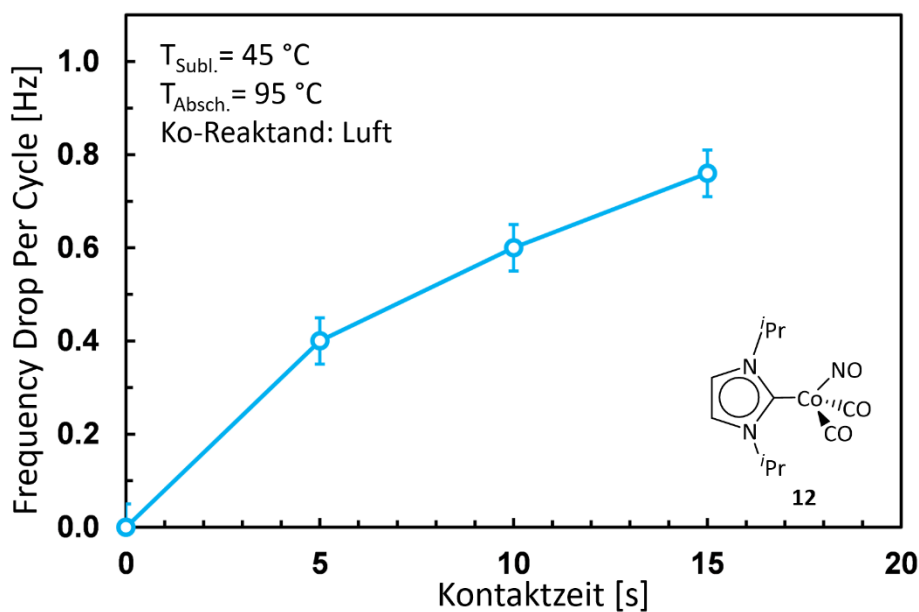
Das zu beschichtende Substrat wurde jeweils erhitzt und bei unterschiedlichen Temperaturen mit dem verwendeten Kobaltpräkursor versehen, wobei jeweils 50 Wiederholungen einer definierten Pulsabfolge durchgeführt wurden. Zur Abscheidung mittels CVD wurde die Substratoberfläche in den durchgeführten Experimenten jeweils einem Puls (5 s) des entsprechenden Kobaltkomplexes sowie einem darauffolgenden Argonstrom (90 s) ausgesetzt. In den ALD-Experimenten wurden ferner unterschiedliche Substanzen (Luft,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ ) als Koreaktanten eingesetzt. In jedem ALD-Zyklus wurde dabei zunächst ein Puls des Kobaltpräkursors (5 s) auf die Substratoberfläche gegeben und diese anschließend mit einem Argonstrom (30 s) gespült. Daraufhin wurde der jeweilige gasförmige Koreaktant (30 s) in die Reaktorkammer eingeleitet und anschließend erneut durch einen Argonstrom (30 s) gespült.

Die während eines Abscheidungsexperiments auftretende Massenänderung des zu beschichtenden Substrats wurde mit einer Quarzkristall-Mikrowaage erfasst. Hierbei wird die Resonanzfrequenz (FDPC: „frequency per drop cycle“) eines Schwingquarzes gemessen, welche direkt abhängig von der Masse des auf der Oberfläche des Quarzes adsorbierenden Materials ist. Im „ungestörten Zustand“ ist die Resonanzfrequenz des Schwingquarzes umgekehrt proportional zur Schichtdicke. Durch das Aufbringen eines Films und der daraus resultierenden Änderung der Resonanzfrequenz ist es möglich, kleinste Massenänderungen im Mikrogammbereich zu erfassen.

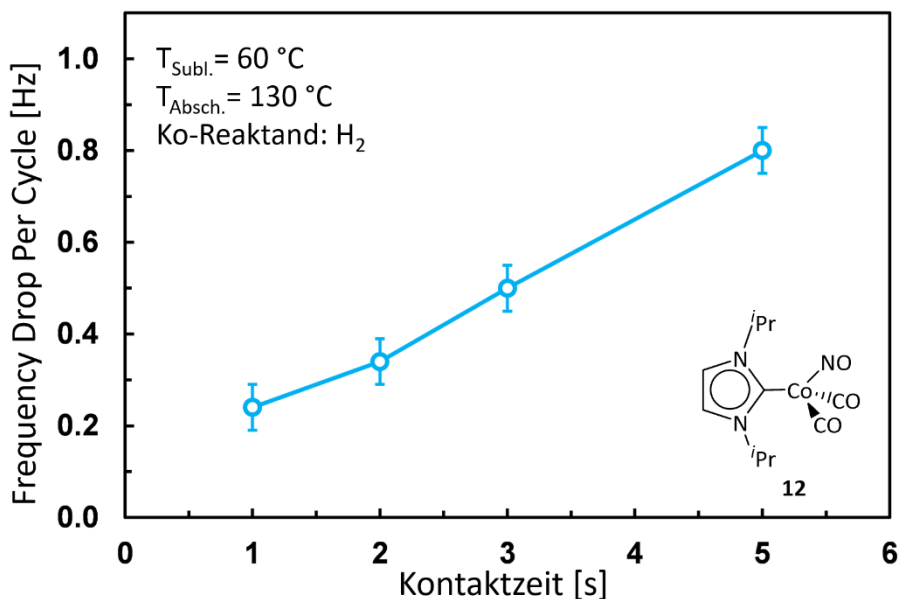


Die Schichtdicke der abgeschiedenen Kobaltfilme wurde in einigen Fällen anhand von Rasterelektronen-Mikroskopie (SEM: „scanning electron microscope“) bestimmt, und die Zusammensetzung mittels Photonenelektronen-Mikroskopie (XPS: „X-Ray photoelectron spectroscopy“) ermittelt.

Durch den Einsatz des Komplexes  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{Pr}_2\text{Im})]$  **12** als molekularer Vorläufer kommt es dabei in allen Abscheidungsexperimenten bereits bei niedrigen Substrattemperaturen zur Bildung eines Films auf der zu beschichtenden Oberfläche. Hierbei handelt es sich jedoch ausschließlich um CVD-Prozesse, da kein selbstlimitierendes Schichtwachstum der gebildeten Filme beobachtet werden konnte. Zur Veranschaulichung sind exemplarisch in Abbildung 22 bzw. Abbildung 23 die erfassten Schwingungsfrequenzen (FCDP) aus den ALD-Experimenten von **12** mit Luft bzw.  $\text{H}_2$  als Koreaktant in Abhängigkeit der Kontaktzeit graphisch aufgetragen.



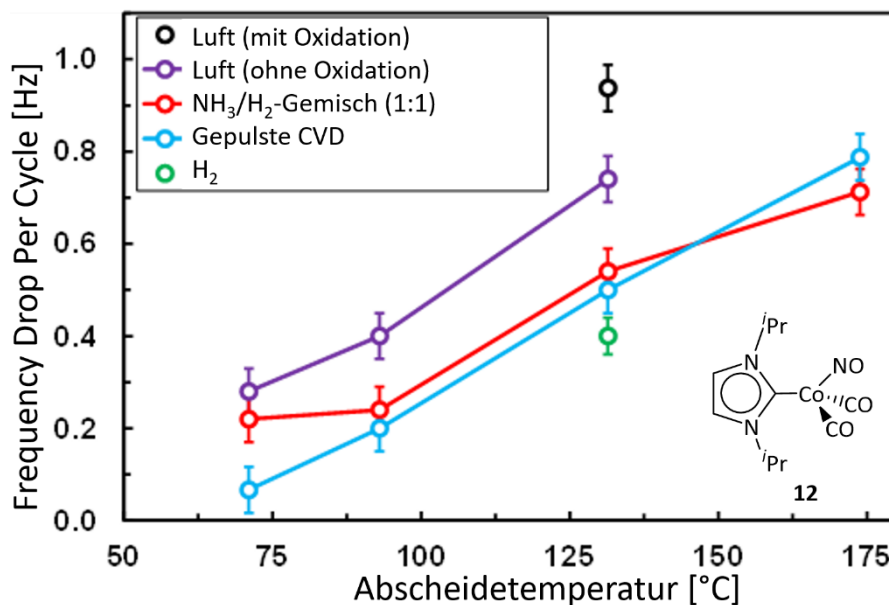
**Abbildung 22:** Graphische Auftragung der gemessenen Resonanzfrequenzen (FDPC) gegen die Kontaktzeit der Präkursoren aus dem ALD-Experiment von  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{Pr}_2\text{Im})]$  **12** als Kobaltpräkursor und Luft als Koreaktant. Zur Erfassung eines Datenpunktes wurden jeweils 50 ALD-Zyklen durchgeführt.



**Abbildung 23:** Graphische Auftragung der gemessenen Resonanzfrequenzen (FDPC) gegen die Kontaktzeit der Präkursoren aus dem ALD-Experiment von  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})]$  **12** als Kobaltpräkursor und  $\text{H}_2$  als Koreaktant. Zur Erfassung eines Datenpunktes wurden jeweils 50 ALD-Zyklen durchgeführt.

Der eingesetzte Präkursor  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})]$  **12** erwies sich als leicht flüchtig und konnte jeweils bei niedrigen Sublimationstemperaturen ( $45 \text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) in die Gasphase überführt werden, welche gut mit den in Kap. 3.1.3 ermittelten Werten für **12** ( $T_{\text{Schm.}} = 44 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{Subl.}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ) übereinstimmen. Bereits bei einer Substrattemperatur von  $95 \text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  kommt es unter Verwendung von Luft bzw.  $\text{H}_2$  als Koreaktant auf der Oberfläche zur Abscheidung eines festen Films aus der Gasphase. Da die gemessenen Schwingungsfrequenzen, und somit die Schichtdicke der gebildeten Filme, jedoch direkt proportional zur Kontaktzeit der Präkursoren ist, findet hierbei kein selbstlimitierendes Wachstum statt und es handelt sich somit um CVD-Prozesse.

Die erhaltene Schichtdicke ist, neben der Kontaktzeit der Präkursoren, zusätzlich von der Substrattemperatur ( $75 \text{ }^\circ\text{C} - 175 \text{ }^\circ\text{C}$ ) sowie den eingesetzten Koreaktanten abhängig. In Abbildung 24 sind zur Veranschaulichung die gemessenen Schwingungsfrequenzen bei verschiedenen Abscheidetemperaturen der CVD- bzw. ALD-Experimente von  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})]$  **12** graphisch dargestellt.

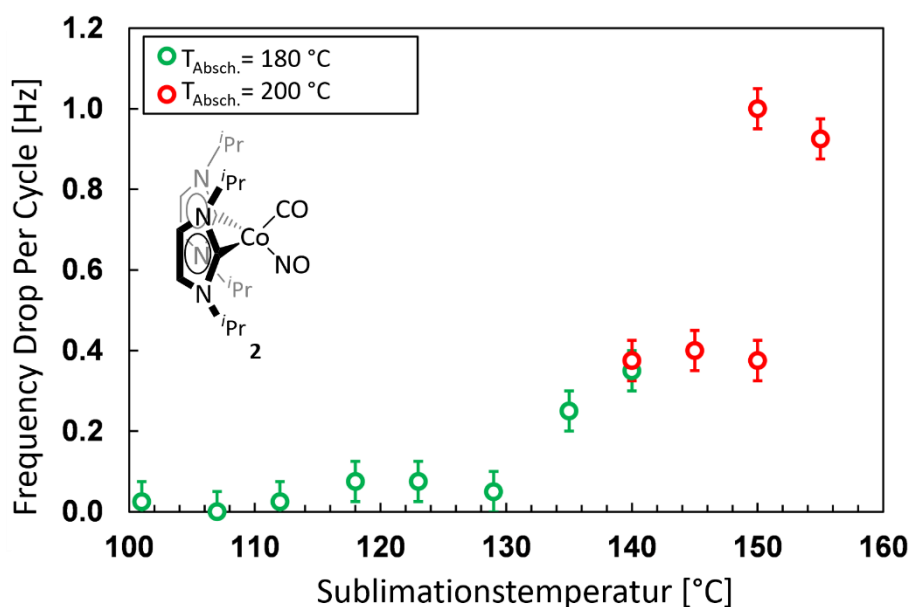


**Abbildung 24:** Graphische Auftragung der gemessenen Resonanzfrequenzen (FDPC) gegen die Substrattemperatur aus den CVD- und ALD-Experimenten von  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{Pr}_2\text{Im})]$  **12** als Kobaltpräkursor ohne bzw. mit verschiedenen Koreaktanten. Zur Erfassung eines Datenpunktes wurden jeweils 50 CVD- bzw. ALD-Zyklen durchgeführt.

In allen Fällen kommt es bereits bei niedrigen Temperaturen (70 °C – 90 °C) zur Bildung eines festen Films, dessen Schichtdicke mit steigender Substrattemperatur proportional zunimmt. In einem Temperaturbereich zwischen 75° C und 175 °C findet somit, unabhängig von der verwendeten Methode (ALD bzw. CVD), kein selbstlimitierendes Schichtwachstum der gebildeten Filme statt, sodass hier ausschließlich CVD-Prozesse auftreten.

Die erhaltene Schichtdicke sowie die Zusammensetzung der gebildeten Filme hängt zudem von den eingesetzten Koreaktanten (H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>, Luft, ohne) ab. Beispielsweise wirkt sich ein Gemisch aus NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> nur unwesentlich auf die Resonanzfrequenzen und somit auf die Filmdicke aus. Dies deutet darauf hin, dass hierbei ebenso wie unter CVD-Bedingungen durch thermische Zersetzung von **12** elementare Kobaltschichten abgeschieden werden. Dagegen kommt es (unter identischen Bedingungen) an Luft zur Bildung eines Kobaltoxidfilms (CoO<sub>x</sub>), dessen Zusammensetzung durch XPS-Analyse ermittelt wurde.

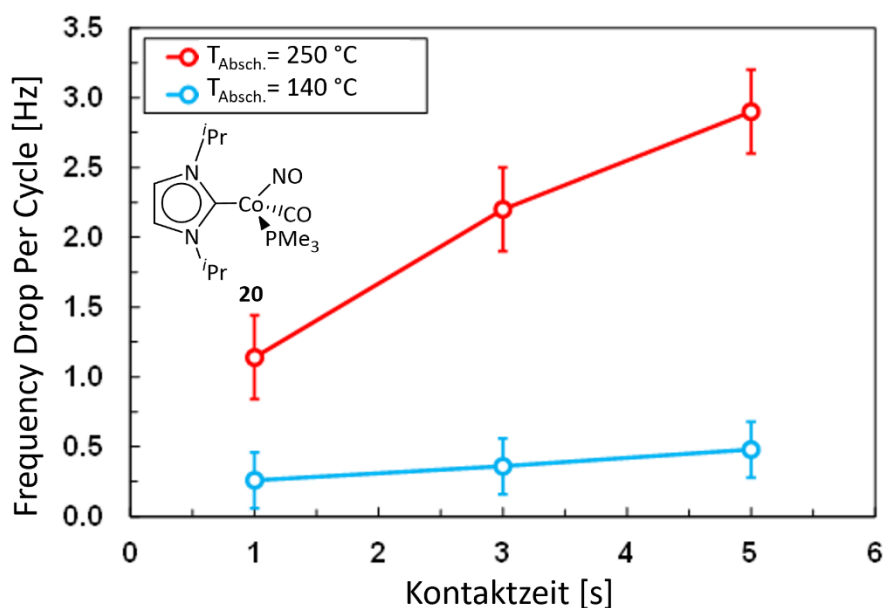
Der Einsatz des Bis-NHC-Komplexes  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  **2** führt ebenfalls in allen Fällen zur Abscheidung eines festen Films auf der Substratoberfläche. Analog zum einfach NHC-substituierten Derivat  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})]$  **12** handelt es sich hierbei ausschließlich um CVD-Prozesse, wobei deutlich höhere Substrat- und somit Abscheidetemperaturen benötigt wurden. Darüber hinaus werden in den Experimenten für **2** jeweils signifikant höhere Sublimationstemperaturen benötigt (135 °C – 155 °C), welche ebenfalls gut mit den in Kap. 3.1.3 ermittelten Werten übereinstimmen ( $T_{\text{Schm.}} = 186$  °C,  $T_{\text{Subl.}} = 130$  °C). In Abbildung 25 sind zur Veranschaulichung die Schwingungsfrequenzen aus dem CVD-Experiment bei zwei verschiedenen Substrattemperaturen in Abhängigkeit der eingesetzten Sublimationstemperaturen von **2** graphisch aufgetragen.



**Abbildung 25:** Graphische Auftragung der bei zwei unterschiedlichen Substrattemperaturen gemessenen Resonanzfrequenzen (FDPC) gegen die Sublimationstemperaturen von  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  **2**. Zur Erfassung eines Datenpunktes wurden jeweils 50 CVD-Zyklen durchgeführt.

Die Abscheidungsexperimente des Bis-NHC-Komplexes  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{Me}_2\text{Im})_2]$  **7** waren dagegen nicht aussagekräftig, da sich die Verbindung in allen Fällen bereits bei niedrigen Temperaturen beginnt unselektiv zu zersetzen.

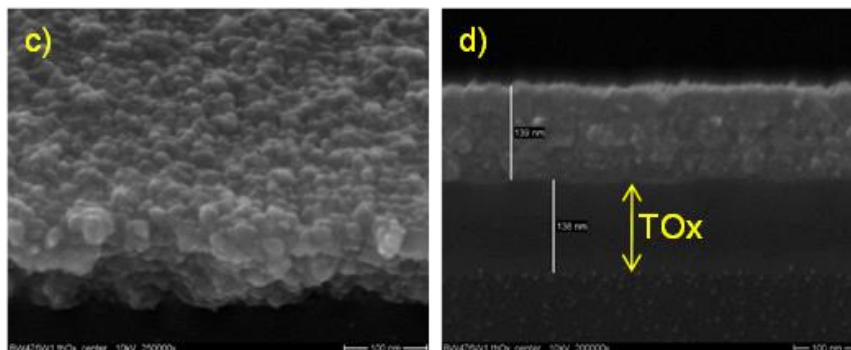
Neben dem gepulsten CVD-Verfahren wurden die Experimente zur Abscheidung unter ALD-Bedingungen des gemischt-substituierten Komplexes  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{PMe}_3)]$  **20** ausschließlich mit einem  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ -Gemisch als Koreaktant durchgeführt. In beiden Fällen kommt es dabei zur Bildung eines Films auf der Substratoberfläche, welche jedoch ebenfalls kein selbstlimitierendes Schichtwachstum zeigen. Zur Veranschaulichung sind die gemessenen Schwingungsfrequenzen des ALD-Experiments in Abhängigkeit der Kontaktzeit der Präkursoren (**20** und  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ ) in Abbildung 26 dargestellt.



**Abbildung 26:** Graphische Auftragung der gemessenen Resonanzfrequenzen (FDPC) gegen die Kontaktzeit der Präkursoren aus dem ALD-Experiment von  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{PMe}_3)]$  **20** als Kobaltpräkursor und einem  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ -Gemisch als Koreaktant. Zur Erfassung eines Datenpunktes wurden jeweils 50 ALD-Zyklen durchgeführt.

Ein Vergleich der unter CVD- bzw. ALD-Bedingungen abgeschiedenen Filme zeigt außerdem, dass sich der verwendete Koreaktant unwesentlich auf die Schichtdicke sowie die Zusammensetzung des gebildeten Films auswirkt. Somit kommt es in beiden Fällen ausschließlich zu Zersetzungsprozessen des Komplexes  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{PMe}_3)]$  **20**.

Die SEM-Aufnahmen zur Bestimmung der Schichtdicke des unter ALD-Bedingungen abgeschiedenen Films auf einer Siliziumoxid-Oberfläche sind zur Veranschaulichung in Abbildung 27 gezeigt.



**Abbildung 27:** SEM-Aufnahmen von oben (c) sowie von der Seite (d) eines auf einer Siliziumoxid-Oberfläche abgeschiedenen Kobaltfilms durch  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{PMe}_3)]$  **20** und einem  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ -Gemisch als Koreaktant ( $T_{\text{Absch.}} = 250\text{ }^\circ\text{C}$ , 150 Zyklen).

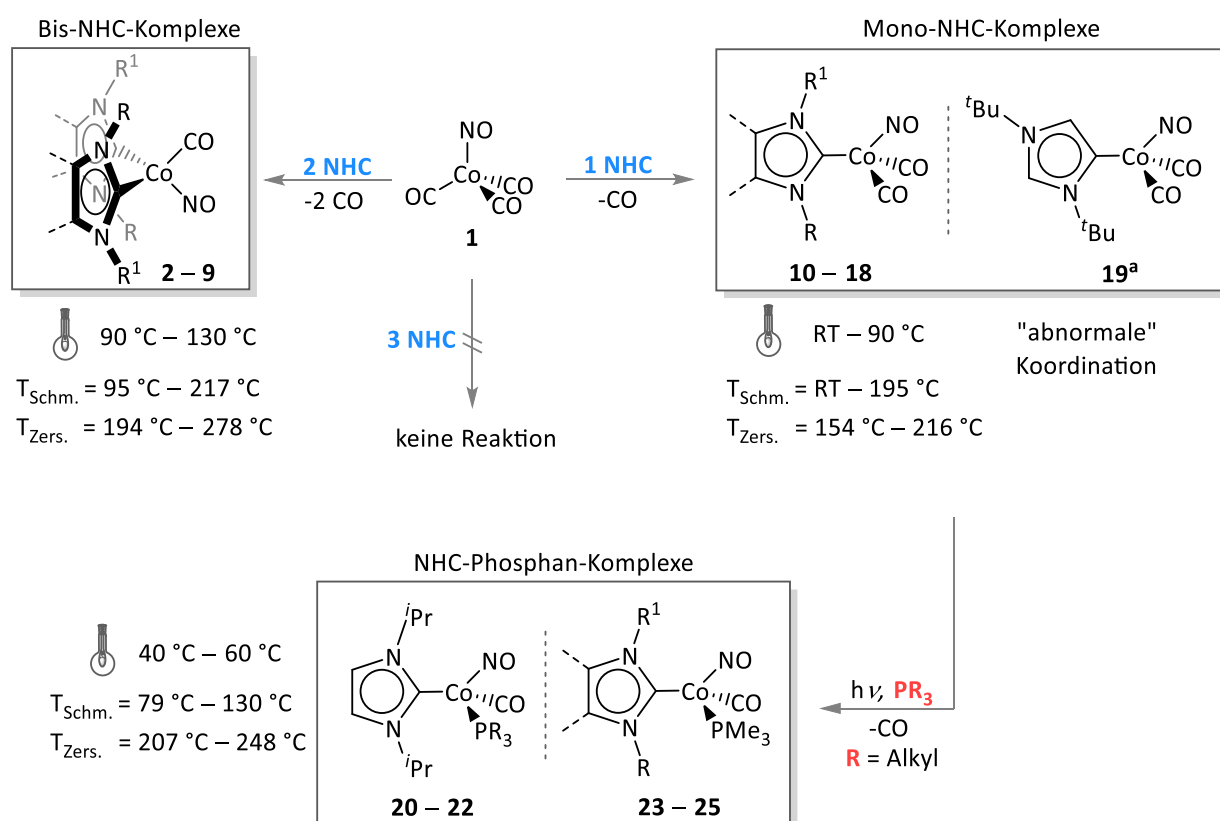
Diese Aufnahmen zeigen eine einheitliche Beschichtung der Oberfläche durch einen kristallinen Kobaltfilm, dessen Zusammensetzung anhand von XPS-Analyse zu mikrokristallinem Kobalt (7 % – 10 % C/N-Anteile) und Kobaltoxidschichten ( $\text{CoO}_x$ ) ermittelt werden konnte.

Die Ergebnisse bestätigen, dass es möglich ist mit Hilfe der synthetisierten Komplexe  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  **2**,  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})]$  **12** und  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{PMe}_3)]$  **20** Kobalt-basierte Filme aus der Gasphase abzuscheiden. Bei den gebildeten Substraten handelt es sich sowohl um metallisches Kobalt, als auch um Kobaltverbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung ( $\text{CoN}_x$ ,  $\text{CoP}_x$  bzw.  $\text{CoO}_x$ ).<sup>[113]</sup> Jedoch wird in keinem Fall ein selbstlimitierendes Schichtwachstum der gebildeten Filme beobachtet, sodass es sich ausschließlich um CVD-Prozesse handelt. Die vergleichsweise niedrigen Abscheidetemperaturen machen dabei insbesondere die Komplexe  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})]$  **12** und  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{PMe}_3)]$  **20** zu attraktiven CVD-Präkursoren.

Die hier beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})]$  **1** bereits bei Raumtemperatur mit einer Vielzahl verschiedener *N*-Heterozyklischer Carbene zu den entsprechenden einfach und zweifach NHC-substituierten Komplexen des Typs  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{NHC})]$  bzw.  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})_2]$  umgesetzt werden kann. Der Austausch von insgesamt drei Carbonylliganden ist dagegen, unter anderem aufgrund des elektronischen *push-pull*-Systems der  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})_2]$ -Komplexe, nicht möglich. Die zweifach NHC-substituierten Komplexe  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})_2]$  (NHC = *i*Pr<sub>2</sub>Im **2**, *n*Pr<sub>2</sub>Im **3**, Cy<sub>2</sub>Im **4**, Me<sub>2</sub>Im **5**, *i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **6**, Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **7**, Me<sup>t</sup>Bulm **8**, Me<sup>i</sup>PrIm **9**) lassen sich dabei in sehr guten Ausbeuten analysenrein darstellen. Bei der Verwendung sterisch stark anspruchsvoller NHCs (Dipp<sub>2</sub>Im, Mes<sub>2</sub>Im, <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>Im) wird jedoch lediglich der entsprechende Mono-NHC-Komplex gebildet. Die einfach NHC-substituierten Komplexe  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{NHC})]$  (NHC = Dipp<sub>2</sub>Im **10**, Mes<sub>2</sub>Im **11**, *i*Pr<sub>2</sub>Im **12**, *n*Pr<sub>2</sub>Im **13**, Me<sub>2</sub>Im **14**, *i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **15**, Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **16**, Me<sup>t</sup>Bulm **17**, Me<sup>i</sup>PrIm **18**) können ebenfalls in guten bis exzellenten Ausbeuten dargestellt werden, wobei im Fall des sterisch stark anspruchsvollen <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>Im eine bevorzugte „abnormalen“ Koordination über das NHC-Rückgrat in  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{<sup>t</sup>Bu}_2\text{Im}^a)]$  **19<sup>a</sup>** beobachtet wird (vgl. Schema 16).

Darüber hinaus können über eine geeignete Syntheseroute gemischt-substituierte Komplexe der allgemeinen Form  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})(\text{PR}_3)]$  zugänglich gemacht werden. Dabei lassen sich ausgehend von den Mono-NHC-Komplexen unter photochemischen Bedingungen die NHC-Phosphan-Komplexe  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})(\text{PR}_3)]$  (NHC: *i*Pr<sub>2</sub>Im, PR<sub>3</sub> = PMe<sub>3</sub> **20**, PEt<sub>3</sub> **21**, HP<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub> **22**; PR<sub>3</sub>: PMe<sub>3</sub>, NHC = Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **23**, Me<sup>t</sup>Bulm **24**, Me<sup>i</sup>PrIm **25**) in guten Ausbeuten darstellen (vgl. Schema 16).

Alle Verbindungen **2–18** bzw. **20–25** wurden anhand von multinuklearer NMR-Spektroskopie und IR-Spektroskopie charakterisiert, sowie die Reinheit der Verbindungen mittels Elementaranalyse bestätigt. Zusätzlich konnte für eine Vielzahl der Komplexe die molekulare Struktur mittels Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden.



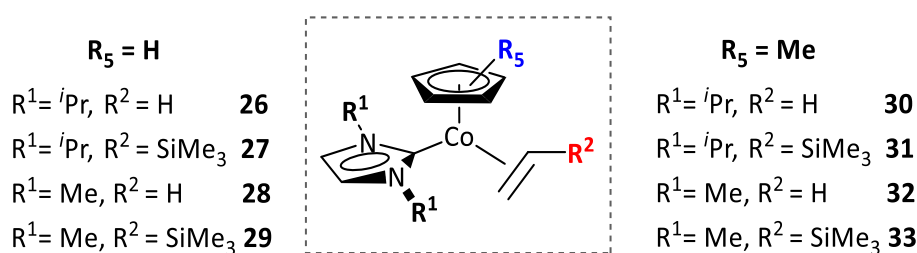
**Schema 16:** Synthese und thermische Eigenschaften der Mono- und Bis-NHC-Komplexe, sowie der gemischt-substituierten Komplexe.

In den Studien zu den thermischen Eigenschaften erwiesen sich die Verbindungen **2 – 18** und **20 – 25** jeweils als flüchtig, sublimierbar sowie weitestgehend stabil unter thermischer Belastung. Damit besitzen sie grundlegende thermische Eigenschaften, wie sie für molekulare Präkursoren, zur Anwendung in der chemischen Gasphasenabscheidung, gefordert werden. In Abscheidungsexperimenten einiger ausgewählter Verbindungen konnte bereits gezeigt werden, dass sich diese Komplexe hervorragend mittels der CVD-Methode zur Abscheidung von Kobaltschichten unterschiedlicher Zusammensetzung, wie beispielsweise  $\text{CoN}_x$   $\text{CoP}_x$  bzw.  $\text{CoO}_x$ , eignen.



### 3.2 DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT NHC-STABILISierter KOBALTHALBSANDWICHKOMPLEXE

In vorangegangenen Forschungsarbeiten der eigenen Gruppe an NHC-stabilisierten 3d-Übergangsmetallkomplexen der Elemente Nickel, Eisen und Kobalt konnten unter anderem die in Abbildung 28 gezeigten NHC-Kobalthalbsandwichkomplexe (**26** – **33**) dargestellt werden.<sup>[127-128]</sup>



**Abbildung 28:** NHC-stabilisierte Kobalthalbsandwichkomplexe **26** – **33** der eigenen Arbeitsgruppe.<sup>[127-128]</sup>

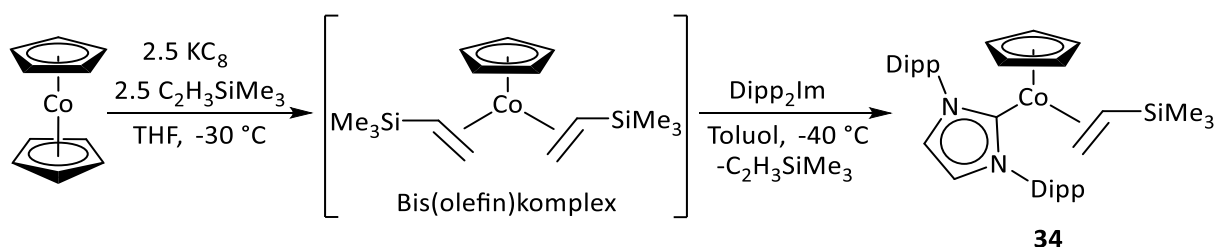
Die allgemeinen Reaktivitäten dieser Verbindungen wurden bereits gegenüber klassischen organischen und anorganischen Molekülen untersucht, wobei das  $[(\eta^5-C_5R_5)Co(R_2Im)]$ -Fragment unter Verlust des Olefinliganden auf verschiedene Substrate übertragen werden konnte. Beispielsweise reagieren die Verbindungen  $[(\eta^5-C_5R_5)Co(iPr_2Im)(\eta^2-C_2H_4)]$  ( $R = H$  **26**,  $Me$  **30**) in Gegenwart von Kohlenstoffmonoxid quantitativ zu den Carbonylkomplexen des Typs  $[(\eta^5-C_5R_5)Co(iPr_2Im)(CO)]$  ( $R = H, Me$ ).<sup>[129]</sup> Weiter ist es möglich, mittels der Komplexe **26** und **30**, den  $P_4$ -Tetraeder von weißem Phosphor schrittweise zu Kobalt-stabilisierten  $P_2$ -Einheiten abzubauen.<sup>[130]</sup> Darüber hinaus konnte anhand einiger ausgewählter Beispiele gezeigt werden, dass sich die Komplexe grundsätzlich zur stöchiometrischen Element-Element-Bindungsaktivierung von Silanen, Diboranen, Boranen sowie perfluorierten Aromaten eignen.<sup>[128]</sup>

Jedoch beschränken sich die Vorarbeiten der Gruppe ausschließlich auf Kobaltkomplexe mit kleinen NHC-Liganden ( $Me_2Im$  und  $iPr_2Im$ ). Daher sollten in der vorliegenden Arbeit zum einen weitere neuartige Verbindungen dieser Art, insbesondere mit NHC-Liganden größeren sterischen Anspruchs, dargestellt werden, wobei als sperriges *N*-Heterozyklisches Carben  $Dipp_2Im$  gewählt wurde. Darüber hinaus sollten weitere Studien zur allgemeinen Reaktivität derartiger NHC-stabilisierter Kobalthalbsandwichkomplexe durchgeführt werden.

### 3.2.1 Darstellung neuartiger NHC-stabilisierter Kobalthalbsandwichkomplexe

Die Darstellung der in Abbildung 28 aufgeführten NHC-Kobalthalbsandwichkomplexe wurde abhängig von dem Cyclopentadienylliganden (Cp vs. Cp\* = Pentamethylcyclopentadienyl,  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ), in Anlehnung an zwei literaturbekannte Syntheserouten durchgeführt.<sup>[131-132]</sup>

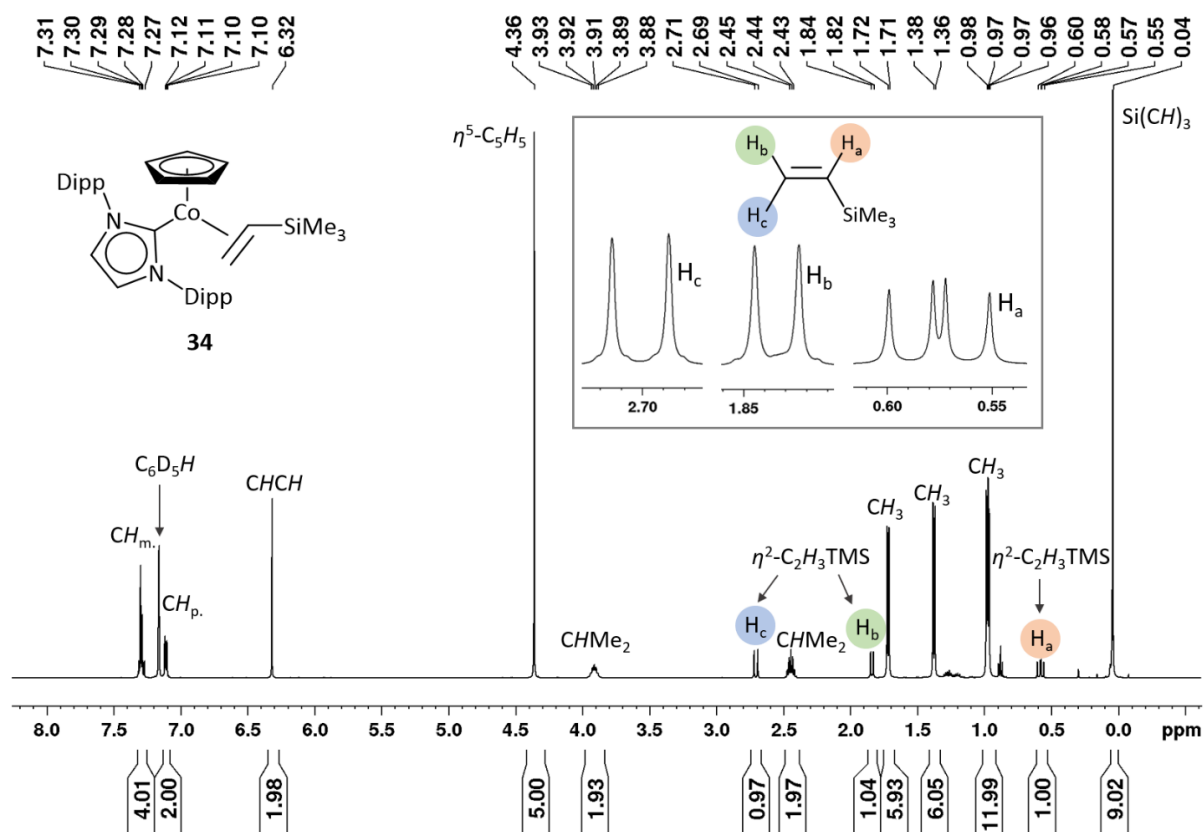
Die Synthese des sterisch anspruchsvollen Komplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** erfolgte, analog zu den Verbindungen **26–29**, ausgehend von Kobaltocen  $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ . In Gegenwart von Trimethylvinylsilan wird  $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  zunächst zu dem in Schema 17 gezeigten thermisch instabilen Bis(olefin)komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2]$  reduziert. Dieser wird anschließend *in situ* bei  $-40\text{ °C}$  mit einem Äquivalent  $\text{Dipp}_2\text{Im}$  zum Halbsandwichkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** umgesetzt, welcher in Form eines dunkelbraunen Feststoffes in guten Ausbeuten (66 %) erhalten werden konnte (vgl. Schema 17). Die Wahl des Olefinliganden fiel auf Trimethylvinylsilan, da sich dieser in Folgereaktionen, meist unter mildereren Bedingungen als Ethen abspalten lässt.



**Schema 17:** Darstellung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** ausgehend von Kobaltocen.

Verbindung **34** wurde anhand von NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert, sowie die Reinheit mittels Elementaranalyse bestätigt.

Aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **34** gehen, neben dem Singulett der Cyclopentadienylprotonen bei 4.36 ppm die charakteristischen Resonanzen des  $\text{Dipp}_2\text{Im}$ -Liganden hervor (vgl. Abbildung 29).

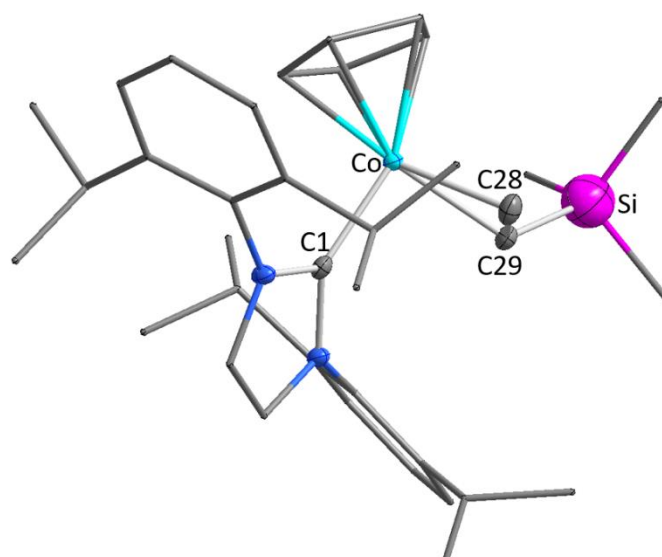


**Abbildung 29:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Die Protonensignale des  $\eta^2$ -koordinierenden Olefinliganden können anhand des Aufspaltungsmusters sowie der Kopplungskonstanten eindeutig zugeordnet werden. Dabei geht das zur Trimethylsilylgruppe (TMS-Gruppe) geminale Proton ( $\text{H}^a$ ) bei 0.57 ppm aufgrund einer  $^3J_{\text{HH, trans}}$ -Kopplung (13.7 Hz) bzw. einer  $^3J_{\text{HH, cis}}$ -Kopplung (10.6 Hz) als ein Dublett von Dubletts hervor. Die vicinalen Protonen werden jeweils als ein Dublett bei 1.82 ppm ( $\text{H}_b$ ) bzw. 2.70 ppm ( $\text{H}_c$ ) detektiert und das signifikante Singulett bei 0.04 ppm kann den Protonen der TMS-Gruppe zugeordnet werden. Obwohl die Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34**, abhängig von der räumlichen Ausrichtung der TMS-Gruppe des Olefinliganden, grundsätzlich als ein Isomerengemisch vorliegen kann, zeigt das Protonenspektrum nur einen Signalsatz. Dies bestätigt, dass ausschließlich ein einziges Isomer gebildet wird und bei Raumtemperatur keine Rotation um die Kobalt-Olefin-Bindungsachse erfolgt. Durch die Aufnahme eines  $^1\text{H-}^1\text{H-NOESY}$ -Korrelationspektrums von **34** lässt sich für das gebildete Isomer die räumliche Ausrichtung der TMS-Gruppe in Richtung des Cyclopentadienylliganden eindeutig zuordnen.

Das Signal des NHC-Carbenkohlenstoffatoms von **34** wird im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 191.1 ppm detektiert und stimmt damit gut mit den NHC-Carbenresonanzen der Komplexe **26** – **33** (187.2 ppm – 197.4 ppm) überein.<sup>[128]</sup> Das Siliziumatom der Trimethylsilylgruppe lässt sich im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum als ein scharfes Signal bei 1.78 ppm beobachten.

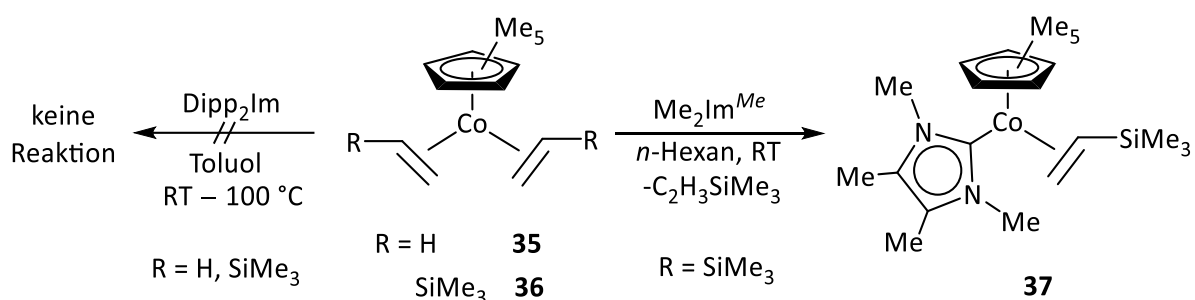
Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abkühlen auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** in *n*-Pentan erhalten. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 30 dargestellt.



**Abbildung 30:** Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden keine Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co–C1 1.9058(17), Co–( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>ctr.</sub> 1.7360(7), Co–( $\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3$ )<sub>ctr.</sub> 1.8883(7), Co–C28 2.0035(21), Co–C29 2.0337(17), C28–C29 1.4275(31); C1–Co–( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>ctr.</sub> 130.781(61), C1–Co–( $\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3$ )<sub>ctr.</sub> 93.964(50), ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>ctr.</sub>–Co–( $\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3$ )<sub>ctr.</sub> 135.026(38).

In Verbindung **34** ist das zentrale Kobaltatom verzerrt pseudo-trigonal planar von den drei Liganden umgeben und die entsprechenden Bindungswinkel betragen  $130.781(61)^\circ$  (C1–Co–( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>Ctr.</sub>),  $135.026(38)^\circ$  ( $(\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>Ctr.</sub>–Co–( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>Ctr.</sub>) sowie  $93.964(50)^\circ$  (C1–Co–( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>Ctr.</sub>). Der Bindungsabstand zwischen dem Kobaltatom und dem Centroid des Cyclopentadienylliganden, sowie dem NHC-Carbenkohlenstoffatom liegt mit  $1.7360(7)$  Å bzw.  $1.9058(17)$  Å im erwarteten Bereich. Aufgrund der partiellen  $\pi$ -Rückbindung des Kobalt-Komplexfragments in die antibindenden  $\pi^*$ -Orbitale des Olefinliganden wird der Doppelbindungscharakter geschwächt. Der Bindungsabstand C28–C29 ( $1.4275(31)$  Å) des Olefinliganden ist daher in **34** erwartungsgemäß aufgeweitet im Vergleich zum freien Trimethylvinylsilans ( $1.34$  Å).<sup>[133]</sup> Aus der Kristallstruktur von **34** geht für die Koordination des Olefinliganden an das zentrale Kobaltatom eine Metallacyclopropanartige Struktur hervor und die TMS-Gruppe ist, entgegengesetzt zu einem Arylsubstituenten von Dipp<sub>2</sub>Im, in den sterisch weniger anspruchsvollen Halbraum ausgerichtet. Alle ermittelten Bindungsabstände und -winkel von **34** stimmen gut mit den entsprechenden Bindungsparametern der Komplexe **26** – **29** überein.<sup>[128]</sup>

Die Darstellung der in Abbildung 28 gezeigten Pentamethylcyclopentadienyl-substituierten Komplexe **30** – **33** erfolgte dagegen ausgehend von Dikobaltoctacarbonyl, welches in einer vierstufigen Synthese ebenfalls zu den Bis(olefin)komplexen  $[(\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Co( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] **35** bzw.  $[(\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Co( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **36** reduziert wird.<sup>[131-132]</sup> Im Gegensatz zum Protonen-substituierten Cyclopentadienylliganden, überträgt der Cp<sup>\*</sup>-Ligand mehr Elektronendichte auf das Kobalt-Komplexfragment, sodass die Bis(olefin)komplexe **35** und **36** thermisch stabil und daher isolierbar sind. Diese erwiesen sich jedoch als gänzlich unreaktiv gegenüber dem sterisch anspruchsvollen Dipp<sub>2</sub>Im (vgl. Schema 18, links). In den <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Reaktionskontrollen werden, auch nach langen Reaktionszeiten bei Temperaturen über 100 °C, lediglich die Signale der Edukte detektiert. Dagegen reagiert  $[(\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Co( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **36** mit dem elektronenreichen Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> bereits bei Raumtemperatur zum Halbsandwichkomplex  $[(\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Co(Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub>)] **37**, welcher als schwarzer Feststoff in guten Ausbeuten (59 %) erhalten werden konnte (vgl. Schema 18, rechts).



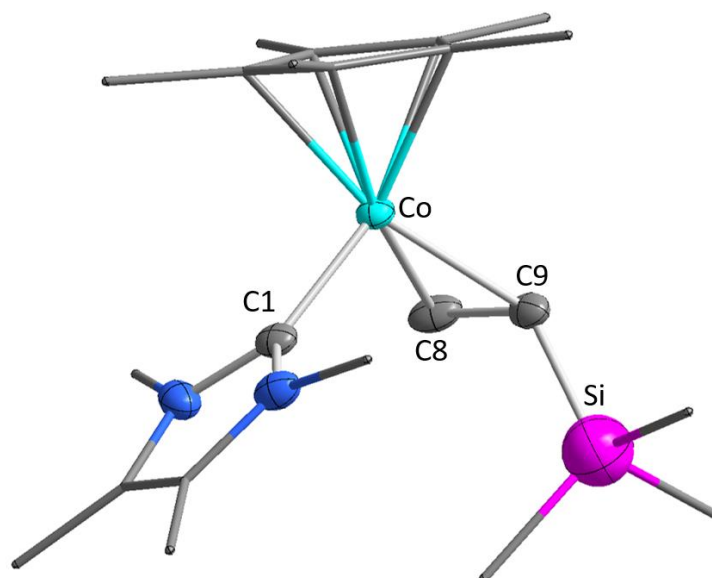
**Schema 18:** Darstellung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **37** ausgehend von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2]$  **36** und  $\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ .

Verbindung **37** wurde anhand von NMR- und IR-Spektroskopie vollständig charakterisiert, sowie die Zusammensetzung mittels Elementaranalyse bestätigt.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigen, dass **37** ebenfalls als ein einziges Isomer vorliegt, da aus dem Protonenspektrum ein Signalsatz der charakteristischen Resonanzen hervorgeht. Die Methylprotonen des  $\text{Cp}^*$ -Liganden treten dabei als scharfes Singulett bei 1.68 ppm im erwarteten Bereich in Resonanz. Aufgrund der fehlenden Spiegelebene in **37** gehen, sowohl die beiden Stickstoff-gebundenen, als auch die Methylgruppen des Rückgrats von  $\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$  jeweils als einzelnes Singulett im charakteristischen Bereich hervor. Das zur TMS-Gruppe geminale Proton wird ebenfalls als ein Dublett von Dubletts bei 0.32 ppm detektiert, während die vicinalen Protonen jeweils als ein Dublett bei 1.00 ppm ( $^3J_{\text{HH, trans}} = 12.8$  ppm) bzw. 2.07 ppm ( $^3J_{\text{HH, cis}} = 10.5$  ppm) in Resonanz treten. Das scharfe Singulett bei 0.04 ppm kann den Protonen der Trimethylsilylgruppe zugeordnet werden.

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **37** geht das NHC-Carbenkohlenstoffsignal bei 191.4 ppm hervor und das Siliziumatom der TMS-Gruppe lässt sich im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum bei  $-1.05$  ppm beobachten.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abkühlen auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **37** in *n*-Hexan erhalten. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 31 dargestellt.



**Abbildung 31:** Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **37** im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden keine Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co–C1 1.8837(24), Co– $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Ctr}}$  1.7092(4), Co– $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_{\text{Ctr}}$  1.8668(5), Co–C8 1.9714(23), Co–C9 2.0278(27), C8–C9 1.4342(43); C1–Co– $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Ctr}}$  128.291(75), C1–Co– $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_{\text{Ctr}}$  97.993(70),  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Ctr}}$ –Co– $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_{\text{Ctr}}$  133.352(21).

Aus der Molekülstruktur von **37** geht ebenfalls eine verzerrt pseudo-trigonal planare Anordnung der Liganden um das zentrale Kobaltatom hervor. Die TMS-Gruppe von Trimethylvinylsilan ist in **37** entgegengesetzt zum Pentamethylcyclopentadienylliganden, in den sterisch weniger anspruchsvollen Halbraum von  $\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$  gerichtet. Der Bindungsabstand zwischen dem Kobaltatom und dem Carbenkohlenstoffatom bzw. dem Centroid des Cp\*-Liganden ist mit 1.8837(24) Å bzw. 1.7092(4) Å etwas verkürzt, verglichen zu den Bindungen in **34**. Alle weiteren Bindungsabstände und -winkel von **37** liegen im erwarteten Bereich und stimmen gut mit den Bindungsparametern der Komplexe **26** – **34** überein.

Eine Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen und -winkel von **34** und **37** mit denen der Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  (R = H **27**; Me **31**) ist in Tabelle 8 zusammengefasst.<sup>[128]</sup>

**Tabelle 8:** Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) der  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{NHC})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ -Komplexe **27**, **31**, **34** und **37**.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)$ NHC	R = H <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im <b>27</b>	R = H Dipp <sub>2</sub> Im <b>34</b>	R = Me <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im <b>31</b>	R = Me, Me <sub>2</sub> Im <sup>Me</sup> <b>37</b>
Co–C <sub>NHC</sub>	1.8923(2)	1.9058(17)	1.9258(0)	1.8837(24)
Co–( $\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$ ) <sub>ctr.</sub>	1.7137(1)	1.7360(7)	1.8144(0)	1.7092(4)
Co–(Olefin) <sub>ctr.</sub>	1.8672(1)	1.8883(7)	1.8824(1)	1.8668(5)
C–C(Olefin)	1.4336(1)	1.4275(31)	1.4303(1)	1.4342(43)
$(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)$ <sub>ctr.</sub> –Co–C <sub>NHC</sub>	129.030(6)	130.781(61)	128.867(2)	128.291(75)
$(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)$ <sub>ctr.</sub> –Co–(Olefin) <sub>ctr.</sub>	138.919(4)	135.026(38)	135.648(3)	133.352(21)
C <sub>NHC</sub> –Co–(Olefin) <sub>ctr.</sub>	92.031(5)	93.964(50)	97.406(2)	97.993(70)

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die neuartigen NHC-substituierten Halbsandwichkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **37** dargestellt werden. Diese wurden anhand von multinuklearer NMR-Spektroskopie und IR-Spektroskopie charakterisiert, sowie die molekularen Strukturen der Verbindungen mittels Einkristallstrukturanalyse bestätigt. Alle spektroskopischen Daten und Bindungsparameter stehen dabei im Einklang mit denen der literaturbekannten Kobaltkomplexe, sowie der Halbsandwichkomplexe **26** – **33** aus der eigenen Gruppe.<sup>[78, 128]</sup>



### 3.2.2 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **34** in stöchiometrischen Element-Element-Bindungsaktivierungsreaktionen

Halbsandwichkomplexe der Gruppe 9 mit dem Strukturmotiv  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}]$  (M = Co, Rh, Ir; R = H, Me) sind, aufgrund ihrer Fähigkeiten unterschiedliche Element-Element-Bindungen zu aktivieren, an vielen verschiedenen katalytischen Prozessen beteiligt.<sup>[134]</sup> In den meisten Fällen zeigen sich die Komplexe der höheren Homologen (Rhodium und Iridium) dabei als besonders effizient. Aus wirtschaftlichen Gründen ist es jedoch von großem Interesse, die Chemie der höheren Homologen auf das leichter zugängliche und somit kostengünstigere Kobalt zu übertragen. In der eigenen Arbeitsgruppe konnte bereits demonstriert werden, dass die in Abbildung 28 gezeigten Kobalthalbsandwichkomplexe **26** – **33** grundsätzlich in der Lage sind, verschiedene Element-Element-Bindungen stöchiometrisch zu aktivieren.<sup>[128]</sup>

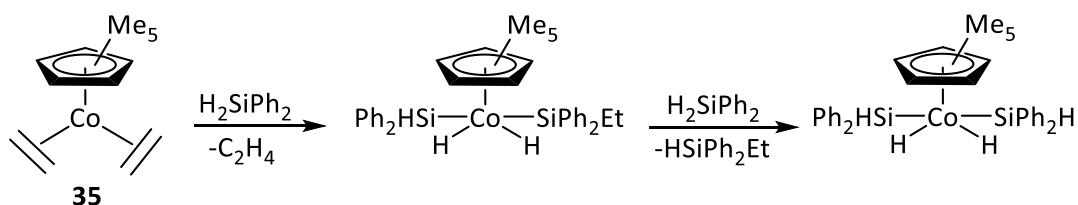
In der vorliegenden Arbeit wurde anhand einiger ausgewählter Beispiele die Reaktivität von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** gegenüber Silanen und Diboranen untersucht. Dabei galt es insbesondere zu überprüfen, wie sich der sterische Anspruch von  $\text{Dipp}_2\text{Im}$  auf die Fähigkeiten zur Si–H bzw. B–B-Bindungsaktivierung von **34** auswirkt.

#### 3.2.2.1 Reaktivität gegenüber arylsubstituierten Silanen

In vielen katalytischen Prozessen gilt die Übergangsmetall-vermittelte Aktivierung einer Silizium-Wasserstoff-Bindung als elementarer Schlüsselschritt, wie beispielsweise bei der Hydrosilylierung von Olefinen und Alkinen.<sup>[135-140]</sup>

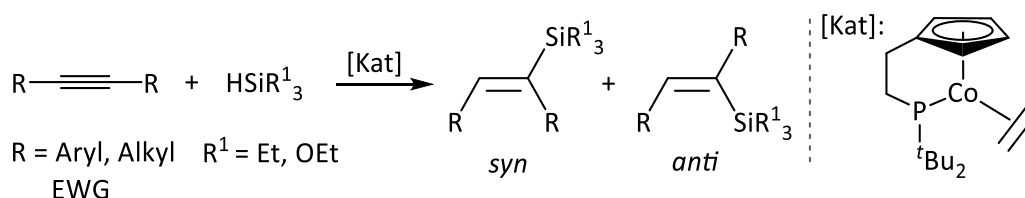
Das erste Beispiel einer Si–H-Bindungsaktivierung durch einen Kobalthalbsandwichkomplex beschrieb die Gruppe um Jetz bereits 1969 für den Bis(carbonyl)komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$  und Trichlorsilan.<sup>[141]</sup> Heutzutage finden sich in der Literatur einige Beispiele für Halbsandwichkomplexe des Kobalts, welche in der Lage sind Silizium-Wasserstoff-Bindungen oxidativ zu addieren.<sup>[141-147]</sup>

Die Gruppe um Brookhart beobachtete beispielsweise bei der Umsetzung des Bis(olefin)komplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$  **35** mit überschüssigem Diphenylsilan, neben der Insertion des Komplexfragments in die Si–H-Bindung, eine gleichzeitige Hydrosilylierung des verbleibenden Olefinliganden. Durch Erhitzen des dabei entstandenen Silylkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{H})_2(\text{SiHPh}_2)(\text{SiEtPh}_2)]$  kommt es anschließend zu einer weiteren Si–H-Bindungsaktivierung unter Bildung des in Schema 19 dargestellten Di(hydrido)bis(silyl)komplexes  $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{H})_2(\text{SiHPh}_2)_2]$ .<sup>[143-144]</sup>



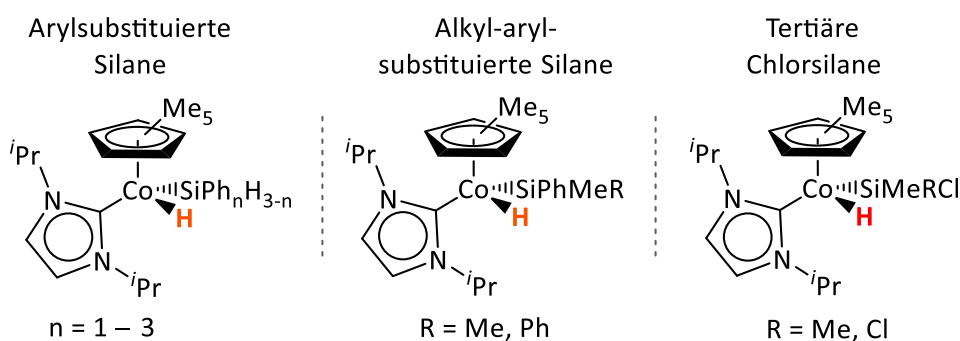
**Schema 19:** Darstellung des Di(hydrido)bis(silyl)komplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{H})_2(\text{SiHPh}_2)_2]$  nach Brookhart et al.<sup>[143-144]</sup>

Butenschön *et al.* gelang es mit dem in Schema 20 gezeigten Phosphino(ethyl)-funktionalisierten Halbsandwichkomplex, sowohl verschiedene Si–H-Bindungen stöchiometrisch zu aktivieren, als auch katalytisch interne Alkine zu hydrosilylieren (vgl. Schema 20).<sup>[146-147]</sup>



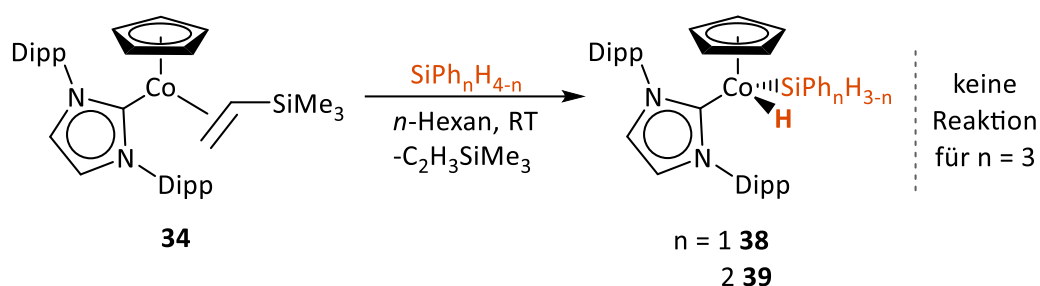
**Schema 20:** Katalytische Anwendung des Phosphino(ethyl)-substituierten Halbsandwichkomplexes in der Hydrosilylierung von internen Alkinen nach Butenschön *et al.*<sup>[146-147]</sup>

Untersuchungen im eigenen Arbeitskreis haben gezeigt, dass die Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **27** ebenfalls in der Lage ist, Silizium-Wasserstoff-Bindungen zu aktivieren. Das  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]$ -Fragment insertiert dabei selektiv in die Si-H-Bindung verschiedener Aryl- bzw. Alkylsilane sowie tertiärer Chlorsilane, unter Bildung der in Abbildung 32 gezeigten Hydrido(silyl)komplexe.<sup>[128]</sup>



**Abbildung 32:** Hydrido(silyl)komplexe der eigenen Gruppe, durch Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **31** mit verschiedenen Silanen.<sup>[128]</sup>

Die Fähigkeit von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34**, Silizium-Wasserstoff-Bindungen zu aktivieren, wurde gegenüber den arylsubstituierten Silanen  $\text{SiPh}_n\text{H}_{4-n}$  ( $n = 1 - 3$ ) untersucht. Verbindung **34** reagiert bei Raumtemperatur mit einem Äquivalent Phenylsilan bzw. Diphenylsilan ebenfalls zu den Hydrido(silyl)komplexen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiPh}_2\text{H})]$  **38** bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiPh}_2\text{H})]$  **39**, welche in Form von gelben Feststoffen in moderaten bis guten Ausbeuten erhalten werden konnten (46 % (**38**) bzw. 59 % (**39**)) (vgl. Schema 21). Dagegen erwies sich **34** gegenüber dem sterisch stark anspruchsvollen Triphenylsilan als gänzlich unreaktiv. Auch nach langen Reaktionszeiten bei hohen Temperaturen (110 °C) gehen aus den  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Reaktionskontrollen lediglich die Signale der Edukte hervor.



**Schema 21:** Stöchiometrische Si-H-Bindungsaktivierung an Phenylsilanen durch  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** unter Bildung der Hydrido(silyl)kobaltkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiPh}_n\text{H}_2)]$  **38** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiPh}_2\text{H})]$  **39**.

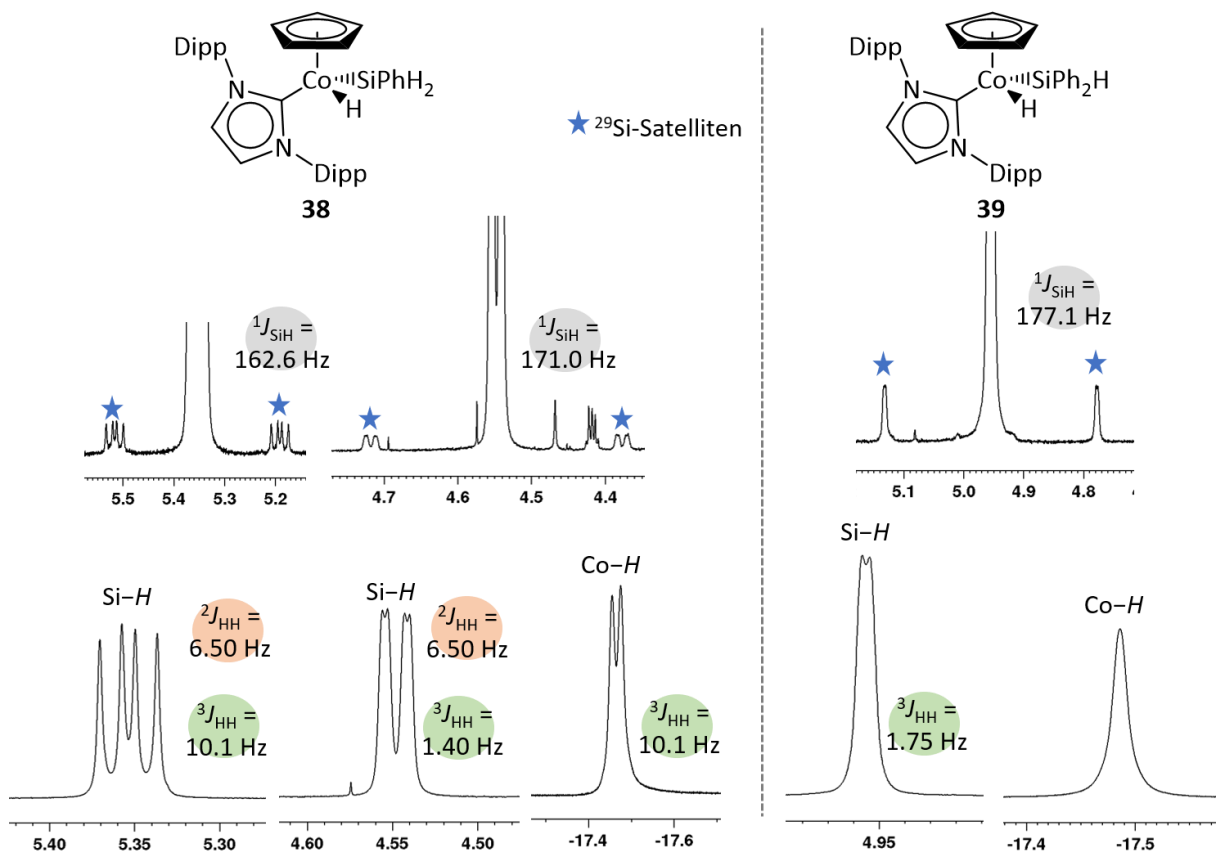
Die Verbindungen **38** und **39** wurden anhand von NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert, sowie die Zusammensetzung mittels Elementaranalyse bestätigt.

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren gehen, neben dem Singulett der Cyclopentadienylprotonen bei 4.24 ppm (**38**) bzw. 4.33 ppm (**39**), jeweils die charakteristischen Resonanzen des Dipp<sub>2</sub>Im-Liganden hervor. Zur Veranschaulichung sind Ausschnitte aus den Protonenspektren der Hydrido(silyl)komplexe **38** und **39** in Abbildung 33 dargestellt. Die Kobalt-gebundenen hydridischen Wasserstoffatome gehen mit -17.6 ppm (**38**) bzw. -17.5 ppm (**39**) im erwarteten negativen Verschiebungsbereich hervor.

Für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiPh}_2\text{H})]$  **38** werden die Signale der beiden Silizium-gebundenen Protonen, aufgrund der  $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung (6.50 Hz) untereinander, sowie einer zusätzlichen  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung mit dem hydridischen Wasserstoffatom, jeweils zu einem Dublett von Dubletts bei 4.55 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 1.44$  Hz) bzw. 5.35 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 10.1$  Hz) aufgespalten (vgl. Abbildung 33, links). Die unterschiedlich großen  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten lassen sich anhand der Karplus-Beziehung erklären. Diese beschreibt den Zusammenhang zwischen einer Kopplungskonstante  $J$  und dem Diederwinkel zwischen den beiden miteinander koppelnden Kernen. Demnach beträgt die Kopplungskonstante  $^3J_{\text{HH}} = 0$  Hz, wenn der Diederwinkel exakt  $90^\circ$  beträgt.<sup>[148]</sup> Die verhältnismäßig kleine Kopplungskonstante (1.44 Hz) lässt somit darauf schließen, dass der Winkel zwischen dem Proton bei 4.55 ppm und dem hydridischen Wasserstoffatom nahezu  $90^\circ$  beträgt. Die zu erwartende Aufspaltung des hydridischen Signals zu einem Dublett von Dubletts ist dagegen nicht zu erkennen. Dieses wird, aufgrund des Quadrupolmoments von  $^{59}\text{Co}$ , lediglich als ein breites Dublett ( $^3J_{\text{HH}} = 10.1$  Hz) detektiert.

In dem Protonenspektrum von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiPh}_2\text{H})]$  **39** lässt sich das Signal des Silizium-gebundenen Protons als Dublett bei 4.95 ppm identifizieren. Die vergleichsweise

kleine  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante (1.75 Hz) zu dem hydridischen Wasserstoffatom lässt ebenfalls auf eine nahezu orthogonale Anordnung der beiden Atome schließen. In dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **39** tritt das Signal des Kobalt-gebundenen Wasserstoffatoms, anstelle eines Dubletts als breites Singulett in Erscheinung (vgl. Abbildung 33, rechts).

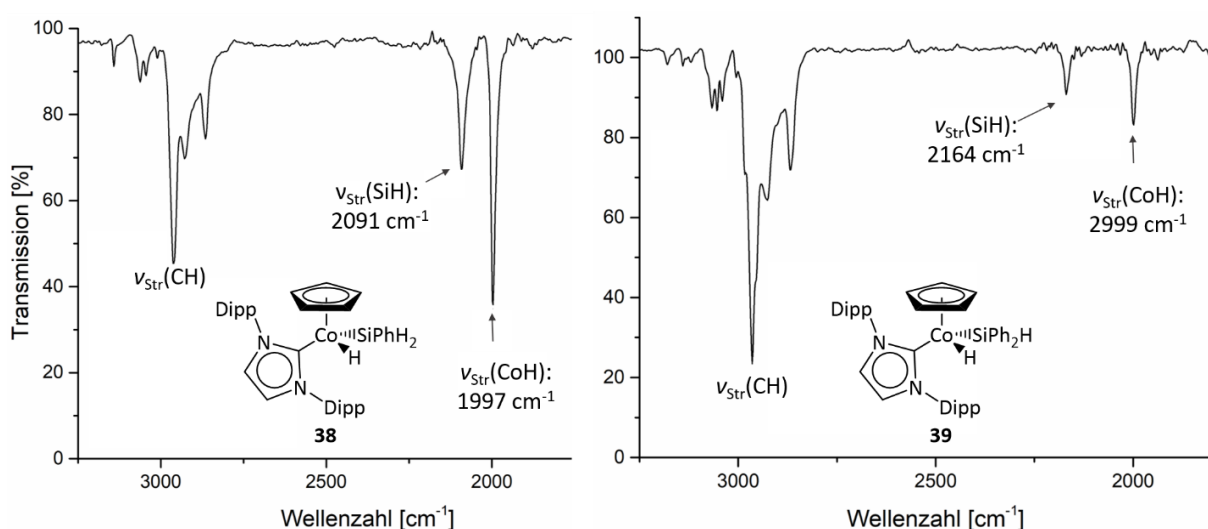


**Abbildung 33:**  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten der am Kobalt- und Siliziumatom gebundenen Wasserstoffatome der Hydrido(silyl)komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp})_2\text{Im}(\text{H})(\text{SiPh}_2\text{H}_2)]$  **38** (links) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp})_2\text{Im}(\text{H})(\text{SiPh}_2\text{H})]$  **39** (rechts).

Anhand der  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten lassen sich die  $^1J_{\text{SiH}}$ -Kopplungskonstanten in dem Protonenspektrum von **38** zu 171.0 Hz (Si–H bei 4.55 ppm) bzw. 162.6 Hz (Si–H bei 5.35 ppm) bestimmen. Die entsprechende  $^1J_{\text{SiH}}$ -Kopplungskonstante des Hydrido(silyl)komplexes **39** beträgt 177.1 Hz (vgl. Abbildung 33). Aufgrund der großen Halbwertsbreite der hydridischen Resonanz des Kobalt-gebundenen Wasserstoffatoms werden die zugehörigen  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten von dem Hauptsignal überlagert. Die  $^2J_{\text{SiH}}$ -Kopplungskonstanten zwischen den hydridischen Wasserstoffatomen und den Siliziumatomen konnten jedoch anhand von Protonengekoppelten  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren zu 13.0 Hz (**38**) bzw. 8.82 Hz (**39**) ermittelt werden.

Die Signale der NHC-Carbenkohlenstoffatome werden in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bei 196.7 ppm (**38**) bzw. 197.4 ppm (**39**) detektiert und sind damit nur leicht tieffeldverschoben, im Vergleich zur NHC-Carbenresonanz von **34** (NCN:  $\delta = 191.1$  ppm). In den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren geht für **38** ein Signal bei  $-6.50$  ppm hervor, während das Siliziumatom für **39** im positiven Verschiebungsbereich ( $^{29}\text{Si}$ :  $\delta = +20.5$  ppm) detektiert wird.

Aus den IR-Spektren der Hydrido(silyl)komplexe gehen bei den Wellenzahlen von  $1997\text{ cm}^{-1}$  (**38**) bzw.  $1999\text{ cm}^{-1}$  (**39**) die Banden der jeweiligen Co–H-Streckschwingung hervor. Des Weiteren lässt sich für **39** die Si–H-Streckschwingung bei  $2164\text{ cm}^{-1}$  entnehmen (vgl. Abbildung 34, rechts).



**Abbildung 34:** Ausschnitte der IR-Spektren von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiPh}_2\text{H})]$  **38** (links) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiPh}_2\text{H})]$  **39** (rechts) im Bereich zwischen  $1500\text{ cm}^{-1}$  und  $3500\text{ cm}^{-1}$ .

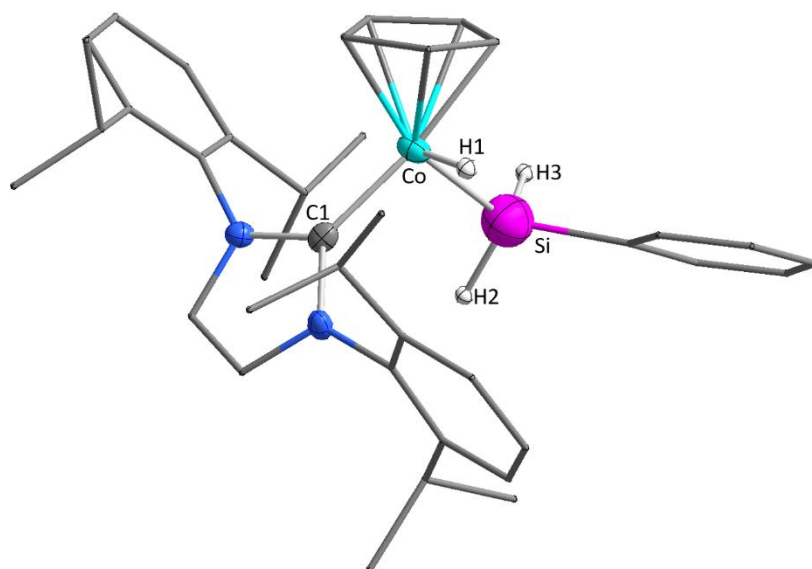
Entgegen den Erwartungen zeigt das IR-Spektrum von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiPhH}_2)]$  **38** nur eine Bande für die Si-H-Streckschwingungen ( $\nu_{\text{Si-H}} = 2091 \text{ cm}^{-1}$ ) (vgl. Abbildung 34, links). Daher wurden theoretische Rechnungen (DFT, BP86/def2-SV(P)) durchgeführt, welche für **38** zwei unterschiedliche Si-H-Streckschwingungen bei Wellenzahlen von  $2118 \text{ cm}^{-1}$  und  $2068 \text{ cm}^{-1}$  vorhersagen. Die berechnete Co-H-Streckschwingung ( $\nu_{\text{Co-H}} = 2012 \text{ cm}^{-1}$ ) stimmt dagegen gut mit der experimentellen Beobachtung überein. Ausgewählte NMR- und IR-spektroskopische Daten der Verbindungen **38** und **39**, sowie der in Abbildung 32 gezeigten Hydrido(silyl)komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiPh}_n\text{H}_{3-n})]$  ( $n = 1 - 3$ ) sind in Tabelle 9 zusammengefasst.<sup>[128]</sup>

**Tabelle 9:** Gegenüberstellung ausgewählter NMR-spektroskopischer Resonanzen (in ppm), Kopplungskonstanten (in Hz), sowie IR-spektroskopischer Schwingungsbanden (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der Hydrido(silyl)kobaltkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiPh}_n\text{H}_{3-n})]$  ( $n: 1 = \mathbf{38}, 2 = \mathbf{39}$ ) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiPh}_n\text{H}_{3-n})]$  ( $n = 1 - 3$ ).<sup>[128]</sup>

SiPh <sub>n</sub> H <sub>3-n</sub>	NCN	CoH	<sup>2</sup> J <sub>SiH</sub>	SiH	<sup>1</sup> J <sub>SiH</sub>	<sup>29</sup> Si	ν <sub>Co-H</sub>	ν <sub>Si-H</sub>
n = 1 <b>38</b>	196.7	-17.6	13.0	4.55	171.0	-6.50	1997	2091
				5.35	162.6			-
n = 2 <b>39</b>	197.4	-17.5	8.82	4.95	177.1	20.5	1999	2164
n = 1	188.6	-18.4	22.9	4.59	156.7	-2.4	1987	2056
				5.10	-			1919
n = 2	187.1	-18.2	24.7	5.76	153.9	29.0	1965	1902
n = 3	186.2	-18.6	25.9	-	-	23.1	1894	-

Die Signale der NHC-Carbenkohlenstoffatome in **38** und **39** treten leicht tieffeldverschoben in Resonanz, verglichen zu denen der *i*Pr<sub>2</sub>Im-stabilisierten Derivate. Die Bindungsaktivierungsprodukte von Phenylsilan zeigen jeweils in den <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren ein signifikant hochfeldverschobenes Signal im negativen Verschiebungsbereich, während die Siliziumatome der übrigen Hydrido(silyl)komplexe eine positive chemische Verschiebung aufweisen.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abkühlen auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiPhH}_2)]$  **38** in *n*-Pentan erhalten. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 35 dargestellt.



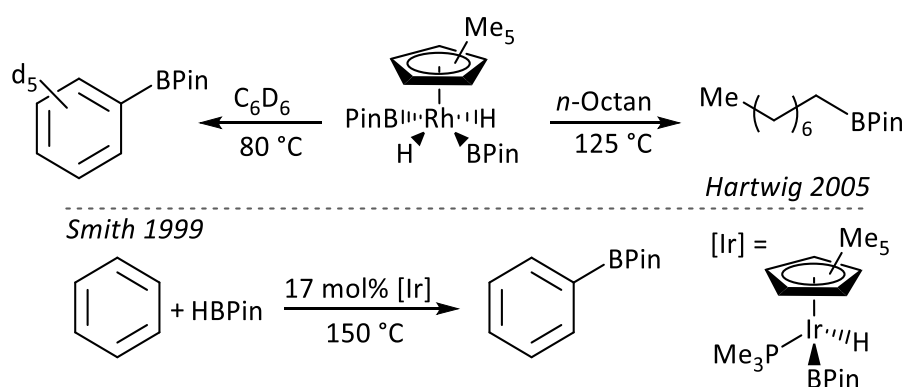
**Abbildung 35:** Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiPhH}_2)]$  **38** im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur ausgewählte Wasserstoffatome sowie das frei verfeinerte Kobalt-gebundene Wasserstoffatom abgebildet.

Die Molekülstruktur von **38** im Festkörper bestätigt die Insertion des  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})]$ -Fragments in die Silizium-Wasserstoff-Bindung von Phenylsilan, das zentrale Kobaltatom wird in einer verzerrt pseudo-tetraedrischen Anordnung von den vier Liganden umgeben. Jedoch reicht die Qualität der vorhandenen Daten für eine Diskussion der Bindungsparameter nicht aus. Auf Grundlage von theoretischen Rechnungen (DFT, BP86/def2-SV(P)) wurde für den Co–H-Bindungsabstand des Kobaltatoms und des hydridischen Wasserstoffatoms in **38** die Bindungslänge zu  $1.4805\text{ \AA}$  berechnet.



## 3.2.2.2 Reaktivität gegenüber Diboranen

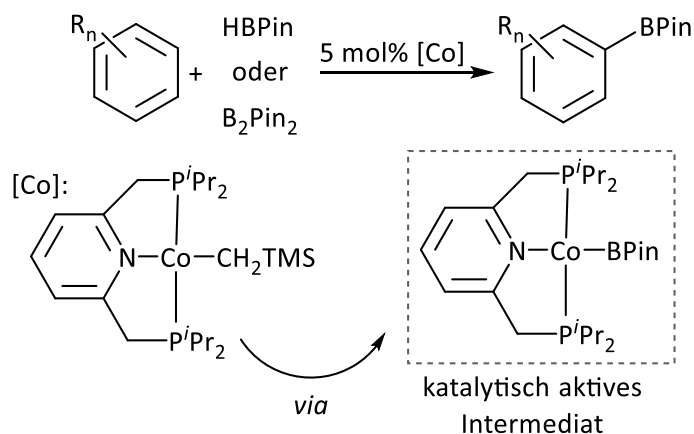
Aufgrund der zahlreichen Beteiligung borhaltiger Verbindungen in diversen katalytischen Prozessen, stellen ÜM-Borylkomplexe ein wichtiges Forschungsgebiet der anorganischen Chemie dar.<sup>[149-152]</sup> Beispielsweise fungieren Hydrido(boryl)- bzw. Bis(boryl)komplexe häufig als Schlüsselintermediate in der ÜM-katalysierten Hydroborierung<sup>[153-154]</sup> bzw. Diborierung<sup>[155]</sup> ungesättigter Kohlenwasserstoffverbindungen. Darüber hinaus sind ÜM-Borylkomplexe oftmals in der Lage verschiedene organische Substrate stöchiometrisch zu borylieren. Auf diese Weise können beispielsweise die in der modernen Synthesechemie sehr häufig verwendeten Organoboronsäureester zugänglich gemacht werden. In der Literatur sind jedoch, aufgrund der sehr starken Metall-Bor-Bindung überwiegend Beispiele für ÜM-Borylkomplexe der edlen Metalle (Ru, Rh, Ir, Pt und Pd) bekannt. Darunter finden sich auch einige boryl-substituierte Halbsandwichkomplexe der höheren Homologen des Kobalts (Rh, Ir), welche in verschiedenen stöchiometrischen und katalytischen Borylierungsreaktionen eingesetzt werden.<sup>[156-162]</sup> Beispielsweise konnte die Arbeitsgruppe um Hartwig im Jahr 2005 mit dem Rhodium(boryl)komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{H})_2(\text{BPin})_2]$  die BPin-Einheit stöchiometrisch auf verschiedene Alkane sowie Aromaten übertragen (vgl. Schema 22, oben).<sup>[157]</sup> Smith *et al.* gelang es unter Verwendung des Iridium(boryl)komplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{PMe}_3)(\text{H})(\text{BPin})]$  Benzol katalytisch zu borylieren (vgl. Schema 22, unten).<sup>[160]</sup>



**Schema 22:** Ausgewählte Beispiele für ÜM-vermittelte Borylierungsreaktionen. Oben: Borylierung von *n*-Oktan und  $\text{C}_6\text{D}_6$  durch  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{H})_2(\text{BPin})_2]$  nach Hartwig *et al.*<sup>[157]</sup> Unten: Ir-katalysierte Borylierung von Benzol nach Smith *et al.*<sup>[160]</sup>

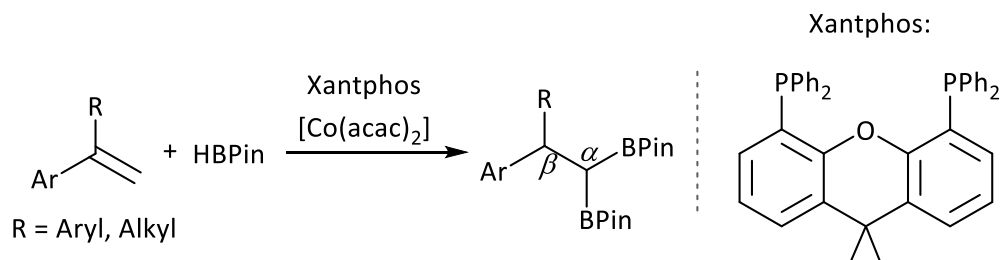
Aufgrund der vielseitigen Anwendung von Organoborylverbindungen in der modernen Synthesechemie ist die Entwicklung geeigneter Katalysatoren zur Darstellung derartiger Verbindungen im Allgemeinen von großem Interesse aktueller Forschungsarbeiten. Das Hauptaugenmerk liegt dabei meist darauf, die bislang etablierten kostbaren, seltenen Edelmetalle durch leichter zugängliche Metalle, wie beispielsweise Kobalt zu ersetzen.

Seit der Beschreibung der ersten Borylkomplexe des Kobalts durch Nöth und Schmidt im Jahr 1960,<sup>[163-168]</sup> sind heutzutage einige Beispiele für Kobalt(boryl)komplexe in der Literatur bekannt, welche als Katalysatoren in unterschiedlichen Borylierungsreaktionen Anwendung finden.<sup>[44, 52, 169-172]</sup> Beispielsweise publizierte die Gruppe um Marder in der Vergangenheit die Synthese verschiedener Bis(boryl)kobaltkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{PR}_3)_3(\text{BR}'_2)_2]$  ( $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3, \text{PhPMe}_2$ ;  $\text{BR}'_2 = \text{BCat}, \text{B}(4\text{-Mecat})$ ), welche zur katalytischen Diborierung von Alkinen eingesetzt werden können.<sup>[173-174]</sup> Chirik *et al.* veröffentlichten 2014 eine Reihe von Pinzerkobaltkomplexen, welche sich zur katalytischen Borylierung von Heterozyklen und Arenen eignen.<sup>[170]</sup> Durch den in Schema 23 aufgeführten Komplex  $[(^i\text{PrPNP})\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$  lässt sich beispielsweise die BPin-Gruppe von  $\text{B}_2\text{Pin}_2$  sowie HBPin auf verschiedene Aromaten übertragen. Die katalytisch aktive Spezies ist dabei der intermediär gebildete Kobalt(boryl)komplex  $[(^i\text{PrPNP})\text{Co}(\text{Bpin})]$  (vgl. Schema 23).<sup>[169]</sup>



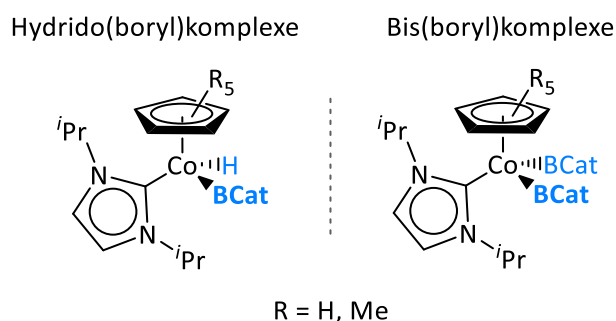
**Schema 23:** Katalytische Borylierung verschiedener Aromaten durch den intermediär gebildeten Kobalt(boryl)komplex  $[(^i\text{PrPNP})\text{Co}(\text{I})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$  nach Chirik *et al.*<sup>[169]</sup>

Die Gruppe um Ge beschrieb im Jahr 2017 mehrere Beispiele für Kobalt-vermittelte Hydroborierungsreaktionen von ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen. Die katalytisch aktive Spezies wird dabei *in situ* durch kommerziell erhältliches Kobalt(bis)acetylacetonat  $[\text{Co}(\text{acac})_2]$  und einem chiralen Bisphosphanliganden gebildet.<sup>[172]</sup> Beispielsweise können, unter Verwendung von  $[\text{Co}(\text{acac})_2]$  und Xantphos, 1,1-disubstituierte Vinylarene zu bisborylierten Alkanen umgesetzt werden (vgl. Schema 24).<sup>[171]</sup>



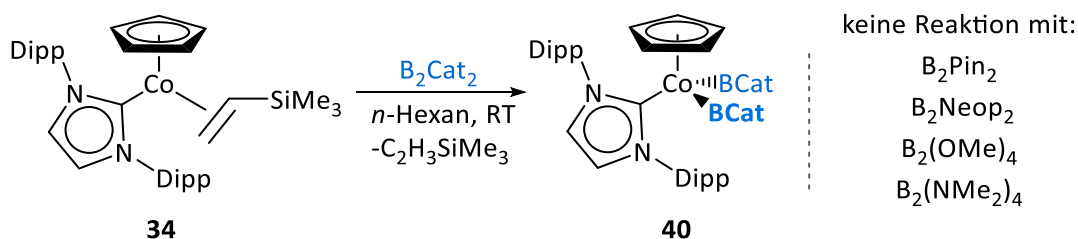
**Schema 24:** Kobalt-vermittelte Diborierung verschiedener 1,1-disubstituierter Vinylarene mit HBPIn zu gem-bisborylierten Alkanen nach Ge et al.<sup>[169, 171]</sup>

Untersuchungen im eigenen Arbeitskreis haben gezeigt, dass die Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **31** sowohl B–H- als auch B–B-Bindungen stöchiometrisch aktivieren können.<sup>[128]</sup> Dabei konnten die bis dato ersten Hydrido(boryl)komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{BCat})]$  (R = H, Me) des Kobalts dargestellt werden (vgl. Abbildung 36). Darüber hinaus führte die Umsetzung mit  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  (Bis(catecholato)-diboran(4)) zur Bildung der ersten Bis(boryl)-substituierten Kobalthalbsandwichkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{BCat})_2]$  (R = H, Me) (vgl. Abbildung 36).



**Abbildung 36:** Hydrido(boryl)- und Bis(boryl)kobaltkomplexe der eigenen Gruppe, durch Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **31** mit  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  bzw  $\text{HBCat}$ .<sup>[128]</sup>

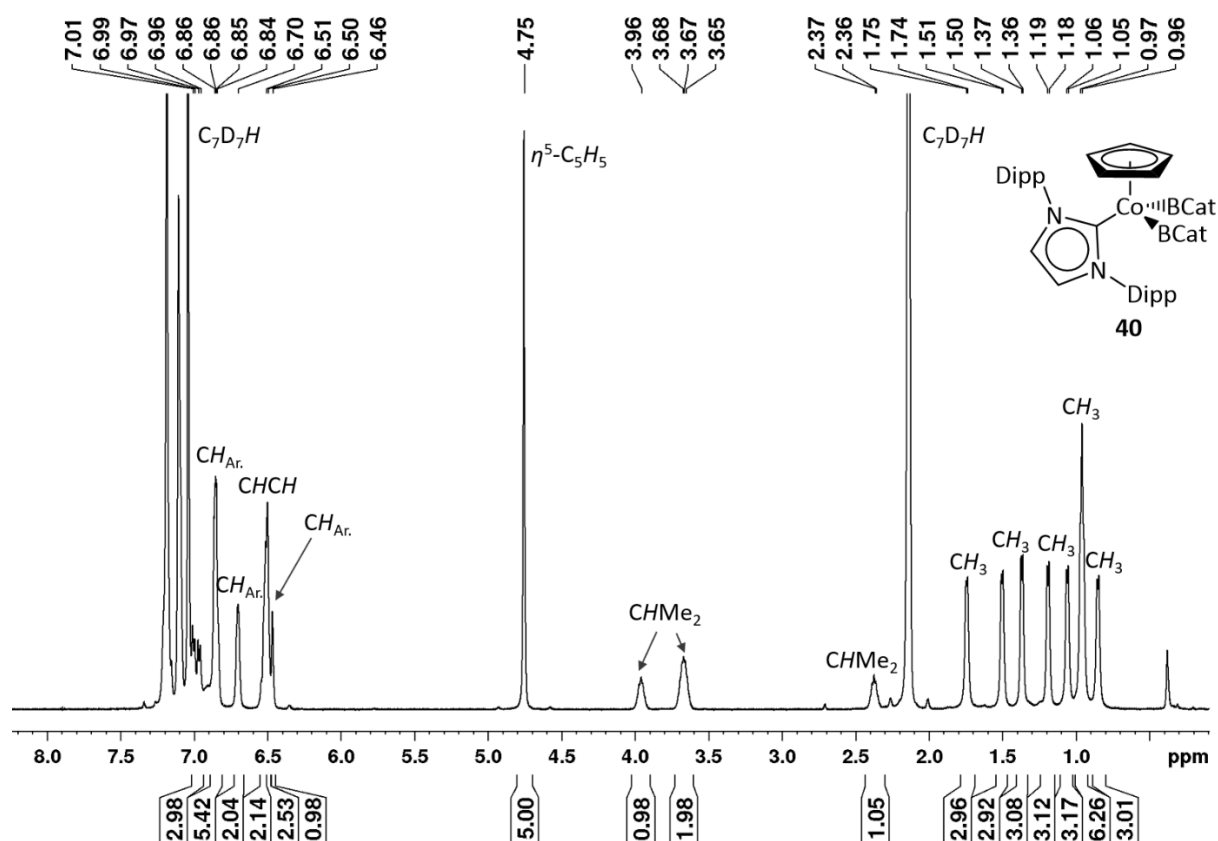
Die Fähigkeit von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** zur B–B-Bindungsaktivierung wurde gegenüber verschiedenen Diboranen untersucht. Dabei kommt es ausschließlich unter Verwendung von  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  zu einer Insertion in die B–B-Bindung unter Bildung des Bis(boryl)komplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{BCat})_2]$  **40**, welcher als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 56 % isoliert werden konnte (vgl. Schema 25).



**Schema 25:** Stöchiometrische B–B-Bindungsaktivierung von  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  durch  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** unter Bildung des Bis(boryl)kobaltkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{BCat})_2]$  **40**.

Verbindung **40** wurde anhand von NMR- und IR-Spektroskopie, sowie hochauflösender Massenspektrometrie charakterisiert.

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von **40** detektiert ein breites Signal bei 48.9 ppm, welches sehr gut mit den  $^{11}\text{B}$ -Resonanzen der Bis(boryl)komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{BCat})_2]$  (R = H: 49.4 ppm; Me: 48.9 ppm) übereinstimmt. Die bei Raumtemperatur stark verbreiterten Resonanzen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **40** deuten auf eine Rotationsbarriere der *iso*-Propylgruppen von  $\text{Dipp}_2\text{Im}$  hin. Durch die Messung der Probe in einem Temperaturbereich von +25 °C bis –38 °C kann die Rotation schließlich soweit eingeschränkt werden, dass ab einer Temperatur von ca. +5 °C hinreichend scharfe Signale in diesem Bereich erkennbar sind. Abbildung 37 zeigt das Protonenspektrum des Bis(boryl)komplexes **40** bei –38 °C.



**Abbildung 37:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei  $-38\text{ }^\circ\text{C}$  von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{BCat})_2]$  **40** in  $d^8$ -Toluol.

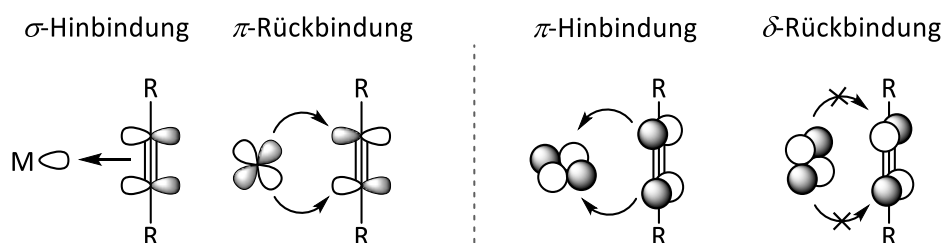
Aus dem Protonenspektrum gehen neben dem Signal der Cyclopentadienylprotonen bei 4.75 ppm die charakteristischen Resonanzen des  $\text{Dipp}_2\text{Im}$ -Liganden hervor. Die vergleichsweise große Aufspaltung der Methyl- und Methinsignale ist auf die eingeschränkte Drehbarkeit der *iso*-Propylgruppen bei tiefen Temperaturen zurückzuführen. Die aromatischen Protonen der am Boratom gebundenen Catecholeinheiten gehen jeweils als zwei Multipletts im erwarteten Bereich hervor (vgl. Abbildung 37).

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird für **40** das Signal des NHC-Carbenkohlenstoffatoms bei 192.8 ppm detektiert. Die spektroskopischen Daten von **40** sind gut mit denen der bereits bekannten Bis(boryl)komplexe des Kobalts  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{BCat})_2]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) in Einklang zu bringen.<sup>[128]</sup>

Wie diese Untersuchungen gezeigt haben, ist der Halbsandwichkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** ebenfalls in der Lage, die Si–H-Bindungen von Phenylsilan und Diphenylsilan, sowie die B–B-Bindung von  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  stöchiometrisch zu aktivieren. Die dabei gebildeten Hydrido(silyl)komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiPhH}_2)]$  **38** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiPh}_2\text{H})]$  **39**, sowie der Bis(boryl)komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{BCat})_2]$  **40** wurden anhand von multinuklearer NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und hochauflösender Massenspektrometrie charakterisiert. Die molekulare Struktur der Verbindung **38** wurde zusätzlich mittels Einkristallstrukturanalyse bestätigt. Alle spektroskopischen Daten stimmen dabei gut mit denen der bereits bekannten Hydrido(silyl)komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiPh}_n\text{H}_{3-n})]$  ( $n = 1 - 3$ ) sowie der Bis(boryl)komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im})(\text{BCat})_2]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) überein. Allerdings erwies sich **34**, im Gegensatz zur  $\textit{Pr}_2\text{Im}$ -substituierten Verbindung **27**, als unreaktiv gegenüber tertiärem Triphenylsilan, sowie der in Schema 25 aufgeführten Diborane. Dies führt zu der Annahme, dass  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** aufgrund des gesteigerten sterischen Anspruchs des  $\text{Dipp}_2\text{Im}$ -Liganden eine eingeschränkte Reaktivität aufweist.

### 3.2.3 Reaktivität gegenüber Alkinen<sup>2</sup>

Die Koordination eines Alkins an ein Übergangsmetall bietet in der metallorganischen Chemie eine große Variationsbreite. Ebenso wie bei Olefinen lässt sich die Metall-Alkin-Bindung mit dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell durch eine  $\sigma$ -Hinbindung aus dem besetzten  $\pi$ -Molekülorbital des Liganden in ein unbesetztes Metallorbital geeigneter Symmetrie und einer (schwachen)  $\pi$ -Rückbindung der d-Elektronen vom Metall in ein unbesetztes  $\pi^*$ -Molekülorbital des Liganden, beschreiben (vgl. Abbildung 38, links). Jedoch verfügen Alkine über einen weiteren Satz von  $\pi$ -symmetrischen Molekülorbitalen, welcher orthogonal auf der Metall-Ligand-Ebene steht. Mit diesem können Alkine prinzipiell eine weitere Wechselwirkung ( $\pi$ -Hinbindung sowie  $\delta$ -Rückbindung) mit einem entsprechenden  $\pi$ -symmetrischen Orbitalsatz des Übergangsmetalls eingehen. Somit kann in einer (meist zu vernachlässigenden) weiteren  $\pi$ -Hinbindung Elektronendichte auf das Übergangsmetall übertragen werden, wohingegen eine  $\delta$ -Rückbindung vom Metall zum Alkin nicht möglich ist, da keine d-Orbitale mit geeigneter Symmetrie zur Verfügung stehen (vgl. Abbildung 38, rechts).<sup>[176]</sup>



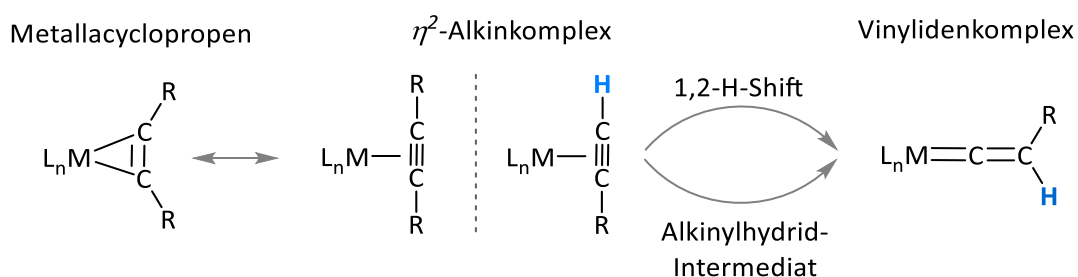
**Abbildung 38:** Mögliche Orbitalwechselwirkungen zwischen einem Übergangsmetall und einem Alkin.<sup>[176]</sup>

Durch die beiden orthogonalen Orbitalsätze können Alkine sowohl zwei als auch vier Elektronen für die Wechselwirkung mit einem Übergangsmetall zur Verfügung stellen. Jedoch handelt es sich bei Alkinen, welche als vier-Elektronen-Donoren fungieren, meistens um Brückenliganden, welche in mehrkernigen Übergangsmetallkomplexen jeweils zwei Elektronen auf ein Metallzentrum übertragen.

<sup>2</sup> Teile dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht in:

[175] K. Lubitz, U. Radius, *Organometallics* **2019**, *38*, 2558-2572.

In den häufigsten Fällen fungieren Alkine jedoch, ebenso wie Olefine, als zwei-Elektronen-Donorliganden. Die Bindung eines Alkins an ein Übergangsmetall kann dabei sowohl über eine *side-on* Koordination als auch in einer Metallacyclopropen-artigen Struktur erfolgen, was eine formale Erhöhung der Oxidationsstufe um +2 des Übergangsmetalls zur Folge hat. Daher lassen sich die in Schema 26 gezeigten Grenzstrukturen formulieren (vgl. Schema 26, links).



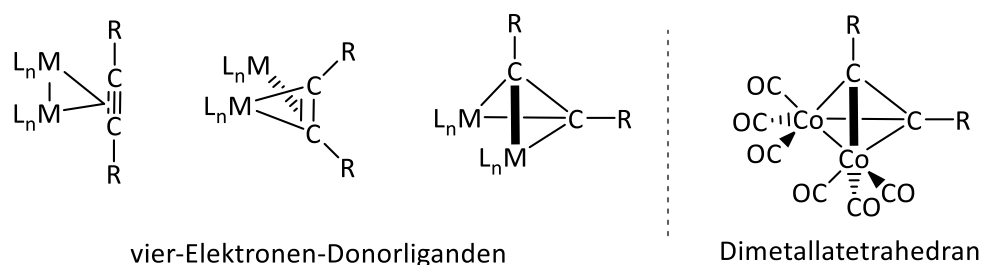
**Schema 26:** Links: Grenzstrukturen für die Koordination eines Alkins an ein Übergangsmetall. Rechts: Umlagerung eines terminalen Alkinkomplexes  $[L_nM(\eta^2-(HC\equiv CR))]$  zu einem Vinylidenkomplex  $[L_nM(=C=CHR)]$ .

Bei der *side-on* Koordination von terminalen Alkinen ( $HC\equiv CR$ ) zu  $\eta^2$ -Alkinkomplexen des Typs  $[L_nM(\eta^2-(HC\equiv CR))]$  wird dagegen häufig eine Umlagerung zum tautomerem Vinylidenkomplex  $[L_nM(=C=CHR)]$  beobachtet (vgl. Schema 26, rechts). Diese kann zum einen über einen 1,2-H-Shift des endständigen Wasserstoffatoms erfolgen, oder zum anderen über die Bildung eines Alkinylhidrid-Intermediats, welches sich anschließend durch eine 1,3-H-Migration zum Vinylidenkomplex umlagert. ÜM-Vinylidenkomplexe sind, aufgrund ihres kumulierten  $\pi$ -Systems häufig intensiv gefärbt und finden unter anderem Anwendung im Bereich der Homogenkatalyse.<sup>[177-178]</sup>

Wie zuvor erwähnt handelt es sich bei Alkinen, welche als vier-Elektronen-Donoren fungieren, meist um Brückenliganden in mehrkernigen Übergangsmetallkomplexen (vgl. Abbildung 39, links). Beispielsweise reagiert Dikobaltoctacarbonyl  $[Co_2(CO)_8]$  mit Alkinen unter Verdrängung von zwei Carbonylliganden zu sogenannten Dimetalltetrahedranen, in welchen der Alkinligand je zwei Elektronen auf jedes Kobaltatom überträgt (vgl. Abbildung 39, rechts).

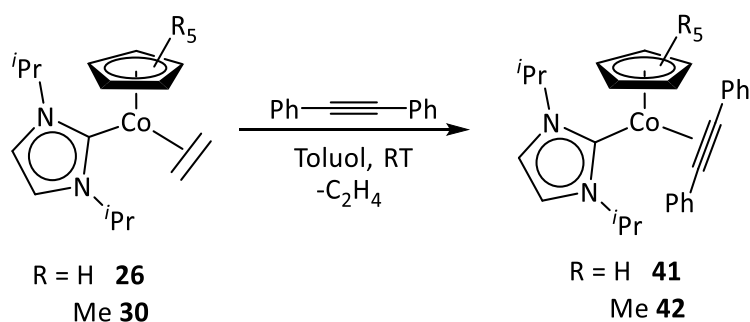


Derartige Alkin-stabilisierte Hexacarbonylkobaltkomplexe finden beispielsweise Anwendung in der Pauson-Khand-Reaktion zur Darstellung hoch funktionalisierter Pentenone.<sup>[179]</sup>



**Abbildung 39:** Koordinationsformen von Alkinen als vier-Elektronen-Donorliganden in mehrkernigen Übergangsmetallkomplexen.<sup>[179]</sup>

Durch die flexiblen Eigenschaften von Alkinen ist eine große Bandbreite unterschiedlicher  $\eta^5$ -Alkinkomplexe zugänglich, welche auf den unterschiedlichsten Gebieten der modernen Synthesechemie, wie beispielsweise der Homogenkatalyse, Anwendung finden. Untersuchungen der eigenen Gruppe haben bereits gezeigt, dass die  $i\text{Pr}_2\text{Im}$ -stabilisierten Kobaltverbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **30** mit Diphenylacetylen zu den in Schema 27 gezeigten  $\eta^2$ -Alkinkomplexen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **41** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **42** reagieren.<sup>[127]</sup>



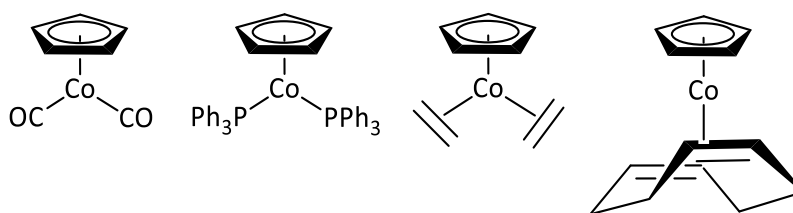
**Schema 27:** Darstellung der Alkinkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  (R = H **41**, Me **42**).<sup>[127]</sup>

Somit ist es möglich die Ethenliganden durch Diphenylacetylen (Tolan) zu ersetzen, was auf den stärkeren  $\delta$ -Donorcharakter von Alkinen, im Vergleich zu Olefinen zurückzuführen ist.

### Übergangsmetall-katalysierte [2+2+2]-Cycloadditionsreaktion von Alkinen

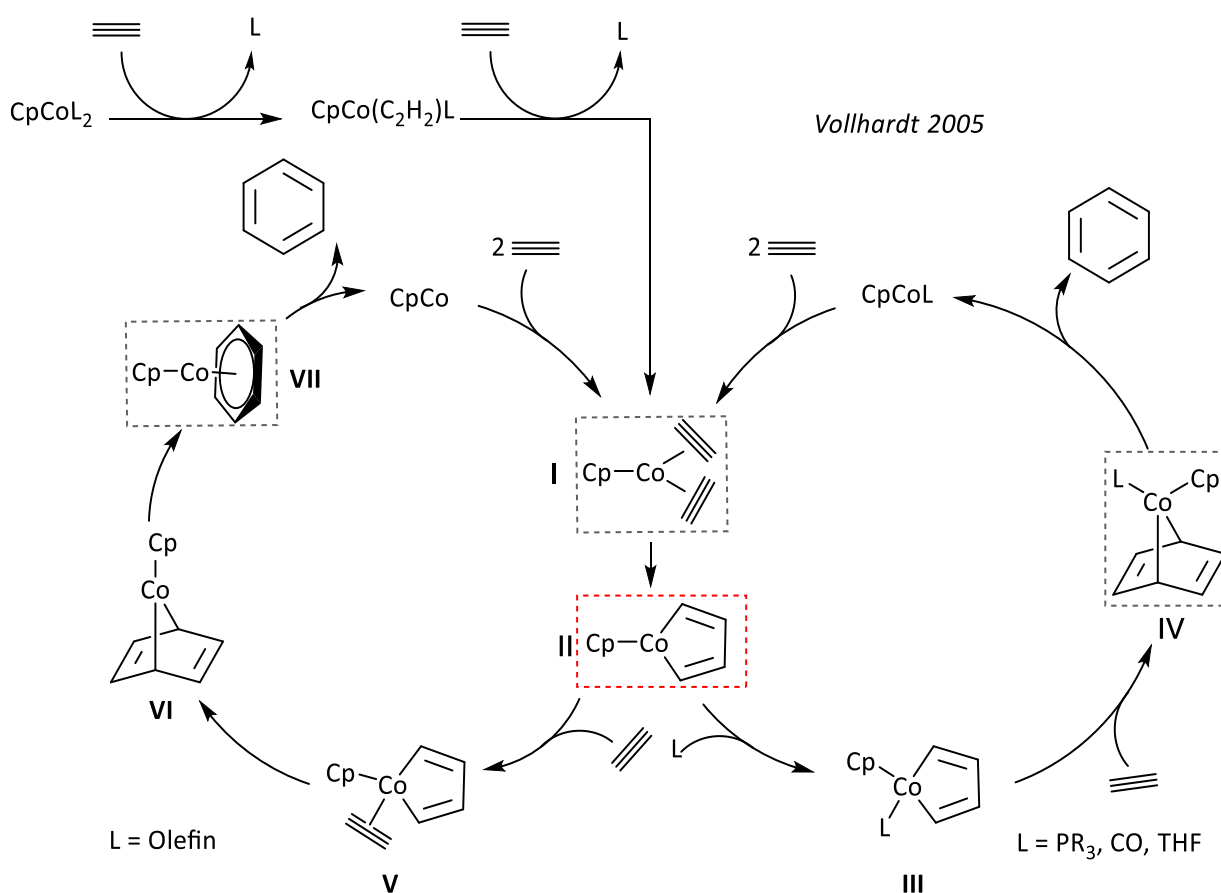
Ein weiterer wichtiger Anwendungsbereich von Alkinen auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie ist die ÜM-katalysierte Cycloadditionsreaktion. Seit der ersten thermischen Zyklisierung von Acetylen zu Benzol im Jahr 1866 gilt die [2+2+2]-Cycloadditionsreaktion von Alkinen als ein wichtiger Schlüsselschritt bei der Synthese vieler organischer Zielmoleküle. Die anfangs sehr hohen Reaktionstemperaturen werden heute durch die Verwendung geeigneter Übergangsmetallkatalysatoren weitestgehend vermieden.<sup>[180]</sup> Die Metalle der Gruppe 9 (Co, Rh, Ir) erwiesen sich dabei in der Vergangenheit als besonders effizient.<sup>[181-183]</sup>

Viele der etablierten Kobaltkatalysatoren enthalten als Strukturmotiv häufig ein [CpCo]-Fragment, welches durch neutrale zwei-Elektronen-Donorliganden, wie Carbonyle, Phosphane oder Olefine elektronisch stabilisiert wird. Einige Beispiele ausgewählter [CpCoL<sub>2</sub>]-Katalysatoren (L = CO, PR<sub>3</sub>, Olefin) sind in Abbildung 40 aufgeführt.<sup>[134, 184-185]</sup>



**Abbildung 40:** Beispiele ausgewählter [CpCoL<sub>2</sub>]-Katalysatoren (L = CO, PR<sub>3</sub>, Olefin), welche in [2+2+2]-Cycloadditionsreaktionen von Alkinen eingesetzt werden.<sup>[134, 184-185]</sup>

Der Mechanismus der [CpCoL<sub>2</sub>]-vermittelten [2+2+2]-Cycloadditionsreaktion von Alkinen wurde von der Gruppe um Vollhardt in der Vergangenheit detailliert untersucht. Basierend auf experimentellen Studien sowie theoretischen Modellen beschrieben sie, in Abhängigkeit der  $\sigma$ -Donorfähigkeit der Liganden sowie der elektronischen Eigenschaften der Alkine, zwei unterschiedliche Reaktionswege (vgl. Schema 28).<sup>[186-187]</sup>



**Schema 28:** Postulierter Mechanismus der [CpCoL<sub>2</sub>]-vermittelten [2+2+2]-Cycloadditionsreaktion von Acetylen zu Benzol über die Bildung eines Triplett-Kobaltacyclopentadien-Intermediats **II** nach Vollhardt et al. Rechts: Katalysezyklus über ein stabilisiertes Kobaltanorbordnadien **IV** in Anwesenheit starker  $\sigma$ -Donorliganden (PR<sub>3</sub>, CO, THF) und dienophiler Alkine. Links: Katalysezyklus für elektronenarme Alkine, in Abwesenheit starker  $\sigma$ -Donorliganden (z.B. Olefinen) über den 20-Elektronen-Kobaltsandwichkomplex **VII**.<sup>[186-187]</sup>

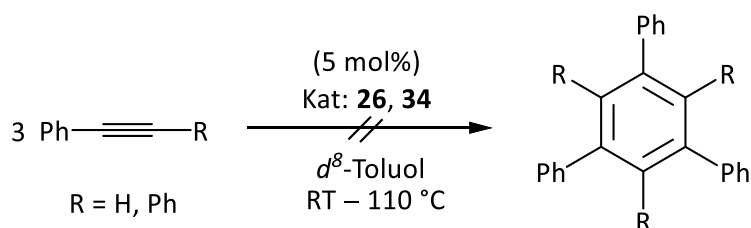
Dabei wird zunächst durch die *side-on* Koordination des Alkins an das Kobaltatom von [CpCoL<sub>2</sub>] in einer stufenweisen Ligandenaustauschreaktion der Bis(alkin)komplex **I** gebildet. Als Folge einer zweifachen oxidativen Addition mit anschließender Spinumkehr (MECP: „minimum energy crossing point“) kommt es daraufhin zur Bildung eines Kobaltacyclopentadiens **II** im Triplett-Zustand, welches als Schlüsselintermediat gilt. Ausgehend von **II** verläuft die Cycloaddition in Anwesenheit von Liganden mit starken Donoreigenschaften über die Bildung eines stabilisierten Kobaltanorbordnadiens **IV** (vgl. Schema 28, rechter Katalysezyklus). Unter Verwendung elektronenarmer Alkine, sowie schwacher Donorliganden verläuft der Katalysezyklus dagegen über einen 20-Elektronen-Sandwichkomplex **VII** (vgl. Schema 28, linker Katalysezyklus).

In der Vergangenheit haben Kobalthalbsandwichkomplexe der allgemeinen Form  $[\text{CpCoL}_2]$  ( $\text{L} = \text{CO}, \text{PR}_3, \text{Olefin}$ ) eine bedeutende Rolle als Katalysatoren auf dem Gebiet der  $[2+2+2]$ -Cycloadditionsreaktion eingenommen und finden heutzutage Anwendung in verschiedensten Zyklisierungsreaktionen. Trotz der Vielzahl an literaturbekannten NHC-substituierten Kobalthalbsandwichkomplexen, ist die katalytische Anwendung derartiger Verbindungen auf diesem Gebiet bis dato unbekannt.

In der vorliegenden Arbeit sollten daher die allgemeinen Reaktivitäten der NHC-substituierten Kobalthalbsandwichkomplexe  $[\text{CpCo}(\text{NHC})(\text{Olefin})]$  gegenüber verschiedenen Alkinen (intern und terminal) umfassender untersucht werden. Hierbei galt es unter anderem herauszufinden, welchen Einfluss die NHC-Liganden auf die katalytische Wirksamkeit dieser Verbindungen in Cycloadditionsreaktionen von Alkinen ausüben. Daher sollte zunächst das grundsätzliche katalytische Potential der Komplexe des Typs  $[\text{CpCo}(\text{NHC})(\text{Olefin})]$  in derartigen Zyklisierungsreaktionen untersucht werden. Hierzu wurde, in Anlehnung an die Vorarbeiten, zum einen die  $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ -substituierte Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(^i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26**, sowie zum anderen der neuartige Kobaltkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** gewählt.

### 3.2.3.1 Untersuchung der katalytischen Fähigkeiten zur Oligomerisierung von Diphenylacetylen und Phenylacetylen

Die katalytischen Fähigkeiten von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** wurden repräsentativ anhand der [2+2+2]-Cycloadditionsreaktionen von Diphenylacetylen und Phenylacetylen untersucht (vgl. Schema 29). Hierzu wurde das jeweilige Alkin in  $d^8$ -Toluol vorgelegt, mit 5 mol% von **26** bzw. **34** versetzt und der Reaktionsfortschritt anschließend mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt. In allen Fällen lassen sich dabei auch nach langen Reaktionszeiten sowie hohen Reaktionstemperaturen (24 h/110 °C) fast ausschließlich die Signale von Diphenylacetylen bzw. Phenylacetylen beobachten. Auch die Bildung eines Feststoffes (der schwerlöslichen Oligomerisationsprodukte) konnte nicht festgestellt werden und aus den Protonenspektren gehen lediglich Spuren der zu erwartenden Oligomerisationsprodukte hervor.

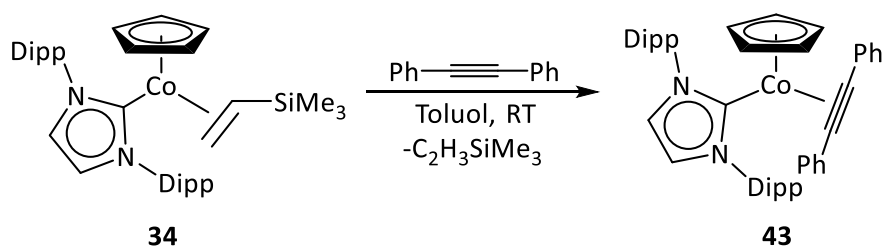


**Schema 29:** Untersuchung der katalytischen Eigenschaften von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** in der Oligomerisierung von Diphenylacetylen und Phenylacetylen.

Obwohl Kobalthalbsandwichkomplexe der Form  $[\text{CpCoL}_2]$  ( $\text{L} = \text{CO}, \text{PR}_3, \text{Olefin}$ ) häufig als Katalysatoren in verschiedensten Zyklisierungsreaktionen eingesetzt werden, erwiesen sich die Komplexe **26** und **34** dagegen als ungeeignet. Um den Einfluss der *N*-Heterozyklischen Carbene auf die Reaktivität gegenüber Alkinen detaillierter zu untersuchen, wurden die Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** in stöchiometrischen Reaktionen mit verschiedenen internen und terminalen Alkinen umgesetzt.

## 3.2.3.2 Reaktivität gegenüber Diphenylacetylen

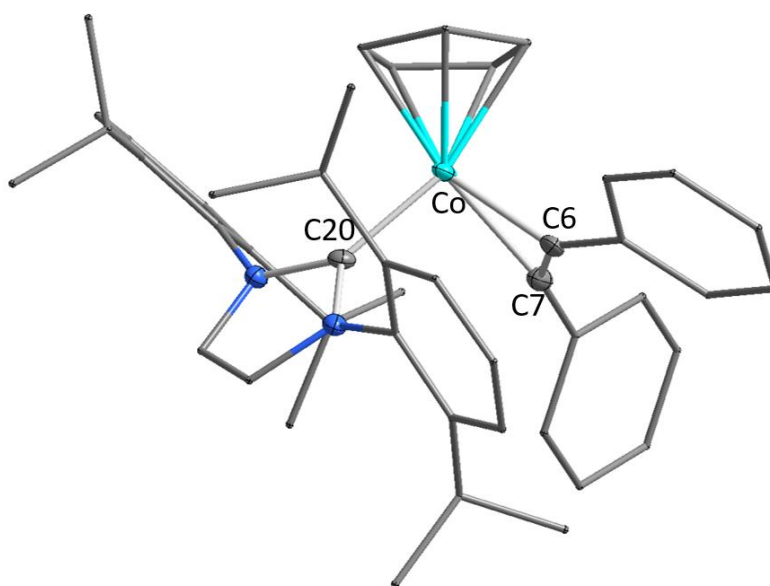
Analog zu Verbindung **26**, reagiert  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** bei Raumtemperatur mit einem Äquivalent Diphenylacetylen zum entsprechenden  $\eta^2$ -Alkinkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **43**, welcher in Form eines roten Feststoffes in guten Ausbeuten (57 %) erhalten werden konnte (vgl. Schema 30).



**Schema 30:** Stöchiometrische Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** mit Diphenylacetylen unter Bildung des  $\eta^2$ -Alkinkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **43**.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **43** detektiert neben dem Singulett für die Cyclopentadienylprotonen bei 4.42 ppm (vgl. **41**: 4.94 ppm) die charakteristischen Resonanzen des  $\text{Dipp}_2\text{Im}$ -Liganden, sowie die Arylprotonen des  $\eta^2$ -koordinierenden Diphenylacetylens im erwarteten Bereich. Aus dem  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **43** geht das Signal des Kobalt-gebundenen NHC-Carbenkohlenstoffatoms bei 196.6 ppm hervor (vgl. **41**: 183.0 ppm). Die Resonanzen der *side-on* koordinierenden Alkinkohlenstoffatome sind mit 128.4 ppm (vgl. **41**: 129.4 ppm) erwartungsgemäß stark tieffeldverschoben im Vergleich zu freiem Tolan (89.7 ppm). In IR-spektroskopischen Untersuchungen lässt sich für **43** im Festkörper die C–C-Streckschwingung des Tolanliganden mit  $1827\text{ cm}^{-1}$  (vgl. **41**:  $1786\text{ cm}^{-1}$ ) im charakteristischen Schwingungsbereich einer C=C-Doppelbindung entnehmen (freies Diphenylacetylen:  $2223\text{ cm}^{-1}$ ). Dies ist auf die im Festkörper bevorzugte Ausbildung der Metallacyclopropenstruktur zurückzuführen (vgl. Schema 26).

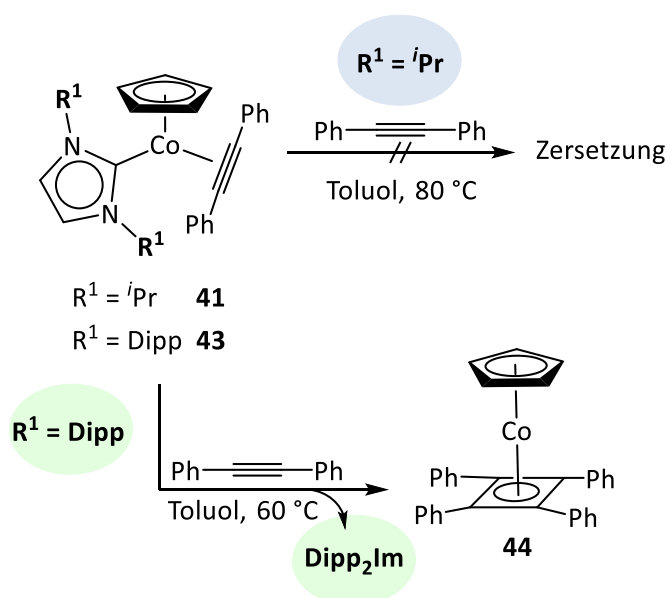
Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abkühlen auf  $-30\text{ °C}$  einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **43** in *n*-Pentan erhalten. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 41 dargestellt.



**Abbildung 41:** Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **43** im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden keine Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co–C20 1.8965(46), Co– $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{ctr.}}$  1.7273(4), Co–C6 1.9428(55), Co–C7 1.9997(49), C6–C7 1.2563(10); C20–Co– $(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)_{\text{ctr.}}$  96.435(147), C20–Co– $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{ctr.}}$  131.620(135),  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{ctr.}}$ –Co–C6 129.034(151),  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{ctr.}}$ –Co–C7 128.428(137), C20–Co–C6 98.2(2), C20–Co–C7 94.1(2), C6–Co–C7 37.1(2).

In  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **43** ist das zentrale Kobaltatom in einer verzerrt pseudo-trigonal planaren Anordnung von dem Centroid des Cyclopentadiens, dem Dipp<sub>2</sub>Im-Liganden und Diphenylacetylen umgeben. Durch die Koordination von Tolan kommt es zu einer Abwinkelung der Phenylsubstituenten aus der linearen C≡C-Bindungsachse um 149.774(476)° bzw. 143.806(513)°. Dies bestätigt die Veränderung des Hybridisierungszustandes der Alkinkohlenstoffatome hin zu sp<sup>2</sup> in einer Metallacyclopropen-artigen Struktur. Die Bindungslänge zwischen den koordinierenden Alkinkohlenstoffatomen C6–C7 ist mit 1.2563(10) Å leicht aufgeweitet im Vergleich zu freiem Tolan (1.211 Å)<sup>[188]</sup> und liegt zwischen dem Bereich einer C≡C-Dreifach- und einer C=C-Doppelbindung. Die Kobalt-Alkin-Bindungslängen Co–C6 sowie Co–C7 in **43** betragen 1.9428(55) Å bzw. 1.9997(49) Å und sind erwartungsgemäß leicht verkürzt, im Vergleich zu den Kobalt-Olefin-Abständen in **34**. Der Bindungsabstand zwischen dem zentralen Kobaltatom und dem η<sup>5</sup>-Cyclopentadienylliganden, sowie dem Carbenkohlenstoffatom liegt mit 1.7273(4) Å bzw. 1.8965(46) Å im erwarteten Bereich.

Die stöchiometrische Umsetzung der NHC-substituierten Halbsandwichkomplexe **26** und **34** führt somit jeweils zur Bildung des NHC-substituierten  $\eta^2$ -Alkinkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{R}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_4)]$  ( $\text{R} = i\text{Pr}$  **41**, Dipp **43**). Wie zuvor beschrieben, ist die Koordination eines Alkins unter Ausbildung eines  $\eta^2$ -Alkinkomplexes der initiiierende Schritt der  $[\text{CpCoL}_2]$ -katalysierten ( $\text{L} = \text{PR}_3, \text{CO}, \text{Olefin}$ ) Cycloadditionsreaktion (vgl. Schema 28). Um das Reaktionsverhalten der Alkinkomplexe **41** und **43** gegenüber Diphenylacetylen weiter zu untersuchen, wurden die Verbindungen ebenfalls stöchiometrisch mit Diphenylacetylen umgesetzt.

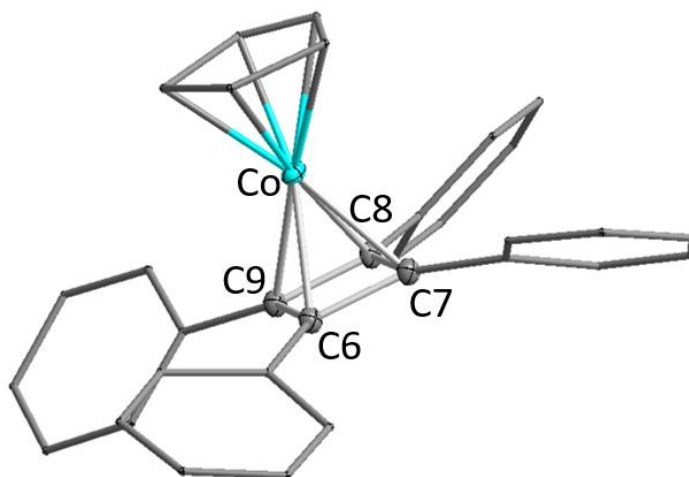


**Schema 31:** Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **41** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **43** mit Diphenylacetylen unter Zersetzung von **41** bzw. der Bildung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$  **44**.

Bei Raumtemperatur zeigen sich die Alkinkomplexe **41** und **43** dabei als unreaktiv gegenüber Diphenylacetylen. Unter thermischer Belastung werden für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **41** ab einer Temperatur von ungefähr 80 °C,  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch undefinierte Signale detektiert, welche auf eine Zersetzung von **41** schließen lassen.



Dagegen reagiert der Dipp<sub>2</sub>Im-substituierte Alkinkomplex **43** bei 60 °C, unter Eliminierung des NHC-Liganden, selektiv zum literaturbekannten Sandwichkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$  **44**, welcher als gelber Feststoff in guten Ausbeuten (58 %) isoliert werden konnte (vgl. Schema 31). Dabei kommt es zur formalen Dimerisierung zweier Tolaneinheiten und der Bildung eines 1,2,3,4-Tetraphenylcyclobutadiens, welches in einer  $\eta^4$ -Koordination an das zentrale Kobaltatom bindet. Unter Abspaltung des Dipp<sub>2</sub>Im-Liganden wird somit der 18-Valenzelektronen-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$  **44** erhalten. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abkühlen auf -30 °C einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung von **44** in *n*-Pentan erhalten. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse von **44** ist in Abbildung 42 dargestellt.



**Abbildung 42:** Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$  **44** im Festkörper. (Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden keine Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co-C6 1.977(7), Co-C7 1.983(7), Co-C8 1.974(7), Co-C9 1.976(7), Co- $(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)_{\text{ctr.}}$  1.6852(7), Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{ctr.}}$  1.6670(7), C6-C7 1.441(10), C7-C8 1.464(7), C8-C9 1.458(9), C9-C6 1.466(8);  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{ctr.}}\text{-Co-}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)_{\text{ctr.}}$  178.652(49).

Die Molekülstruktur von **44** bestätigt die parallele Anordnung der beiden Liganden um das zentrale Kobaltatom und der Bindungswinkel zwischen dem zentralen Kobaltatom und den Centroiden der beiden Liganden beträgt 178.652(49)°. Die Bindungsabstände der Kohlenstoffatome des Cyclobutadienliganden sind sehr ähnlich (1.441(10) Å – 1.485(9) Å) und liegen jeweils im Bereich einer C=C-Doppelbindung.

Alle ermittelten spektroskopischen Daten sowie Bindungsparameter stimmen gut mit den in der Literatur beschriebenen Werten von **44** überein.

Die selektive Bildung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$  **44** lässt sich auch bei der Umsetzung von **43** mit einem großen Überschuss Diphenylacetylen ( $> 5$  Äq.) bei hohen Reaktionstemperaturen ( $110\text{ °C}$ ) beobachten. Ausgehend von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** kommt es bei der Reaktion mit überschüssigem Tolan ebenfalls lediglich zur Bildung von **44**, welche somit den Endpunkt der Reaktivität darstellt.

Im Zuge der Vorarbeiten wurde in der Arbeitsgruppe für den in Schema 27 gezeigten Alkinkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_4)]$  **42** ein analoges Reaktionsverhalten beobachtet. In Folge von zu hohen Temperaturen ( $> 80\text{ °C}$ ) kommt es ebenfalls zur Abspaltung des NHCs ( $i\text{Pr}_2\text{Im}$ ) unter Bildung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$ .<sup>[127]</sup> Derartige Kobaltsandwichverbindungen sind in der Literatur schon sehr lange bekannt. Bereits in den 1960er Jahren beschrieben die Arbeitsgruppen um Nakamura und Rausch, ausgehend von den Komplexen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-COD})]$  bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$  und Diphenylacetylen (2 Äq.), die Synthese von **44**.<sup>[189-190]</sup> Auch die Darstellung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$  wurde erstmalig bereits im Jahr 1973 durch King *et al.* veröffentlicht.<sup>[191-193]</sup> Heutzutage ist eine Vielzahl, unterschiedlich substituierter Komplexe des Typs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{R}'_4)]$  in der Literatur bekannt, welche unter anderem als Baueinheiten in Oligomeren und Polymeren Anwendung finden.

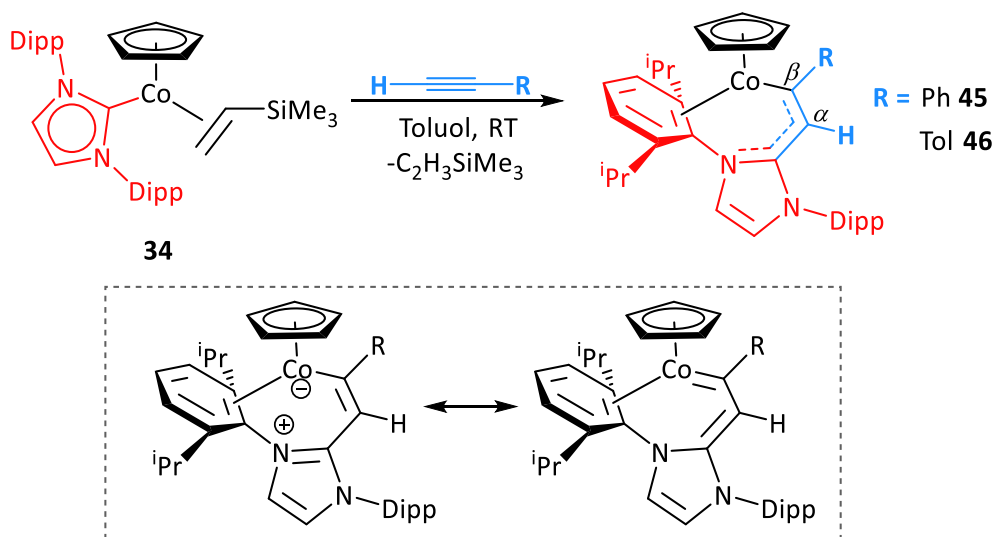
Die Ergebnisse zeigen, dass die Umsetzung der Alkinkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **41** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **43** mit einem bzw. mehreren Äquivalenten Tolan bei thermischer Belastung einerseits zur Zersetzung von **41**, sowie andererseits unter Verwendung von **43** zur selektiven Bildung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$  **44** führt. Daher wird vermutet, dass diese Reaktionsabläufe jeweils auch die katalytische Wirksamkeit der Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** zur Oligomerisierung von Diphenylacetylen unterbinden (vgl. Kap. 3.2.3.1).

## 3.2.3.3 Reaktivität gegenüber terminalen arylsubstituierten Alkinen

In Anlehnung an die katalytische Studie wurden die allgemeinen Reaktivitäten der Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** ebenfalls gegenüber terminalen arylsubstituierten Alkinen untersucht. Hierzu wurden die Komplexe in stöchiometrischen Reaktionen mit Phenylacetylen, *p*-Tolylacetylen sowie 4-Methoxyphenylacetylen (**26**) umgesetzt, wobei für die Verbindungen **26** und **34** jeweils ein unterschiedliches Reaktionsverhalten beobachtet wird.

**Reaktivität von 34 gegenüber Phenylacetylen und *p*-Tolylacetylen**

Bei der Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** mit einem Äquivalent Phenylacetylen bzw. *p*-Tolylacetylen ist unmittelbar nach der Zugabe des jeweiligen Alkins bei Raumtemperatur ein spontaner Farbumschlag der Reaktionslösung von dunkelrot zu einem sehr intensiven Violett zu beobachten. Dabei werden selektiv definierte Kobaltspezies gebildet, welche mittels Einkristallstrukturanalyse den in Schema 32 gezeigten Kobaltverbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(-\text{C}\{\text{Ph}\}=\text{C}\{\text{H}\}\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$  **45** bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(-\text{C}\{p\text{-Tol}\}=\text{C}\{\text{H}\}\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$  **46** zugeordnet werden können.

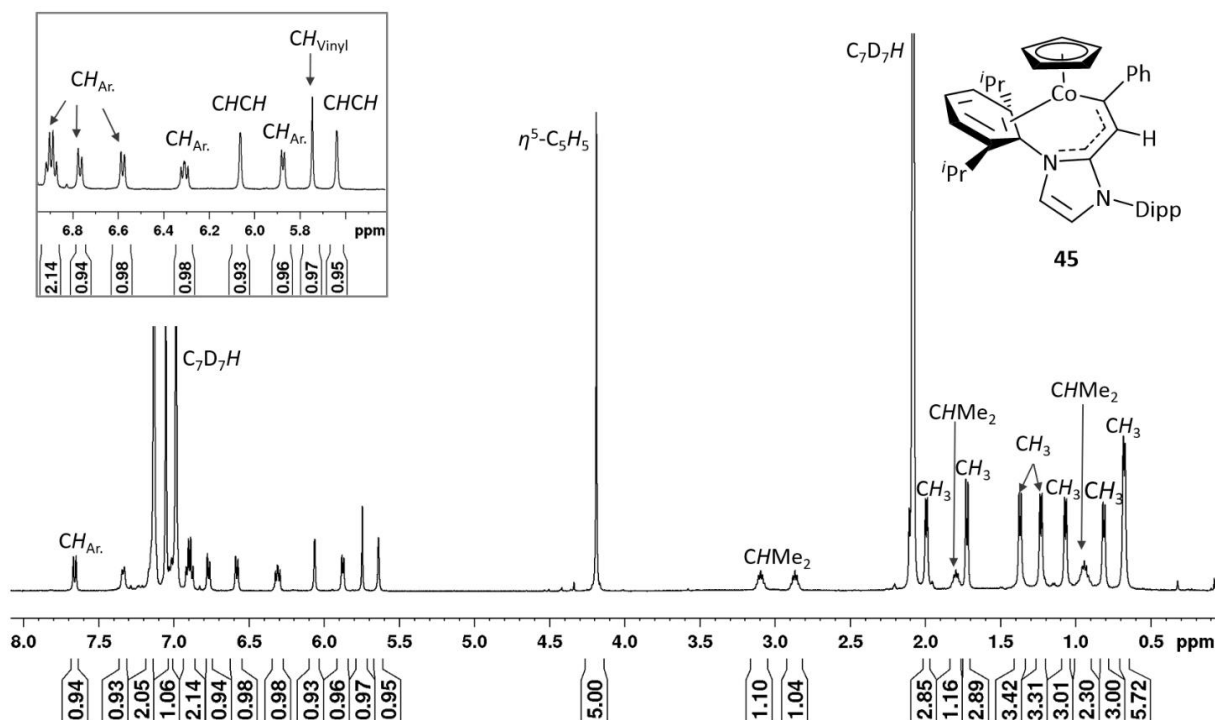


**Schema 32:** Stöchiometrische Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** mit Phenylacetylen und *p*-Tolylacetylen unter Bildung der Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(-\text{C}\{\text{Ph}\}=\text{C}\{\text{H}\}\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$  **45** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(-\text{C}\{p\text{-Tol}\}=\text{C}\{\text{H}\}\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$  **46**.

Es kommt bei der Umsetzung somit weder zur Bildung der entsprechenden  $\eta^2$ -Alkinkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-(HC}\equiv\text{CR))}]$ , noch zur Ausbildung der dazu tautomeren Vinylidenkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(=\text{C}=\text{CRH})]$  ( $\text{R} = \text{Ph}, p\text{-Tol}$ ). Im Zuge der Reaktion findet dagegen eine NHC-Migration des  $\text{Dipp}_2\text{Im}$ -Liganden von dem Metallzentrum auf das terminale Alkinkohlenstoffatom ( $\text{C}^\alpha$ ) statt, während das interne Alkinkohlenstoffatom ( $\text{C}^\beta$ ) an das zentrale Kobaltatom bindet. Durch eine zusätzliche  $\eta^2$ -Koordination von einem der Arylsubstituenten von  $\text{Dipp}_2\text{Im}$  wird das zentrale Kobaltatom koordinativ und elektronisch abgesättigt. Die dabei gebildeten 18-Valenzelektronen-Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{-C}\{\text{Ph}\}=\text{C}\{\text{H}\}\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$  **45** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{-C}\{p\text{-Tol}\}=\text{C}\{\text{H}\}\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$  **46** konnten als violette Feststoffe in guten Ausbeuten (59 % bzw. 75 %) isoliert werden (vgl. Schema 32). Die Verbindungen **45** und **46** wurden anhand von NMR- und IR-Spektroskopie vollständig charakterisiert, sowie die Reinheit mittels Elementaranalyse bestätigt.

Aus dem Protonenspektrum von **45** bzw. **46** geht das signifikante Singulett der Cyclopentadienylprotonen jeweils bei 4.19 ppm im erwarteten Bereich hervor und das Signal des (terminalen) Alkinprotons lässt sich in beiden Fällen bei 5.74 ppm identifizieren. Damit weist es eine ähnliche chemische Verschiebung auf wie terminale Protonen literaturbekannter  $\eta^2$ -Alkinkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{L})\text{M}(\eta^2\text{-(HC}\equiv\text{CPh}))]$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}; \delta = 5.31 - 5.58 \text{ ppm}$ ), und erscheint leicht tieffeldverschoben zu den entsprechenden Signalen der tautomeren Vinylidenkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{L})\text{M}=\text{C}=\text{CHPh}]$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}; \delta = 4.42 - 5.03 \text{ ppm}$ ).<sup>[194-209]</sup>

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **45** und **46** zeigen, aufgrund der niedrigen Symmetrie der Verbindungen, ein deutlich komplexeres Aufspaltungsmuster der  $\text{Dipp}_2\text{Im}$ -Resonanzen, als es für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **43** beobachtet wird. Bei Raumtemperatur weisen beide Spektren für die Protonen im aliphatischen Bereich stark verbreiterte Resonanzen auf, was auf eine eingeschränkte Rotation der *iso*-Propylgruppen hindeutet. Durch VT-NMR-Experimenten in einem Temperaturbereich von +25 °C bis -38 °C werden ab einer Temperatur von ca. +5 °C scharfe Signale in diesem Bereich detektiert. Dadurch lassen sich für die Verbindungen **45** und **46** jeweils sieben verschiedene Dubletts für die Methylprotonen, sowie vier verschiedene Septetts für die Methinprotonen der *iso*-Propyl-Einheiten von  $\text{Dipp}_2\text{Im}$  erkennen. In Abbildung 43 ist beispielhaft das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **45** bei -38 °C dargestellt.

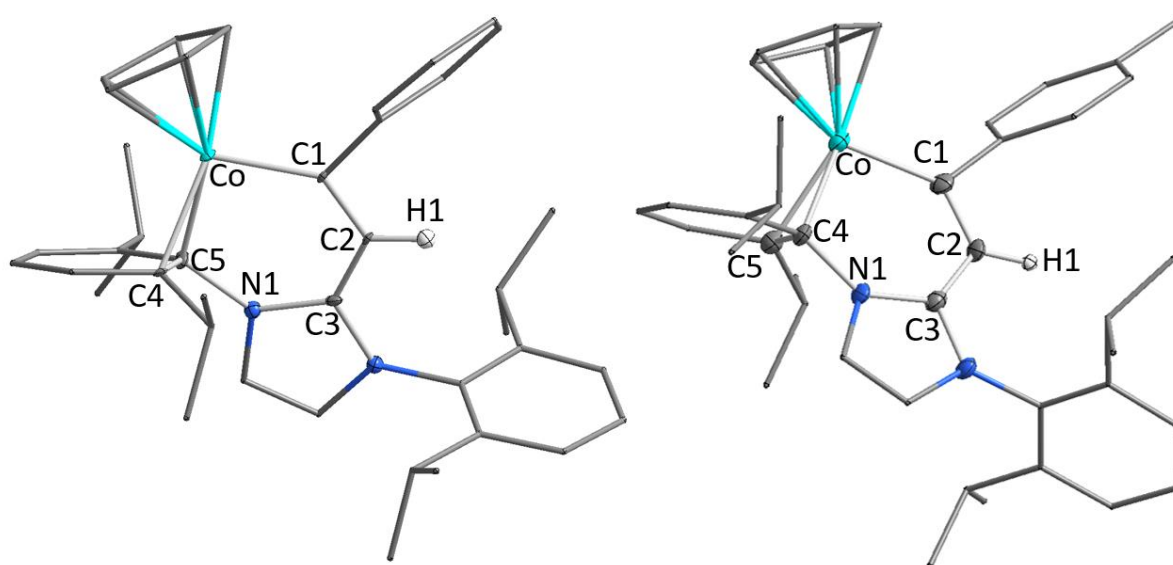


**Abbildung 43:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei  $-38\text{ }^\circ\text{C}$  von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(-\text{C}\{\text{Ph}\}=\text{C}\{\text{H}\}\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$  **45** in  $d^8$ -Toluol.

In den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erfahren die Signale der NHC-Carbenkohlenstoffatome durch die Migration eine signifikante Hochfeldverschiebung und liegen mit 165.6 (**45**) ppm bzw. 162.0 ppm (**46**) deutlich außerhalb des charakteristischen Verschiebungsbereichs für Kobalt-gebundene NHC-Carbenkohlenstoffatome (NCN:  $\delta = 180 - 200$  ppm). Die  $\text{C}^\alpha$ -Alkylkohlenstoffatome weisen in beiden Reaktionsprodukten mit 110.5 ppm (**45**) bzw. 110.0 ppm (**46**) eine sehr ähnliche chemische Verschiebung auf. Im Gegensatz dazu sind die Resonanzen der Kobalt-gebundenen  $\text{C}^6$ -Alkylkohlenstoffatome mit 225.0 ppm (**45**) bzw. 226.4 ppm (**46**) stark tieffeldverschoben und liegen im charakteristischen Verschiebungsbereich von Übergangsmetall-gebundenen Kohlenstoffatomen in Vinylkomplexen der Form  $[\text{L}_n\text{M}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')(\text{R}'')]$ . In Abhängigkeit des Metalls werden die Resonanzen der Vinylkohlenstoffatome literaturbekannter  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NHC})\text{M}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')(\text{R}'')]$ -Komplexe in einem Verschiebungsbereich zwischen 200 ppm und 250 ppm beschrieben.<sup>[210-214]</sup>

Aus IR-spektroskopischen Untersuchungen gehen die C–C-Streckschwingungen bei  $1523\text{ cm}^{-1}$  (**45**) bzw.  $1517\text{ cm}^{-1}$  (**46**) hervor und sind damit ebenfalls vergleichbar mit charakteristischen C–C-Streckschwingungen, wie sie für Vinylkomplexe beobachtet werden ( $1500\text{ cm}^{-1} - 1650\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[210-214]</sup>

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden jeweils durch Abkühlen auf  $-30\text{ °C}$  einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung von **45** bzw. **46** in *n*-Pentan erhalten. Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen sind in Abbildung 44 dargestellt.



**Abbildung 44:** Molekülstrukturen der Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(-\text{C}\{\text{Ph}\}=\text{C}\{\text{H}\}\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$  **45** (links) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(-\text{C}\{p\text{-Tol}\}=\text{C}\{\text{H}\}\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$  **46** (rechts) im Festkörper. (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **46**: Co–C1 1.8992(35), Co–( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>ctr.</sub> 1.7598(5), Co–C4 2.0364(29), Co–C5 2.0561(29), Co–( $\eta^2\text{-C}_4=\text{C}_5$ )<sub>ctr.</sub> 1.9099(5), C1–C2 1.3813(45), C2–C3 1.3983(40), C4–N1 1.462(4), N1–C3 1.349(4); C1–Co–( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>ctr.</sub> 126.198(98), ( $\eta^2\text{-C}_4=\text{C}_5$ )<sub>ctr.</sub>–Co–( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>ctr.</sub> 135.727(26), C1–Co–( $\eta^2\text{-C}_4=\text{C}_5$ )<sub>ctr.</sub> 98.024(88), Co–C1–C2 128.141(245), C2–C3–N1 126.963(214), C2–C3–N2 126.556(265).

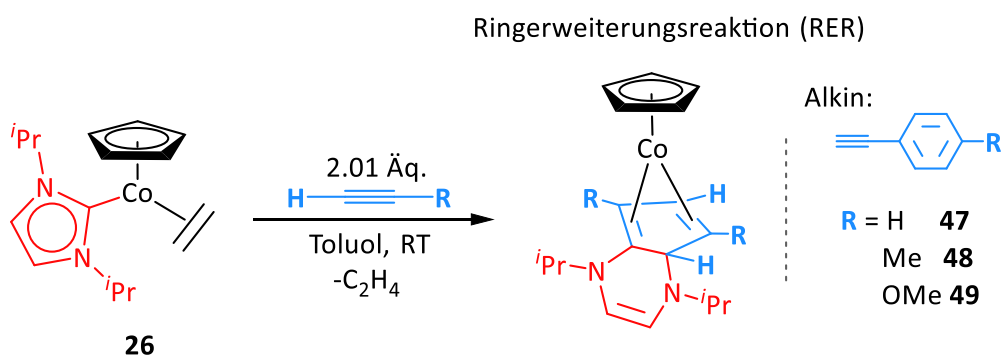
In den Verbindungen **45** und **46** ist das zentrale Kobaltatom jeweils von dem Cyclopentadienyl- sowie einem vinylartigen Liganden (bestehend aus  $\text{Dipp}_2\text{Im}$  und dem Alkin) umgeben. Durch eine zusätzliche  $\eta^2$ -Koordination der Arylkohlenstoffatome (C4=C5), wird das Kobaltatom koordinativ und elektronisch abgesättigt.

Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse bestätigt für beide Reaktionsprodukte einen analogen molekularen Aufbau, jedoch dient die Molekülstruktur von **45** lediglich als Konstitutionsnachweis, da die Qualität der vorhandenen Daten für eine Diskussion der Bindungsparameter nicht ausreicht. Der Bindungsabstand zwischen dem koordinierenden C1-Atom und dem zentralen Kobaltatom in **46** beträgt 1.8992(35) Å und ist damit leicht verkürzt verglichen zu klassischen Co–C-Einfachbindungen, wie sie häufig in Vinylkomplexen des Typs  $[L_nM-C(R)=C(R)(R')]$  (1.95 Å – 2.0 Å) beschrieben werden.<sup>[215-216]</sup> Auf dieser Grundlage werden die in Schema 32 dargestellten mesomeren Grenzstrukturen der Komplexe für **45** und **46** formuliert. Die Bindungslängen C1–C2 (1.3813(45) Å) sowie C2–C3 (1.3983(40) Å) liegen im Bereich einer C=C-Doppelbindung, wodurch über die Co–C1–C2–C3–N1 Kette ein kumuliertes  $\pi$ -Systems ausgebildet wird, welches die violette Farbe der Verbindungen hervorruft.

Bei der Reaktion von **34** mit den terminalen Alkinen HC≡CR (R = Ph, *p*-Tol) verhält sich Dipp<sub>2</sub>Im, somit als „nicht-unschuldiger“ Ligand. In Folge einer NHC-Migration, sowie anschließender  $\eta^2$ -Koordination des Arylsubstituenten von Dipp<sub>2</sub>Im werden dabei selektiv die 18-Valenzelektronen-Komplexe  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(-C\{R\}=C\{H\}\{Dipp_2Im\})]$  (R = Ph **45**, *p*-Tol **46**) gebildet.

#### Reaktivität von **26** gegenüber Phenylacetylen, *p*-Tolylacetylen und 4-Methoxyphenylacetylen

Das stöchiometrische Reaktionsverhalten von  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(iPr_2Im)(\eta^2-C_2H_4)]$  **26** gegenüber terminalen arylsubstituierten Alkinen wurde neben Phenylacetylen und *p*-Tolylacetylen, zusätzlich gegenüber 4-Methoxyphenylacetylen untersucht. Im Gegensatz zu Verbindung **34** reagiert der *i*Pr<sub>2</sub>Im-substituierte Kobaltkomplex **26** bei Raumtemperatur mit zwei Alkinmolekülen, sodass ein vollständiger Reaktionsumsatz jeweils erst nach der Zugabe von insgesamt zwei Äquivalenten des Alkins erfolgt. Die Verbindung **26** zeigt dabei ebenfalls ein unerwartetes Reaktionsverhalten gegenüber den verwendeten terminalen Alkinen und die gebildeten Reaktionsprodukte ließen sich schließlich mittels Einkristallstrukturanalysen den in Schema 33 gezeigten Kobaltkomplexen  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(\eta^4-\{(RER-NHC)C_4H_2R_2\})]$  (R = Ph **47**, *p*-Tol **48**, 4-Methoxyphenyl **49**) zuordnen.

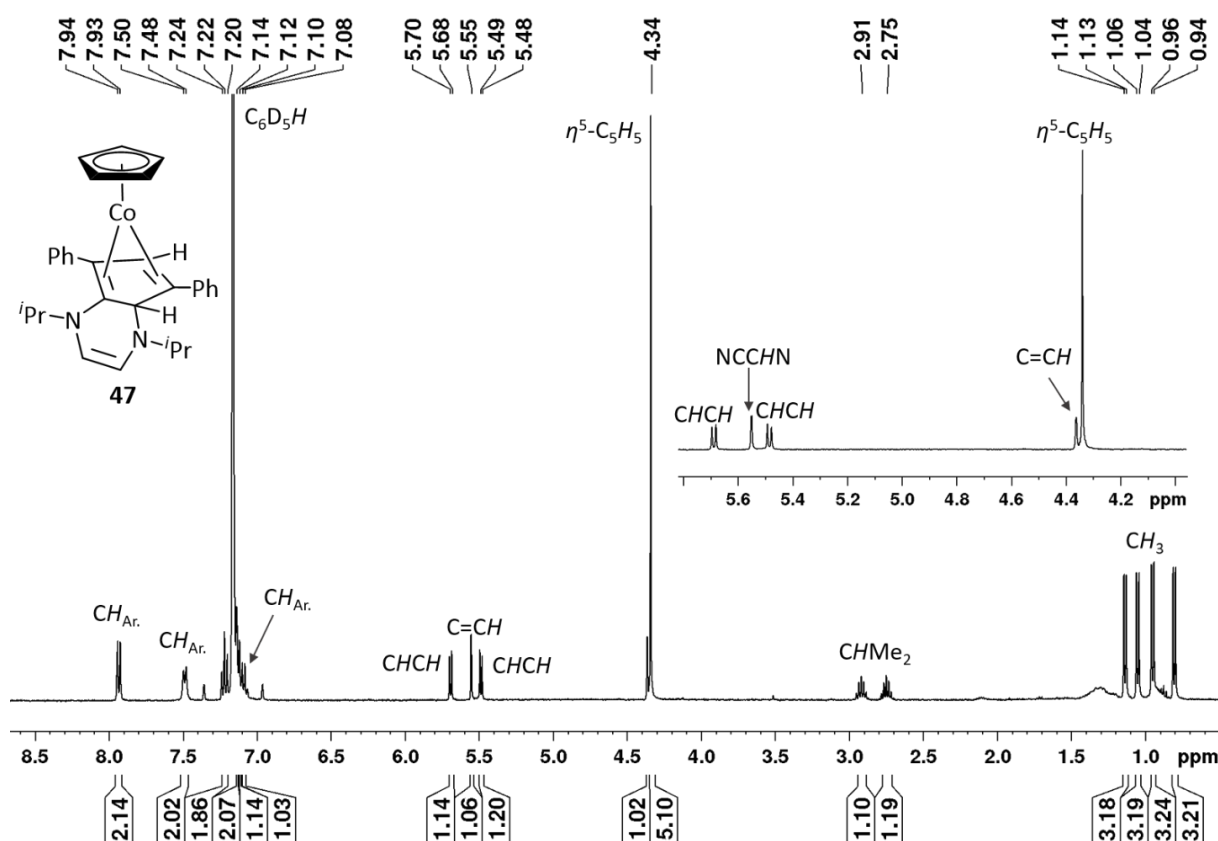


**Schema 33:** Stöchiometrische Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** mit zwei Äquivalenten Phenylacetylen, *p*-Tolylacetylen und 4-Methoxyphenylacetylen unter Bildung der Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-}\{(\text{RER-NHC})\text{C}_4\text{H}_2\text{R}_2\})]$  (R = Ph **47**, *p*-Tol **48**, 4-Methoxyphenyl **49**).

Im Laufe der Reaktion kommt es ebenfalls zur NHC-Migration vom zentralen Kobaltatom auf die Alkin-Einheit. In einer anschließenden Ringerweiterungsreaktion von  $\text{iPr}_2\text{Im}$ , durch die formale Insertion einer Alkin-C–H-Einheit in eine der C–N-Bindungen des Imidazolgerüsts, wird daraufhin ein 1,3-substituierter Cyclopentadienring generiert, welcher ans zentrale Kobaltatom koordiniert. Die gebildeten 18-Valenzelektronen-Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-}\{(\text{RER-NHC})\text{C}_4\text{H}_2\text{R}_2\})]$  (R = Ph **47**, *p* Tol **48**, 4-Methoxyphenyl **49**) konnten als rote Feststoffe moderaten bis guten Ausbeuten (43 % – 68 %) erhalten werden. Die Verbindungen **47** – **49** wurden anhand von NMR- und IR-Spektroskopie vollständig charakterisiert, sowie die Reinheit mittels Elementaranalyse bestätigt.

Aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktionsprodukte **47** – **49** gehen, neben dem signifikanten Singulett für die Protonen des Cyclopentadienylliganden, jeweils die charakteristischen Resonanzen der  $\text{iPr}_2\text{Im}$ -Liganden hervor. Als eine Folge der Ringerweiterung des Imidazolrings zeigen diese Signale ein komplexes Aufspaltungsmuster. In Abbildung 45 ist exemplarisch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-}\{(\text{RER-NHC})\text{C}_4\text{H}_2\text{Ph}_2\})]$  **47** dargestellt. Aus diesem lassen sich die Resonanzen der beiden (terminalen) Alkinprotonen, aufgrund der  $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung (1.17 Hz) untereinander, jeweils als Dublett bei 4.36 ppm bzw. 5.55 ppm entnehmen.





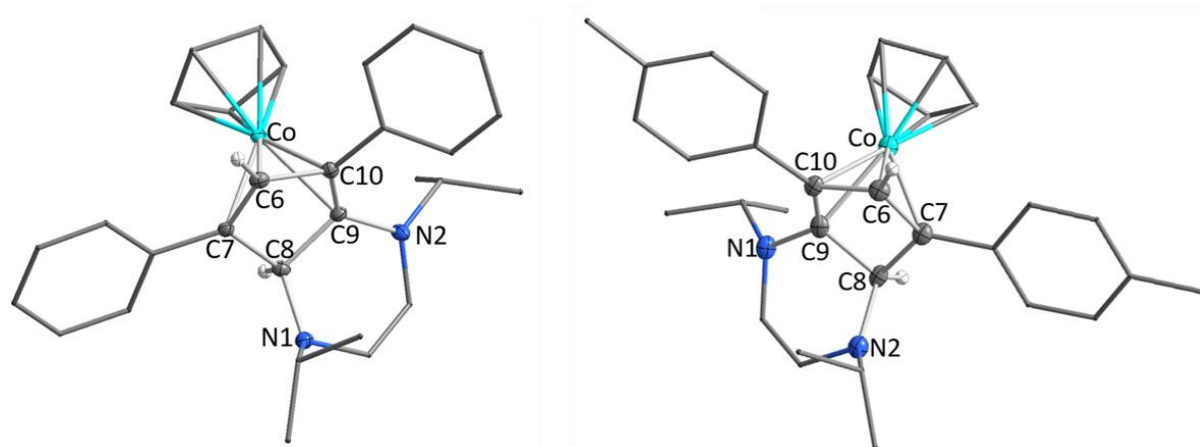
**Abbildung 45:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-}\{(\text{RER-NHC})\text{C}_4\text{H}_2\text{Ph}_2\})]$  **47** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

In den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **47** – **49** gehen die Resonanzen der Alkinkohlenstoffatome zwischen 62.6 ppm und 72.9 ppm hervor und sind damit gut vergleichbar mit denen der Cyclobutadienkohlenstoffatome des Sandwichkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$  **44** ( $\delta = 75.4$  ppm). Durch die NHC-Migration erfahren die Signale der (ehemaligen) NHC-Carbenkohlenstoffatome eine signifikante Hochfeldverschiebung und lassen sich in zweidimensionalen  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -HMBC-Experimenten jeweils in einem Bereich zwischen 80.3 und 80.7 ppm identifizieren. Eine Gegenüberstellung ausgewählter spektroskopischer Daten der Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-}\{(\text{RER-NHC})\text{C}_4\text{H}_2\text{R}_2\})]$  ( $\text{R} = \text{Ph}$  **47**,  $p\text{-Tol}$  **48**, 4-Methoxyphenyl **49**) ist in Tabelle 10 zusammengefasst.

**Tabelle 10:** Gegenüberstellung ausgewählter NMR-spektroskopischer Resonanzen (in ppm) sowie IR-spektroskopischer Schwingungsbanden (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-}\{(RER\text{-NHC})\text{C}_4\text{H}_2\text{R}_2\})]$  ( $R = \text{Ph}$  **47**,  $p\text{-Tol}$  **48**, 4-Methoxyphenyl **49**)

	NCCHN	C=CH	NCCHN	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$	C=CH	NCCHN	$\nu_{\text{C=C}}$
<b>47</b>	72.9	62.8	80.7	81.9	4.34	4.36	5.55	1595
<b>48</b>	72.3	62.6	80.3	82.0	4.38	4.39	5.57	1517
<b>49</b>	71.5	62.7	80.4	81.9	4.42	4.40	5.49	1611

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden jeweils durch Abkühlen auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung der Verbindungen **47** – **49** in  $n$ -Pentan erhalten. Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen von **47** und **48** sind in Abbildung 46 dargestellt.



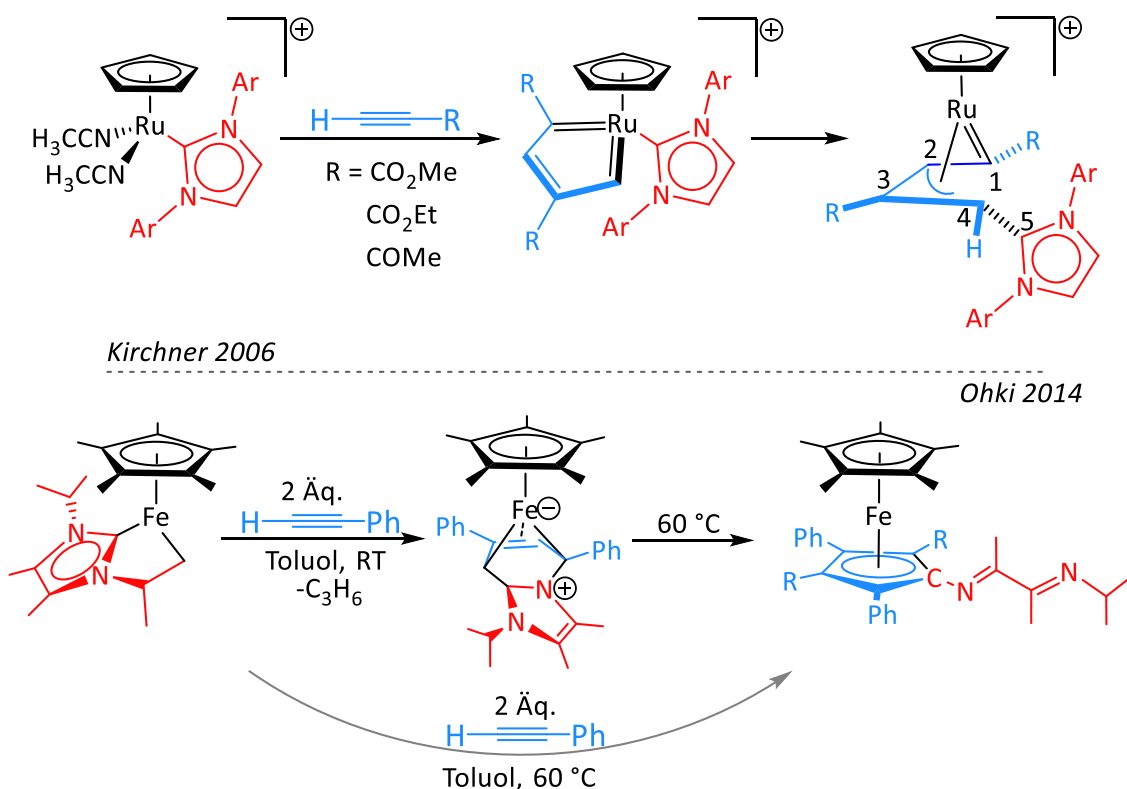
**Abbildung 46:** Molekülstrukturen der Komplexe  $S\text{-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-}\{(RER\text{-NHC})\text{C}_4\text{H}_2\text{Ph}_2\})]$  **47** (links) und  $R\text{-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-}\{(RER\text{-NHC})\text{C}_4\text{H}_2(p\text{-Tol})_2\})]$  **48** (rechts) im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **47**:  $\text{Co}-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{ctr.}}$  1.6859(2),  $\text{Co}-(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_2\text{Ph}_2)_{\text{ctr.}}$  1.6637(2),  $\text{Co}-\text{C}6$  1.9609(2),  $\text{Co}-\text{C}7$  2.0712(2),  $\text{Co}-\text{C}9$  2.0992(2),  $\text{Co}-\text{C}10$  2.0003(2),  $\text{C}6-\text{C}7$  1.4325(1),  $\text{C}7-\text{C}8$  1.5107(1),  $\text{C}8-\text{C}9$  1.5050(1),  $\text{C}9-\text{C}10$  1.4310(1);  $\text{C}10-\text{C}6$  1.4280(2),  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{ctr.}}-\text{Co}-(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_2\text{Ph}_2)_{\text{ctr.}}$  175.814(6). In **48**:  $\text{Co}-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{ctr.}}$  1.6914(5),  $\text{Co}-(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_2(p\text{-Tol})_2)_{\text{ctr.}}$  1.6484(4),  $\text{Co}-\text{C}6$  1.9625(24),  $\text{Co}-\text{C}7$  2.0713(33),  $\text{Co}-\text{C}9$  2.0580(32),  $\text{Co}-\text{C}10$  1.9975(33),  $\text{C}6-\text{C}7$  1.4303(45),  $\text{C}7-\text{C}8$  1.5147(45),  $\text{C}8-\text{C}9$  1.5130(45),  $\text{C}9-\text{C}10$  1.4461(47),  $\text{C}10-\text{C}6$  1.4303(45);  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{ctr.}}-\text{Co}-(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_2(p\text{-Tol})_2)_{\text{ctr.}}$  174.333(30).

Röntgenkristallographische Untersuchungen bestätigen für **49** einen dazu analogen molekularen Aufbau im Festkörper, jedoch reicht die Qualität der erhaltenen Daten nicht aus, um die Bindungsparameter von **49** zu diskutieren. Die Molekülstrukturen von **47** und **48** zeigen eine nahezu parallele Anordnung der Liganden um das zentrale Kobaltatom mit Bindungswinkeln  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Ctr.}}\text{-Co-}(\eta^4\text{-C}_4\text{R}_4)_{\text{Ctr.}}$  von  $175.814(6)^\circ$  (**47**) bzw.  $174.333(30)^\circ$  (**48**). Die Bindungslänge zwischen dem Kobaltatom und dem Centroid der planaren  $\eta^4$ -Ringe Ebene des 1,3-Cyclopentadienringes beträgt  $1.6637(2) \text{ \AA}$  (**47**) bzw.  $1.6484(4) \text{ \AA}$  (**48**) und ist mit dem Bindungsabstand zum Cyclopentadienylliganden vergleichbar (**47**:  $1.6859(2) \text{ \AA}$ ; **48**:  $1.6914(5) \text{ \AA}$ ). Innerhalb des 1,3-Cyclopentadienylrings kommt es zu einer Abwinkelung des  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatoms C8 aus der planaren Ringe Ebene und die Bindungsabstände zu den Kohlenstoffatomen C7 und C9 liegen im Bereich einer C-C-Einfachbindung (C8-C7  $1.5107(1) \text{ \AA}$ , C8-C9  $1.5050(1) \text{ \AA}$  (**47**); C8-C7  $1.514(45) \text{ \AA}$ , C8-C9  $1.5130(45) \text{ \AA}$  (**48**)).

Wie die Ergebnisse zeigen, weisen die NHC-substituierten Kobaltkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** in Gegenwart von terminalen Alkinen jeweils ein ungewöhnliches Reaktionsverhalten auf. Dabei kommt es in allen Fällen zu einer Reaktion zwischen dem NHC-Carbenkohlenstoffatom und dem jeweiligen Alkin. Durch NHC-Migration werden dabei, abhängig von den Stickstoffgebundenen Substituenten für **26** und **34** unterschiedliche Reaktionsprodukte erhalten. Die Umsetzung der erhaltenen Reaktionsprodukte (**45 – 49**) mit weiteren Äquivalenten der jeweiligen terminalen Alkine führte in keinem Fall zur Bildung von definierten Verbindungen. Ferner beginnen sich alle Verbindungen bei erhöhten Temperaturen ( $80^\circ\text{C} - 110^\circ\text{C}$ ) schließlich unselektiv zu zersetzen.

Wie einleitend erwähnt, weisen *N*-Heterozyklische Carbene, trotz ihrer vielfältigen Anwendung als sogenannte „spectator ligands“ unter anderem auf dem Gebiet der Homogenkatalyse zum Teil ein unerwartetes Reaktionsverhalten auf. In der Vergangenheit wurden bereits einige Beispiele beschrieben, in denen die Verwendung von NHC-Liganden zur Bildung von ungewöhnlichen Reaktionsprodukten führt.<sup>[20]</sup> Dabei werden unter anderem NHC-Migrationen, sowie Ringserweiterungs- bzw. Ringöffnungsreaktionen des Imidazolgerüsts beobachtet. Die hier beobachteten Reaktivitäten der Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** gegenüber terminaler Alkine sind daher ein weiteres Beispiel dafür, dass NHC-Liganden nicht ausschließlich als „unbeteiligte“  $\sigma$ -Donorliganden fungieren.

Im Jahr 2006 beschrieben Kirchner *et al.* für die Umsetzung des Rutheniumkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$  mit verschieden-substituierten terminalen Alkinen  $\text{HC}\equiv\text{CR}$  ( $\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}, \text{CO}_2\text{Et}, \text{COMe}$ ) ein ähnliches Reaktionsverhalten. Nach der formalen Dimerisierung von zwei Alkinmolekülen zu dem in Schema 34 gezeigten Metallacyclopentatrienkomplex, tritt eine NHC-Migration unter Bildung eines Allylrutheniumkomplexes auf (vgl. Schema 34, oben).<sup>[217]</sup> Im Jahr 2014 veröffentlichte die Gruppe um Ohki ein weiteres Beispiel für die Reaktion des in Schema 34 dargestellten Eisenhalbsandwichkomplexes mit Phenylacetylen. Bei Raumtemperatur wird dabei, durch Eliminierung von *iso*-Propen, das in Schema 34 aufgeführte Intermediat gebildet, welches sich unter thermischer Belastung (60 °C) in einer Ringöffnungsreaktion des NHCs zu einer ungewöhnlichen Eisenverbindung umlagert (vgl. Schema 34, unten).<sup>[218]</sup>



**Schema 34:** Oben: Reaktivität von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$  gegenüber terminaler Alkine nach Kirchner et al.<sup>[217]</sup> Unten: Reaktivität von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}\{\kappa^2\text{-(C,C)-L}^{\text{iPr}}\}]$  gegenüber zwei Äquivalenten Phenylacetylen ( $\text{L}^{\text{iPr}} = \text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})_2(3\text{-isopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene-1-yl})$ ) nach Ohki und Tatsumi.<sup>[218]</sup>

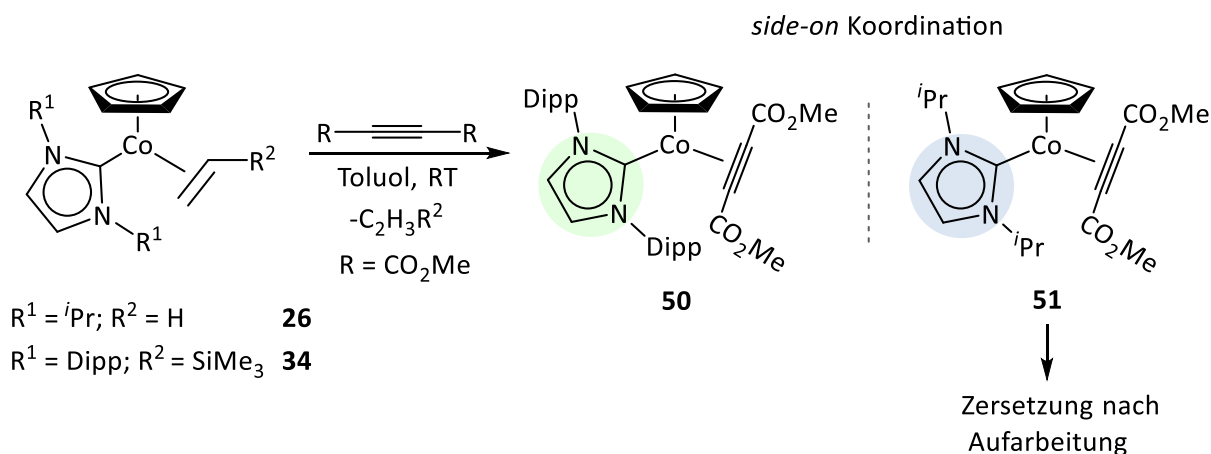
### 3.2.3.4 Reaktivität gegenüber nicht-arylsubstituierten Alkinen

Die Reaktivitäten der Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** gegenüber arylsubstituierten Alkinen haben gezeigt, dass der Reaktionsverlauf sowohl vom NHC-Liganden ( $\text{iPr}_2\text{Im}$  vs.  $\text{Dipp}_2\text{Im}$ ) als auch vom Substitutionsmuster des Alkins (intern vs. terminal) abhängt. Um darüber hinaus den Einfluss der Alkinsubstituenten auf die Reaktivitäten der Halbsandwichkomplexe **26** und **34** zu untersuchen, wurden diese im Folgenden mit weiteren nicht-arylsubstituierten (internen und terminalen) Alkinen umgesetzt.

## Elektronenarme Alkine

Die Reaktivitäten der Komplexe **26** und **34** gegenüber elektronenarmen Alkinen wurden anhand von Dimethylacetylendicarboxylat ( $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ ) und Methylpropiolat ( $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ ) untersucht. Aufgrund des negativen mesomeren Effektes der Carboxylgruppe weisen diese eine deutlich geringere Elektronendichte innerhalb der Alkinfunktion auf, verglichen zu Alkyl- bzw. Arylalkinen.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** reagiert bei Raumtemperatur mit Dimethylacetylendicarboxylat, zum  $\eta^2$ -Alkinkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2)]$  **50**, welcher in Form eines roten Feststoffes in guten Ausbeuten (62 %) isoliert werden konnte (vgl. Schema 35).

$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Reaktionskontrollen sowie hochauflösende Massenspektrometrie lassen darauf schließen, dass die Umsetzung von **26** mit Dimethylacetylendicarboxylat bei Raumtemperatur ebenfalls zum  $\eta^2$ -Alkinkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2)]$  **51** führt. Jedoch beginnt sich dieser bereits bei der Aufarbeitung zu zersetzen. Trotz wiederholter Versuche unterschiedlicher Aufarbeitungsmethoden, war eine Isolierung sowie vollständige Charakterisierung von **51** im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

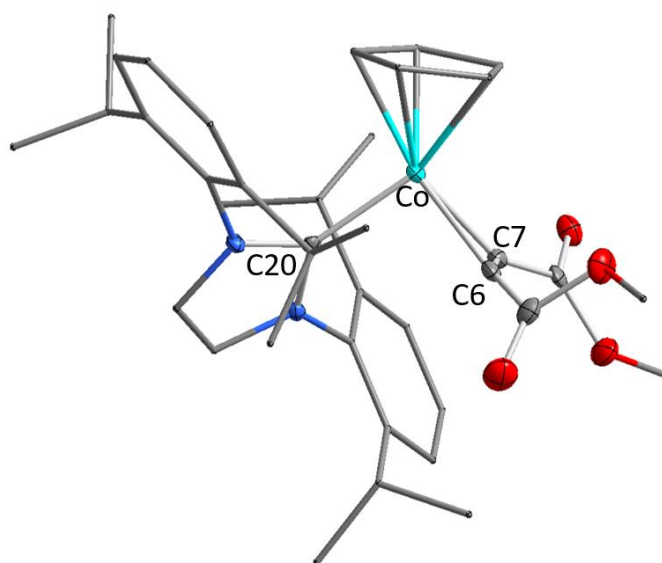


**Schema 35:** Stöchiometrische Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** mit Dimethylacetylendicarboxylat unter Bildung der  $\eta^2$ -Alkinkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2)]$  **50** bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2)]$  **51**.

Aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2)]$  **50** gehen neben dem Signal der Cyclopentadienylprotonen bei 4.46 ppm und einem Singulett für die Methoxyprotonen bei 3.40 ppm, die charakteristischen Resonanzen des  $\text{Dipp}_2\text{Im}$ -Liganden hervor. In  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Reaktionskontrollen werden für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2)]$  **51** ebenfalls neben dem Signalsatz der  $\text{Pr}_2\text{Im}$ -Resonanzen, das Singulett der Cyclopentadienylprotonen bei 4.81 ppm, sowie der Methoxyprotonen bei 3.57 ppm, detektiert. Jedoch gehen aus dem Protonenspektrum nach allen Versuchen der Isolierung undefinierte Signale hervor, welche auf eine Zersetzung von **51** schließen lassen.

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **50** sind die Resonanzen der Alkylkohlenstoffatome mit 96.5 ppm deutlich ins hohe Feld verschoben, verglichen zu den Alkylkohlenstoffatomen der Tolankomplexe **41** (129.4 ppm) und **43** (128.4 ppm). Das Signal des NHC-Carbenkohlenstoffatoms bei 184.8 ppm, sowie die Resonanzen der Carboxylkohlenstoffatome bei 50.7 ppm ( $\text{OCH}_3$ ) und 163.6 ppm ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ) gehen im erwarteten Bereich hervor. Aus dem IR-Spektrum von **50** lässt sich neben der C–C-Streckschwingung ( $1798\text{ cm}^{-1}$ ) zusätzlich die Carbonylstreckschwingung als intensive Bande bei  $1692\text{ cm}^{-1}$  entnehmen.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abkühlen auf  $-30\text{ °C}$  einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2)]$  **50** in *n*-Hexan erhalten. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 47 dargestellt.



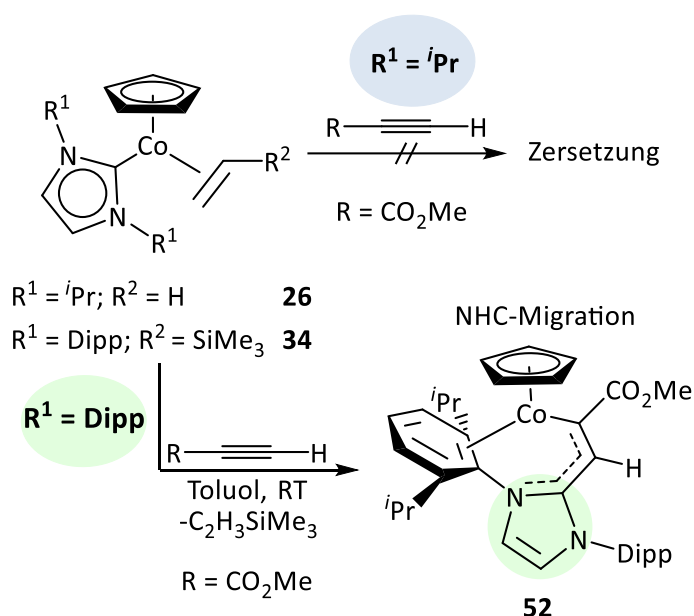
**Abbildung 47:** Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2)]$  **50** im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden keine

Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co–C20 1.9193(23), Co–( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>ctr.</sub> 1.7143(4), Co–C6 1.9423(26), Co–C7 1.9362(24), C6–C7 1.2698(36); C20–Co–( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>)<sub>ctr.</sub> 95.499(72), C20–Co–( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>ctr.</sub> 132.781(73), ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>ctr.</sub>–Co–C6 129.124(78), ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>ctr.</sub>–Co–C7 128.752(74), C20–Co–C6 94.445(103), C20–Co–C7 95.948(104), C6–Co–C7 38.221(102).

In **50** wird das zentrale Kobaltatom in einer pseudo-trigonal planaren Anordnung von den drei Liganden umgeben. Der Bindungsabstand des Kobaltatoms zum NHC-Carbenkohlenstoffatom C20, sowie zum Centroid des Cyclopentadienylliganden liegt mit 1.8965(46) Å bzw. 1.7273(4) Å im erwarteten Bereich. In der Molekülstruktur von **50** sind die Carboxylsubstituenten um 140.009(241)° bzw. 147.158(247)° aus der linearen C≡C-Bindungsachse abgewinkelt, was die Metallacyclopropen-artige Koordination des Alkinliganden im Festkörper belegt. Die Carboxylsubstituenten sind um 140.009(241)° bzw. 147.158(247)° aus der linearen C≡C-Bindungsachse abgewinkelt. Der Bindungsabstand C6–C7 der Alkinkohlenstoffatome liegt mit 1.2698(36) Å erwartungsgemäß im Bereich zwischen einer C=C-Doppelbindung und einer C≡C-Dreifachbindung. Alle ermittelten Bindungslängen sowie Bindungswinkel von **50** stimmen gut mit den Strukturparametern von **43** überein.



Verbindung **34** reagiert bei Raumtemperatur mit dem terminalen Methylpropiolat, analog zu Phenylacetylen und *p*-Tolylacetylen unter Bildung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{-C}\{\text{CO}_2\text{Me}\}=\text{C}\{\text{H}\}\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$  **52**. Dabei kommt es ebenfalls zu einem Farbumschlag der Reaktionslösung von rot nach violett, welcher jedoch verzögert (ca. 15 Minuten nach der Zugabe) eintritt. Für die Reaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** mit Methylpropiolat ist dagegen kein definiertes Produkt nachweisbar. Ferner werden im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum direkt nach der Zugabe des Alkins bei Raumtemperatur viele undefinierte Signale detektiert, welche auf eine Zersetzung von **26** schließen lassen (vgl. Schema 36).



**Schema 36:** Stöchiometrische Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** mit Methylpropiolat unter Zersetzung von **26** bzw. Bildung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{-C}\{\text{CO}_2\text{Me}\}=\text{C}\{\text{H}\}\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$  **52**.

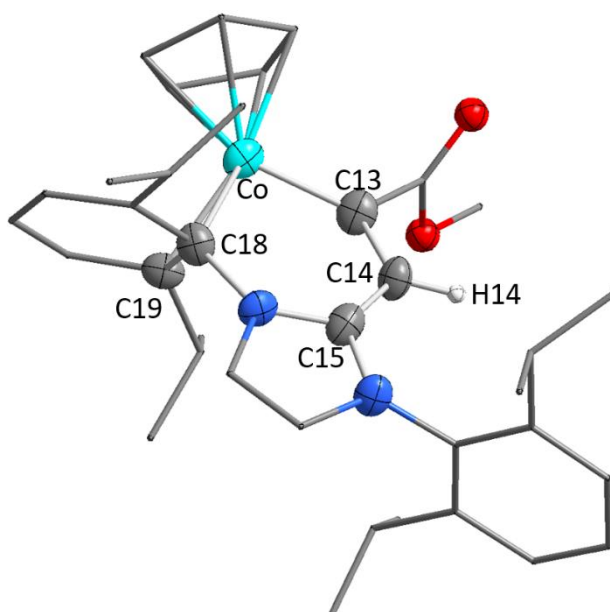
Eine Übersicht ausgewählter NMR- und IR-spektroskopischer Daten der Verbindungen **45**, **46** und **52** sind in zusammengefasst.

**Tabelle 11:** Gegenüberstellung ausgewählter NMR-spektroskopischer Resonanzen (in ppm), IR-spektroskopischer Schwingungsbanden (in  $\text{cm}^{-1}$ ), sowie Absorptionsmaxima (in nm) der Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(-\text{C}\{\text{R}\}=\text{C}\{\text{H}\}\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$  (R = Ph **45**, *p*-Tol **46**,  $\text{CO}_2\text{Me}$  **52**).

	$^{\alpha}\text{CH}_{\text{vinyl}}$	$^{\delta}\text{CCo}$	NCN	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$	$^{\alpha}\text{CH}_{\text{vinyl}}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\lambda_1$	$\lambda_2$
<b>45</b>	110.5	225.0	165.6	89.0	4.19	5.74	1523	360	515
<b>46</b>	110.0	226.4	162.0	89.9	4.19	5.74	1517	361	549
<b>52</b>	107.9	207.0	151.2	89.7	4.43	5.62	1525	343	535

Wie Tabelle 11 zu entnehmen ist, stimmen die NMR- und IR-Spektroskopischen Daten, sowie die Absorptionsmaxima der Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(-\text{C}\{\text{R}\}=\text{C}\{\text{H}\}\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$  (R = Ph **45**, *p*-Tol **46**,  $\text{CO}_2\text{Me}$  **52**) gut miteinander überein. Im Protonenspektrum von **52** geht zusätzlich das Signal der Methoxyprotonen als Singulett bei 3.34 ppm hervor und die Resonanzen der Carboxylgruppe werden im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 50.2 ppm ( $\text{OCH}_3$ ) bzw. 182.3 ppm ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ) im erwarteten Bereich beobachtet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abkühlen auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(-\text{C}\{\text{CO}_2\text{Me}\}=\text{C}\{\text{H}\}\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$  **52** in *n*-Hexan erhalten. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 48 dargestellt.



**Abbildung 48:** Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(-\text{C}\{\text{CO}_2\text{Me}\}=\text{C}\{\text{H}\}\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$  **52** im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **12**: Co–C13 1.8586(59), Co–( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>ctr.</sub> 1.7468(13), Co–C18 2.0187(94), Co–C19 2,0429(80), Co–( $\eta^2\text{-C18=C19}$ )<sub>ctr.</sub> 1.8907(14), C13–C14 1.3828(106), C14–C15 1.4184(124), C13–Co–( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>ctr.</sub> 124.336(258), ( $\eta^2\text{-C18=C19}$ )<sub>ctr.</sub>–Co–( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>ctr.</sub> 137.775(71), C13–Co–( $\eta^2\text{-C18=C19}$ )<sub>ctr.</sub> 97.645(219), Co–C13–C14 131.781(578), C13–C15–C15 121.803(733).

Die Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(-\text{C}\{\text{CO}_2\text{Me}\}=\text{C}\{\text{H}\}\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$  **52** zeigt im Festkörper einen analogen strukturellen Aufbau wie für die Verbindungen **45** und **46**. Die Bindungslängen C13–Co (1.8586(59) Å), Co–( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) (1.7468(13) Å), C13–C14 (1.3828(106) Å) sowie C14–C15 (1.4184(124) Å) stimmen gut mit den entsprechenden Bindungsabständen in **46** überein.

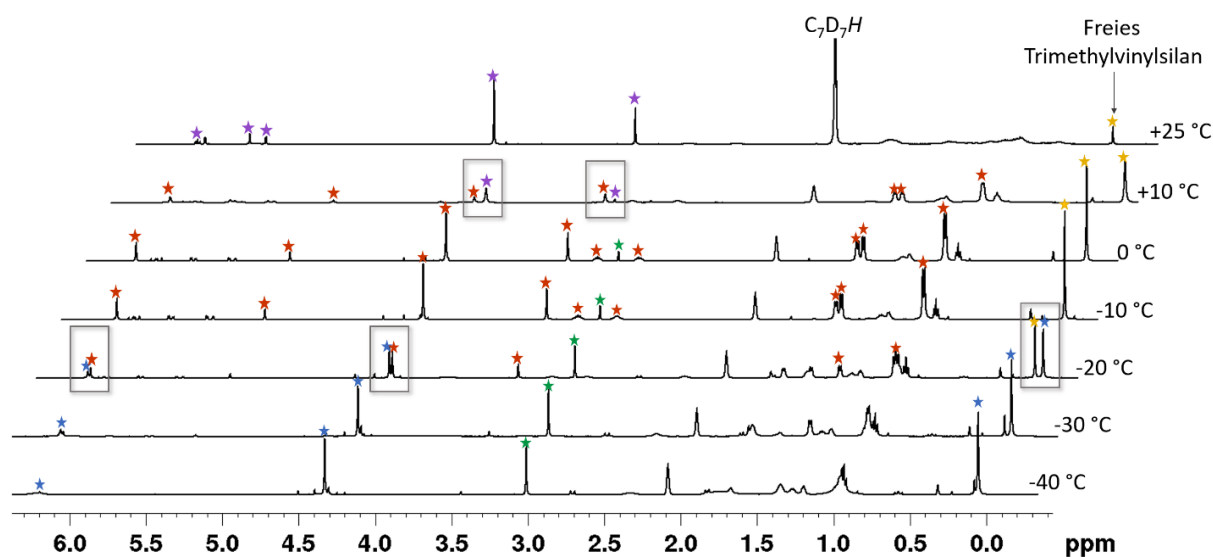
### Elektronenreiche Alkine

Die Reaktivitäten von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** gegenüber elektronenreichen Alkinen wurden anhand der alkylsubstituierten Alkine 4-Octin, 2-Butin und 1-Pentin untersucht. Durch den positiven induktiven Effekt der Alkylsubstituenten weisen diese innerhalb der Alkinfunktion eine erhöhte Elektronendichte auf. Die Verbindungen **26** und **34** erwiesen sich jedoch als unreaktiv gegenüber allen verwendeten Alkylalkinen. Auch bei hohen Reaktionstemperaturen (100 °C) werden in den  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Reaktionskontrollen ausschließlich die Signale der Edukte detektiert.

Die elektronischen Eigenschaften der Alkine haben somit einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivitäten der Komplexe **26** und **34**. Durch den Einsatz stark elektronenziehender Substituenten, wie zum Beispiel Carboxylatgruppen, wird die Elektronendichte innerhalb der Alkinfunktion verringert, was eine energetische Absenkung des LUMOs zur Folge hat. Während sich **34** gegenüber elektronenarmem Dimethylacetylendicarboxylat bzw. Methylpropiolat ebenso reaktiv zeigt, wie gegenüber arylsubstituierten Alkinen, ist die Reaktivität von **26** deutlich eingeschränkter. Durch den Einsatz von Alkylsubstituenten wird dagegen, aufgrund des positiven induktiven Effektes, die Elektronendichte innerhalb der Alkinfunktion erhöht und das LUMO energetisch angehoben. Beide Kobaltkomplexe **26** und **34** erwiesen sich als gänzlich unreaktiv gegenüber den elektronenreichen Alkinen 4-Octin, 2-Butin bzw. 1-Pentin.

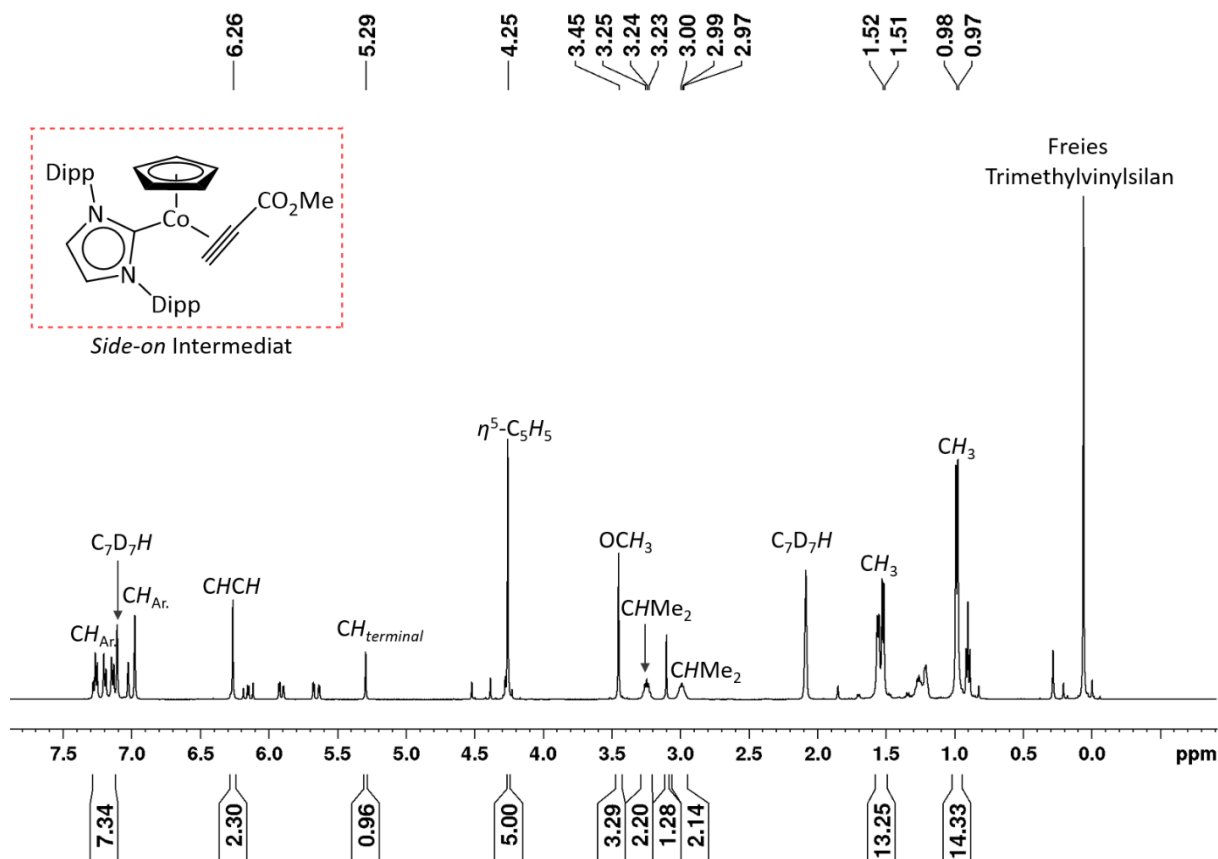
## 3.2.3.5 Mechanistische Untersuchungen

Die Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** mit den terminalen Alkinen  $\text{HC}\equiv\text{CR}$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $p\text{-Tol}$ ,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ) führt in allen Fällen zur NHC-Migration unter Bildung der Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(-\text{C}\{\text{R}\}=\text{C}\{\text{H}\}\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$  ( $\text{R} = \text{Ph}$  **45**,  $p\text{-Tol}$  **46**,  $\text{CO}_2\text{Me}$  **52**). Um einen detaillierteren Einblick in den Mechanismus zu erhalten, wurde exemplarisch die Reaktion von **34** mit Methylpropiolat  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Dazu wurde **34** in  $d^8$ -Toluol bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  mit einem Äquivalent Methylpropiolat versetzt, die Reaktionslösung anschließend langsam ( $10\text{ }^\circ\text{C}$  pro 30 min) auf Raumtemperatur erwärmt und der Reaktionsfortschritt  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Während das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  lediglich die Signale von **34** (blau) und Methylpropiolat (grün) detektiert, wird in den Protonenspektren zwischen  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  und  $+10\text{ }^\circ\text{C}$ , unter gleichzeitiger Abspaltung von Trimethylvinylsilan (gelb), die Bildung eines neuen definierten Signalsatzes (rot) beobachtet (vgl. Abbildung 49). Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt wurde, gehen in dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum schließlich die charakteristischen Resonanzen von **52** (violett) hervor.



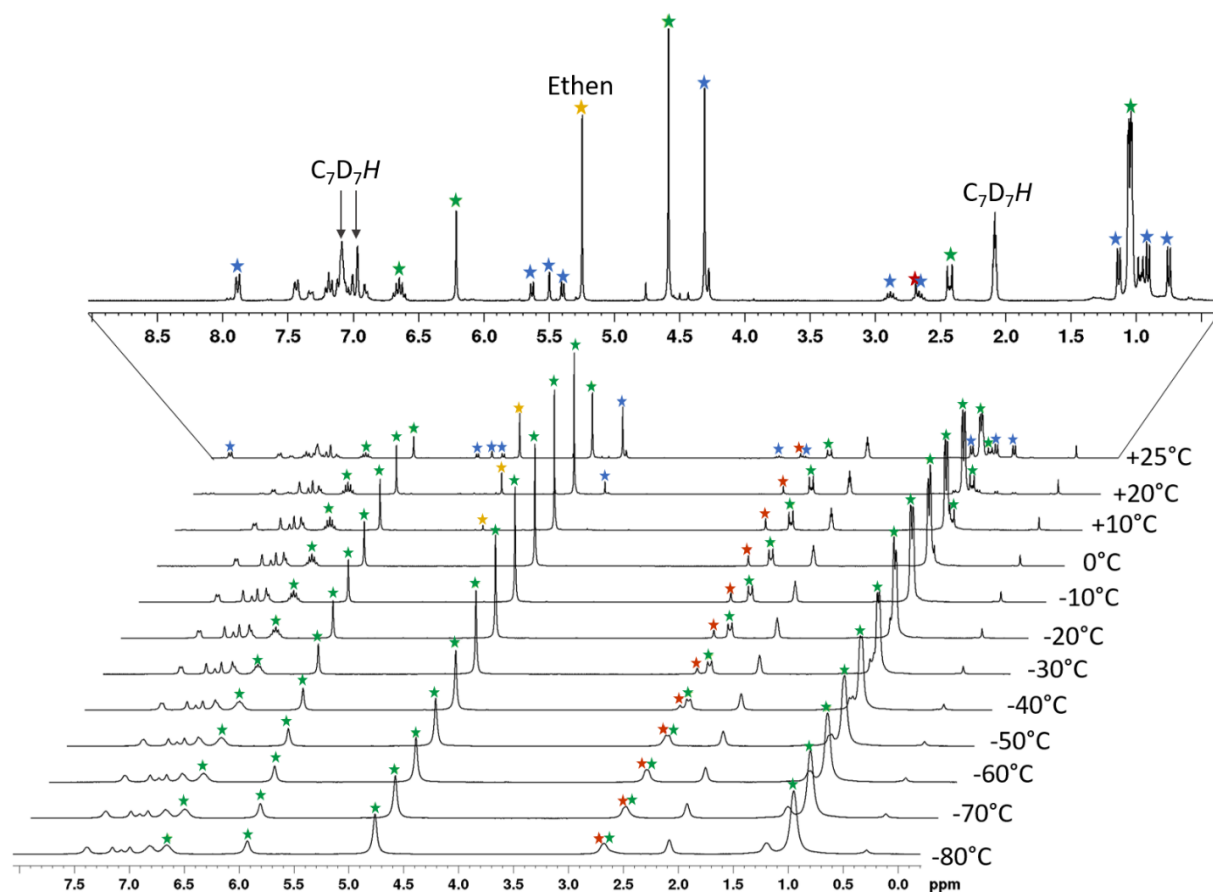
**Abbildung 49:** Ausschnitte der  $^1\text{H}$ -NMR-Verlaufsspektren in  $d^8$ -Toluol zwischen  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  und  $+25\text{ }^\circ\text{C}$  aus der Reaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** (blau) mit einem Äquivalent Methylpropiolat (grün) zu  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(-\text{C}\{\text{CO}_2\text{Me}\}=\text{C}\{\text{H}\}\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$  **52** (violett), über die Bildung eines Intermediates (rot) zwischen  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  und  $+10\text{ }^\circ\text{C}$ . Während der Reaktion freiwerdendes Trimethylvinylsilan ist in gelb gekennzeichnet.

Die detektierten Signale des Intermediats enthalten, neben dem Singulett der Cyclopentadienylprotonen bei 4.25 ppm, einen vollständigen Signalsatz der charakteristischen Dipp<sub>2</sub>Im-Resonanzen. Zur Veranschaulichung ist das Protonenspektrum der Verlaufsmessung bei 0 °C in Abbildung 50 dargestellt. Die Protonen der Methoxygruppe des Alkins gehen als Singulett bei 3.45 ppm hervor und das terminale Alkinproton lässt sich ebenfalls als Singulett bei 5.29 ppm identifizieren. Damit liegt es in dem charakteristischen Verschiebungsbereich terminaler Alkinprotonen, wie sie beispielsweise in der Literatur für Komplexe des Typs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{L})\text{M}(\eta^2\text{-(HC}\equiv\text{CPh))}]$  (M = Co, Rh;  $\delta = 5.31 - 5.58$  ppm) beschrieben werden.<sup>[194-209]</sup> Daher wird angenommen, dass es sich bei dem Intermediat (**rot**) um den  $\eta^2$ -Alkincomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-(HC}\equiv\text{C(CO}_2\text{Me))}]$  handelt. Dieser beginnt sich schließlich bei +10 °C, durch NHC-Migration zu Verbindung **52** umzulagern.



**Abbildung 50:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei 0 °C von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-(HC}\equiv\text{C(CO}_2\text{Me))}]$  in *d*<sup>8</sup>-Toluol.

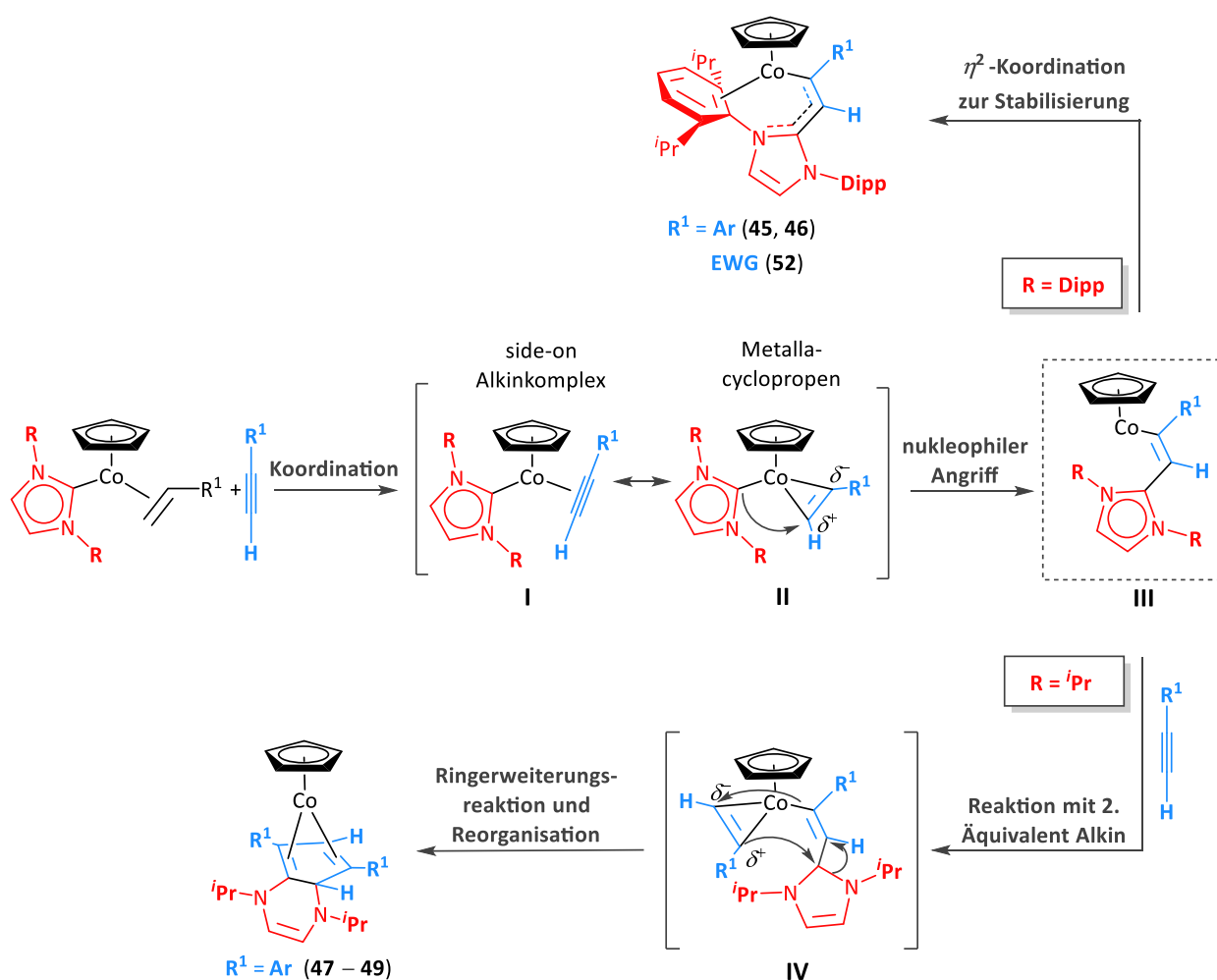
Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** reagiert selektiv mit zwei Äquivalenten der Alkine  $\text{HC}\equiv\text{CR}$  ( $\text{R} = \text{Ph}, p\text{-Tol}, 4\text{-Methoxyphenyl}$ ) zu den Komplexen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-}\{(\text{RER-NHC})\text{C}_4\text{H}_2\text{R}_2\})]$  ( $\text{R} = \text{Ph}$  **47**,  $p\text{-Tol}$  **48**,  $4\text{-Methoxyphenyl}$  **49**). Um mechanistische Details genauer zu überprüfen, wurde die Reaktion mit Phenylacetylen ebenfalls  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Dazu wurde **26** mit einer äquimolaren Menge Phenylacetylen bei  $-80^\circ\text{C}$  versetzt, das Reaktionsgemisch anschließend langsam ( $10^\circ\text{C}$  pro 30 min) auf Raumtemperatur erwärmt und der Reaktionsverlauf  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Hierbei lassen sich jedoch keinerlei Intermediate beobachten und es kommt ab einer Temperatur von  $+10^\circ\text{C}$  direkt zur Bildung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-}\{(\text{RER-NHC})\text{C}_4\text{H}_2\text{Ph}_2\})]$  **47** (**blau**). Bei Raumtemperatur gehen im Protonenspektrum schließlich die Resonanzen von **26** (**grün**) und **47** (**blau**) in einem Verhältnis von 1:1 hervor (vgl. Abbildung 51).



**Abbildung 51:**  $^1\text{H-NMR}$ -Verlaufsspektren in  $d^8\text{-Toluol}$  zwischen  $-80^\circ\text{C}$  und  $+25^\circ\text{C}$  der Reaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** (**grün**) mit einem Äquivalent Phenylacetylen (**rot**) unter der Bildung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-}\{(\text{RER-NHC})\text{C}_4\text{H}_2\text{Ph}_2\})]$  **47** (**blau**) bei  $+20^\circ\text{C}$ . Bei der Reaktion freiwerdendes Ethen ist **gelb** markiert.

Obwohl für die Reaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** mit Phenylacetylen  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch keinerlei Intermediate detektiert wurden, wird ein Mechanismus postuliert, welcher in Schema 37 dargestellt ist. Dabei wird angenommen, dass in beiden Fällen zunächst unter Verdrängung des Olefinliganden ein  $\eta^2$ -Alkinkomplex **I** gebildet wird, welcher ein Mesomeres zum Metallacyclopropenkomplex **II** ist. Ausgehend von dem Metallacyclopropen **II** kommt es zu einem intramolekularen nukleophilen Angriff des Carbenkohlenstoffatoms auf das leicht positiv polarisierte Kohlenstoffatom ( $\text{C}^\alpha$ ), wodurch ein „formales“ 16-Valenzelektronen-Intermediat **III** entsteht. Unter Verwendung der  $\text{Dipp}_2\text{Im}$ -substituierten Verbindung **34** kann, mithilfe einer  $\eta^2$ -Koordination des Arylsubstituenten unter Bildung der 18-Valenzelektronen-Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(-\text{C}\{\text{R}\}=\text{C}\{\text{H}\}\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$  ( $\text{R} = \text{Ph}$  **45**,  $p\text{-Tol}$  **46**,  $\text{CO}_2\text{Me}$  **52**), das Kobaltatom elektronisch abgesättigt werden. Im Falle des alkylsubstituierten  $\textit{iPr}_2\text{Im}$  (in **26**) koordiniert zur Stabilisierung von **III** rasch ein weiteres Alkinmolekül an das Kobaltatom. Unter der Bildung des Intermediates **IV** und anschließender Insertion eines Alkinkohlenstoffatoms in eine der endozyklischen C–N-Bindungen des Imidazolrings von  $\textit{iPr}_2\text{Im}$ , werden die 18-Valenzelektronen-Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-}\{(\text{RER-NHC})\text{C}_4\text{H}_2\text{R}_2\})]$  ( $\text{R} = \text{Ph}$  **47**,  $p\text{-Tol}$  **48**, 4-Methoxyphenyl **49**) gebildet.





**Schema 37:** Postulierter Mechanismus für die Reaktion von **26** und **34** mit terminalen Alkinen zu den Komplexen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(-\text{C}\{R\}=\text{C}\{H\}\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$  ( $R = \text{Ph}$  **45**,  $p\text{-Tol}$  **46**,  $\text{CO}_2\text{Me}$  **52**) bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-}\{(\text{RER-NHC})\text{C}_4\text{H}_2\text{R}_2\})]$  ( $R = \text{Ph}$  **47**,  $p\text{-Tol}$  **48**, 4-Methoxyphenyl **49**).

Aus den mechanistischen Untersuchungen der Reaktion von **34** mit Methylpropiolat wird angenommen, dass nach der Koordination des Alkins zwischen  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  und  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  das Gleichgewicht auf der Seite des  $\eta^2$ -Alkinkomplexes **I** liegt, welcher somit in diesem Temperaturfenster  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch detektierbar ist. Durch den langsameren nukleophilen Angriff des NHCs lässt sich zudem der verzögert auftretende Farbumschlag bei dieser Reaktion erklären.

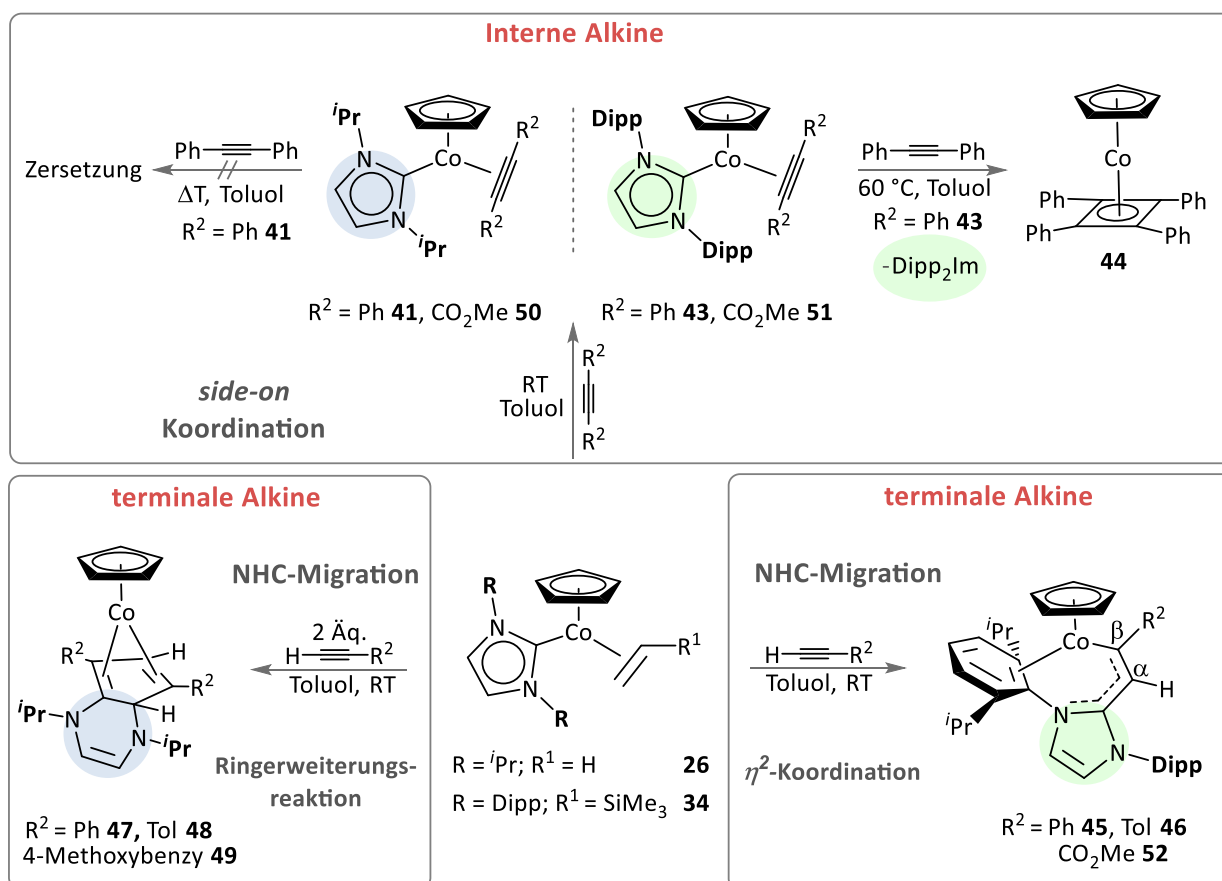
Zusammenfassend haben die hier beschriebenen Ergebnisse gezeigt, dass sich die Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** nicht zur katalytischen Oligomerisierung von Diphenylacetylen bzw. Phenylacetylen eignen. Anschließende Untersuchungen der stöchiometrischen Reaktivitäten der NHC-Halbsandwichkomplexe **26** und **34** gegenüber verschiedenen Alkinen haben bestätigt, dass sich diese, insbesondere gegenüber terminalen Alkinen, grundsätzlich von den  $[\text{CpCoL}_2]$ -Komplexen ( $\text{L} = \text{CO}, \text{PR}_3, \text{Olefin}$ ) unterscheiden, welche häufig als Katalysatoren in  $[2+2+2]$ -Cycloadditionsreaktionen Anwendung finden. Die Reaktivität der Komplexe ist dabei sehr unterschiedlich und hängt sehr stark von den jeweiligen NHC-Liganden ( $\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im}$  vs.  $\text{Dipp}_2\text{Im}$ ), dem Substitutionsmuster des Alkins (intern vs. terminal), sowie den an den Alkingruppen gebundenen Substituenten (Aryl, EWG, Alkyl) ab (vgl. Schema 38).

Die Verbindungen **26** und **34** reagieren mit äquimolaren Mengen der internen Alkine Diphenylacetylen und Dimethylacetylendicarboxylat bei Raumtemperatur selektiv zu den  $\eta^2$ -Alkinkomplexen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **41**,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **43**,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2)]$  **50** bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2)]$  **51**. Jedoch beginnt sich Verbindung **51** bereits bei der Aufarbeitung zu zersetzen, weshalb eine Isolierung sowie vollständige Charakterisierung bisher nicht möglich war. Die Verbindungen **43** und **50** wurden jeweils anhand von multinuklearer NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und hochauflösender Massenspektrometrie charakterisiert. Die Tolankomplexe **41** und **43** zeigen gegenüber weiteren Äquivalenten Diphenylacetylen ein unterschiedliches Reaktionsverhalten. Während Verbindung **43** mit einem weiteren Äquivalent Diphenylacetylen bei erhöhten Temperaturen, durch Eliminierung von  $\text{Dipp}_2\text{Im}$ , selektiv zum literaturbekannten Sandwichkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$  **44** reagiert, beginnt sich **41** in Gegenwart von Diphenylacetylen ab einer Temperatur von  $80\text{ }^\circ\text{C}$  schließlich zu zersetzen.

Insbesondere gegenüber terminalen Alkinen  $\text{HC}\equiv\text{CR}$  weisen beide Komplexe **26** und **34** ein gänzlich unerwartetes Reaktionsverhalten auf, wobei es in Abhängigkeit des jeweiligen NHC-Liganden zur Bildung gänzlich unterschiedlicher Reaktionsprodukte kommt: Bei der Umsetzung von **34** mit äquimolaren Mengen der Alkine  $\text{HC}\equiv\text{CR}$  ( $\text{R} = \text{Ph}, p\text{-Tol}, \text{CO}_2\text{Me}$ ) werden dabei durch NHC-Migration auf das terminale Alkinkohlenstoffatom selektiv die ungewöhnlichen Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(-\text{C}\{\text{R}\}=\text{C}\{\text{H}\}\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$  ( $\text{R} = \text{Ph}$  **45**,  $p\text{-Tol}$  **46**,  $\text{CO}_2\text{Me}$  **52**) gebildet. Dagegen reagiert **26** ausschließlich mit zwei Äquivalenten  $\text{HC}\equiv\text{CR}$

(R = Ph, *p*-Tol, 4-Methoxyphenyl), wobei durch NHC-Migration und anschließender Ringerweiterung von  $iPr_2Im$  die Komplexe  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(\eta^4-((RER-NHC)C_4H_2R_2))]$  (R = Ph **47**, *p*-Tol **48**, 4-Methoxyphenyl **49**) selektiv erhalten werden. In Gegenwart des elektronenarmen Methylpropiolats beginnt sich **26** dagegen zu zersetzen. Die Verbindungen **45** – **49** und **52** wurden anhand von multinuklearer NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie sowie hochauflösender Massenspektrometrie charakterisiert. Zusätzlich wurden die molekularen Strukturen aller Komplexe durch Einkristallstrukturanalyse bestätigt.

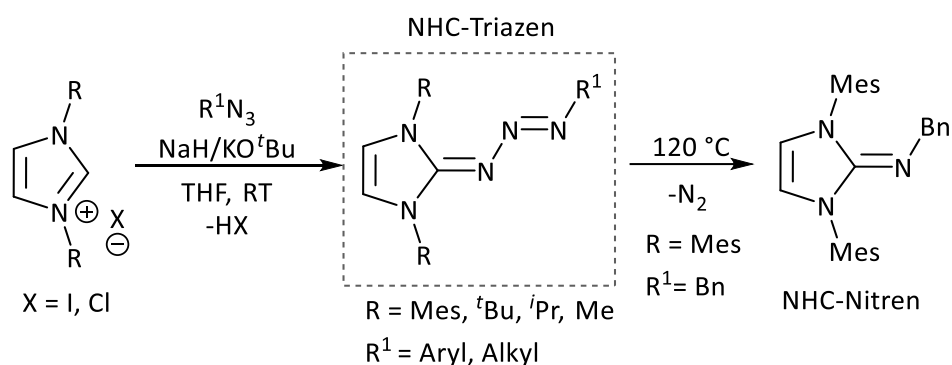
Gegenüber den elektronenreichen alkylsubstituierten Alkinen 2-Butin, 4-Octin sowie 1-Pentin erwiesen sich die Komplexe **26** und **34** als unreaktiv.



Die hier beschriebenen Ergebnisse demonstrieren damit erneut den zeitweisen unvorhersehbaren Charakter von *N*-Heterozyklischen Carbenen in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls und die daher teilweise limitierende Anwendung dieser Ligandenklasse.

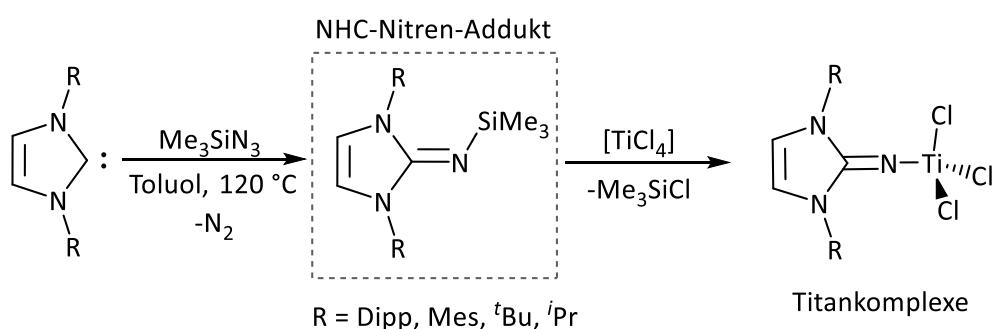
### 3.2.3 Reaktivität gegenüber Arylaziden

Azide sind 1,3-dipolare Reagenzien, welche als funktionelle Gruppe eine lineare  $N_3$ -Einheit aufweisen. Aufgrund ihrer vielseitigen Reaktivität dienen Organoazide  $R-N_3$  häufig als wertvolle Ausgangsreagenzien in der modernen Synthesechemie. Ein großes Anwendungsgebiet ist dabei unter anderem die nach Huisgen benannte 1,3-dipolare Zyklisierungsreaktion, zur Darstellung von Heterozyklen. Ein wesentlicher Aspekt der Reaktivität von Aziden ist die, meist schon bei geringer Energiezufuhr einsetzende, Freisetzung von molekularem Stickstoff aus dem  $N_3$ -Fragment. Dabei gebildete Nitrene  $[RN]$ , niedervalente Stickstoffverbindungen, sind hochreaktiv und reagieren schnell mit einer Vielzahl unterschiedlicher Substanzen. Somit lässt sich, ausgehend von organischen Aziden, die  $[RN]$ -Einheit auf verschiedenste Substrate übertragen, weshalb diese formal als Nitrenquelle dienen.<sup>[219]</sup> Organoazide reagieren unter anderem mit tertiären aryl- bzw. alkylsubstituierten Phosphanen  $PR_3$  unter Stickstoffeliminierung zu sogenannten Iminophosphoranen  $RN=PR_3$ , welche als Ausgangsverbindungen für viele organische funktionelle Gruppen, wie beispielsweise primäre Amine, dienen. Die sogenannte Staudinger-Reaktion wird in der modernen Synthesechemie daher häufig für den Aufbau komplexer Strukturen genutzt.<sup>[219]</sup> Mit *N*-Heterozyklischen Carbenen reagieren Organoazide dagegen zunächst (unter Erhalt der  $N_3$ -Einheit) zu NHC-Triazenen, welche eine 1,3-Tri-aza-butadien-Einheit ( $R_2Im=N-N=N-R$ ) als Strukturmotiv aufweisen. Die Darstellung derartiger NHC-Triazene wurde erstmals von Coffman und Winberg im Jahr 1965 beschrieben,<sup>[220]</sup> und erfolgt heutzutage meist nach einer von Bielawski *et al.* entwickelten Syntheseroute. Dabei lassen sich ausgehend von Imidazoliumsalzen  $[R_2ImH]X$  ( $X = I, Cl$ ) und Organoaziden unter milden Bedingungen die in Schema 39 gezeigten verschiedenartigen NHC-Triazene in hohen Ausbeuten darstellen.<sup>[221]</sup> Diese zeichnen sich durch eine außerordentlich hohe thermische Stabilität aus. Die Gruppe um Bielawski beobachtete lediglich für  $Mes_2Im=N_3Bn$  bei 120 °C eine vollständige Stickstoffeliminierung unter Bildung des NHC-stabilisierten Nitrens  $Mes_2Im=NBn$  in einer Staudinger-artigen Reaktion (vgl. Schema 39).<sup>[221]</sup>



**Schema 39:** Syntheseroute zur Darstellung verschiedener NHC-Triazene nach Bielawski et al.<sup>[221]</sup>

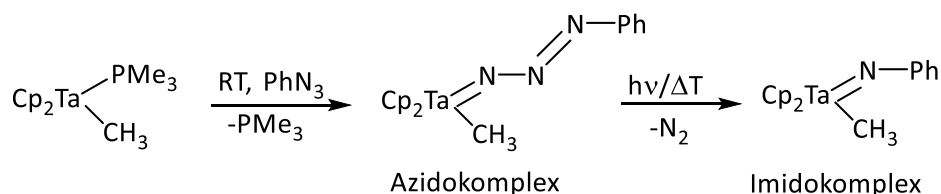
In der Literatur ist heutzutage eine sehr große Bandbreite verschiedener NHC-Triazene  $R_2Im=N_3R$  ( $R = \text{Aryl, Alkyl, EWG}$ ) bekannt, welche aufgrund ihres elektronischen *push-pull*-Systems häufig interessante photochemische Eigenschaften aufweisen.<sup>[222-223]</sup> Tamm et al. beschrieben in der Vergangenheit die Synthese verschiedener  $[R_2Im=NTMS]$ -Addukte ( $R = \text{Dipp, Mes, } ^t\text{Bu, } ^i\text{Pr}$ ), durch Umsetzung des entsprechenden NHCs mit Trimethylsilylazid ( $TMS-N_3$ ) in refluxierendem Toluol (vgl. Schema 40). Darüber hinaus gelang es der Gruppe um Tamm, ausgehend von derartigen NHC-Nitren-Addukten, die  $[R_2Im=N]$ -Einheit auf einige Übergangsmetalle zu übertragen.<sup>[224-227]</sup> Die dabei gebildeten sogenannten Imidazolin-2-iminato-Komplexe finden unter anderem Anwendung als Katalysatoren, wie beispielsweise als Präkatalysatoren in der Olefinpolymerisation.<sup>[228-229]</sup>



**Schema 40:** Darstellung verschiedener NHC-Nitrene  $R_2Im=NSiMe_3$  ( $R = \text{Dipp, Mes, } ^t\text{Bu, } ^i\text{Pr}$ ), sowie Umsetzung mit  $TiCl_4$  zu Imidazolin-2-iminato-Komplexen nach Tamm et al.<sup>[224-227]</sup>

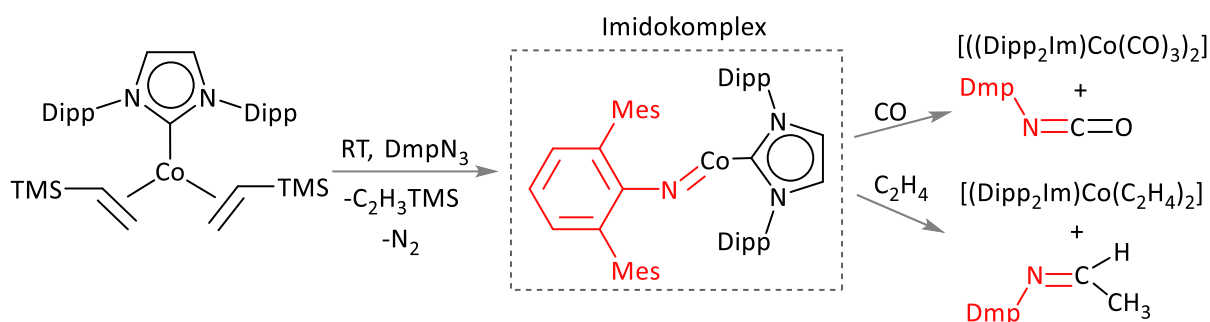
Des Weiteren ist es möglich, ausgehend von Organoaziden, das Nitrenfragment [RN] auf ein Übergangsmetall zu übertragen. Dabei koordiniert das Azid zunächst über die N<sub>3</sub>-Einheit an das Metallzentrum unter der Bildung eines Azidokomplexes, welcher formal einem Lewis-Säure-Lewis-Basen-Addukt entspricht. Diese sind jedoch meist nur sehr kurzlebig und zerfallen häufig, unter der Freisetzung von molekularem Stickstoff, zu terminalen Imidokomplexen, in welchen die Nitren-Einheit durch das Übergangsmetall stabilisiert wird.

Die strukturelle Charakterisierung eines derartigen Azidokomplexes gelang 1995 erstmals der Gruppe um Bergman für den in Schema 41 dargestellten Tantalokomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{N}_3\text{Ph})(\text{Me})]$ . Dieser zerfällt in Folge von thermischer Belastung bzw. photochemischer Bestrahlung, unter Stickstoffeliminierung zum terminalen Imidotantalokomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(=\text{NPh})(\text{Me})]$  (vgl. Schema 41).<sup>[230]</sup>



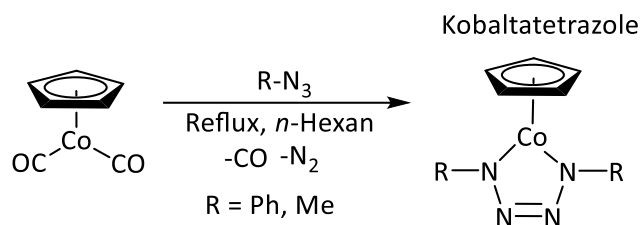
**Schema 41:** Synthese des Azidotantalokomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{N}_3\text{Ph})(\text{Me})]$  und dessen Weiterreaktion zum terminalen Imidotantalokomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(=\text{NPh})(\text{Me})]$  nach Bergman et al.<sup>[230]</sup>

Peters *et al.* berichteten im Jahr 2012 erstmals über die Synthese eines terminalen Kobaltimidokomplexes  $[\text{PhBP}_3]\text{Co}(=\text{N}p\text{-Tol})$ , ausgehend von  $[\text{PhBP}_3]\text{Co}(\text{PMe}_3)$  und *p*-Tolylazid.<sup>[231]</sup> Der Gruppe um Deng gelang 2015 die Darstellung eines zweifach-koordinierten Kobaltimidokomplexes  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Co}(=\text{NDmp})]$ , welcher zudem in der Lage ist, das [DmpN]-Nitrenfragment auf verschiedene Substrate, wie beispielsweise Kohlenstoffmonoxid oder Ethen zu übertragen (vgl. Schema 42).<sup>[232]</sup>



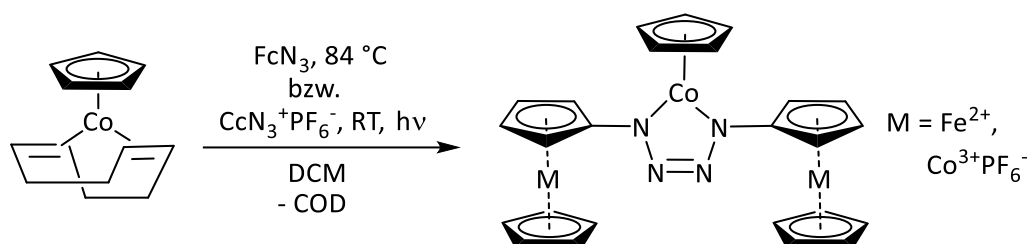
**Schema 42:** Darstellung des Kobaltimidokomplexes  $[(Dipp_2Im)Co(=NDmp)]$  und Übertragung des  $[DmpN]$ -Fragments auf Kohlenstoffmonoxid und Ethen nach Deng *et al.*<sup>[232]</sup>

In vielen Fällen reagieren terminale Imidokomplexe rasch mit einem weiteren Azid, unter der Freisetzung von molekularem Stickstoff, in einer [2+3]-Cycloadditionsreaktion zu einem fünfgliedrigen Metallatetrazol weiter. Die Reaktion des Bis(carbonyl)komplexes  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(CO)_2]$  mit den Organoaziden  $R-N_3$  ( $R = Ph, Me$ ) zu den in Schema 43 dargestellten Kobaltatetrazolkomplexen ist in der Literatur schon lange bekannt und wurde erstmals von Nakamura *et al.* im Jahr 1968 beschrieben (vgl. Schema 43).<sup>[233]</sup>



**Schema 43:** Darstellung der Kobaltatetrazolkomplexe  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(RN-N=N-NR)]$  ( $R = Ph, Me$ ) nach Nakamura *et al.*<sup>[233]</sup>

Daraufhin beschäftigten sich in den frühen 1980er Jahren verschiedene Arbeitsgruppen mit Kobaltatetrazolkomplexen, wobei das Hauptaugenmerk auf den photo- und elektrochemischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse lag.<sup>[234-238]</sup> Erst kürzlich veröffentlichten Bildstein *et al.*, ausgehend von  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(\eta^4-COD)]$  und Metallocenaziden ( $CcN_3^+PF_6^-$ : Kobaltoceniumylazid und  $FcN_3$ : Ferrocenylazid), die Synthese verschiedener trimetallischer Metallocenyl-substituierter Kobaltatetrazolkomplexe (vgl. Schema 44).<sup>[239]</sup>



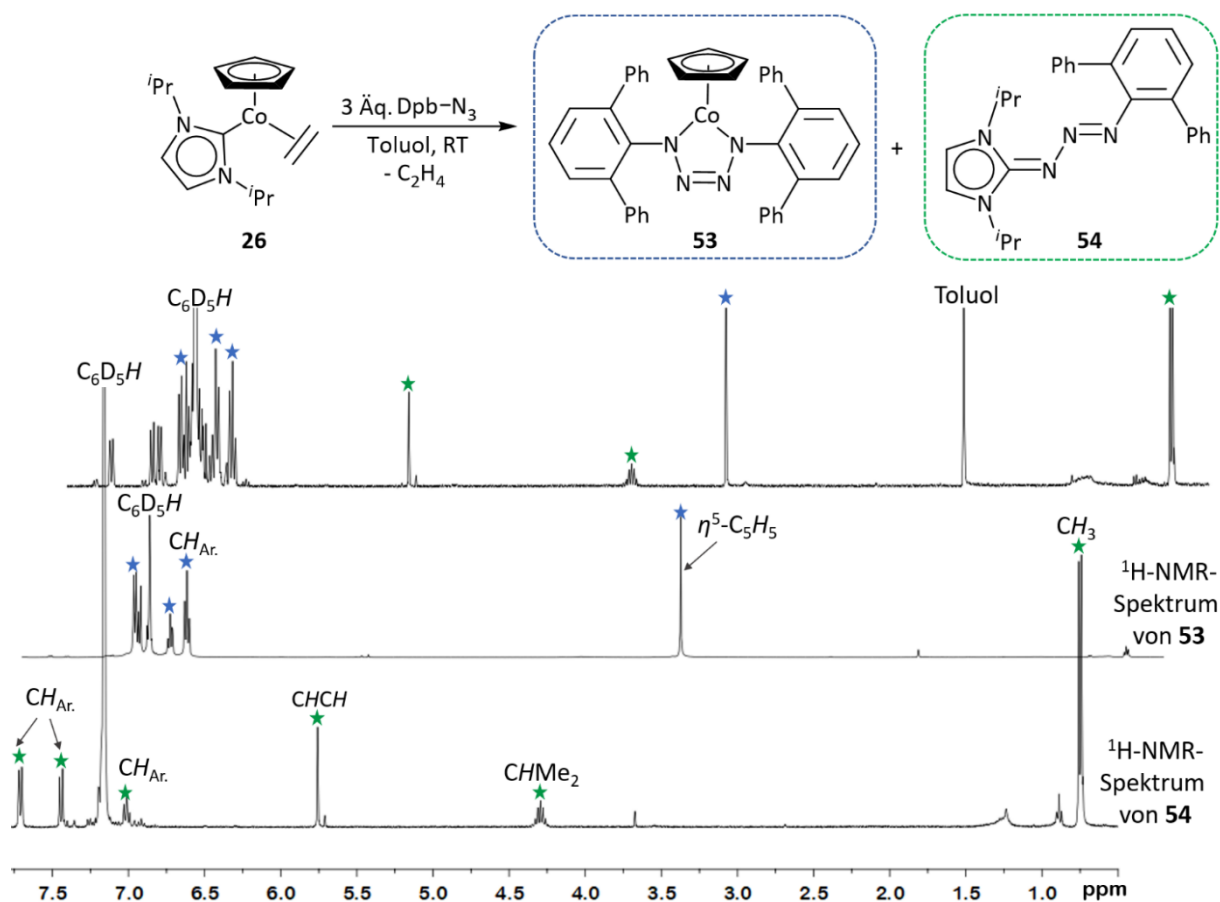
**Schema 44:** Darstellung der trimetallischen Metallocenyl-substituierten Kobaltotetrazole  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{RN-N=N-NR})]$  ( $R = \text{CcN}_3\text{PF}_6^-, \text{FcN}_3$ ) nach Bildstein et al.<sup>[239]</sup>

Diese weisen interessante elektrochemische Eigenschaften auf und können zum Teil als Katalysatoren in der elektrochemischen Reduktion von Essigsäure fungieren.<sup>[239]</sup>

Aufgrund der vielfältigen Reaktivitäten von Organoaziden sollte in der vorliegenden Arbeit das Reaktionsverhalten von NHC-stabilisierten Kobalthalbsandwichkomplexen gegenüber dieser Verbindungsklasse untersucht werden. Wie die Ergebnisse der Reaktivitätsstudien von **26** und **34** gegenüber Alkinen bereits gezeigt haben, unterscheiden sich diese zum Teil grundsätzlich von Komplexen des Typs  $[\text{CpCoL}_2]$  ( $L = \text{CO}, \text{Olefin}, \text{PR}_3$ ). Es galt daher den Einfluss der NHC-Liganden auf die Reaktivität gegenüber Organoaziden zu überprüfen.

Dazu wurde zunächst  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** mit 1-Azido-2,6-diphenylbenzol ( $\text{Dpb-N}_3$ ) umgesetzt.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch wird dabei die selektive Bildung einer definierten  $[\text{CoCp}]$ -Spezies beobachtet, wobei ein vollständiger Reaktionsumsatz erst nach der Zugabe von insgesamt drei Äquivalenten des Azids erfolgt. Verbindung **26** reagiert bei Raumtemperatur mit zwei Äquivalenten  $\text{Dpb-N}_3$  ebenfalls zum Kobaltotetrazolkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}((1,4\text{-Dpb})_2)\text{N}_4]$  **53**, unter Eliminierung von  $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ . Dieses reagiert mit einem weiteren Äquivalent  $\text{Dpb-N}_3$  zum NHC-Triazen  $^i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{N}_3\text{Dpb}$  **54**, welches durch Waschen mit *n*-Hexan aus der Reaktionslösung entfernt werden kann. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 52 die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des bei der Reaktion von **26** mit  $\text{Dpb-N}_3$  entstehenden Produktgemisches (oben) aus **53** (blau) und **54** (grün), sowie die Protonenspektren der einzelnen Verbindungen (**53**: mitte und **54**: unten) nach der Aufarbeitung dargestellt.



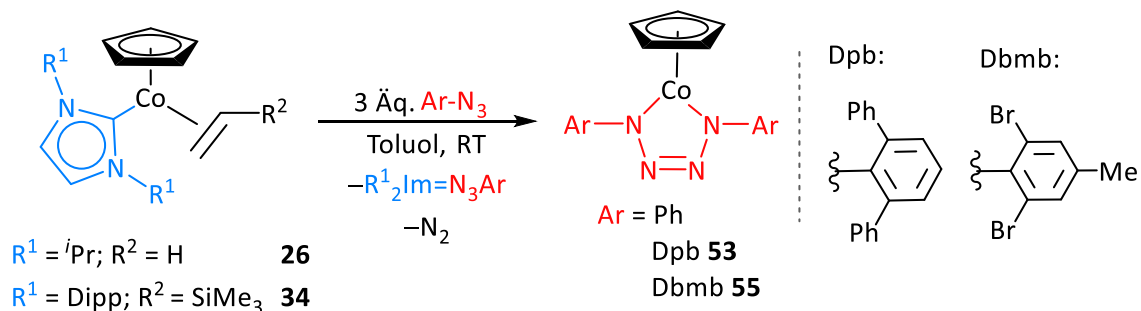


**Abbildung 52:**  $^1H$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(iPr_2Im)(\eta^2-C_2H_4)]$  **26** mit drei Äquivalenten 1-Azido-2,6-diphenylbenzol bei Raumtemperatur unter der Bildung von  $[(\eta^5-C_5H_5)Co((1,4-Dpb)_2N_4)]$  **53** (blau) und  $iPr_2ImN_3-Dpb$  **54** (grün), sowie die  $^1H$ -NMR-Spektren der isolierten Verbindungen **53** und **54** in  $C_6D_6$ .

Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $iPr_2Im=N_3Dpb$  **54** zeigt neben den charakteristischen Signalen der  $iPr_2Im$ -Einheit die Arylprotonen von 1-Azido-2,6-diphenylbenzol im erwarteten Bereich. Die Annahme, dass es sich bei dem Nebenprodukt um das NHC-Triazen **54** handelt, wurde mittels hochauflösender Massenspektrometrie bestätigt. Eine vollständige Charakterisierung von **54** wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht durchgeführt.

Um einerseits den Einfluss des NHC-Liganden ( $iPr_2Im$  vs.  $Dipp_2Im$ ), sowie andererseits den sterischen Einfluss des Arylazids auf den Reaktionsverlauf zu untersuchen, wurden die Komplexe **26** und **34**, neben  $Dpb-N_3$ , mit weiteren Arylaziden umgesetzt.

Beide Komplexe reagieren bei Raumtemperatur selektiv mit drei Äquivalenten der eingesetzten Azide  $\text{Ar-N}_3$  ( $\text{Ar} = \text{Ph}$ , 1-Azido-2,6-diphenylbenzol (Dpb), 1-Azido-2,6-dibrom-4-methylbenzol (Dbmb)) unter Bildung des Kobaltatetrazolkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{ArN=N=N-NAr})]$  und des entsprechenden NHC-Triazens  $\text{R}_2\text{Im=N}_3\text{Ar}$  ( $\text{R} = \textit{iPr}$ , Dipp) (vgl. Schema 45).

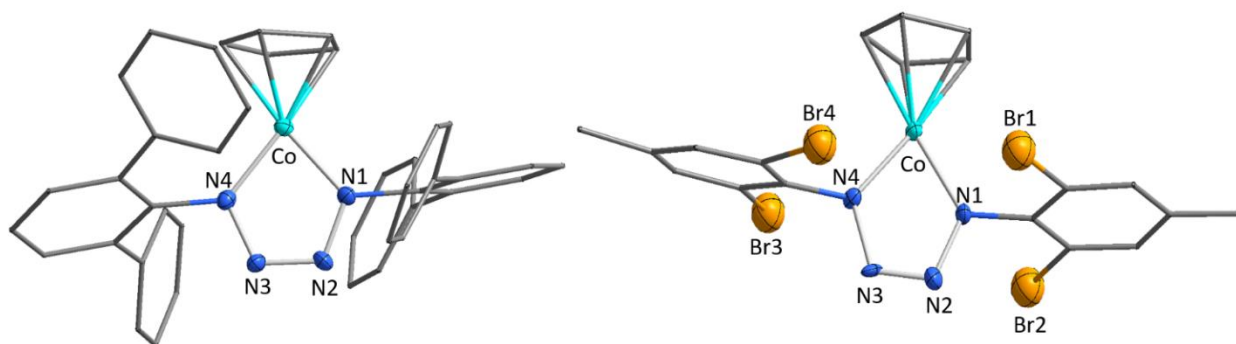


**Schema 45:** Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** mit drei Äquivalenten  $\text{Ar-N}_3$  ( $\text{Ar} = 1\text{-Azido-2,6-diphenylbenzol (Dpb)}$ ,  $1\text{-Azido-2,6-dibrom-4-methylbenzol (Dbmb)}$ ,  $\text{Ph}$ ) unter Bildung der Kobaltatetrazolkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}((1,4\text{-Ar})_2\text{N}_4)]$ . ( $\text{Ar} = \text{Dpb 53, Dbmb 55, Ph (literaturbekannt)}$ ).

Die Tetrazolkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}((1,4\text{-Dpb})_2\text{N}_4)]$  **53** bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}((1,4\text{-Dbmb})_2\text{N}_4)]$  **55** konnten als hellbraune Feststoffe in mäßigen Ausbeuten (23 % (**53**) bzw. 21 % (**55**)) isoliert werden und wurden mittels NMR- und IR-Spektroskopie, sowie hochauflösender Massenspektrometrie charakterisiert.

Aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **53** und **55** gehen neben dem Singulett für die Cyclopentadienylprotonen bei 3.67 ppm (**53**) bzw. 4.50 ppm (**55**) die Arylprotonen der am Stickstoffatom gebundenen Substituenten im erwarteten Bereich hervor. Darüber hinaus zeigt das Protonenspektrum für **55** bei 1.84 ppm ein weiteres Singulett für die Protonen der Methylgruppen des Arylsubstituenten. In den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren werden die Resonanzen der Cyclopentadienylliganden mit 79.1 ppm (**53**) bzw. 80.1 ppm (**55**) im erwarteten Bereich beobachtet.

Die molekularen Strukturen der Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}((1,4\text{-Dpb})_2\text{N}_4)]$  **53** bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}((1,4\text{-Dbmb})_2\text{N}_4)]$  **55** konnten durch Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden (vgl. Abbildung 53). Geeignete Einkristalle wurden jeweils mittels Gasphasendiffusion von *n*-Hexan in eine gesättigte Lösung von **53** bzw. **55** bei Raumtemperatur in Benzol erhalten.

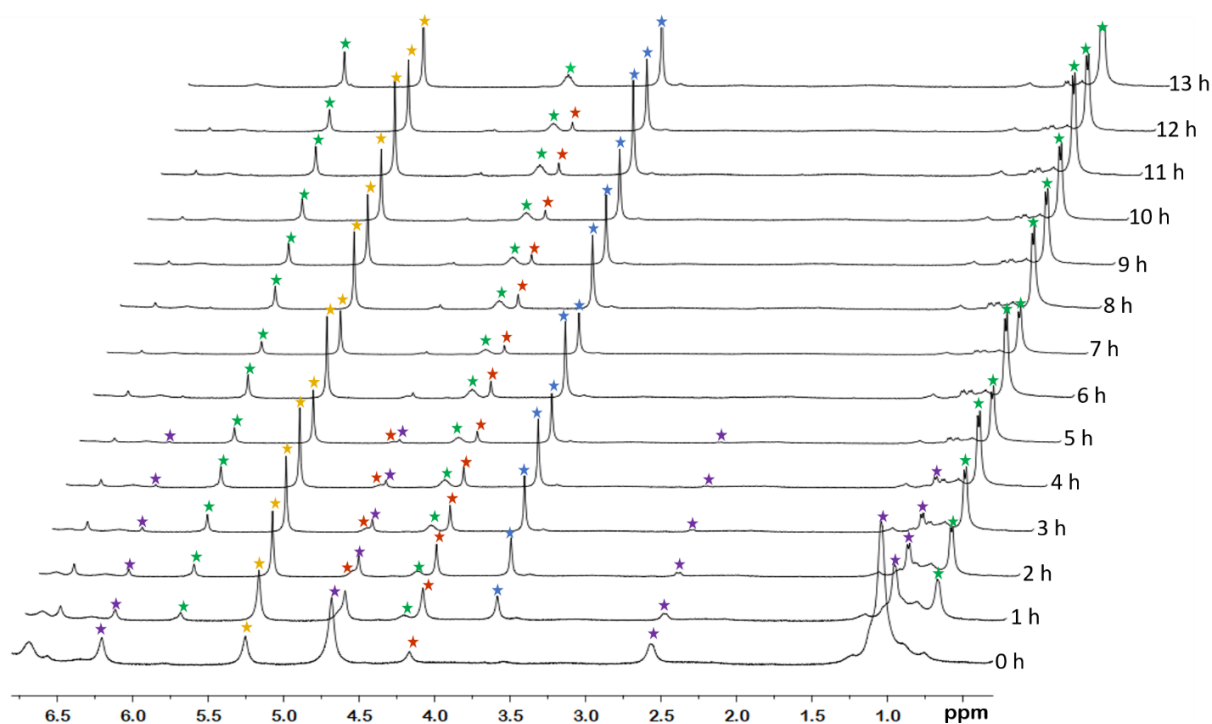


**Abbildung 53:** Molekülstrukturen der Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}((1,4\text{-Dpb})_2\text{N}_4)]$  **53** (links) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}((1,4\text{-Dbmb})_2\text{N}_4)]$  **55** (rechts) im Festkörper. (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden keine Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **53**: Co–( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>ctr.</sub> 1.6610(7), Co–N1 1.8052(30), Co–N4 1.8186(30), N1–N2 1.3520(43), N2–N3 1.2956(43), N3–N4 1.3604(42); N1–Co–N4 80.047(135), N1–Co–( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>ctr.</sub> 137.627(100), N4–Co–( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>ctr.</sub> 142.302(99). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in **55**: Co–( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>ctr.</sub> 1.6873(5), Co–N1 1.806(2), Co–N4 1.767(2), N1–N2 1.340(3), N2–N3 1.272(3), N3–N4 1.348(3); N1–Co–N4 77.56(9), N1–Co–( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>ctr.</sub> 143.801(74), N4–Co–( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>ctr.</sub> 136.285(74).

In den Metallatetrazolkomplexen **53** und **55** wird das zentrale Kobaltatom pseudo-trigonal planar von dem Cyclopentadienylliganden und den Stickstoffatomen N1 bzw. N4 des Tetrazolrings umgeben. Die Anordnung des Metallatetrazolgerüsts ist nahezu planar, während die an den Stickstoffatomen (N1 und N4) gebundenen Substituenten aus der Ringebene herausgekippt sind. Die N2=N3-Bindungslängen betragen 1.296(4) Å (**53**) bzw. 1.272(3) Å (**55**) und liegen im charakteristischen Bereich einer N=N-Doppelbindung. Dagegen sind die Bindungsabstände zu den Stickstoffatomen N1–N2 bzw. N3–N4 (**53**: 1.3520(43) Å bzw. 1.3604(42) Å; **55**: 1.340(3) Å bzw. 1.348(3) Å) erwartungsgemäß aufgeweitet und können einer N–N-Einfachbindung zugeordnet werden.<sup>[240–241]</sup> Die Bindungslängen Co–N1 bzw. Co–N4 liegen mit 1.8052(30) Å bzw. 1.8186(30) Å in **53** sowie 1.806(2) Å bzw. 1.767(2) Å in **55** im Bereich zwischen einer Metall-Stickstoff-Einfachbindung (1.95 Å – 2.15 Å) und einer Metall-Stickstoff-Mehrfachbindung (1.59 Å – 1.69 Å).<sup>[231–232, 242–245]</sup> Alle ermittelten Bindungslängen und -winkel von **53** bzw. **55** sind gut mit den Strukturparametern literaturbekannter Kobaltatetrazolkomplexe in Einklang zu bringen.<sup>[238–239]</sup>

Um einen detaillierteren Einblick in den Mechanismus dieser Reaktionen zu erhalten, wurde exemplarisch die Reaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** mit 1-Azido-2,6-diphenylbenzol <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht. Dazu wurde **26** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei

Raumtemperatur mit drei Äquivalenten Dpb-N<sub>3</sub> versetzt und der Reaktionsfortschritt über einen Zeitraum von 13 Stunden in Abständen von 60 Minuten <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch verfolgt, wobei die Bildung eines definierten Intermediates beobachtet wird (vgl. Abbildung 54).

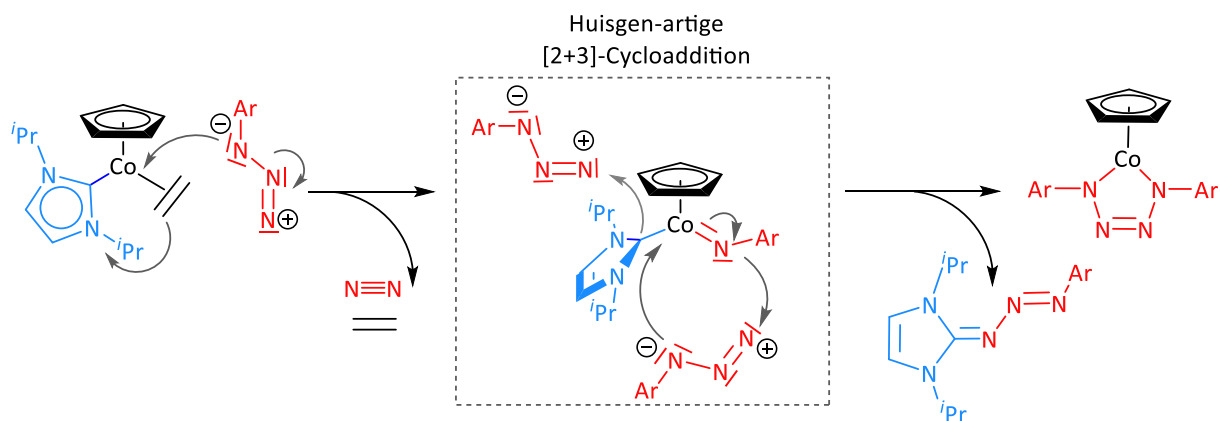


**Abbildung 54:** Ausschnitte aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (zwischen 0.5 und 7.0 ppm) des NMR-Zeitverlaufexperimentes der Reaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** (violett) mit drei Äquivalenten Dpb-N<sub>3</sub> (gemessen bei Raumtemperatur in 60 Minuten Abständen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) unter Bildung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}((1,4\text{-Dpb})_2\text{N}_4)]$  **53** (blau) und  $\text{Pr}_2\text{Im}=\text{N}_3\text{Dpb}$  **54** (grün), sowie eines definierten Intermediates (rot).

Direkt nach der Zugabe von Dpb-N<sub>3</sub> geht aus dem Protonenspektrum neben den Resonanzen der beiden Edukte ein zusätzlicher Signalsatz (rot) unter Verdrängung von Ethen (gelb) hervor. Bereits nach einer Stunde Reaktionszeit sind <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch Spuren von **53** (blau) und **54** (grün) detektierbar. Die Resonanzen des eingesetzten Kobaltkomplexes **26** werden nach fünf Stunden im Protonenspektrum nicht mehr beobachtet, und es gehen ferner die Signale von **53** und **54** sowie des gebildeten Intermediates hervor.

Im weiteren Reaktionsverlauf über einen Zeitraum von sieben Stunden nimmt die Signalintensität des gebildeten Zwischenproduktes stetig ab. Nach insgesamt 13 Stunden Reaktionszeit lassen sich im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lediglich die bekannten Signale von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}((1,4\text{-Dpb})_2)\text{N}_4]$  **53** und  $^i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{N}_3\text{Dpb}$  **54** entnehmen.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass **26** direkt nach der Zugabe von  $\text{Dpb-N}_3$  bei Raumtemperatur zu einem definierten Intermediat reagiert, unter gleichzeitiger Abspaltung des Ethenliganden. Es wird angenommen, dass es sich hierbei um den intermediär gebildeten terminalen Imidokomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(^i\text{Pr}_2\text{Im})(=\text{NDpb})]$  handelt, welchem, neben einem Singulett der Cyclopentadienylprotonen bei 4.17 ppm, ein vollständiger Signalsatz von  $^i\text{Pr}_2\text{Im}$  zugeordnet werden kann. Ausgehend von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(^i\text{Pr}_2\text{Im})(=\text{NDpb})]$  kommt es daraufhin rasch in einer formalen [2+3]-Huisgen-artigen Cycloadditionsreaktion mit einem weiteren Äquivalent  $\text{Dpb-N}_3$  zur Bildung des Metallatetrazols und NHC-Triazens. Der postulierte Reaktionsmechanismus ist in Schema 46 dargestellt.



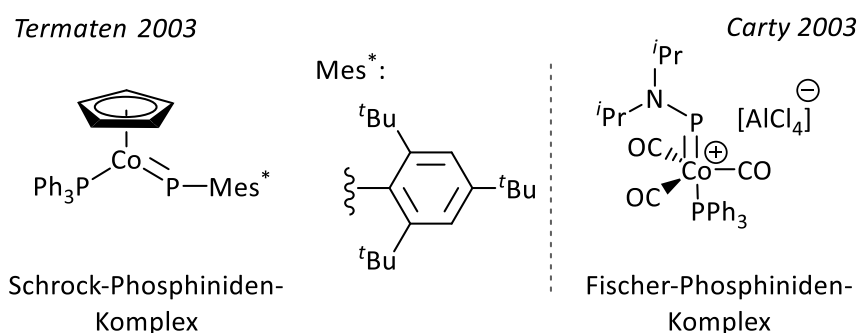
**Schema 46:** Postulierter Mechanismus für die Reaktion von **26** und **34** mit Arylaziden zu den Tetrazolkomplexen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}((1,4\text{-Dpb})_2)\text{N}_4]$  **53** bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}((1,4\text{-Dbmb})_2)\text{N}_4]$  **55** und den entsprechenden NHC-Triazinen.

Die hier beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass die Kobalthalbsandwichkomplexe **26** und **34** mit den Arylaziden  $\text{Ar-N}_3$  ( $\text{Ar} = \text{Ph}$ , 1-Azido-2,6-diphenylbenzol (Dpb), 1-Azido-2,6-dibrom-4-methylbenzol (Dbmb)), selektiv zu Kobaltatetrazolkomplexen der allgemeinen Form  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{ArN-N=N-NAr})]$  reagieren. Die NHC-Liganden werden im Laufe der Reaktion abgespalten und bilden mit einem weiteren Azidäquivalent ein NHC-Triazen  $\text{R}_2\text{ImN}_3\text{Ar}$ , welche aus der Reaktionslösung entfernt und im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter charakterisiert wurden. Die neuartigen Kobaltatetrazolkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}((1,4\text{-Dpb})_2\text{N}_4)]$  **53** bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}((1,4\text{-Dbmb})_2\text{N}_4)]$  **55** wurden anhand von multinuklearer NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie sowie hochauflösender Massenspektrometrie charakterisiert, und die molekularen Strukturen der Verbindungen zusätzlich durch Einkristallstrukturanalyse bestätigt. Die spektroskopischen Daten sowie Bindungsparameter der Verbindungen **53** und **55** stimmen dabei gut mit literaturbekannten Kobaltatetrazolkomplexen überein. Während für die Synthese von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{ArN-N=N-NAr})]$ -Komplexen, ausgehend von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$  bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-COD})]$ , in der Literatur meist drastische Reaktionsbedingungen beschrieben werden (hohe Reaktionstemperaturen bzw. photochemische Bestrahlung), gelingt die Darstellung der Tetrazolkomplexe **53** und **55** ausgehend von den NHC-stabilisierten Halbsandwichkomplexen **26** und **34** bereits bei Raumtemperatur. Aufgrund  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischer Untersuchungen der Reaktion von **26** mit 1-Azido-2,6-diphenylbenzol wird vermutet, dass die Reaktion über einen intermediär gebildeten terminalen Imidokomplex des Typs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{NHC})(=\text{NAr})]$  verläuft.

### 3.3 DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT NHC-PHOSPHINIDEN-STABILISierter KOBALTKOMPLEXE

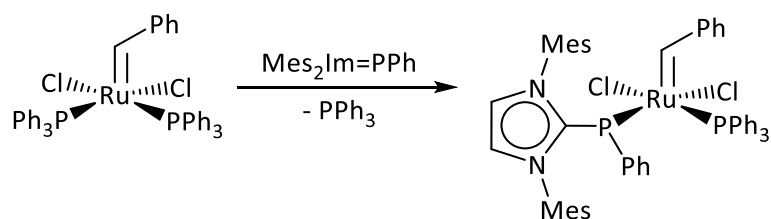
Phosphinidene sind niedervalente Sechs-Elektronen-Spezies des Phosphors und stellen damit die P-analogen Verbindungen zu beispielsweise den Carbenen, Silylenen und Nitrenen dar. Aufgrund des bevorzugten Triplett-Grundzustands sind Phosphinidene äußerst reaktiv und daher in freier Form nur sehr schwer zugänglich. Jedoch kann, durch die Einführung geeigneter  $\pi$ -Donorsubstituenten (beispielsweise Aminogruppen) am Phosphoratom, der Singulett-Zustand gegenüber dem Triplett-Zustand energetisch abgesenkt werden. Durch den Einsatz sterisch sehr anspruchsvoller Substituenten an den Stickstoffatomen gelang der Gruppe um Bertrand im Jahr 2016 die Isolierung des ersten stabilen Singulett-Phosphino-Phosphinidens.<sup>[246]</sup>

Eine gängige Methode zur Stabilisierung von Phosphinidenen ist die Bildung terminaler Übergangsmetall-Phosphindenkomplexe. Diese können, analog zu den Carbenen, in nukleophile „Schrock“- und elektrophile „Fischer-artige“ Phosphinidenkomplexe unterteilt werden.<sup>[247-248]</sup> DFT-Rechnungen zufolge wird der nukleophile Charakter des Phosphoratoms in „Schrock-Phosphinidenkomplexen“ durch starke  $\sigma$ -Donorliganden am Metallatom (z.B. Phosphane, Amine, Alkyl- und Arylliganden) begünstigt. Liganden mit starken  $\pi$ -Akzeptorfähigkeiten (z.B. Carbonyl- und Nitrosylliganden) verringern dagegen die Elektronendichte am Phosphoratom in elektrophilen „Fischer-Phosphinidenkomplexen“, welche daher häufig durch geeignete Lewis-Basen stabilisiert werden.<sup>[247-248]</sup> Die nukleophilen „Schrock-Phosphinidenkomplexe“ bilden dabei die deutlich größere Gruppe und finden häufig Anwendung als Reagenzien in Phospha-Wittig Reaktionen. Hierbei wird die [PR]-Einheit auf eine organische Carbonylverbindung (Aldehyd bzw. Keton) übertragen unter der Bildung eines Phosphaalkens.<sup>[249-250]</sup> Dagegen werden „Fischer-artige“ Phosphinidenkomplexe beispielsweise in [1+2]-Cycloadditionsreaktionen, zur Darstellung dreigliedriger Phosphirane, eingesetzt.<sup>[251]</sup> Ein Beispiel für einen terminalen Phosphiniden-Kobaltkomplex des Schrocktyps, sowie für einen kationischen „Fischer-artigen“ Phosphiniden-Kobaltkomplex ist in Abbildung 55 dargestellt.<sup>[252-255]</sup>



**Abbildung 55:** Links: Beispiel eines terminalen Phosphiniden-Kobaltkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{PPh}_3)(=\text{PMes}^*)]$  nach dem Schrocktyp.<sup>[252-253]</sup> Rechts: Beispiel eines terminalen kationischen „Fischer-artigen“ Phosphiniden-Kobaltkomplexes  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(=\text{PN}^i\text{Pr}_2)][\text{AlCl}_4]$ .<sup>[254-255]</sup>

Neben der Koordination an ein Übergangsmetall bietet die Addition eines *N*-Heterozyklischen Carbens eine weitere sehr effektive und elegante Art, elektronenarme Phosphinidene zu stabilisieren. Seit der Darstellung der ersten NHC-stabilisierten Phosphinidene durch Arduengo *et al.* im Jahr 1997<sup>[256-257]</sup> ist die Reaktivität derartiger Addukte ein aktuelles Forschungsgebiet. Dabei liegt das Hauptaugenmerk auf der Darstellung und der Reaktivität von NHC-Phosphiniden-substituierten Übergangsmetallkomplexen.<sup>[258]</sup> Eine der ersten Arbeiten auf diesem Gebiet veröffentlichte die Gruppe um Lavoie im Jahr 2014 mit der Synthese des in Schema 47 dargestellten Rutheniumkomplexes  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(=\text{CHPh})(\text{Mes}_2\text{Im}=\text{PPh})]$ .<sup>[259]</sup>

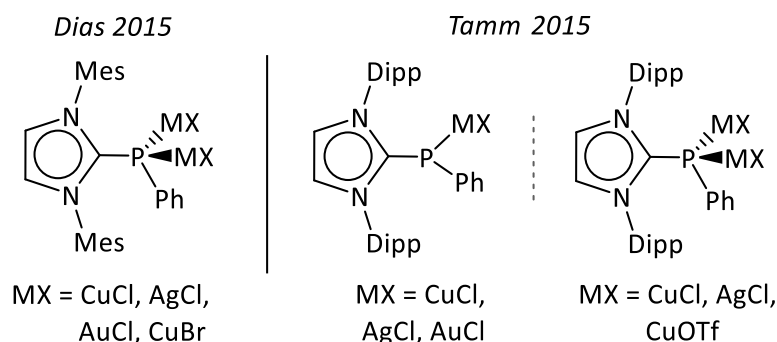


**Schema 47:** Synthese von  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(=\text{CHPh})(\text{Mes}_2\text{Im}=\text{PPh})]$  nach Lavoie *et al.*<sup>[259]</sup>

Dabei handelt es sich um einen modifizierten Grubbskatalysator der ersten Generation, wobei einer der Phosphanliganden durch das NHC-Phosphiniden ( $\text{Mes}_2\text{Im}=\text{PPh}$ ) ersetzt wurde. Untersuchungen zur Reaktivität von  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(=\text{CHPh})(\text{Mes}_2\text{Im}=\text{PPh})]$  als Katalysator in Ringschluss-Metathesereaktionen führten jedoch lediglich zur Zersetzung des Komplexes.<sup>[259]</sup> Die Arbeitsgruppen um Dias<sup>[260]</sup> und Tamm<sup>[261]</sup> beschrieben kurze Zeit später die Darstellung der in Abbildung 56 gezeigten NHC-Phosphiniden-Münzmetallkomplexe verschiedener

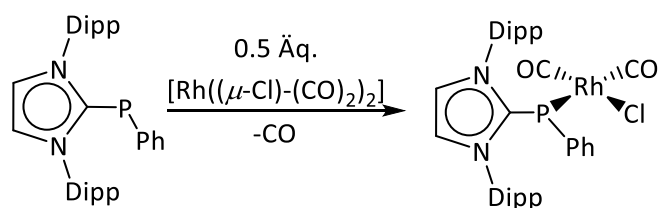


Zusammensetzungen  $[(MX)_2(R_2Im=PPh)]$  bzw.  $[(MX)(R_2Im=PPh)]$  ( $M = Cu, Ag, Au$ ;  $X = Cl, Br, OTf$ ).



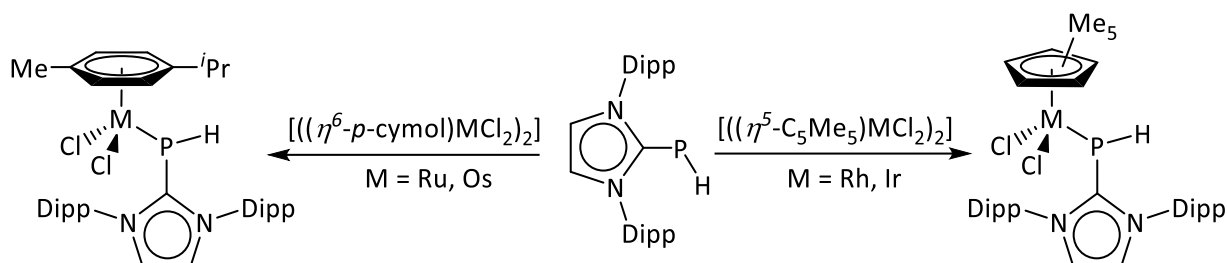
**Abbildung 56:** Links: Komplexe der Zusammensetzung  $[(MX)_2(Mes_2Im=PPh)]$  ( $MX = CuCl, AgCl, AuCl, CuBr$ ) von Dias et al.<sup>[260]</sup> Rechts: NHC-Phosphiniden-Komplexe  $[(MCl)(Dipp_2Im=PPh)]$  ( $M = Cu, Ag, Au$ ) bzw.  $[(MX)_2(Dipp_2Im=PPh)]$  ( $MX = CuCl, AgCl, CuOTf$ ) von Tamm et al.<sup>[261]</sup>

Darüber hinaus lassen sich in der Literatur einige Beispiele für NHC-Phosphiniden-substituierte Pentacarbonylkomplexe  $[M(CO)_5(Dipp_2Im=PR)]$  ( $R = H, Ph, Mes$ ) von Metallen der Gruppe 6 ( $M = Cr, Mo, W$ ) finden.<sup>[262-263]</sup> Die Darstellung derartiger Komplexe wird dabei einerseits durch die Umsetzung der NHC-Phosphinidene mit den Hexacarbonylkomplexen  $[M(CO)_6]$  ( $M = Cr, Mo, W$ ),<sup>[262]</sup> sowie andererseits durch die Reaktion mit den Pentacarbonylkomplexen  $[M(L)(CO)_5]$  ( $M = W, Mo$ ;  $L = NMe_3, THF$ ) erreicht.<sup>[263]</sup> Ebenso veröffentlichte die Arbeitsgruppe um Tamm die Synthese des in Schema 48 dargestellten NHC-Phosphiniden-substituierten Rhodiumcarbonylkomplexes  $[RhCl(CO)_2(Dipp_2Im=PPh)]$ , ausgehend von dem dinuklearen Komplex  $[(Rh(\mu-Cl)(CO)_2)_2]$ .<sup>[263]</sup>



**Schema 48:** Synthese von  $[RhCl(CO)_2(Dipp_2Im=PPh)]$  nach Tamm et al.<sup>[263]</sup>

Ebenfalls beschrieb die Gruppe um Tamm 2017 erstmals für 4d- und 5d-Metalle der Gruppen 8 und 9 die Synthese der in Schema 49 dargestellten NHC-Phosphiniden-stabilisierten Halbsandwichkomplexe  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{MCl}_2(\text{Dipp}_2\text{Im=PH})]$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}_2(\text{Dipp}_2\text{Im=PH})]$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ).<sup>[264]</sup>

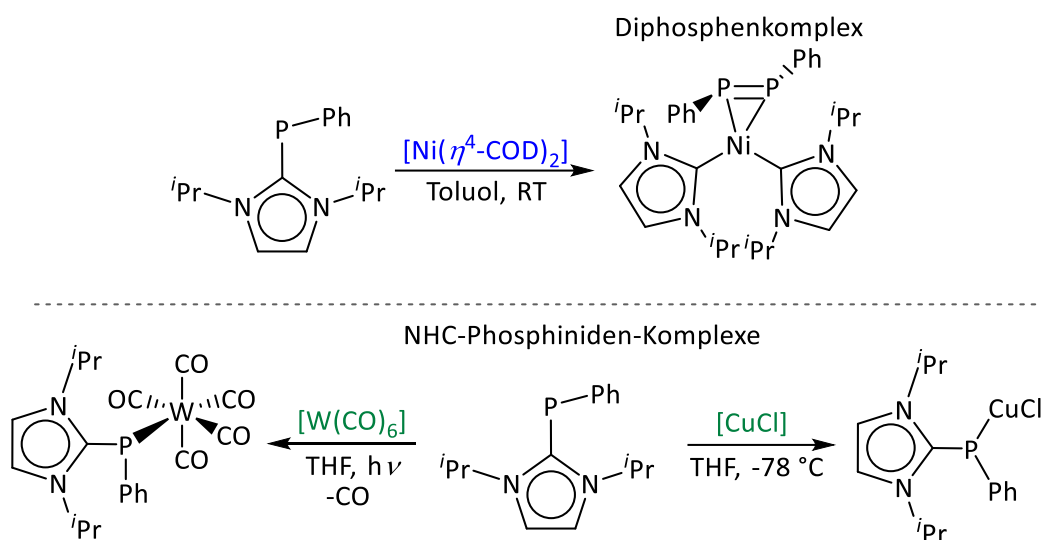


**Schema 49:** Darstellung der Komplexe  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymol})\text{MCl}_2(\text{Dipp}_2\text{Im=PH})]$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}_2(\text{Dipp}_2\text{Im=PH})]$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) nach Tamm et al.<sup>[264]</sup>

Heutzutage ist eine sehr große Bandbreite an verschiedenen NHC-stabilisierten Phosphinidenen in der Literatur beschrieben. Jedoch beschränkt sich die Koordination dieser Addukte an ein Übergangsmetall häufig auf Metalle der Gruppe 6 und 10, sowie auf die höheren Homologen der Gruppe 8 und 9.<sup>[258]</sup> Dagegen sind NHC-Phosphiniden-stabilisierte Komplexe von 3d-Metallen, beispielsweise der Gruppen 8 und 9, bis dato unbekannt.

### 3.3.1 Darstellung ${}^i\text{Pr}_2\text{Im=PPh}$ -substituierter Kobaltkomplexe

In der eigenen Arbeitsgruppe wurde in der Vergangenheit ebenfalls eine sehr effiziente Syntheseroute zur Darstellung verschiedener NHC-Phosphinidene  $\text{NHC=PR}$  entwickelt. Einerseits konnte dabei das eingesetzte *N*-Heterozyklische Carben ( $\text{NHC} = {}^i\text{Pr}_2\text{Im}$ ,  $\text{Me}_2\text{Im}$ ,  $\text{Mes}_2\text{Im}$ ,  $\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ ) variiert werden, sowie andererseits der sterische Anspruch des am Phosphoratom gebundenen Arylsubstituenten ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{Mes}$ ).<sup>[265]</sup> Darüber hinaus wurde die Reaktivität von  ${}^i\text{Pr}_2\text{Im=PPh}$  gegenüber einer Reihe an Übergangsmetallkomplexen untersucht. Die Umsetzung von  ${}^i\text{Pr}_2\text{Im=PPh}$  mit  $[\text{Ni}(\eta^4\text{-COD})_2]$  führte dabei zur Spaltung der Phosphor-Carben-Bindung und der Bildung des in Schema 50 dargestellten Diphosphenkomplexes  $[\text{Ni}({}^i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-PhP=PPh})]$ , unter formaler Kombination zweier Phosphinideneinheiten. Dagegen reagiert  ${}^i\text{Pr}_2\text{Im=PPh}$  mit Wolframhexacarbonyl bzw. Kupfer(I)-chlorid zu den entsprechenden NHC-Phosphiniden-substituierten Komplexen  $[\text{W}(\text{CO})_5({}^i\text{Pr}_2\text{Im=PPh})]$  bzw.  $[\text{CuCl}({}^i\text{Pr}_2\text{Im=PPh})]$  (vgl. Schema 50).<sup>[265]</sup>



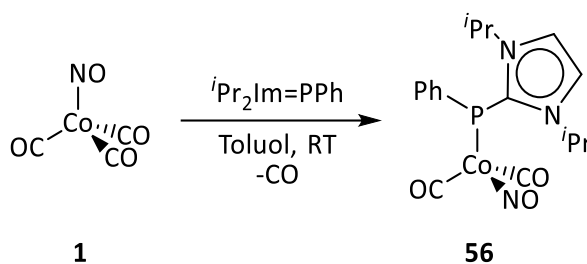
**Schema 50:** Oben: Umsetzung von  $[Ni(COD)_2]$  mit  $iPr_2Im=PPh$  zum Diphosphenkomplex  $[Ni(iPr_2Im)(\eta^2-PhP=PPh)]$ . Unten: Darstellung der NHC-Phosphiniden-Komplexe  $[W(CO)_5(iPr_2Im=PPh)]$  bzw.  $[CuCl(iPr_2Im=PPh)]$  durch Umsetzung von  $iPr_2Im=PPh$  mit  $[W(CO)_6]$  bzw.  $[CuCl]$ .<sup>[265]</sup>

Im Gegensatz dazu kommt es bei der Reaktion von  $iPr_2Im=PPh$  mit Nickeltetracarbonyl zur Bildung zweier definierter Verbindungen. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum enthält zwei vollständige Signalsätze für  $iPr_2Im=PPh$ , welche jeweils im Vergleich zu den Resonanzen des freien NHC-Phosphinidens verschoben sind. Das dazugehörige  $^{31}P$ -NMR-Spektrum zeigt für die Reaktionsprodukte mit einer chemischen Verschiebung von  $-59.7$  ppm bzw.  $-25.5$  ppm Signale im charakteristischen Bereich von literaturbekannten NHC-Phosphiniden-Carbonylkomplexen.<sup>[265]</sup> Eine genaue Aufklärung, um welche Verbindungen es sich dabei handelt, blieb jedoch bislang erfolglos.

Basierend auf den Ergebnissen der eigenen Gruppe sollte in der vorliegenden Arbeit die Reaktivität des NHC-Phosphinidens  $iPr_2Im=PPh$  gegenüber verschiedenen Kobaltkomplexen untersucht werden. Hierfür wurde zum einen der Tri(carbonyl)(nitrosyl)komplex  $[Co(CO)_3(NO)]$  **1** (vgl. Kap. 3.1.1), sowie der thermisch stabile Bis(olefin)komplex  $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(\eta^2-C_2H_4)_2]$  **35** (vgl. Kap. 3.2.1) verwendet.

**Reaktivität von  $i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh}$  gegenüber  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})]$  **1****

Wie zuvor erwähnt, sind in der Literatur neben dem von Tamm *et al.* veröffentlichten Rhodiumcarbonylkomplex  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{Dipp}_2\text{Im}=\text{PPh})]$ <sup>[264]</sup> überwiegend NHC-Phosphiniden-substituierte Pentacarbonylkomplexe der Gruppe 6 bekannt.<sup>[262-263]</sup> In der eigenen Arbeitsgruppe führte die Reaktion von  $i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh}$  mit Wolframhexacarbonyl ebenfalls zur Bildung des einfach NHC-Phosphiniden-substituierten Wolframkomplexes  $[\text{W}(\text{CO})_5(i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh})]$ , während sich die Reaktion mit Nickeltetra-carbonyl als unselektiv erwies. Im Gegensatz dazu reagiert der zu  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  isoelektronische Tri(carbonyl)(nitrosyl)komplex  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})]$  **1** mit einem Äquivalent  $i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh}$  bereits bei Raumtemperatur unter Abspaltung eines Carbonylliganden zu dem NHC-Phosphiniden-substituierten Kobalt(carbonyl)(nitrosyl)komplex  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh})]$  **56**, welcher als roter Feststoff in mäßigen Ausbeuten isoliert werden konnte (42 %) (vgl. Schema 51).

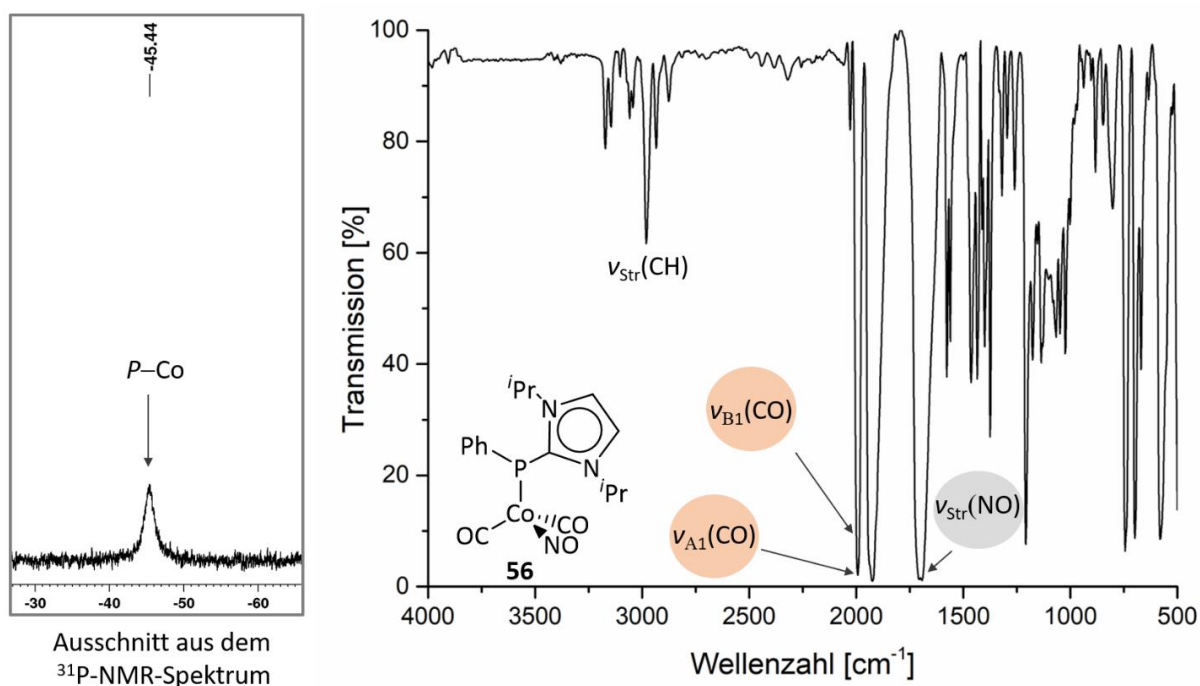


**Schema 51:** Stöchiometrische Umsetzung von  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})]$  **1** mit  $i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh}$  unter Bildung des NHC-Phosphiniden-stabilisierten Kobalt(carbonyl)(nitrosyl)komplexes  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh})]$  **56**.

Die Verbindung **56** wurde anhand von NMR- und IR-Spektroskopie, sowie hochauflösender Massenspektrometrie charakterisiert. Die Reinheit von **56** konnte zusätzlich mittels Elementaranalyse bestätigt werden.

Aus dem Protonenspektrum von **56** gehen die charakteristischen Signalsätze der gebundenen  $i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Einheit hervor. Die Methylprotonen zeigen ein Dublett bei 0.82 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 6.70$  Hz), während die Methinprotonen, aufgrund einer zusätzlichen  $^4J_{\text{PH}}$ -Kopplung (1.35 Hz) mit dem  $^{31}\text{P}$ -Kern, als Dublett von einem Septett bei 5.02 ppm detektiert werden. Das Signal der Rückgratprotonen geht dagegen (aufgrund der nicht aufgelösten  $^4J_{\text{PH}}$ -Kopplung) als verbreitertes Dublett bei 6.07 ppm hervor. Die Resonanzen der Arylprotonen des Phosphor-gebundenen Phenylsubstituenten können jeweils als ein Multiplett im erwarteten Bereich identifiziert werden. Das Signal des NHC-Carbenkohlenstoffatoms von  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh})]$  **56** wird im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als Dublett bei 163.7 ppm mit 136

einer  $^1J_{PC}$ -Kopplungskonstante von 91.2 Hz detektiert und liegt damit eindeutig außerhalb des charakteristischen Verschiebungsbereichs Kobalt-gebundener NHC-Carbenkohlenstoffatome (NCN:  $\delta = 180 - 220$  ppm).<sup>[74, 77-78]</sup> Die Resonanzen der Carbonylkohlenstoffatome konnten aufgrund des starken Quadrupolmomentes von  $^{59}\text{Co}$  nicht ermittelt werden. Aus dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum geht für **56** ein breites Signal bei  $-45.5$  ppm hervor, welches gut mit den entsprechenden Phosphorresonanzen der literaturbekannten NHC-Phosphiniden-Carbonylkomplexe (NHC=PR:  $\delta = -25$  bis  $-164$  ppm),<sup>[263]</sup> sowie des Wolframkomplexes  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{Pr}_2\text{Im=PPh})]$  ( $^{31}\text{P}$ :  $\delta = -81.1$  ppm)<sup>[265]</sup> übereinstimmt. Die zusätzliche Verbreiterung des detektierten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals von **56** bestätigt die Koordination von  $\text{Pr}_2\text{Im=PPh}$  über das Phosphoratom an das zentrale Kobaltatom (vgl. Abbildung 57, links).



**Abbildung 57:** Ausschnitt des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums (links) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  sowie IR-Spektrum (rechts) von  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{Pr}_2\text{Im=PPh})]$  **56**.

Das IR-Spektrum zeigt für  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im=PPh})]$  **56** neben dem Signal der Nitrosylstretschwingung bei  $1694\text{ cm}^{-1}$  zwei weitere intensive Banden bei Wellenzahlen von  $1925\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1992\text{ cm}^{-1}$ , welche den Stretschwingungen ( $B_1$  bzw.  $A_1$ ) der verbleibenden Carbonylliganden zugeordnet werden können (vgl. Abbildung 57, rechts).

Eine Gegenüberstellung der wichtigsten NMR- und IR-spektroskopischen Daten von  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im=PPh})]$  **56** mit denen des Rhodiumcarbonylkomplexes  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{Dipp}_2\text{Im=PPh})]$  von Tamm *et al.* sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

**Tabelle 12:** Gegenüberstellung ausgewählter NMR-spektroskopischer Resonanzen (in ppm), Kopplungskonstanten (in Hz) sowie IR-spektroskopischer Schwingungsbanden (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der NHC-Phosphiniden-substituierten Komplexe  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{Dipp}_2\text{Im=PPh})]$ <sup>[263]</sup> und  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im=PPh})]$  **56**.

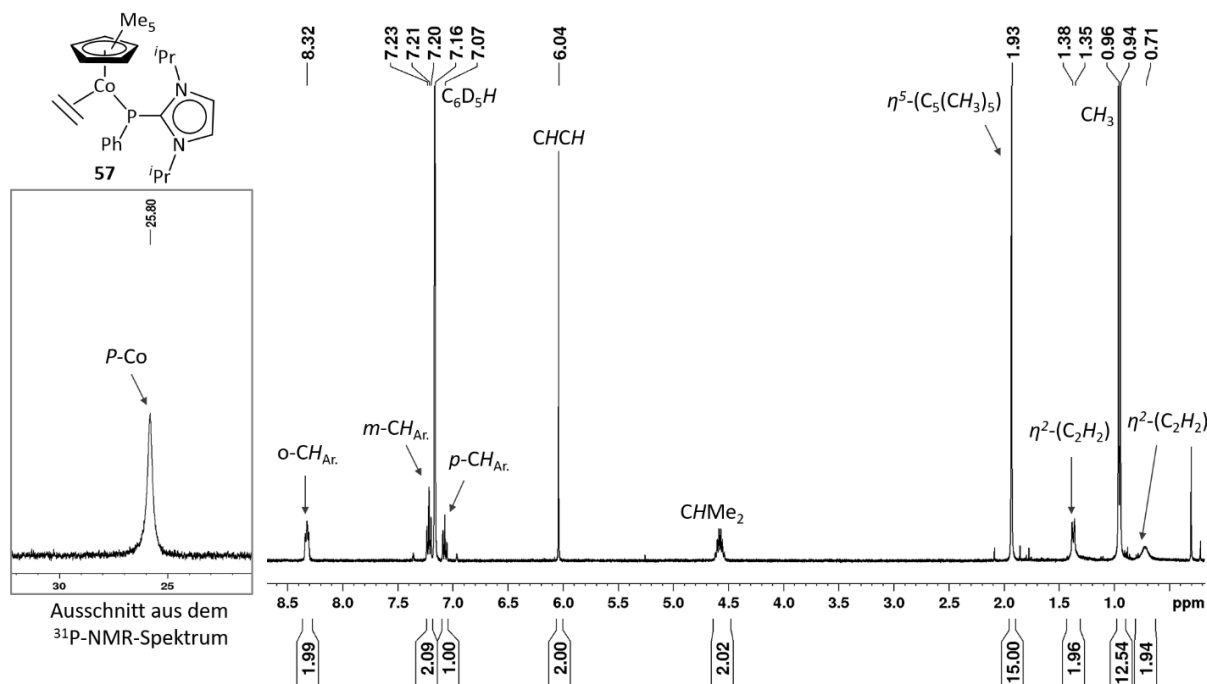
	CoP	NCN	$^1J_{\text{PC}}$	$\nu_{\text{C=O}}(A_1)$	$\nu_{\text{C=O}}(B_1)$	$\nu_{\text{N=O}}$
$[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{Dipp}_2\text{Im=PPh})]$	-28.9	169.3	98.2	2047	1965	-
$[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im=PPh})]$ <b>56</b>	-45.5	163.7	91.2	1992	1925	1694

Wie aus Tabelle 12 hervorgeht, weisen beide Komplexe eine ähnliche chemische Verschiebung sowie  $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstante für das NHC-Phosphiniden-Carbenkohlenstoffatom auf. Dagegen ist die Phosphorresonanz von **56** verglichen zu dem Carbonylkomplex des höheren Homologen, leicht hochfeldverschoben. Im Vergleich zu den in Kap. 3.1.1 behandelten Mono-NHC-Komplexen  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{NHC})]$ , sind die IR-Banden der Carbonyl- und Nitrosylstretschwingungen in  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im=PPh})]$  **56** zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben (vgl. Tabelle 3). Dies deutet auf eine stärkere Co–CO  $\pi$ -Rückbindung sowie eine höhere Elektronendichte am Kobaltatom in **56** hin und ist auf den reinen  $\sigma$ -Donorcharakter des  $i\text{Pr}_2\text{Im=PPh}$ -Liganden zurückzuführen. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den in der Literatur beschriebenen Eigenschaften des Rhodiumkomplexes  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{Dipp}_2\text{Im=PPh})]$ . Tamm *et al.* quantifizierten die Stärke der Rh–CO  $\pi$ -Rückbindung anhand des „Tolman electronic parameter“ (TEP). Die dabei ermittelte sehr starke Rhodium-Carbonyl-Rückbindung (TEP =  $2024\text{ cm}^{-1}$ ) in  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{Dipp}_2\text{Im=PPh})]$  deutet ebenfalls auf eine hohe Elektronendichte am Metallzentrum hin. Ein Vergleich der mittleren Carbonylstretschwingungen verschiedener  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{L})]$ -Komplexe bestätigte daraufhin für  $\text{Dipp}_2\text{Im=PPh}$ , mit Ausnahme von  $\text{Me}_2\text{Im=CH}_2$ , die stärksten  $\sigma$ -Donoreigenschaften.<sup>[263]</sup>



Weiter kann den Protonen des verbleibenden  $\eta^2$ -koordinierenden Ethenliganden jeweils ein breites Dublett bei 1.37 ppm bzw. 0.71 ppm zugeordnet werden (vgl. Abbildung 58, rechts).

Das Signal des NHC-Phosphiniden-Carbenkohlenstoffatoms von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im}=\text{PPh})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **57** weist mit 163.7 ppm im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die gleiche chemische Verschiebung auf wie in Verbindung **56**. Aufgrund der  $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplung mit dem  $^{31}\text{P}$ -Phosphorkern wird das Signal ebenfalls zu einem Dublett aufgepalten, wobei die Kopplungskonstante 98.7 Hz beträgt. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im}=\text{PPh})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **57** zeigt für das Kobalt-gebundene Phosphoratom ein breites Signal bei +25.8 ppm, welches somit deutlich tieffeldverschoben ist verglichen mit freiem  $\text{iPr}_2\text{Im}=\text{PPh}$  (-60.1 ppm),<sup>[266]</sup> sowie zu den Carbonylkomplexen  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{iPr}_2\text{Im}=\text{PPh})]$  **56** und  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{iPr}_2\text{Im}=\text{PPh})]$  (vgl. Abbildung 58, links).



**Abbildung 58:** Ausschnitt des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums (links) sowie  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (rechts) von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im}=\text{PPh})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **57** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

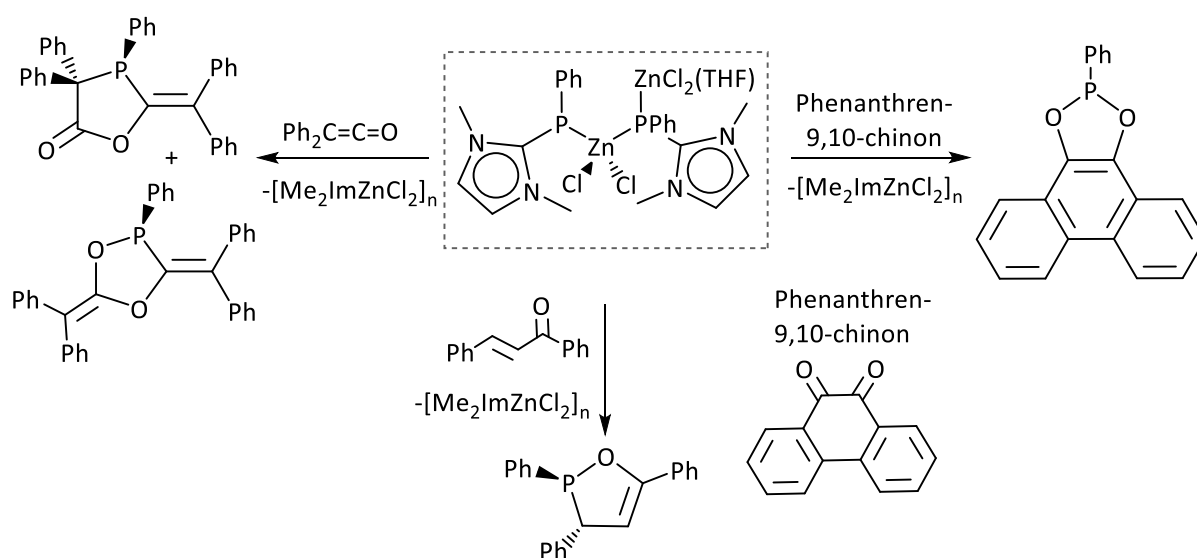


Im Gegensatz zu den meisten literaturbekannten NHC-Phosphiniden-Übergangsmetallkomplexen, weist  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im=PPh})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **57** eine Phosphorresonanz im positiven Verschiebungsbereich auf. Beispielsweise sind die Phosphorsignale der in Schema 49 abgebildeten Rh(III)- bzw. Ir(III)-Halbsandwichkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}_2(\text{Dipp}_2\text{Im=PPh})]$  mit  $-57.1$  ppm bzw.  $-72.8$  ppm deutlich hochfeldverschoben im Gegensatz zu **57**.<sup>[264]</sup> Auch die NHC-Phosphiniden-stabilisierten Münzmetallkomplexe der Gruppen um Dias und Tamm weisen zu **57** deutlich hochfeldverschobene  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale im Bereich zwischen  $-55$  und  $-4.0$  ppm auf (vgl. Abbildung 56).<sup>[260-261]</sup> In der Literatur wird lediglich für den von Lavoie *et al.* veröffentlichten Rhodiumkomplex  $[\text{RhCl}_2(\text{PPh}_3)(=\text{CHPh})(\text{Mes}_2\text{Im=PPh})]$  eine Phosphorresonanz im positiven Verschiebungsbereich ( $+64.8$  ppm) beschrieben.<sup>[259]</sup> Im Vergleich zu NHC-Phosphiniden-substituierten Komplexen erfahren die Phosphoratome in terminalen Übergangsmetall-Phosphinidenkomplexen häufig eine signifikante Tieffeldverschiebung. Der in Abbildung 55 gezeigte terminale Phosphiniden-Halbsandwichkomplex  $[\text{CpCo}(\text{PPh}_3)(=\text{PMes}^*)]$  weist beispielsweise eine Phosphorresonanz bei  $+867$  ppm auf.<sup>[252]</sup>

Wie die beschriebenen Ergebnisse belegen, führt sowohl die Umsetzung des Carbonylkomplexes  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})]$  **1** also auch des Bis(olefin)komplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$  **35** mit  $\textit{Pr}_2\text{Im=PPh}$  bereits bei Raumtemperatur zu der Koordination des NHC-Phosphinids über das Phosphoratom an das Metallzentrum. Die Komplexe  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\textit{Pr}_2\text{Im=PPh})]$  **56** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im=PPh})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **57** wurden anhand von NMR-, Infrarot-Spektroskopie sowie hochauflösender Massenspektrometrie charakterisiert. Die spektroskopischen Daten der Verbindungen **56** und **57** stimmen dabei gut mit bereits literaturbekannten Komplexen dieser Art überein. Es war im Rahmen dieser Arbeit somit möglich, die Palette an NHC-Phosphiniden-substituierten Übergangsmetallkomplexen zu erweitern. Darüber hinaus konnten mit  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\textit{Pr}_2\text{Im=PPh})]$  **56** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im=PPh})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **57** erstmalig Kobaltkomplexe dieser Art generiert werden.

### 3.3.2 Reaktivität NHC-Phosphiniden-stabilisierter Kobaltkomplexe

Obwohl heutzutage mehrere Übergangsmetallkomplexe, welche durch ein NHC-Phosphiniden stabilisiert werden, in der Literatur bekannt sind, ist über die Reaktivität dieser Komplexe im Allgemeinen wenig bekannt. Als eines der wenigen Beispiele gelang es der Gruppe um Grützmacher im Jahr 2017 erstmals, ausgehend von dem in Schema 53 gezeigten NHC-Phosphiniden-stabilisierten Zinkkomplex, die [PPh]-Einheit auf verschiedene Substrate (Chinone, Ketene und trans-Chalkon) zu übertragen, wodurch fünfgliedrige Heterozyklen aufgebaut werden konnten.<sup>[267]</sup>



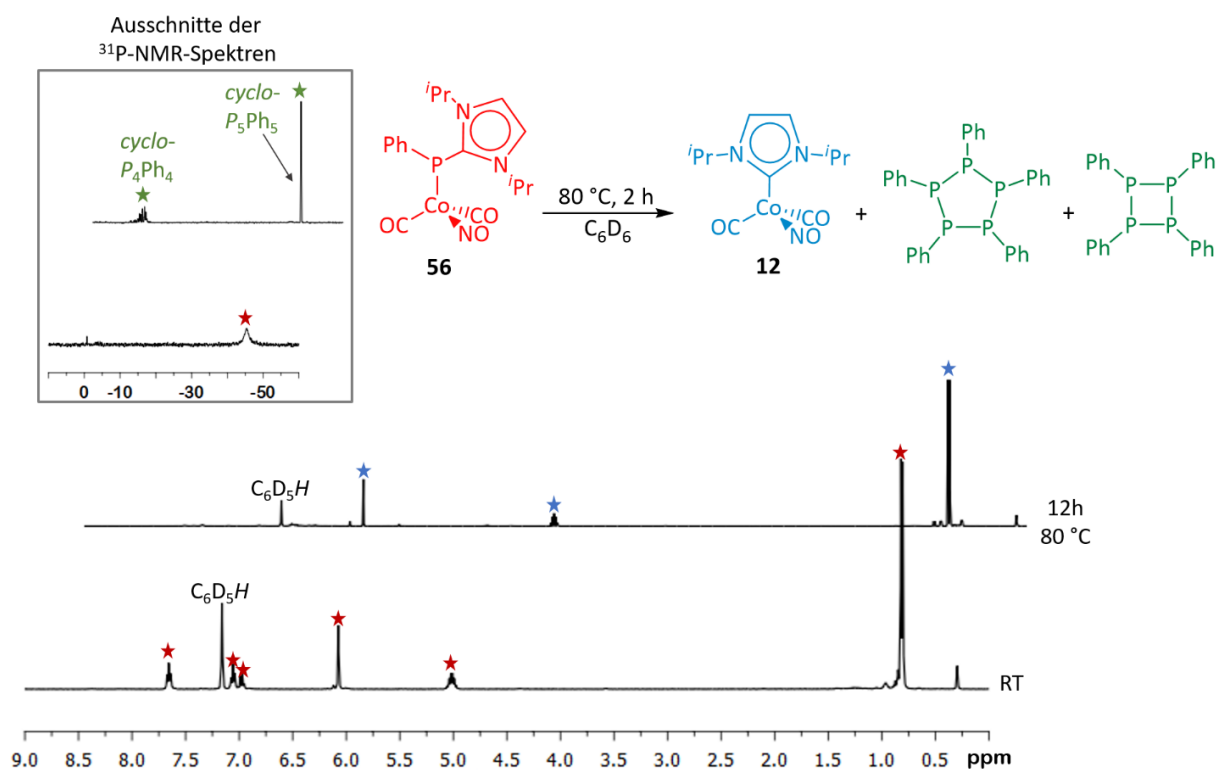
**Schema 53:** Übertragung der Phosphiniden-Einheit [PPh] eines Zinkkomplexes auf Chinone, Ketene und trans-Chalkon nach Grützmacher et al.<sup>[267]</sup>

Nach der erfolgreichen Synthese von [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im=PPh)] **56** und [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Co(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im=PPh)( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] **57**, sollten in der vorliegenden Arbeit die Reaktivitäten dieser Komplexe in ersten Folgereaktionen untersucht werden.

Dafür wurde zunächst überprüft ob unter thermischer Belastung bzw. photochemischer Bestrahlung der Komplexe **56** und **57** eine Spaltung der Phosphor-Carben-Bindung möglich ist. Hierbei galt es insbesondere herauszufinden, ob dadurch eine intramolekulare Übertragung der Phosphiniden-Einheit [PPh] auf das Kobaltatom stattfindet und, unter der Abspaltung der neutralen Liganden (CO bzw. Ethen), Komplexe der Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(^i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{PPh})]$  bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(^i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{PPh})]$  prinzipiell zugänglich sind.

#### Untersuchungen zur Reaktivität von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(^i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh})]$ **56**

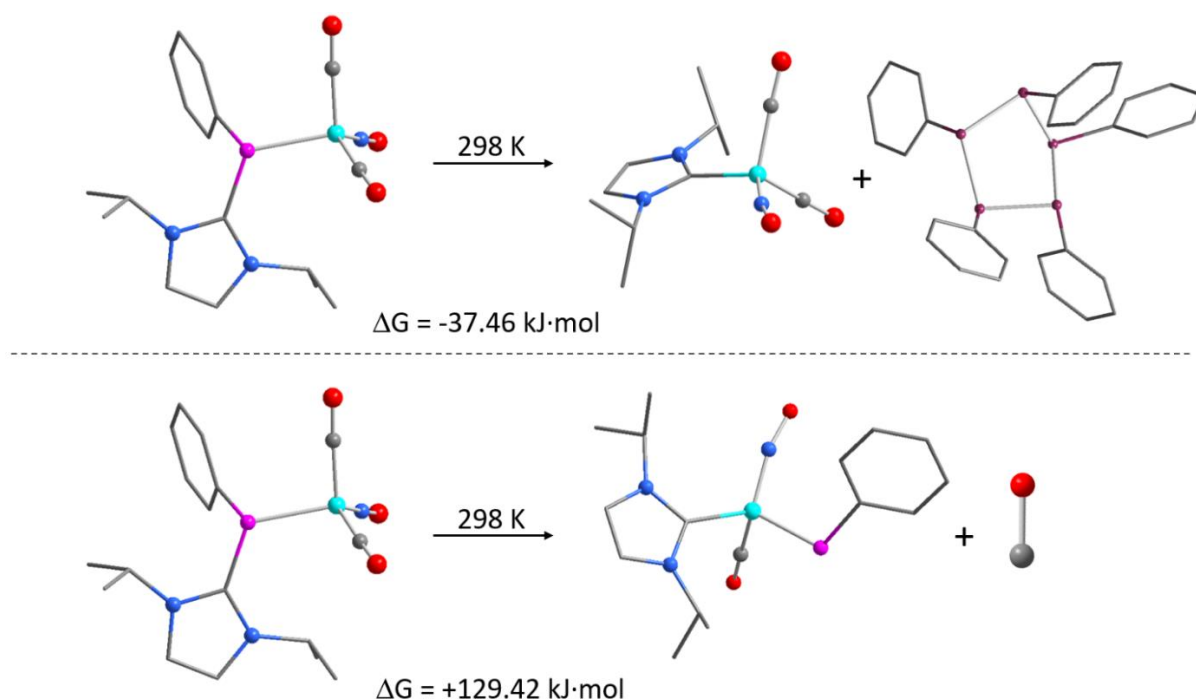
Um das Reaktionsverhalten von  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(^i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh})]$  **56** unter thermischer Belastung bzw. photochemischen Bedingungen zu untersuchen, wurde eine Lösung von **56** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  schrittweise erhitzt bzw. photolytisch bestrahlt und der Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch verfolgt. Unter thermischer Belastung von  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(^i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh})]$  **56** lässt sich dabei, nach dem Erhitzen der Lösung auf  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch die quantitative Bildung des Mono-NHC-Komplexes  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(^i\text{Pr}_2\text{Im})]$  **12** beobachten (vgl. Abbildung 59). In dem dazugehörigen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gehen, anstelle des Signals von **56**, die Resonanzen der zyklischen Oligophosphane 1,2,3,4,-Tetraphenylcyclotetraphosphan (*cyclo-P<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>*:  $\delta = -3.6$  bis  $-2.7$  ppm) und 1,2,3,4,5-Pentaphenylcyclopentaphosphan (*cyclo-P<sub>5</sub>Ph<sub>5</sub>*:  $\delta = -48.2$  ppm) hervor (vgl. Abbildung 59). Darüber hinaus lässt sich in dem Phosphorspektrum ein weiteres schwaches Signal bei  $-130$  ppm beobachten, welches jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden konnte. Durch das Erhitzen von **56** wird somit die Phosphor-Carben-Bindung gespalten und die  $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Einheit auf das Kobaltatom übertragen. Eine entsprechende Übertragung der dabei freiwerdenden [PPh]-Einheiten auf das Kobaltatom wird jedoch nicht beobachtet. Diese gehen untereinander Zyklisierungsreaktionen ein, wodurch Oligophosphane unterschiedlicher Zusammensetzung gebildet werden.



**Abbildung 59:**  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren in  $\text{C}_6\text{D}_6$  von  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{iPr}_2\text{Im}=\text{PPh})]$  **56** bei Raumtemperatur (rot) und nach dem Erhitzen auf  $80\text{ }^\circ\text{C}$  unter der Bildung von  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{iPr}_2\text{Im})]$  **12** (blau), sowie den zyklischen Oligophosphanen  $\text{P}_4\text{Ph}_4$  und  $\text{P}_5\text{Ph}_5$  (grün).

Unter photochemischen Bedingungen wird für  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{iPr}_2\text{Im}=\text{PPh})]$  **56** im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bereits nach zwei Stunden ebenfalls die Bildung von  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{iPr}_2\text{Im})]$  **12** beobachtet. Jedoch gehen aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren auch nach mehreren Tagen Bestrahlungszeit weiterhin die Resonanzen von **56** hervor, sodass keine vollständige Umsetzung stattfindet. Darüber hinaus zeigen die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren neben den charakteristischen Phosphorresonanzen von  $\text{cyclo-P}_5\text{Ph}_5$  und  $\text{cyclo-P}_4\text{Ph}_4$  viele weitere Signale, welche auf eine Zersetzung schließen lassen.

Zusätzlich wurde durch theoretische Rechnungen (DFT, BP86/def2-TZVP) die Energiebilanz für die Bildung von  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(^i\text{Pr}_2\text{Im})]$  **12** und  $\text{cyclo-P}_5\text{Ph}_5$ , ausgehend von  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(^i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh})]$  **56**, berechnet. Die dabei ermittelte freie Reaktionsenthalpie ( $\Delta G$ ) sagt für die Reaktion bei Normalbedingungen (298 K) einen exothermen Verlauf ( $\Delta G = -37.46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}$ ) voraus (vgl. Abbildung 60, oben). Die Energiebilanz für die Bildung des Komplexes  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(^i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{PPh})]$ , durch eine intramolekulare Übertragung der [PPh]-Einheit von **56** auf das Kobaltatom unter Verdrängung eines CO-Liganden, wurde ebenfalls berechnet. Die ermittelten Ergebnisse zeigen, dass diese Reaktion bei Normalbedingungen (298 K) stark endotherm verläuft ( $\Delta G = +129.43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}$ ), was durch die experimentellen Beobachtungen bestätigt werden kann (vgl. Abbildung 60, unten).



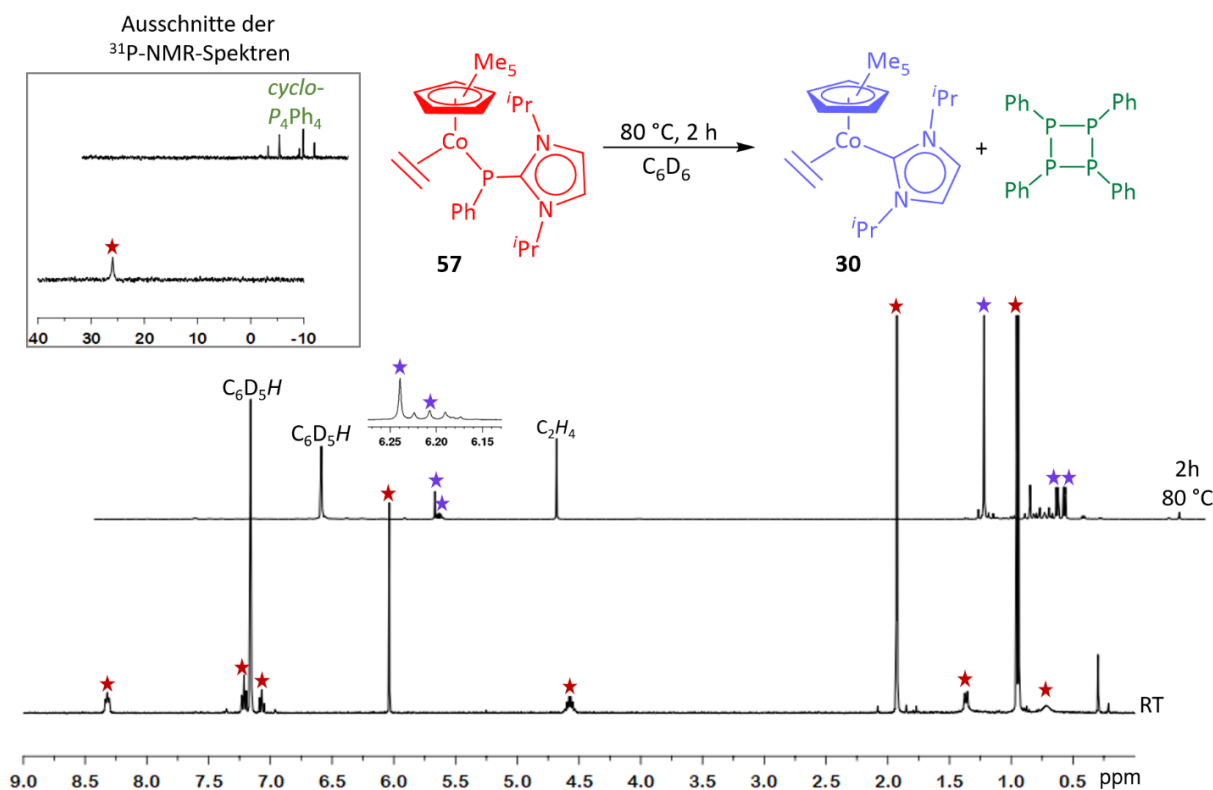
**Abbildung 60:** Oben: Berechnete freie Reaktionsenthalpie ( $\Delta G$ , 298 K) für die Bildung des Mono-NHC-Komplexes  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(^i\text{Pr}_2\text{Im})]$  **12** und  $\text{cyclo-P}_5\text{Ph}_5$ , ausgehend von  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(^i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh})]$  **56** (def2-TZVP/BP86). Unten: Berechnete freie Reaktionsenthalpie ( $\Delta G$ , 298 K) der Reaktion von **56** zu dem Komplex  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(^i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{PPh})]$ , durch Übertragung der [PPh]-Einheit auf das Kobaltatom, unter Abspaltung eines Carbonylliganden (DFT, BP86/def2-TZVP).

Die Ergebnisse zeigen, dass die Phosphinideneinheiten unter thermischer Belastung von  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh})]$  **56** quantitativ abgespalten werden kann und anschließend zu Oligophosphanen verschiedener Zusammensetzung zyklisieren. Eine Übertragung der [PPh]-Einheiten auf das Kobaltatom ist jedoch nicht möglich, was durch die Ergebnisse DFT-Rechnungen bestätigt wird. Daher wurde weiterhin versucht, durch die Zugabe eines geeigneten Substrats die freigesetzten [PPh]-Einheiten abzufangen und dadurch gezielt zu übertragen. In Anlehnung an die Arbeiten der Gruppe um Grützmacher wurde **56** mit Pentathren-9,10-chinon umgesetzt. Dabei kommt es jedoch weder bei Raumtemperatur noch nach langsamem Erhitzen des Reaktionsgemischs zur Bildung selektiver Reaktionsprodukte. Auch die Phosphorresonanz des von Grützmacher *et al.* beschriebenen Phosphonits ( $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 183.4$  ppm)<sup>[267]</sup> konnte nicht beobachtet werden. Ferner zersetzt sich  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh})]$  **56** schließlich bei erhöhten Temperaturen (100 °C).

#### Untersuchungen zur Reaktivität von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **57**

Unter photochemischen Bedingungen zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nach einer Stunde Bestrahlungszeit von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **57** viele undefinierte Signale, welche auf eine Zersetzung schließen lassen. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum lassen sich lediglich die charakteristischen Signale von *cyclo*- $\text{P}_4\text{Ph}_4$  eindeutig zuordnen.

Durch das Erhitzen einer Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **57** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  auf 80 °C kommt es ebenfalls zu der Übertragung des NHC-Liganden auf das zentrale Kobaltatom und aus dem Protonenspektrum gehen die charakteristischen Resonanzen des NHC-Komplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **30** hervor. In dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum können die Signale zwischen  $-3.6$  und  $-2.7$  ppm den Phosphorresonanzen von *cyclo*- $\text{P}_4\text{Ph}_4$  eindeutig zugeordnet werden (vgl. Abbildung 61). Darüber hinaus lässt sich in dem Phosphorspektrum ein weiteres schwaches Signal bei 192.5 ppm beobachten, welches jedoch nicht identifiziert werden konnte.

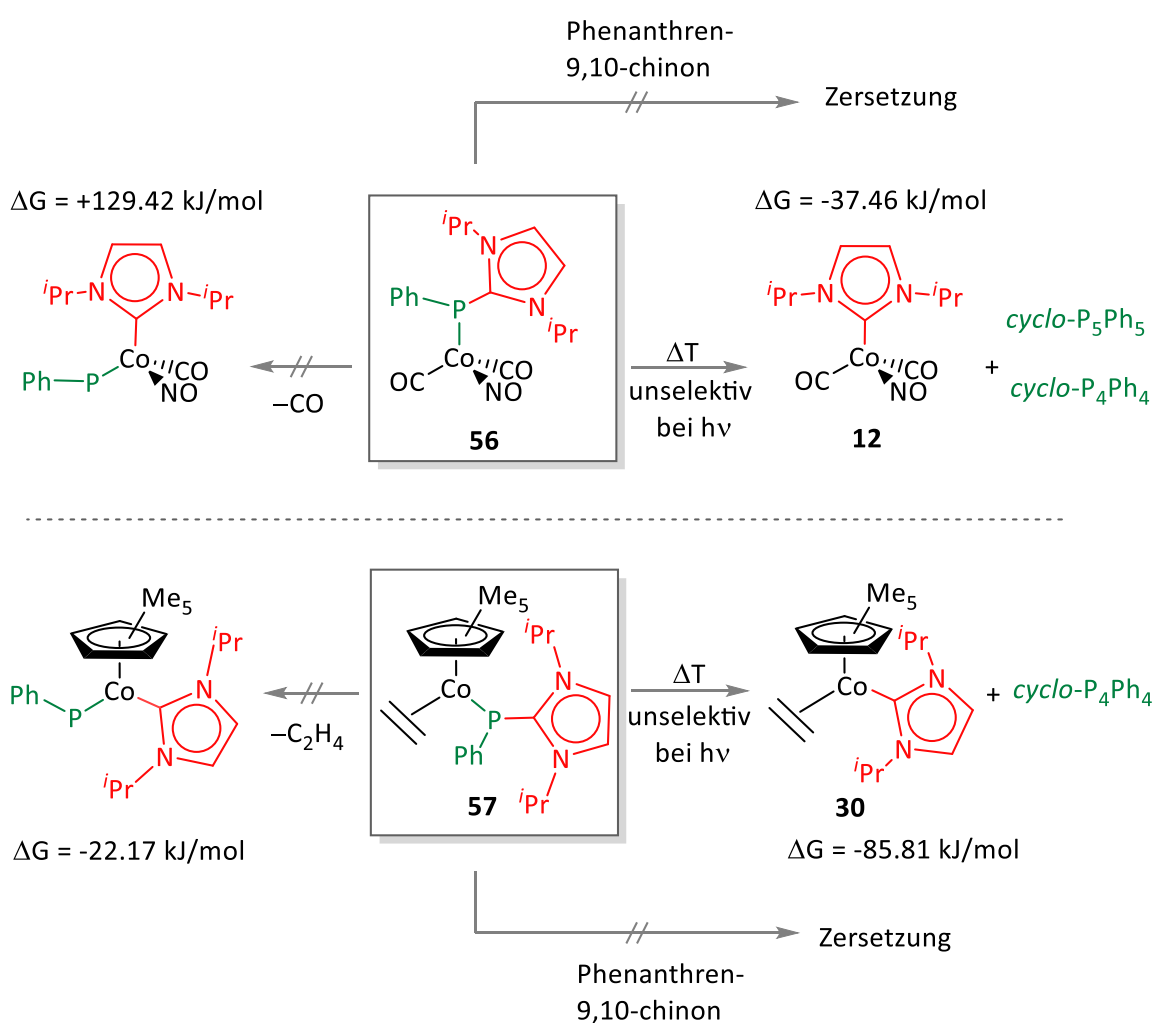


**Abbildung 61:**  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren in  $\text{C}_6\text{D}_6$  von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im=PPh})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **57** bei Raumtemperatur (rot) und nach dem Erhitzen auf  $80\text{ }^\circ\text{C}$  unter der Bildung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **30** (violett) und  $\text{cyclo-P}_4\text{Ph}_4$  (grün).

DFT-basierte Rechnungen (DFT, BP86/def2-TZVP) sagen bei Normalbedingungen für die Bildung des NHC-Komplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **30** und  $\text{cyclo-P}_5\text{Ph}_5$  ausgehend von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im=PPh})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **57** einen exothermen Reaktionsverlauf ( $\Delta\text{G} = -85.81\text{ kJ}\cdot\text{mol}$ ) voraus. Die ermittelte Energiebilanz ( $\Delta\text{G}$ , 298 K) für die intramolekulare Übertragung der [PPh]-Einheit unter Bildung des Komplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{PPh})]$  beträgt  $-22.17\text{ kJ}\cdot\text{mol}$ . Demnach handelt es sich zwar ebenfalls um eine exotherme Reaktion, jedoch ist aufgrund des größeren Energiegewinns die Bildung des NHC-Komplexes **30** und  $\text{cyclo-P}_5\text{Ph}_5$  bevorzugt, was durch die experimentellen Beobachtungen bestätigt werden kann.

Analog zu Verbindung **56**, werden die Phosphinideneinheiten unter thermischer Belastung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im=PPh})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **57** abspalten. Der Versuch diese durch die Zugabe von Pentathren-9,10-chinon gezielt abzufangen, erwies sich jedoch ebenfalls als erfolglos. Ferner wurde bei hohen Temperaturen ( $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) schließlich die Zersetzung von **57** beobachtet.

Zusammenfassend zeigen die hier beschriebenen Ergebnisse, dass durch das Erhitzen der Komplexe  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im=PPh})]$  **56** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im=PPh})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **57** jeweils der entsprechende  $i\text{Pr}_2\text{Im}$ -substituierte Komplex  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})]$  **12** bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **30** bevorzugt gebildet wird. Erste Versuche, die freiwerdenden [PPh]-Einheiten durch die Zugabe von Phenanthren-9,10-chinon abzufangen, führten zu keinem selektiven Reaktionsverhalten (vgl. Schema 54). Ein Ziel weiterführender Arbeiten könnte somit darin bestehen, weitere Substrate auf ihre Fähigkeit zu überprüfen, die [PPh]-Einheiten gezielt abzufangen.



**Schema 54:** Reaktivitäten der NHC-Phosphiniden-Kobaltkomplexe  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im=PPh})]$  **56** bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im=PPh})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **57** unter thermischer Belastung bzw. photochemischer Bestrahlung, sowie in Gegenwart von Phenanthren-9,10-chinon.



## 4 EXPERIMENTELLER TEIL

### 4.1 ALLGEMEINE ANMERKUNGEN

#### 4.1.1 Arbeitstechniken

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit vieler eingesetzter und dargestellter Verbindungen wurden alle Arbeitsvorgänge, die diese Verbindungen involvierten, unter Luftausschluss durchgeführt. Hierzu wurden sämtliche Reaktions- und Aufbewahrungsgefäße über Schlauchverbindungen an eine Hochvakuumapparatur angeschlossen, dreimal bis zu einem Druck von  $1 \cdot 10^{-2}$  bis  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar evakuiert und unter Argonatmosphäre gesetzt. Das verwendete Argon wurde von Linde bezogen und ohne weitere Trocknung eingesetzt. Die Einwaage hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoffe, deren Aufbewahrung sowie die Probenvorbereitung für spektroskopische Analysen erfolgte in Gloveboxen der Firma BRAUN (Uni Lab MB 150B-G-I) beziehungsweise der Firma Innovative Technology (Pure Lab HE-2GB) unter nachgereinigter Argonatmosphäre oder mittels klassischer Schlenktechnik.

#### 4.1.2 Lösungsmittel

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt, getrocknet und mit Argon gesättigt, vor ihrer Verwendung frisch destilliert oder in Schlenkgefäßen unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt.<sup>[268]</sup> Tetrahydrofuran (THF), Diethylether ( $\text{Et}_2\text{O}$ ), Toluol und Benzol wurden über Natrium und Benzophenon getrocknet und *n*-Pentan wurde über Lithiumaluminiumhydrid getrocknet. *n*-Hexan wurde aus einer SPS-Anlage der Firma Innovative Technology bezogen. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel  $\text{C}_6\text{D}_6$  und  $d^8$ -Toluol wurden auf analoge Weise getrocknet.

### 4.1.3 Startmaterialien

Alle Startmaterialien wurden von den Chemikalienanbietern ABCR und Sigma Aldrich sowie der Chemikalienausgabe der Universität Würzburg bezogen und in der Regel ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt.

Die eingesetzten *N*-Heterozyklischen Carbene wurden jeweils nach einer literaturbekannten Synthesevorschrift dargestellt:  $i\text{Pr}_2\text{Im}^{[269-270]}$ ,  $n\text{Pr}_2\text{Im}^{[114, 269-270]}$ ,  $t\text{Bu}_2\text{Im}^{[8]}$ ,  $\text{Cy}_2\text{Im}^{[271]}$ ,  $\text{Mes}_2\text{Im}^{[10]}$ ,  $\text{Dipp}_2\text{Im}^{[10]}$ ,  $\text{Me}_2\text{Im}^{[269-270]}$ ,  $i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}[271]}$ ,  $\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}[269-270]}$ ,  $\text{Me}^i\text{PrIm}^{[272-273]}$ ,  $\text{Me}^t\text{BuIm}^{[272]}$ . Die eingesetzten Phosphane wurden jeweils nach einer literaturbekannten Synthesevorschrift dargestellt:  $\text{PMe}_3^{[274]}$ ,  $\text{PEt}_3^{[275]}$ ,  $\text{HP}^i\text{Pr}_2^{[276]}$ . Die verwendeten Azide wurden nach einer literaturbekannten Synthesevorschrift dargestellt:  $\text{DpbN}_3$ ,  $\text{DbmbN}_3$  und  $\text{PhN}_3^{[277]}$ . Die Kobaltverbindungen wurden nach einer literaturbekannten Synthesevorschrift dargestellt: Kobaltocen,<sup>[128]</sup>  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$  **35**<sup>[132]</sup>,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2]$  **36**<sup>[132]</sup>.

### 4.1.4 Spektroskopische Methoden

#### Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektren wurden an einem 380 FT-IR Spektrometer der Firma NICOLET bzw. einem Alpha Platinum-ATR-Spektrometer der Firma Bruker vermessen. Die eingesetzten Substanzen wurden als Reinsubstanzen mit einem Diamantaufsatz gemessen. Die Spektren wurden in einem Bereich von  $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $700\text{ cm}^{-1}$  (Nicolet) bzw.  $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $400\text{ cm}^{-1}$  (Bruker) aufgenommen. Bei den Angaben der Intensitäten der einzelnen Schwingungsbanden wurden folgende Zuordnungen getroffen. sehr stark (vs), stark (s), mittel (m), schwach (w), sehr schwach (vw). Die Zuordnung charakteristischer Schwingungen erfolgte mit Hilfe tabellierter Werte und die verwendete Abkürzung  $\nu_{ij}$  beschreibt die Streckschwingung der Atome *i* und *j*.<sup>[278-282]</sup>

### Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit den Geräten Bruker Avance 200 ( $^1\text{H}$ : 200.1 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 50.3 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 80.9 MHz), Bruker Avance 400 ( $^1\text{H}$ : 400.1 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100.6 MHz,  $^{29}\text{Si}$ : 79.5 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 162.0 MHz) und Bruker Avance 500 ( $^1\text{H}$ : 500.1 MHz,  $^{11}\text{B}$ : 160 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 125.8 MHz,  $^{29}\text{Si}$ : 99.4 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 202.5 MHz) aufgenommen. Die Zuordnung der Protonenresonanzen wurde mit Hilfe von  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY,  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -COSY und  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -COSY Korrelationsexperimenten durchgeführt. Alle  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren wurden Protonenbreitband entkoppelt aufgenommen. Die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen wurden anhand von  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC und  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMBC Experimenten zugeordnet. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  der einzelnen Resonanzen werden in parts per million (ppm) angegeben und beziehen sich auf das interne Restprotonensignal des jeweiligen deuterierten Lösungsmittels  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$  ( $^1\text{H}$ :  $\delta = 7.16$  ppm,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\text{C}_7\text{D}_7\text{H}$  ( $^1\text{H}$ :  $\delta = 2.08, 6.97, 7.01, 7.09$  ppm,  $d^8$ -Toluol) beziehungsweise auf die Resonanzen des natürlich auftretenden  $^{13}\text{C}$ -Isotops des deuterierten Lösungsmittels  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 128.06$  ppm),  $d^8$ -Toluol ( $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 20.43, 125.13, 127.96, 128.87, 137.48$  ppm), externe 85 %ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 0$  ppm), externes Tetramethylsilan ( $^{29}\text{Si}$ :  $\delta = 0$  ppm). Alle Kopplungskonstanten ( $J$ ) werden in Hertz (Hz) angegeben. Für die Angabe der Multiplizitäten wurden folgende Abkürzungen getroffen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept = Septett, m = Multipllett, br = breit. Wenn möglich wurden die entsprechenden Resonanzen durch Indizes den jeweiligen Gruppen im Molekül zugeordnet. Proben von hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Verbindungen wurden grundsätzlich unter Inertgasbedingungen abgefüllt. Einige der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Resonanzen konnten aufgrund der starken quadrupolaren Verbreiterung in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren nicht detektiert werden. In diese Fälle wurde es entsprechend vermerkt. Bei temperaturabhängigen NMR-Experimenten wurde der Probenkopf samt Probe auf die entsprechende Temperatur gebracht. Erst nach Erreichen der Temperaturkonstanz wurde das Experiment gestartet.

### UV/vis-Spektroskopie

Für die UV/vis-Messungen wurde die zu messene Probe als Lösung in Toluol in eine Standard Quartz Küvette mit einem Durchmesser von 1 cm X 1 cm eingefüllt. Die UV/vis-Absorptionsspektren wurden mit einem Agilent 8453 UV/vis-Spektrometer aufgenommen und die Angaben erfolgen in Nanometer (nm).

### 4.1.5 Analytische Methoden

#### **Mikroelementaranalysen**

Die Elementaranalysen wurden durch Verbrennungsanalyse mit dem Gerät ELEMENTAR Vario Micro Cube (C, H, N, S) der Firma Elementar Analysensysteme GmbH bestimmt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

#### **Hochauflösende Massen-Spektrometrie**

Die Untersuchungen mittels hochauflösender Massen-Spektrometrie wurden an einem Thermo Scientific Exactive Plus Spektrometer, welches mit einem Orbitrap Mass Analyzer ausgestattet ist, durchgeführt. Die Ionisierung erfolgte durch ein LIFDI 700 der Firma Linden CMS mit einer Spannung von 10 kV am Emitter und einer Beschleunigungsspannung von 5 V.

#### **Differenzthermoanalyse/Thermogravimetrie (DTA/TG)**

Die DTA/TG-Messungen wurden mit einer kombinierten DTA/TG-Thermowaage der Firma Netzsch (STA 409 C/CD) durchgeführt. Dafür wurden ca. 30 mg der Probe in einem Korundtiegel eingewogen und in einem Ofenrohr unter Ar/N<sub>2</sub>-Atmosphäre (Volumenverhältnis 1:1, Durchflussrate 40mL/min) mit einer konstanten Heizrate von 10 K·min<sup>-1</sup> bis auf 800 °C erhitzt.<sup>[283]</sup>

#### **Sublimationstests**

Die Sublimationstests wurden im dynamischen Vakuum mit einem Sublimationsfinger durchgeführt. Hierzu wurden etwa 50 mg der Probe bei einem Druck von ca.  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar von Raumtemperatur in 10 °C-Schritten erhitzt. Sobald ein Sublimat am Sublimationsfinger erkennbar war, wurde diese Temperatur für eine Stunde gehalten und das abgeschiedene Sublimat sowie der Sublimationsrückstand daraufhin mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie untersucht.

### 4.1.6 Quantenmechanische Berechnungen

Die theoretischen Untersuchungen wurden mit der DFT Implementierung des Programmpaketes TURBOMOLE (Version 6.5, 2013 bzw. Version 7.2, 2017) durchgeführt.<sup>[284-285]</sup>

Die DFT-Berechnungen wurden mit dem Funktional BP86<sup>[286]</sup> in Kombination mit den Basissätzen SV(P), TZVP und TZVPP sowie der RI-J-Näherung durchgeführt.<sup>[287-300]</sup> Zur Berechnung der Schwingungsfrequenzen sowie zur Überprüfung, ob die optimierten Strukturen ein Minimum auf der Energiehyperfläche darstellen, wurden Frequenzrechnungen mit dem Programm AOFORCE<sup>[301]</sup> und der RI-J-Näherung angefertigt.

## 4.3 DARSTELLUNG NHC-STABILISierter KOBALT(CARBONYL)- (NITROSYL)KOMPLEXE

### 4.3.1 Darstellung der Ausgangsverbindung

#### Darstellung von $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})]$ 1

Die Synthese erfolgt in Anlehnung an eine Literaturvorschrift.<sup>[121]</sup>

In einem 2 L Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr und vorgeschalteter Waschflasche werden Eisessig (140 mL) und Wasser (1.2 L) vorgelegt. Der Kolben wird über ein Trockenrohr, gefüllt mit Calciumchlorid, an eine externe Kühlfalle angeschlossen. Anschließend wird die Apparatur 1 h mit Argon gespült und die Lösung auf 50 °C erwärmt. Die Kühlfalle wird mit Hilfe eines Trockeneis-*iso*-Propanol-Gemisches auf -78 °C gekühlt und Natriumnitrit (59.5 g, 860 mmol) wird in die Lösung gegeben. Darauf folgt die portionsweise Zugabe von Dikobaltoctacarbonyl (50.0 g, 150 mmol). Durch Einstellen eines geeigneten Argonstroms wird das entstehende Produkt über 3 h als gelbbraunes Gas aus der Reaktionslösung ausgetrieben und in einer Kühlfalle aufgefangen. Sobald der farbige Gasstrom in die Kühlfalle abklingt, ist die Reaktion beendet. Anschließend wird das Rohprodukt durch ein Wasserbad leicht erwärmt und erneut mit Hilfe eines Argonstroms über ein weiteres mit Calciumchlorid gefülltes Trockenrohr in einen auf -78 °C gekühlten Schlenkkolben kondensiert.

*Ausbeute:* 25.2 g (145 mmol, 50 %) eines weinroten Feststoffes.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1865 (vs,  $\nu_{\text{N}=\text{O}}$ , str.), 2013 (vs,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ , str.(B1)), 2100 (vs,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ , str.(A1)).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 205.1 (d<sub>br</sub>, CO).

Anmerkungen:

- Das Gaseinleitungsrohr sollte möglichst tief in die Kühlfalle eintauchen.
- Da Dikobaltoctacarbonyl in Essigsäure unlöslich ist, sollten die zugegebenen Stücke nicht zu groß sein.
- Der Schlauch zwischen der Waschflasche und dem Dreihalskolben sollte am Kolben zusätzlich mit einer Schlauchschelle befestigt werden.
- Beim Auffüllen des Trockenrohrs sollte kein  $\text{CaCl}_2$  auf dem Frittenboden liegen, um eine Verstopfung zu vermeiden.

### 4.3.2 Darstellung der Komplexe des Typs [Co(CO)(NO)(NHC)<sub>2</sub>]

Für die Darstellung der Verbindungen [Co(CO)(NO)(<sup>n</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] **3**, [Co(CO)(NO)(Cy<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] **4**, [Co(CO)(NO)(Me<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] **5**, [Co(CO)(NO)(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>] **6** siehe: F. Hering, J.H.J. Berthel, K. Lubitz, U.S.D. Paul, H. Schneider, M. Haerterich, U. Radius, *Organometallics* **2016**, *35*, 2806-2921.<sup>[112]</sup>

#### Darstellung von [Co(CO)(NO)(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] **2**

Zu einer Lösung von [Co(CO)<sub>3</sub>(NO)] **1** (6.16 g, 35.6 mmol) in 40 mL Diethylether wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden (11.9 g, 78.3 mmol) in 20 mL Diethylether unter Rühren langsam zugetropft. Dabei tritt eine starke Gasentwicklung auf. Das dunkelrote Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 20 mL *n*-Pentan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute*: 12.8 g (30.4 mmol, 86 %) eines dunkelroten Feststoffes.

**Elementaranalyse** für C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>CoN<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (421.43 g·mol<sup>-1</sup>): berechnet (gefunden) C 54.15 (54.04), H 7.65 (7.58), N 16.62 (16.96).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 716 (w), 730 (vw), 883 (vw), 989 (w), 1018 (vw), 1081 (vw), 1135 (w), 1214 (s), 1252 (w), 1286 (w), 1366 (m), 1399 (w), 1415 (w), 1437 (vw), 1457 (w), 1613 (vs,  $\nu_{N=O}$ , str.), 1865 (vs,  $\nu_{C=O}$ , str.), 2982 (w,  $\nu_{C-H}$ , str.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 1.00 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 1.06 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 5.23 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH), 6.52 (s, 4 H, CHCH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 23.0 (<sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 23.1 (<sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 51.5 (<sup>i</sup>Pr-CH), 116.8 (CHCH), 199.5 (NCN). Das Signal des Kobalt-gebundenen Carbonylkohlenstoffatoms konnte nicht detektiert werden.

**Sublimation**: 100 °C bei 1·10<sup>-2</sup> mbar.

**DTA/TG**: Exothermes Signal bei 290 °C, endothermes Signal bei 203 °C und 450 °C. Der Massenverlust bei 600 °C beträgt 84.4 %.

**Darstellung von [Co(CO)(NO)(Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>] 7**

Zu einer Lösung von [Co(CO)<sub>3</sub>(NO)] **1** (150 mg, 8.68 mmol) in 20 mL Diethylether wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 1,3,4,5-Tetra-methylimidazolin-2-yliden (237 mg, 1.91 mmol) in 10 mL Diethylether unter Rühren langsam zugetropft. Dabei tritt eine starke Gasentwicklung auf. Das dunkelrote Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 20 mL *n*-Pentan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 220 mg (6.02 mmol, 69 %) eines dunkelroten Feststoffes.

**Elementaranalyse** für C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>CoN<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (365.38 g·mol<sup>-1</sup>): berechnet (gefunden) C 49.32 (49.00), H 6.49 (6.47), N 19.17 (19.17).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 849 (vw), 1074 (w), 1357 (m), 1387 (w), 1400 (w), 1424 (m), 1457 (w), 1620 (vs,  $\nu_{\text{N=O, str.}}$ ), 1865 (vs,  $\nu_{\text{C=O, str.}}$ ), 2949 (vw,  $\nu_{\text{C-H, str.}}$ ).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 1.46 (s, 12 H, CCH<sub>3</sub>), 3.32 (s, 12 H, NCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 9.1 (CCH<sub>3</sub>), 35.0 (NCH<sub>3</sub>), 124.5 (CCH<sub>3</sub>), 199.0 (NCN). Das Signal des Kobalt-gebundenen Carbonylkohlenstoffatoms konnte nicht detektiert werden.

**Sublimation:** 120 °C bei 1·10<sup>-2</sup> mbar.

**DTA/TG:** Exothermes Signal bei 270 °C, endotherme Signale bei 240 °C. Der Massenverlust bei 600 C beträgt 79.3 %.



### Darstellung von [Co(CO)(NO)(Me<sup>t</sup>BuIm)<sub>2</sub>] **8**

Zu einer Lösung von [Co(CO)<sub>3</sub>(NO)] **1** (150 mg, 870 μmol, 50.0 mg/mL) in 40 mL Diethylether wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 1-Methyl-3-*tert*-butylimidazolin-2-yliden (324 mg, 2.31 mmol) in 20 mL Diethylether unter Rühren langsam zugetropft. Dabei tritt eine starke Gasentwicklung auf. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur, wird das dunkelrote Reaktionsgemisch 24 h bei 100 °C gerührt, wobei ein violetter Feststoff ausfällt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 20 mL *n*-Pentan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 265 mg (674 μmol, 77 %) eines violetten Feststoffes.

**Elementaranalyse** für C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>CoN<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (393.38 g·mol<sup>-1</sup>): berechnet (gefunden) C 51.91 (51.78), H 7.17 (7.11), N 17.80 (17.54).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 610 (m), 679 (vs), 724 (vs), 820 (w), 975 (m), 1064 (m), 1160 (m), 1220 (vs), 1270 (m), 1344 (s), 1364 (s), 1395 (s), 1431 (m), 1462 (m), 1619 (vs,  $\nu_{\text{N=O}}$ , str.), 1868 (vs,  $\nu_{\text{C=O}}$ , str.), 2925 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 2961 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 3110 (vw,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 3188 (vw,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 1.76 (s, 18 H, <sup>t</sup>Bu-CH<sub>3</sub>), 2.89 (s<sub>br</sub>, 6 H, NCH<sub>3</sub>), 6.15 (d<sub>br</sub>, 2 H, MeNCH), 6.70 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, <sup>t</sup>BuNCH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 30.5 (<sup>t</sup>Bu-CH<sub>3</sub>), 38.6 (NCH<sub>3</sub>), 58.6 (<sup>t</sup>Bu-C<sub>q</sub>), 118.6 (<sup>t</sup>BuNCH), 120.6 (MeNCH), 199.5 (NCN), 221.4 (CO).

**Sublimation:** 120 °C bei 1·10<sup>-2</sup> mbar.

**DTA/TG:** Exothermes Signal bei 222 °C, endothermes Signal bei 159 °C und 500 °C. Der Massenverlust bei 600 °C beträgt 85.1 %.

### Darstellung von [Co(CO)(NO)(Me<sup>i</sup>PrIm)<sub>2</sub>] **9**

Zu einer Lösung von [Co(CO)<sub>3</sub>(NO)] **1** (300 mg, 1.73 mmol) in 50 mL Diethylether wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 1-*iso*-Propyl-3-methylimidazolin-2-yliden (474 mg, 3.82 mmol) in 10 mL Diethylether unter Rühren langsam zugetropft. Dabei tritt eine starke Gasentwicklung auf. Das dunkelrote Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 20 mL *n*-Pentan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 544 mg (1.49 mmol, 85 %) eines dunkelroten Feststoffes.

**Elementaranalyse** für C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>CoN<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (365.32 g·mol<sup>-1</sup>): berechnet (gefunden) C 49.32 (49.36), H 6.62 (6.88), N 19.12 (19.80).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 548 (w), 593 (m), 677 (s), 720 (s), 878 (vw), 993 (m), 1083 (m), 1215 (vs), 1264 (m), 1329 (m), 1392 (m), 1440 (m), 1462 (w), 1610 (vs,  $\nu_{\text{N=O}}$ , str.), 1873 (vs,  $\nu_{\text{C=O}}$ , str.), 2925 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 2961 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 3110 (vw,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 3188 (vw,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 0.96 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, <sup>*i*</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 1.00 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, <sup>*i*</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 3.25 (s, 6 H, NCH<sub>3</sub>), 5.07 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, <sup>*i*</sup>Pr-CH), 6.24 (dq,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz,  $^5J_{\text{HH}} = 0.3$  Hz, MeNCH), 6.37 (d, 2 H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, <sup>*i*</sup>PrNCH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 22.8 (<sup>*i*</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 23.0 (<sup>*i*</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 37.9 (NCH<sub>3</sub>), 51.7 (<sup>*i*</sup>Pr-CH), 115.9 (<sup>*i*</sup>PrNCH), 122.0 (MeNCH), 201.0 (NCN), 221.7 (CO).

**Sublimation:** 90 °C bei 1·10<sup>-2</sup> mbar.

**DTA/TG:** Exothermes Signal bei 274 °C, endothermes Signal bei 129 °C. Der Massenverlust bei 600 °C beträgt 75.9 %.

### 4.3.2 Darstellung der Komplexe des Typs [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(NHC)]

Für die Darstellung der Verbindungen [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(Dipp<sub>2</sub>Im)] **10**, [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(Mes<sub>2</sub>Im)] **11**, [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(<sup>n</sup>Pr<sub>2</sub>Im)] **13**, [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(Me<sub>2</sub>Im)] **14**, [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)] **15** siehe: F. Hering, J.H.J. Berthel, K. Lubitz, U.S.D. Paul, H. Schneider, M. Haerterich, U. Radius, *Organometallics* **2016**, *35*, 2806-2921.<sup>[112]</sup>

#### Darstellung von [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)] **12**

Zu einer Lösung von [Co(CO)<sub>3</sub>(NO)] **1** (3.27 g, 18.9 mmol) in 20 mL Diethylether wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden (2.60 g, 17.1 mmol) in 40 mL Diethylether langsam unter Rühren zugetropft. Dabei tritt eine starke Gasentwicklung auf. Das dunkelrote Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und die zurückbleibende dunkelrote hochviskose Flüssigkeit in 20 mL *n*-Pentan suspendiert. Das Produkt wird daraufhin bei -30 °C auskristallisiert, die überstehende Lösung abdekantiert und der Rückstand *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute*: 3.39 g (11.4 mmol, 67 %) eines dunkelroten kristallinen Feststoffes.

**Elementaranalyse** für C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>CoN<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (297.20 g·mol<sup>-1</sup>): berechnet (gefunden) C 44.46 (44.55), H 5.43 (5.42), N 14.14 (14.33).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 567 (s), 589 (s), 616 (w), 677 (s), 720 (s), 749 (w), 804 (vs), 900 (w), 1122 (m), 1197 (s), 1230 (s), 1350 (m), 1385 (m), 1395 (m), 1413 (m), 1458 (s), 1624 (w), 1707 (vs,  $\nu_{\text{N=O}}$ , str.), 1936 (vs,  $\nu_{\text{C=O}}$ , str.(B1)), 2011 (vs,  $\nu_{\text{C=O}}$ , str.(A1)), 2878 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 2936 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 2968 (m,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 3139 (vw,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 0.92 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 4.61 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH), 6.38 (s, 2 H, CHCH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 22.9 (<sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 52.2 (<sup>i</sup>Pr-CH), 117.7 (CHCH), 186.4 (NCN), 220.2 (CO).

**Sublimation**: 30 °C bei 1·10<sup>-2</sup> mbar.

**DTA/TG**: Exothermes Signal bei 236 °C, 391 °C und 469 °C, endotherme Signale bei 54 °C und 361 °C. Der Massenverlust bei 600 °C beträgt 76.9 %.

### Darstellung von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})]$ 16

Zu einer Lösung von  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})]$  **1** (1.50 g, 8.68 mmol) in 20 mL Diethylether wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 1,3,4,5-Tetra-methylimidazolin-2-yliden (980 mg, 7.89 mmol) in 10 mL Diethylether langsam unter Rühren zugetropft. Dabei tritt eine starke Gasentwicklung auf. Das dunkelrote Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 20 mL *n*-Pentan suspendiert. Das Produkt wird daraufhin bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  auskristallisiert, die überstehende Lösung abdekantiert und der Rückstand *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 1.53 g (5.68 mmol, 72 %) eines dunkelroten kristallinen Feststoffes.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{CoN}_3\text{O}_3$  ( $269.15\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): berechnet (gefunden) C 40.16 (40.06), H 4.49 (4.56), N 15.61 (15.20).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 728 (w), 800 (vs), 846 (s), 865 (w), 1020 (vs), 1030 (vs), 1053 (vs), 1079 (vs), 1154 (w), 1218 (w), 1261 (s), 1330 (s), 1371 (vs), 1401 (m), 1426 (vs), 1440 (s), 1454 (s), 1701 (vs), 1732 (vs,  $\nu_{\text{N}=\text{O}}$ , str.), 1927 (vs,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ , str.(B1)), 2009 (vs,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ , str.(A1)), 2927 (m,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 2958 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 3035 (vw,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.26 (s, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.98 (s, 6 H,  $\text{NCH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  [ppm] = 8.8 ( $\text{CCH}_3$ ), 34.9 ( $\text{NCH}_3$ ), 125.5 ( $\text{CCH}_3$ ). Die Signale der am Kobaltatom gebundenen Carbonylkohlenstoffatome und des Carbenkohlenstoffatoms konnten nicht detektiert werden.

**Sublimation:**  $25\text{ }^\circ\text{C}$  bei  $1\cdot 10^{-2}$  mbar.

**DTA/TG:** Exothermes Signal bei  $208\text{ }^\circ\text{C}$ , endothermes Signal bei  $48\text{ }^\circ\text{C}$ . Der Massenverlust bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  beträgt 71.3 %.

### Darstellung von [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(Me<sup>t</sup>BuIm)] 17

Zu einer Lösung von [Co(CO)<sub>3</sub>(NO)] **1** (7.77 g, 44.2 mmol) in 40 mL Diethylether wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 1-Methyl-3-*tert*-butylimidazolin-2-yliden (4.81 g, 34.3 mmol) in 40 mL Diethylether langsam unter Rühren zugetropft. Dabei tritt eine starke Gasentwicklung auf. Das tief rote Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 20 mL *n*-Pentan suspendiert. Das Produkt wird daraufhin bei -30 °C auskristallisiert, die überstehende Lösung abdekantiert und der Rückstand *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 8.73 g (30.4 mmol, 89 %) eines dunkelroten kristallinen Feststoffes.

**Elementaranalyse** für C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>CoN<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (283.17 g·mol<sup>-1</sup>): berechnet (gefunden) C 42.42 (42.42), H 4.98 (5.14), N 14.84 (14.95).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 563 (vs), 581 (vs), 618 (vs), 679 (vs), 720 (vs), 802 (w), 824 (m), 924 (w), 983 (m), 1032 (w), 1073 (m), 1120 (m), 1167 (m), 1220 (vs), 1281 (s), 1367 (vs), 1397 (s), 1438 (s), 1548 (m), 1579 (s), 1705 (vs,  $\nu_{\text{N=O}}$ , str.), 1933 (vs,  $\nu_{\text{C=O}}$ , str.(B1)), 2007 (vs,  $\nu_{\text{C=O}}$ , str.(A1)), 2937 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 2980 (m,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 3155 (m,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 3190 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 1.44 (s, 9 H, <sup>t</sup>Bu-CH<sub>3</sub>), 2.77 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 5.91 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, MeNCH), 6.51 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, <sup>t</sup>BuNCH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 30.2 (<sup>t</sup>Bu-CH<sub>3</sub>), 38.7 (NCH<sub>3</sub>), 58.2 (<sup>t</sup>Bu-C<sub>q</sub>), 119.0 (MeNCH), 121.0 (<sup>t</sup>BuNCH). Die Signale der am Kobaltatom gebundenen Carbonylkohlenstoffatome und des Carbenkohlenstoffatoms konnten nicht detektiert werden.

**Sublimation:** 25 °C bei 1·10<sup>-2</sup> mbar.

**DTA/TG:** Exothermes Signal bei 204 °C und 466 °C, endothermes Signal bei 54 °C. Der Massenverlust bei 600 °C beträgt 73.6 %.

### Darstellung von [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(Me<sup>i</sup>PrIm)] **18**

Zu einer Lösung von [Co(CO)<sub>3</sub>(NO)] **1** (972 mg, 5.62 mmol) in 20 mL Diethylether wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 1-*iso*-Propyl-3-methylimidazolin-2-yliden (629 mg, 5.07 mmol) in 10 mL Diethylether langsam unter Rühren zugetropft. Dabei tritt eine starke Gasentwicklung auf. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung dunkelrot färbt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und die dunkelrote hochviskose Flüssigkeit in 20 mL *n*-Pentan suspendiert. Das Produkt wird daraufhin bei -30 °C auskristallisiert, die überstehende Lösung abdekantiert und das restliche Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

*Ausbeute:* 1.25 g (4.63 mmol, 91 %) einer dunkelroten hochviskosen Flüssigkeit.

**Elementaranalyse** für C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>CoN<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (269.15 g·mol<sup>-1</sup>): berechnet (gefunden) C 40.16 (39.45), H 4.49 (4.62), N 15.61 (15.18).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 717 (w), 1214 (m), 1272 (w), 1396 (w), 1442 (w), 1710 (vs,  $\nu_{\text{N=O}}$ , str.), 1938 (vs,  $\nu_{\text{C=O}}$ , str.(B1)), 2011 (vs,  $\nu_{\text{C=O}}$ , str.(A1)), 2935 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 2965 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 2979 (m,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 0.89 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, <sup>*i*</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 2.90 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 4.52 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, <sup>*i*</sup>Pr-CH), 5.92 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, CHCH), 6.19 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, CHCH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 22.8 (<sup>*i*</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 37.9 (NCH<sub>3</sub>), 52.4 (<sup>*i*</sup>Pr-CH), 116.7 (CHCH), 123.2 (CHCH). Die Signale der am Kobaltatom gebundenen Carbonylkohlenstoffatome und des Carbenkohlenstoffatoms konnten nicht detektiert werden.

**DTA/TG:** Exothermes Signal bei 239 °C. Der Massenverlust bei 600 °C beträgt 69.8 %.

**Darstellung von [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>Im)] 19<sup>a</sup>**

Zu einer Lösung von [Co(CO)<sub>3</sub>(NO)] **1** (150 mg, 870 μmol) in 20 mL Diethylether wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 1,3-Di-*tert*-butylimidazolin-2-yliden (125 mg, 693 μmol) in 10 mL Diethylether langsam unter Rühren zugetropft. Dabei tritt eine starke Gasentwicklung auf. Das rote Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein dunkelroter Feststoff ausfällt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 20 mL *n*-Pentan gelöst. Das erhaltene Produkt wird filtriert, zweimal mit je 5 mL *n*-Pentan gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum werden drei verschiedene Produkte detektiert. Durch Kristallisation der Mutterlauge bei -30 °C konnte eines der drei Produkte isoliert und charakterisiert werden.

*Ausbeute*: 42 mg (100 μmol, 14 %) eines dunkelroten kristallinen Feststoffes.

**Elementaranalyse** für C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>CoN<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (325.25 g·mol<sup>-1</sup>): berechnet (gefunden) C 47.86 (48.12), H 6.49 (6.33), N 12.88 (12.94).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ [ppm] = 0.68 (s, 9 H, <sup>t</sup>Bu-CH<sub>3</sub>), 1.52 (s, 9 H, <sup>t</sup>Bu-CH<sub>3</sub>), 6.56 (s, 1 H, CoCCH), 7.43 (s, 1 H, NCHN).

### 4.3.3 Darstellung der Komplexe des Typs [Co(CO)(NO)(NHC)(PR<sub>3</sub>)]

#### Darstellung von [Co(CO)(NO)(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)(PMe<sub>3</sub>)] **20**

Zu einer Lösung von [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)] **12** (1.02 g, 3.43 mmol) in 20 mL Diethylether wird bei Raumtemperatur eine Lösung von Trimethylphosphan (287 mg, 380  $\mu$ L, 3.77 mmol) in 10 mL Diethylether langsam unter Rühren zugetropft. Dabei tritt eine leichte Gasentwicklung auf. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 4 h in einem Quarzglas-Schlenkrohr mit UV-Licht (Hg-Dampf) bestrahlt. Zur Entfernung freiwerdenden Kohlenmonoxids aus der Reaktionslösung wird das Schlenkrohr unter leichten Unterdruck gesetzt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 20 mL *n*-Pentan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 847 mg (2.45 mmol, 70 %) eines roten Feststoffes.

**Elementaranalyse** für C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>CoN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>P (345.3 g·mol<sup>-1</sup>): berechnet (gefunden) C 45.22 (45.08), H 7.30 (7.44), N 12.17 (11.94).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 729 (w), 947 (m), 1110 (m), 1132 (m), 1214 (m), 1282 (m), 1643 (vs,  $\nu_{\text{N=O}}$ , str.), 1886 (vs,  $\nu_{\text{C=O}}$ , str.), 2869 (vw,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 2971 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 3162 (vw,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 1.03 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 1.06 (d, 9 H, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 7.3 Hz, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.14 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 4.79 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH), 6.51 (s, 2 H, CHCH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 20.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 19.4 Hz, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 23.0 (<sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 23.3 (<sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 51.5 (<sup>i</sup>Pr-CH), 116.9 (CHCH), 197.1 (NCN), 225.4 (CO).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 7.7 (br).

**Sublimation:** 56 °C bei 1·10<sup>-2</sup> mbar.

**DTA/TG:** Exothermes Signal bei 223 °C, endotherme Signale bei 111 °C und 358 °C. Der Massenverlust bei 600 °C beträgt 78.4 %.



### Darstellung von [Co(CO)(NO)(*i*Pr<sub>2</sub>Im)(PEt<sub>3</sub>)] **21**

Zu einer Lösung von [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(*i*Pr<sub>2</sub>Im)] **12** (300 mg, 1.01 mmol) in 20 mL Diethylether wird bei Raumtemperatur eine Lösung von Triethylphosphan (135 mg, 170  $\mu$ L, 1.14 mmol) in 5 mL Diethylether langsam unter Rühren zugetropft. Dabei tritt eine leichte Gasentwicklung auf. Anschließend wird die rote Lösung 7 h in einem Quarzglas-Schlenkrohr mit UV-Licht (Hg-Dampf) bestrahlt. Zur Entfernung freier Kohlenmonoxids aus der Reaktionslösung wird das Schlenkrohr unter leichtem Unterdruck gesetzt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 10 mL *n*-Pentan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 221 mg (570  $\mu$ mol, 55 %) eines dunkelroten Feststoffes.

**Elementaranalyse** für C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>CoN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>P (387.3 g·mol<sup>-1</sup>): berechnet (gefunden) C 49.61 (49.03), H 8.07 (8.07), N 10.85 (10.87).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 725 (w), 771 (w), 877 (vw), 1214 (m), 1284 (w), 1413 (w), 1457 (w), 1643 (s,  $\nu_{N=O}$ , str.), 1886 (vs,  $\nu_{C=O}$ , str.), 2879 (w,  $\nu_{C-H}$ , str.), 2933 (w,  $\nu_{C-H}$ , str.), 2983 (w,  $\nu_{C-H}$ , str.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 0.92 (t, 9 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 7.4 Hz, P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.06 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.17 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.40 (m, 6 H, P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 4.82 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH), 6.51 (s, 2 H, CHCH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 7.9 (P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 21.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 17.1 Hz, P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 23.1 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 23.3 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 51.4 (*i*Pr-CH), 117.1 (CHCH), 187.2 (NCN). Das Signal des Kobalt-gebundenen Carbonylkohlenstoffatoms konnte nicht detektiert werden.

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 41.9 (br).

**Sublimation:** 50 °C bei 1·10<sup>-2</sup> mbar.

**DTA/TG:** Exothermes Signal bei 248 °C, endotherme Signale bei 130 °C und 343 °C. Der Massenverlust bei 600 °C beträgt 80.7 %.

**Darstellung von [Co(CO)(NO)(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)(PH<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)] 22**

Zu einer Lösung von [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)] **12** (281 mg, 945 μmol) in 20 mL Diethylether wird bei Raumtemperatur eine Lösung Di-*iso*-propylphosphan (126 mg, 188 μL, 1.07 mmol) in 5 mL Diethylether langsam unter Rühren zugetropft. Dabei tritt eine leichte Gasentwicklung auf. Anschließend wird die Lösung 8 h in einem Quarzglas-Schlenkrohr mit UV-Licht (Hg-Dampf) bestrahlt. Zur Entfernung freiwerdenden Kohlenmonoxids wird das Schlenkrohr unter leichten Unterdruck gesetzt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 10 mL *n*-Pentan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 260 mg (671 μmol, 69 %) eines roten Feststoffes.

**Elementaranalyse** für C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>CoN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>P (387.3 g·mol<sup>-1</sup>): berechnet (gefunden) C 49.61 (49.60), H 8.07 (8.03), N 10.85 (10.29).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 726 (m), 830 (m), 1058 (w), 1133 (w), 1211 (s), 1362 (m), 1459 (w), 1457 (w), 1654 (vs,  $\nu_{\text{N=O}}$ , str.), 1896 (vs,  $\nu_{\text{C=O}}$ , str.), 2306 (w,  $\nu_{\text{P-H}}$ , str.), 2926 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 2957 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 0.93 (dd, 3 H, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 14.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, P-<sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 1.06 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, N-<sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 1.10 (dd, 3 H, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 16.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, P-<sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 1.13 (dd, 3 H, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 14.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, P-<sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 1.15 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, N-<sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 1.17 (dd, 3 H, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 16.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, P-<sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 2.02 (m, 2 H, P-<sup>i</sup>Pr-CH), 3.86 (dt, 1 H, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 279.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.3 Hz, P-H), 4.84 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, N-<sup>i</sup>Pr-CH), 6.48 (s, 2 H, CHCH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 19.9 (P-<sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 20.0 (P-<sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 21.3 (P-<sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 23.2 (N-<sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 23.4 (N-<sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 24.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 18.1 Hz, P-<sup>i</sup>Pr-CH), 24.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 20.5 Hz, P-<sup>i</sup>Pr-CH), 51.4 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 1.0 Hz, N-<sup>i</sup>Pr-CH), 117.2 (CHCH), 195.8 (NCN). Das Signal des Kobaltgebundenen Carbonylkohlenstoffatoms konnte nicht detektiert werden.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 55.3 (br).

**Sublimation:** 45 °C bei 1·10<sup>-2</sup> mbar.

**DTA/TG:** Exothermes Signal bei 214 °C, endotherme Signale bei 94 °C und 352 °C. Der Massenverlust bei 600 °C beträgt 83.2 %.

**Darstellung von [Co(CO)(NO)(Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)(PMe<sub>3</sub>)] 23**

Zu einer Lösung von [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)] **16** (221 mg, 821 μmol) in 20 mL Diethylether wird bei Raumtemperatur eine Lösung von Trimethylphosphan (73.3 mg, 98 μL, 903 μmol) in 5 mL Diethylether langsam unter Rühren zu getropft. Dabei tritt eine starke Gasentwicklung auf. Anschließend wird die rote Lösung in einem Quarzglas-Schlenkrohr 8 h mit UV-Licht (Hg-Dampf) bestrahlt. Zur Entfernung freiwerdenden Kohlenmonoxids wird das Schlenkrohr unter leichten Unterdruck gesetzt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 5 mL *n*-Pentan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, mit *n*-Pentan (2 x 5mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 144 mg (421 μmol, 51 %) eines violetten Feststoffes.

**Elementaranalyse** für C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>CoN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>P (342.35 g·mol<sup>-1</sup>): berechnet (gefunden) C 41.65 (41.60), H 6.67 (6.52), N 13.25 (12.87).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 725 (m), 844 (m), 933 (vs), 1027 (m), 1278 (m), 1355 (m), 1417 (m), 1643 (vs,  $\nu_{\text{N=O}}$ , str.), 1888 (vs,  $\nu_{\text{C=O}}$ , str.), 2897 (vw,  $\nu_{\text{P-H}}$ , str.), 2962 (vw,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 1.06 (d, 9 H,  $^2J_{\text{PH}} = 7.3$  Hz, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.44 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 3.16 (s, 6 H, NCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 9.1 (CCH<sub>3</sub>), 20.2 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 19.9$  Hz, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.2 (NCH<sub>3</sub>), 124.7(CCH<sub>3</sub>), 186.8 (NCN). Das Signal des Kobalt-gebundenen Carbonylkohlenstoffatoms konnte nicht detektiert werden.

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 9.3 (br).

**Sublimation:** 48 °C bei 1·10<sup>-2</sup> mbar.

**DTA/TG:** Exothermes Signal bei 207 °C und 482 °C, endothermes Signal bei 124 °C. Der Massenverlust bei 600 °C beträgt 72.0 %.

### Darstellung von [Co(CO)(NO)(Me<sup>t</sup>Bulm)(PMe<sub>3</sub>)] **24**

Zu einer Lösung von [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(Me<sup>t</sup>Bulm)] **17** (344 mg, 1.21 mmol) in 20 mL Diethylether wird bei Raumtemperatur eine Lösung von Trimethylphosphan (73.9 mg, 130  $\mu$ L, 971  $\mu$ mol) in 5 mL Diethylether langsam unter Rühren zugetropft. Dabei tritt eine starke Gasentwicklung auf. Zur Entfernung freiwerdenden Kohlenmonoxids wird das Schlenkrohr unter leichten Unterdruck gesetzt. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 10 mL *n*-Pentan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 289 mg (874  $\mu$ mol, 62 %) eines roten Feststoffes.

**Elementaranalyse** für C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>CoN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>P (331.2 g·mol<sup>-1</sup>): berechnet (gefunden) C 43.51 (43.03), H 7.00 (6.68), N 12.69 (12.54).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 711 (w), 813 (w), 947 (m), 1066 (w), 1164 (w), 1220 (s), 1276 (w), 1346 (m), 1417 (w), 1656 (vs,  $\nu_{\text{N=O}}$ , str.), 1886 (vs,  $\nu_{\text{C=O}}$ , str.), 2964 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 2977 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 1.01 (d, 9 H, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 7.2 Hz, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.63 (s, 9 H, <sup>t</sup>Bu-CH<sub>3</sub>), 2.85 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 6.04 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, CHCH), 6.64 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, CHCH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 19.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 18.9 Hz, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.2 (<sup>t</sup>Bu-CH<sub>3</sub>), 38.4 (NCH<sub>3</sub>), 58.2 (<sup>t</sup>Bu-C<sub>q</sub>), 118.5 (CHCH), 119.8 (CHCH), 198.6 (NCN). Das Signal des am Kobalt-gebundenen Carbonylkohlenstoffatoms konnten nicht detektiert werden.

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 22.2 (br).

**Sublimation:** 52 °C bei 1·10<sup>-2</sup> mbar.

**DTA/TG:** Exothermes Signal bei 225 °C, endotherme Signale bei 112 °C und 245 °C. Der Massenverlust bei 600 °C beträgt 76.9 %.

**Darstellung von [Co(CO)(NO)(Me<sup>i</sup>PrIm)(PMe<sub>3</sub>)] 25**

Zu einer Lösung von [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(Me<sup>i</sup>PrIm)] **18** (295 mg, 1.09 mmol) in 20 mL Diethylether wird bei Raumtemperatur eine Lösung von Trimethylphosphan (91.2 mg, 122  $\mu$ L, 1.20 mmol) in 5 mL Diethylether langsam unter Rühren zugetropft. Dabei tritt eine starke Gasentwicklung auf. Anschließend wird die rote Lösung in einem Quarzglas-Schlenkrohr 8 h mit UV-Licht (Hg-Dampf) bestrahlt. Zur Entfernung des freierdenden Kohlenmonoxids wird das Schlenkrohr unter leichten Unterdruck gesetzt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 10 mL *n*-Pentan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 153 mg (430  $\mu$ mol, 39 %) eines roten Feststoffes.

**Elementaranalyse** für C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>CoN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>P (317.2 g·mol<sup>-1</sup>): berechnet (gefunden) C 41.65 (40.67), H 6.67 (6.55), N 13.25 (12.61).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 497 (w), 540 (w), 603 (m), 670 (m), 719 (m), 805 (w), 840 (s), 940 (m), 1090 (m), 1205 (m), 1268 (w), 1329 (w), 1386 (m), 1430 (m), 1653 (vs,  $\nu_{\text{N=O}}$ , str.), 1892 (vs,  $\nu_{\text{C=O}}$ , str.), 2905 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 2966 (m,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 1.01 (d, 9 H, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 7.1 Hz, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.02 (d, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 1.11 (d, 3 H, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 3.09 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 4.78 (sept, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH), 6.15 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, CHCH), 6.34 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, CHCH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 20.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 19.5 Hz, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 23.0 (<sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 23.1 (<sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 38.1 (NCH<sub>3</sub>), 51.7 (<sup>i</sup>Pr-CH), 116.1 (CHCH), 122.2 (CHCH), 198.6 (NCN). Das Signal des Kobalt-gebundenen Carbonylkohlenstoffatoms konnte nicht detektiert werden.

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 5.3 (br).

**Sublimation:** 40 °C bei 1·10<sup>-2</sup> mbar.

**DTA/TG:** Exothermes Signal bei 214 °C, endotherme Signale bei 94 °C und 352 °C. Der Massenverlust bei 600 °C beträgt 74.0 %.

## 4.4 DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT NHC-STABILISierter KOBALTHALBSANDWICHKOMPLEXE

### 4.4.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen

#### Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ 26

Die Synthese erfolgt nach einer Literaturvorschrift.<sup>[129]</sup>

#### Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ 34

Kobaltocen (2.50 g, 13.2 mmol) wird in 60 mL Tetrahydrofuran (THF) gelöst und auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Anschließend wird Trimethylvinylsilan (3.31 g, 4.84 mL, 33.0 mmol) und  $\text{KC}_8$  (2.66 g, 19.8 mmol) zugegeben. Nach 20 h Rühren (bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ) wird bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  eine Lösung aus 1,3-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)imidazolin-2-yliden (4.11 g, 10.6 mmol) in 60 mL Toluol über einen Tropftrichter langsam zugetropft und die Lösung anschließend auf Raumtemperatur (ca.  $10\text{ }^\circ\text{C/h}$ ) erwärmt. Nach weiteren 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch über Celite filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in 60 mL *n*-Hexan aufgenommen, über Celite filtriert und das Lösungsmittel erneut unter vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wird anschließend solange mit *n*-Pentan gewaschen (4 x 20 mL) bis ein pulverartiger Rückstand zurückbleibt, welcher *in vacuo* getrocknet wird.

*Ausbeute:* 5.34 g (8.71 mmol, 66 %) eines roten Feststoffes.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{37}\text{H}_{52}\text{CoN}_2\text{Si}$  ( $613.33\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): berechnet (gefunden) C 72.51 (72.28), H 8.72 (9.02), N 4.57 (4.56).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 693 (w), 754 (vw), 799 (w), 831 (w), 844 (w), 859 (w), 928 (m), 1041 (w), 1089 (m), 1116 (m), 1165 (m), 1220 (m), 1249 (m), 1260 (w), 1279 (m), 1327 (w), 2363 (m), 1385 (m), 1442 (m), 1458 (m), 1550 (vw), 1590 (vw), 2864 (w,  $\nu_{\text{C-C}}$ , str.), 2945 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 2962 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 3064 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$ [ppm] = 0.04 (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.57 (dd, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 10.6$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 13.7$  Hz,  $\eta^2\text{-CH}_2\text{CHSiMe}_3$ ), 0.96 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.80$  Hz,  $i\text{-Pr-CH}_3$ ), 0.97 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.80$  Hz,  $i\text{-Pr-CH}_3$ ), 1.37 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.80$  Hz,  $i\text{-Pr-CH}_3$ ), 1.71 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.80$  Hz,  $i\text{-Pr-CH}_3$ ), 1.82 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 10.6$  Hz,  $\eta^2\text{-CH}_2\text{CHSiMe}_3$ ), 2.44 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.80$  Hz,  $i\text{-Pr-CH}$ ), 2.70 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 13.7$  Hz,  $\eta^2\text{-CH}_2\text{CHSiMe}_3$ ), 3.91 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.80$  Hz,  $i\text{-Pr-CH}$ ), 4.36 (s, 5 H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 6.32 (s, 2 H,  $\text{CHCH}$ ), 7.10 (dd, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.65$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.58$  Hz,  $p\text{-CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.27 – 7.31 (m, 4 H,  $m\text{-CH}_{\text{Ar}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$ [ppm] = 1.14 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 22.4 ( $i\text{-Pr-CH}_3$ ), 22.7 ( $\eta^2\text{-CH}_2\text{CHSiMe}_3$ ), 23.1 ( $i\text{-Pr-CH}_3$ ), 25.3 ( $i\text{-Pr-CH}_3$ ), 26.3 ( $i\text{-Pr-CH}_3$ ), 28.6 ( $i\text{-Pr-CH}$ ), 29.2 ( $i\text{-Pr-CH}$ ), 29.6 ( $\eta^2\text{-CH}_2\text{CHSiMe}_3$ ), 80.6 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 124.3 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 124.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.1 ( $\text{CHCH}$ ), 129.7 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 139.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 145.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 146.2 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 191.1 (NCN).

**$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (99.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$ [ppm] = 1.78.

**Darstellung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **37****

Zu einer Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2]$  **36** (400 mg, 1.00 mmol) in 10 mL *n*-Hexan wird bei Raumtemperatur 1,3,4,5-Tetra-methylimidazolin-2-yliden (125 mg, 1.00 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein braun-roter Feststoff ausfällt. Anschließend wird das erhaltene Produkt filtriert, mit *n*-Hexan (2 x 10 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 285 mg (591  $\mu\text{mol}$ , 59 %) eines schwarz braunen Feststoffes.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{22}\text{H}_{39}\text{CoN}_2\text{Si}$  ( $418.58 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): berechnet (gefunden) C 63.12 (62.41), H 9.39 (9.62), N 6.69 (5.59).

**HRMS-LIFDI** ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{CoN}_2\text{Si}$ : 482.2246; gefunden 482.2256.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 599 (w), 668 (m), 748 (w), 819 (s), 860 (m), 1023 (m), 1076 (m), 1150 (w), 1233 (m), 1366 (m), 1415 (w), 1447 (w), 2851 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 2885 (m,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 2942 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.04 (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.32 (dd, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 12.8 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 10.5 \text{ Hz}$ ,  $\eta^2\text{-CH}_2\text{CHSiMe}_3$ ), 1.00 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 12.8 \text{ Hz}$ ,  $\eta^2\text{-CH}_2\text{CHSiMe}_3$ ), 1.45 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.49 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.68 (s, 15 H,  $\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 2.07 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 10.5 \text{ Hz}$ ,  $\eta^2\text{-CH}_2\text{CHSiMe}_3$ ), 3.75 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.68 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.19 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 9.01 ( $\text{CCH}_3$ ), 10.3 ( $\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 25.4 ( $\eta^2\text{-CH}_2\text{CHSiMe}_3$ ), 35.1 ( $\text{NCH}_3$ ), 36.5 ( $\eta^2\text{-CH}_2\text{CHSiMe}_3$ ), 37.1 ( $\text{NCH}_3$ ), 88.1 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ), 124.1 ( $\text{CCH}_3$ ), 124.9 ( $\text{CCH}_3$ ), 191.4 ( $\text{NCN}$ ).

**$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (99.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  [ppm] = -1.05.



## 4.4.2 Darstellung der Hydrido(silyl)komplexe

**Darstellung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiPhH}_2)]$  **38****

Zu einer Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** (200 mg, 330  $\mu\text{mol}$ ) in 10 mL *n*-Hexan wird bei Raumtemperatur Phenylsilan (36.0 mg, 32.0  $\mu\text{L}$ , 330  $\mu\text{mol}$ ) zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 12 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Das erhaltene Produkt wird filtriert, mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 95.0 mg (153  $\mu\text{mol}$ , 46 %) eines gelben Feststoffes.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{CoN}_2\text{Si}$  (619.29  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): berechnet (gefunden) C 73.52 (72.89), H 7.81 (7.98), N 4.52 (4.17).

**HRMS-LIFDI** (m/z):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{39}\text{H}_{49}\text{CoN}_2\text{Si}$ : 620.2947; gefunden 620.2938.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 533 (s), 690 (vs), 715 (s), 764 (s), 794 (s), 821 (s), 949 (m), 959 (m), 1073 (w), 1119 (m), 1178 (m), 1226 (w), 1257 (m), 1293(m), 1330 (w), 1364 (m), 1388 (m), 1441 (m), 1463 (m), 1997 (m,  $\nu_{\text{Co-H}}$ , str.), 2091 (m,  $\nu_{\text{Si-H}}$ , str.), 2865 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 2927 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 2962 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 3062 (vw,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = -17.6 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 10.1$  Hz, Co-H), 0.99 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.82$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.00 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.82$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.20 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.65$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.53 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.65$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 2.78 (sept<sub>br</sub>, 2 H,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 3.7 (sept<sub>br</sub>, 2 H,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 4.24 (s, 5 H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 4.55 (dd, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 1.44$  Hz,  $^2J_{\text{HH}} = 6.50$  Hz, Si-H), 5.35 (dd, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 10.1$  Hz,  $^2J_{\text{HH}} = 6.50$  Hz, Si-H), 6.54 (s, 2 H, CHCH), 7.09 – 7.11 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.12 – 7.14 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.17 – 7.19 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.24 – 7.26 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ) 7.28 – 7.31 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.55 – 7.58 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 22.3 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.0 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.5 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 26.7 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 28.6 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 29.6 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 81.9 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 124.0 (CHCH), 124.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 136.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 139.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 144.7 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 146.4 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 146.8 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 146.9 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 196.7 (NCN).

**$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (99.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = -6.50.

**$^{29}\text{Si-NMR}$**  (99.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = -6.50 (ddd,  $^1J_{\text{SiH}} = 162.6$  Hz,  $^1J_{\text{SiH}} = 171.0$  Hz,  $^2J_{\text{SiH}} = 13.0$  Hz).

**Darstellung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiPh}_2\text{H})]$  **39****

Zu einer Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** (200 mg, 330  $\mu\text{mol}$ ) in 10 mL *n*-Hexan wird bei Raumtemperatur Diphenylsilan (61.0 mg, 61.0  $\mu\text{L}$ , 330  $\mu\text{mol}$ ) zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 12 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Das erhaltene Produkt wird filtriert, mittels Pentanwäsche (6 x 3 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 135 mg (194  $\mu\text{mol}$ , 59 %) eines gelben Feststoffes.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{CoN}_2\text{Si}$  (695.32  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): berechnet (gefunden) C 75.94 (74.08), H 7.53 (7.99), N 4.03 (3.69).

**HRMS-LIFDI** (m/z):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{44}\text{H}_{53}\text{CoN}_2\text{Si}$ : 696.3260; gefunden 696.3247.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 693 (s), 720 (m), 758 (m), 784 (vs), 800 (s), 830 (m), 1041 (m), 1089 (m), 1116 (m), 1223 (m), 1256 (m), 1285 (m), 1285 (m), 1363 (m), 1384 (m), 1423 (m), 1460 (m), 1553 (w), 1578 (w), 1999 (vw,  $\nu_{\text{Co-H}}$ , str.), 2164 (w,  $\nu_{\text{Si-H}}$ , str.), 2927 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 2965 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 3041 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 3054 (vw,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 3067 (vw,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = -17.5 ( $s_{\text{br}}$ , 1 H, Co-H), 0.95 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.90$  Hz,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.01 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.75$  Hz,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.07 (d<sub>br</sub>, 6 H,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.25 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.75$  Hz,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 2.76 (sept<sub>br</sub>, 2 H,  $i\text{Pr-CH}$ ), 3.75 (sept<sub>br</sub>, 2 H,  $i\text{Pr-CH}$ ), 4.33 (s, 5 H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 4.95 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 1.75$  Hz, Si-H), 6.55 (s, 2 H, CHCH), 7.02 – 7.04 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.19 – 7.25 (m, 6 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.28 – 7.35 (m, 3 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.85 – 7.87 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 21.4 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.2 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.0 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 26.6 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 28.7 ( $i\text{Pr-CH}$ ), 29.9 ( $i\text{Pr-CH}$ ), 81.5 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 124.0 (CHCH), 124.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 136.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 139.2 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 139.3 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 146.4 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 147.5 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 147.6 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 197.4 (NCN).

**$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (99.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 20.5.

**$^{29}\text{Si}$ -NMR** (99.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 20.5 (dd,  $^1J_{\text{SiH}} = 177.1$  Hz,  $^2J_{\text{SiH}} = 8.82$  Hz).

### 4.4.3 Darstellung des Kobalt(boryl)komplexes

#### Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{BCat})_2]$ **40**

Zu einer Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** (150 mg, 250  $\mu\text{mol}$ ) in 10 mL *n*-Hexan wird bei Raumtemperatur eine Lösung aus Bis-(catecholato)-diboran(4) (60.0 mg, 250  $\mu\text{mol}$ ) in 5 mL *n*-Hexan zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 12 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Das erhaltene Produkt wird filtriert, mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 105 mg (140  $\mu\text{mol}$ , 56 %) eines gelben Feststoffes.

**HRMS-LIFDI** (*m/z*):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{CoN}_2\text{B}_2\text{O}_4$ : 749.3127; gefunden 749.3104.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 555 (m), 695 (s), 715 (s), 736 (s), 751 (s), 811 (s), 861 (s), 929 (m), 998 (m), 1975 (w), 1117(m), 1231 (w), 1261 (m), 1293 (m), 1388 (m), 1464 (m), 2956 (vw,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 2962 (vw,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ,  $-38^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.85 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.05$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 0.95 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.75$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.05 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.20$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.19 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.45$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.36 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.15$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.50 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.05$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.74 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.15$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 2.37 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.30$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 3.67 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.75$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 3.96 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.45$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 4.75 (s, 5 H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 6.46 ( $s_{\text{br}}$ , 1 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.51 ( $s_{\text{br}}$ , 2 H,  $\text{CHCH}$ ), 6.70 ( $s_{\text{br}}$ , 2 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.84 – 6.87 (m, 6 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.96 – 7.01 (m, 3 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  [ppm] = 22.2 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 22.9 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.3 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.8 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 27.1 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 28.9 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 29.9 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 29.8 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 30.1 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 86.2 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 111.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 113.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 114.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 116.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 120.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 121.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.3 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 128.6 ( $\text{CHCH}$ ), 143.8 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 148.6 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 148.8 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 192.8 (NCN).

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (160 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  [ppm] = 48.9 (br.).

## 4.4.4 Reaktivität gegenüber Alkinen

**Darstellung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  41**

Die Synthese erfolgt in Anlehnung an eine bekannte Vorschrift aus der eigenen Arbeitsgruppe.<sup>[127]</sup>

Zu einer Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** (200 mg, 660  $\mu\text{mol}$ ) in 10 mL Toluol wird bei Raumtemperatur Diphenylacetylen (118 mg, 660  $\mu\text{mol}$ ) gegeben und das Reaktionsgemisch 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der rote Rückstand in 20 mL *n*-Hexan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 218 mg (480  $\mu\text{mol}$ , 72 %) eines roten Feststoffes.

**Elementaranalyse:** für  $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{CoN}_2$  (454.50  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): berechnet (gefunden) C 73.99 (73.96), H 6.88 (6.81), N 6.16 (5.99).

**HRMS (LIFDI)** (*m/z*):  $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{CoN}_2$ : 454.1814; gefunden 454.1806.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 511 (m), 581 (m), 691 (vs), 754 (m), 787 (s), 887 (w), 993 (m), 1213 (m), 1293 (m), 1368 (m), 1417 (m), 1478 (m), 1584 (m), 1786 (m,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ , str.), 2869 (vw,  $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ , str.), 2928 (w,  $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ , str.), 2973 (w,  $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ , str.).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 0.64 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.80$  Hz,  $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 1.06 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.80$  Hz,  $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 4.94 (s, 5 H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 6.05 (s, 2 H, CHCH), 6.98 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.80$  Hz,  $\textit{i}\text{Pr-CH}$ ), 7.13 (m, 2 H,  $p\text{-CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.30 (m, 4 H,  $m\text{-CH}_{\text{Ar}}$ ) 8.20 (m, 4 H,  $o\text{-CH}_{\text{Ar}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 22.7 ( $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 23.9 ( $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 52.2 ( $\textit{i}\text{Pr-CH}$ ), 80.2 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 116.8 (CHCH), 124.5 ( $p\text{-CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.9 ( $m\text{-CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.4 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 130.8 ( $o\text{-CH}_{\text{Ar}}$ ), 136.3 ( $q\text{-C}_{\text{Ar}}$ ), 183.0 (NCN).

**Darstellung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  43**

Zu einer Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** (200 mg, 330  $\mu\text{mol}$ ) in 10 mL Toluol wird bei Raumtemperatur Diphenylacetylen (58.1 mg, 330  $\mu\text{mol}$ ) zugegeben und das Reaktionsgemisch 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der rote Rückstand in 20 mL *n*-Pentan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 83.0 mg (120  $\mu\text{mol}$ , 57 %) eines roten Feststoffes.

**Elementaranalyse:** für  $\text{C}_{46}\text{H}_{51}\text{CoN}_2$  (690.86  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): berechnet (gefunden) C 79.97 (79.66), H 7.44 (7.59), N 4.05 (4.03).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 691 (s), 752 (s), 791 (s), 930 (s), 960 (m), 1025 (w), 1066 (m), 1117 (m), 1177 (m), 1289 (m), 1588 (s), 1827 (s,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ , str.), 2863 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 2960 (m,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 3116 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 3136 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 0.96 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.76$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.35 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.76$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 3.29 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.76$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 4.42 (s, 5 H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 6.34 (s, 2 H,  $\text{CHCH}$ ), 7.03 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 1.80$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.04 – 7.05 (m, 3 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.07 – 7.08 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.08 – 7.09 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.09 – 7.10 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.12 – 7.15 (m, 4 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.45 – 7.47 (m, 4 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 22.4 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 26.1 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 29.0 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 81.5 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 124.3 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 124.3 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 125.0 ( $\text{CHCH}$ ), 127.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 129.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 135.5 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 139.0 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 145.0 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 150.7 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 196.6 (NCN).

**Darstellung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$  **44****

Zu einer Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **34** (100 mg, 140  $\mu\text{mol}$ ) in 10 mL Toluol wird bei Raumtemperatur Diphenylacetylen (58.1 mg, 330  $\mu\text{mol}$ ) gegeben. Anschließend wird die Reaktionsmischung 12 h bei 80 °C gerührt, wobei ein Farbumschlag von tief rot nach gelb auftritt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der gelbe Rückstand in 20 mL *n*-Pentan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, mit 5 mL *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 40.0 mg (83.4  $\mu\text{mol}$ , 58 %) eines gelben Feststoffes.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{Co}$  (479.49  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): berechnet (gefunden) C 82.49 (82.71), H 5.24 (5.52).

**HRMS (LIFDI)** (m/z):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{Co}$ : 480.1283; gefunden 480.1274.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 566 (s), 589 (m), 617(w), 695 (vs), 742 (m), 781 (m), 809 (m), 911 (vw), 1003 (w), 1023 (m), 1064 (m), 1107 (m), 1174 (w), 1258 (vw), 1496 (m), 1594 (m), 3024 (vw), 3055 (vw).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 4.49 (s, 5 H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 7.05 – 7.05 (m, 12 H, *m/p*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.58 – 7.60 (m, 8 H, *o*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 75.4 (C=C), 83.6 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 126.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.3 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 137.1 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ).

Die ermittelten spektroskopischen Daten von **44** stimmen mit denen aus der Literatur überein.<sup>[189]</sup>

**Darstellung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2)]$  50**

Zu einer Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** (100 mg, 163  $\mu\text{mol}$ ) in 10 mL Toluol wird bei Raumtemperatur Dimethylacetylendicarboxylat (23.2 mg, 20.0  $\mu\text{L}$ , 163  $\mu\text{mol}$ ) gegeben und das Reaktionsgemisch 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der rote Rückstand in 10 mL *n*-Pentan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 65.0 mg (99.3  $\mu\text{mol}$ , 62 %) eines roten Feststoffes.

**Elementaranalyse:** für  $\text{C}_{38}\text{H}_{47}\text{CoN}_2\text{O}_4$  (654.74  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): berechnet (gefunden) C 69.71 (68.83), H 7.24 (7.42), N 3.99 (4.26).

**HRMS (LIFDI)** (*m/z*):  $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{38}\text{H}_{47}\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_4$ : 654.2826, gefunden 654.2925.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 666 (w), 699 (m), 754 (s), 799 (s), 934 (w), 995 (w), 1038 (w), 1193 (vs), 1264 (w), 1303 (w), 1394 (w), 1588 (s), 1454 (w), 1676 (m,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ , str.), 1692 (m,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ , str.), 1798 (m,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ , str.), 2896 (vw,  $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ , str.), 2963 (w,  $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ , str.).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 1.01 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.57$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.59 (d<sub>br</sub>, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.70$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 3.24 (sept<sub>br</sub>, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.70$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 3.40 (s, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.46 (s, 5 H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 6.32 (s, 2 H,  $\text{CHCH}$ ), 7.19 – 7.21 (m, 4 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.25 – 7.28 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 22.6 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.8 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 29.2 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 50.7 ( $\text{OCH}_3$ ), 82.1 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 96.5 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 124.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.3 ( $\text{CHCH}$ ), 129.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 138.3 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 145.3 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 163.6 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 184.8 (NCN).

**Darstellung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2)]$  51**

Zu einer Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** (155 mg, 511  $\mu\text{mol}$ ) in 10 mL Tetrahydrofuran (THF) wird bei Raumtemperatur Dimethylacetylendicarboxylat (72.6 mg, 62.8  $\mu\text{L}$ , 511  $\mu\text{mol}$ ) gegeben und das Reaktionsgemisch 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der rote Rückstand in 10 mL *n*-Pentan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Das gebildete Produkt beginnt sich bereits während der Aufarbeitung zu zersetzen, weshalb eine vollständige Charakterisierung nicht möglich ist.

**HRMS (LIFDI)** (m/z):  $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{CoN}_2\text{O}_4$ : 418.1297; gefunden 418.1291.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 1.03 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.73$  Hz, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 1.11 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.73$  Hz, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 3.57 (s, 6 H, *OCH*<sub>3</sub>), 4.81 (s, 5 H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 6.18 (s, 2 H, *CHCH*), 6.78 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.73$  Hz, *iPr-CH*).



**Darstellung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(-\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{H})\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$  45**

Zu einer Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** (250 mg, 410  $\mu\text{mol}$ ) in 10 mL Toluol wird bei Raumtemperatur Phenylacetylen (49.9 mg, 44.8  $\mu\text{L}$ , 410  $\mu\text{mol}$ ) gegeben, wobei ein sofortiger Farbumschlag der Reaktionslösung von rot nach violett auftritt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der violette Rückstand in 10 mL *n*-Pentan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 145 mg (240  $\mu\text{mol}$ , 59 %) eines violetten Feststoffes.

**UV-vis:**  $\lambda^1 = 360$  nm;  $\lambda^2 = 515$  nm.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{40}\text{H}_{47}\text{CoN}_2$  (614.76  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): berechnet (gefunden) C 78.15 (78.26), H 7.71 (7.55), N 4.56 (4.56).

**HRMS (LIFDI)** ( $m/z$ ):  $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{40}\text{H}_{47}\text{CoN}_2$ : 614.3066; gefunden 614.3936.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 732 (s), 759 (vs), 797 (vs), 932 (m), 1015 (m), 1060 (m), 1201 (m), 1219 (m), 1262 (m), 1342 (m), 1523 (vs,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ , str.), 2865 (m,  $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ , str.), 2924 (m,  $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ , str.), 2961 (m,  $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ , str.), 3132 (m,  $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ , str.).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ,  $-38$  °C):  $\delta$  [ppm] = 0.68 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.70$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 0.81 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.70$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 0.94 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.70$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 1.07 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.70$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.23 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.70$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.37 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.70$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.73 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.70$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.99 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.70$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 2.87 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.70$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 3.10 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.70$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 4.19 (s, 5 H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 5.63 (d<sub>br</sub>, 1 H, CHCH), 5.74 (s, 1 H,  $\text{CH}_{\text{vinyl}}$ ), 5.85 – 5.88 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.07 (d<sub>br</sub>, 1 H, CHCH), 6.29 – 6.32 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.57 – 6.58 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.77 – 6.87 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.87 – 6.92 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.00 – 7.04 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.15 – 7.18 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.32 – 7.36 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.66 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.90$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ,  $-38$  °C):  $\delta$  [ppm] = 22.2 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 22.9 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.4 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.7 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.7 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.8 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.0 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.8 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 27.8 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 28.5 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 30.0 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 30.7 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 89.0 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 110.5 (C=CH), 114.0 (CHCH), 116.0 (CHCH), 117.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 120.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 121.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 123.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.2 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.1 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 132.0 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 141.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 146.2 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 146.6 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 147.0 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 151.0 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 165.6 (NCN), 225.0 (Co–C=C).

**Darstellung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(-\text{C}\{p\text{-Tol}\}=\text{C}\{\text{H}\}\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$  **46****

Zu einer Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** (150 mg, 240  $\mu\text{mol}$ ) in 10 mL Toluol wird bei Raumtemperatur *p*-Tolylacetylene (28.4 mg, 31.0  $\mu\text{L}$ , 240  $\mu\text{mol}$ ) gegeben, wobei ein sofortiger Farbumschlag der Reaktionslösung von rot nach tief violett auftritt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der violette Rückstand in 10 mL *n*-Pentan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 113.2 mg (180  $\mu\text{mol}$ , 75 %) eines violetten Feststoffes.

**UV-vis:**  $\lambda^1 = 361$  nm;  $\lambda^2 = 549$  nm.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{41}\text{H}_{49}\text{CoN}_2$  (628.79  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): berechnet (gefunden) C 78.32 (78.26), H 7.71 (7.75), N 4.46 (4.33).

**HRMS (LIFDI)** ( $m/z$ ):  $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{41}\text{H}_{49}\text{CoN}_2$ : 628.3222; gefunden 628.3217.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 732 (s), 759 (vs), 801 (vs), 1013 (m), 1015 (m), 1060 (m), 1095 (m), 1258 (m), 1262 (m), 1337(s), 1517 (vs,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ , str.), 2860 (m,  $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ , str.), 2959 (m,  $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ , str.), 3115 (m,  $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ , str.).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ,  $-38$  °C):  $\delta$  [ppm] = 0.67 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.80$  Hz,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 0.69 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.80$  Hz,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 0.82 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.80$  Hz,  $i\text{Pr-CH}$ ), 1.08 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.80$  Hz,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.23 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.80$  Hz,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.37 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.80$  Hz,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.73 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.80$  Hz,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.99 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.80$  Hz,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 2.87 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.80$  Hz,  $i\text{Pr-CH}$ ), 3.10 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.80$  Hz,  $i\text{Pr-CH}$ ), 4.19 (s, 5 H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 5.64 (d<sub>br</sub>, 1 H, CHCH), 5.74 (s, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Vinyl}}$ ), 5.87 – 5.89 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.07 (d<sub>br</sub>, 1 H, CHCH), 6.29 – 6.32 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.67 – 6.68 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.81 – 6.83 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.00 – 7.04 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.15 – 7.18 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.32 – 7.36 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.66 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.90$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ,  $-38$  °C):  $\delta$  [ppm] = 22.2 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.0 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.4 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.7 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.8 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.9 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.0 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.7 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 27.9 ( $i\text{Pr-CH}$ ), 28.9 ( $i\text{Pr-CH}$ ), 30.8 ( $i\text{Pr-CH}$ ), 31.3 ( $i\text{Pr-CH}$ ), 89.9 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 110.0 (C=CH), 114.0 (CHCH), 116.0 (CHCH), 117.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 120.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 121.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 123.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 132.4 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 141.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 146.3 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 146.5 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 147.9 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 151.4 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 162.0 (NCN), 226.4 (Co-C=C).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 22.2 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 22.7 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 23.0 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 23.4 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 23.9 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 24.6 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 28.1 (*i*Pr-CH), 29.0 (*i*Pr-CH), 30.9 (*i*Pr-CH), 31.5 (*i*Pr-CH), 34.5 (Ph-CH<sub>3</sub>), 90.1 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 110.0 (C=CH), 114.6 (CHCH), 116.7 (CH<sub>Ar.</sub>), 117.1 (CHCH), 121.0 (CH<sub>Ar.</sub>), 124.2 (CH<sub>Ar.</sub>), 124.6 (CH<sub>Ar.</sub>), 124.7 (CH<sub>Ar.</sub>), 128.3 (CH<sub>Ar.</sub>), 130.7 (CH<sub>Ar.</sub>), 132.5 (q-C<sub>Ar.</sub>), 142.0 (q-C<sub>Ar.</sub>), 146.7 (q-C<sub>Ar.</sub>), 148.2 (CH<sub>Ar.</sub>), 151.5 (q-C<sub>Ar.</sub>), 163.0 (NCN), 227.3 (Co-C=C).

**Darstellung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(-\text{C}\{\text{CO}_2\text{Me}\}=\text{C}\{\text{H}\}\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$  52**

Zu einer Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** (150 mg, 250  $\mu\text{mol}$ ) in 10 mL Toluol wird bei Raumtemperatur Methylpropiolat (22.9 mg, 22.8  $\mu\text{L}$ , 270  $\mu\text{mol}$ ) gegeben, wobei nach ca. 15 min Rühren ein Farbumschlag der Reaktionslösung von rot nach violett auftritt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der violette Rückstand in 15 mL *n*-Pentan suspendiert. Nach 15 min im Ultraschallbad wird das erhaltene Produkt filtriert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 105 mg (180  $\mu\text{mol}$ , 70 %) eines violetten Feststoffes.

**UV-vis:**  $\lambda^1 = 343$  nm;  $\lambda^2 = 535$  nm.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{CoN}_2\text{O}_2$  (596.70  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): berechnet (gefunden) C 72.46 (71.89), H 7.60 (7.42), N 4.69 (4.26).

**HRMS (LIFDI)** (m/z):  $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{CoN}_2\text{O}_2$ : 596.3799, gefunden 536.2808.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 518 (w), 640 (w), 697 (m), 736 (s), 760 (vs), 797 (s), 929 (vw), 1015 (s), 1117 (m), 1270 (m), 1339 (w), 1466 (w), 1503 (m), 1525 (s,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ , str.), 1698 (m,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ , str.), 2867 (vw,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 2959 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 3122 (vw,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ,  $-38^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.65 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.55$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 0.76 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.13$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 0.84 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.55$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 0.87 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.55$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 0.96 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.00$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.01 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.77$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.33 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.13$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.70 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.55$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.86 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.55$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 2.72 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.00$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 3.05 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.55$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 3.34 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.43 (s, 5 H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 5.62 (s, 1 H,  $\text{CH}_{\text{vinyl}}$ ), 5.86 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.11$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.02 (s, 2 H,  $\text{CHCH}$ ), 6.28 – 6.31 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.68 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.80$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.74 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.80$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.92 – 6.95 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.61 – 7.63 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 9.01$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ,  $-38^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  [ppm] = 22.4 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.0 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.2 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.6 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.7 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.8 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.2 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 27.9 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 28.9 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 30.2 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 31.0 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 50.2 ( $\text{OCH}_3$ ), 89.7 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 107.9 ( $\text{C}=\text{CH}$ ), 114.4 ( $\text{CHCH}$ ), 117.2 ( $\text{CHCH}$ ), 121.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 121.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.9 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 141.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 146.2 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 146.3 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 147.6 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 151.2 (NCN), 182.3 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 207.0 ( $\text{Co}-\text{C}=\text{C}$ ).

**Darstellung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-}\{(\text{RER-NHC})\text{C}_4\text{H}_2\text{Ph}_2\})]$  47**

Zu einer Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** (150 mg, 490  $\mu\text{mol}$ ) in 10 mL Toluol wird bei Raumtemperatur Phenylacetylen (101 mg, 108  $\mu\text{L}$ , 980  $\mu\text{mol}$ ) gegeben und das Reaktionsgemisch 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der rote Rückstand in 20 mL *n*-Pentan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 135 mg (280  $\mu\text{mol}$ , 58 %) eines roten Feststoffes.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{CoN}_2$  (480.45  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): berechnet (gefunden) C 74.98 (74.51), H 6.92 (6.89), N 5.83 (5.79).

**HRMS (LIFDI)** (m/z):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{CoN}_2$ : 481.2049, gefunden 481.2043.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 763 (vs), 793 (vs), 1007 (m), 1166 (s), 1260 (s), 1201 (m), 1358 (m), 1262 (s), 1499 (s), 1595 (s,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ , str.), 2064 (m,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ , str.), 2863 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 2963 (s,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 3054 (m,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 0.80 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.50$  Hz,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 0.95 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.70$  Hz,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.05 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.70$  Hz,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.13 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.50$  Hz,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 2.75 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.50$  Hz,  $i\text{Pr-CH}$ ), 2.91 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.70$  Hz,  $i\text{Pr-CH}$ ), 4.34 (s, 5 H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 4.36 (d, 1 H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.17$  Hz, C=CH), 5.48 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.65$  Hz, CHCH), 5.55 (d, 1 H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.17$  Hz, NCHN), 5.68 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.65$  Hz, CHCH), 7.08 – 7.10 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.11 – 7.12 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.12 – 7.14 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.15 – 7.16 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.20 – 7.23 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.48 – 7.50 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.92 – 7.94 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 20.1 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 20.6 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 20.7 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 22.1 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 46.4 ( $i\text{Pr-CH}$ ), 53.3 ( $i\text{Pr-CH}$ ), 62.8 (C=CH), 72.9 (NCCHN), 80.7 (NCCHN), 81.9 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 108.9 (CHCH), 112.7 (CHCH), 125.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 138.8 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 143.7 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ).

**Darstellung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-}\{\{\text{RER-NHC}\}\text{C}_4\text{H}_2\text{ToI}_2\})]$  **48****

Zu einer Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** (150 mg, 490  $\mu\text{mol}$ ) in 10 mL Toluol wird bei Raumtemperatur *p*-Tolylacetylen (115 mg, 126  $\mu\text{L}$ , 980  $\mu\text{mol}$ ) gegeben und das Reaktionsgemisch 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der rote Rückstand in 20 mL *n*-Pentan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 170 mg (330  $\mu\text{mol}$ , 68 %) eines roten Feststoffes.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{CoN}_2$  (508.6  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): berechnet (gefunden) C 75.57 (75.23), H 7.33 (7.18), N 5.51 (5.38).

**HRMS (LIFDI)** (m/z):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{CoN}_2$ : 509.2362; gefunden 509.2354.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 732 (vs), 759 (vs), 780 (vs), 1017 (vs), 1088 (s), 1258 (s), 1517 (m,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ , str.), 2924 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 2961 (m,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 0.84 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.40$  Hz, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 0.98 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.65$  Hz, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 1.09 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.65$  Hz, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 1.17 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.40$  Hz, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 2.08 (s, 3 H, Ph-CH<sub>3</sub>), 2.16 (s, 3 H, Ph-CH<sub>3</sub>), 2.80 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.40$  Hz, *iPr-CH*), 2.98 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.65$  Hz, *iPr-CH*), 4.38 (s, 5 H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 4.39 (d, 1 H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.17$  Hz, C=CH), 5.50 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.02$  Hz, CHCH), 5.57 (d, 1 H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.17$  Hz, NCHN), 5.72 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.02$  Hz, CHCH), 6.97 – 6.99 (m, 2 H, CH<sub>Ar</sub>), 7.06 – 7.08 (m, 2 H, CH<sub>Ar</sub>), 7.44 – 7.46 (m, 2 H, CH<sub>Ar</sub>), 7.88 – 7.90 (m, 2 H, CH<sub>Ar</sub>).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 20.6 (*iPr-CH*<sub>3</sub>), 20.8 (*iPr-CH*<sub>3</sub>), 21.3 (*iPr-CH*<sub>3</sub>), 21.4 (*iPr-CH*<sub>3</sub>), 22.1 (Ph-CH<sub>3</sub>), 46.4 (*iPr-CH*), 53.4 (*iPr-CH*), 62.6 (C=CH), 72.3 (NCCHN), 80.3 (NCCHN), 82.0 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 108.8 (CHCH), 112.7 (CHCH), 125.8 (CH<sub>Ar</sub>), 129.0 (CH<sub>Ar</sub>), 129.3 (CH<sub>Ar</sub>), 129.8 (CH<sub>Ar</sub>), 134.3 (q-C<sub>Ar</sub>), 135.9 (q-C<sub>Ar</sub>), 136.5 (q-C<sub>Ar</sub>), 140.7 (q-C<sub>Ar</sub>).

**Darstellung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-}\{(\text{RER-NHC})\text{C}_4\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})_2\})]$  49**

Zu einer Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** (85.0 mg, 280  $\mu\text{mol}$ ) in 10 mL Toluol wird bei Raumtemperatur 4-Methoxyphenylacetylen (74.0 mg, 580  $\mu\text{mol}$ ) zugegeben und das Reaktionsgemisch 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der rote Rückstand in 20 mL *n*-Pentan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 64.8 mg (120  $\mu\text{mol}$ , 43 %) eines roten Feststoffes.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{CoN}_2\text{O}_2$  (540.6  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): berechnet (gefunden) C 71.09 (71.01), H 6.89 (6.98), N 5.19 (4.99).

**HRMS (LIFDI)** (m/z):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{CoN}_2\text{O}_2$ : 541.2260; gefunden 541.2251.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 670 (w), 721 (w), 754 (w), 787 (m), 1044 (s), 1103 (m), 1150 (m), 1209 (vs), 1299 (w), 1360 (m), 1454 (m), 1513 (w), 1564 (w), 1611 (m,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ , str.), 1670 (w), 2938 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 2973 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 3102 (wv,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.87 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.36$  Hz,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.01 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.76$  Hz,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.10 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.76$  Hz,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.19 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.36$  Hz,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 2.82 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.76$  Hz,  $i\text{Pr-CH}$ ), 2.99 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.36$  Hz,  $i\text{Pr-CH}$ ), 3.34 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.37 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.40 (d, 1 H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.11$  Hz,  $\text{C}=\text{CH}$ ), 4.42 (s, 5 H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 5.49 (d, 1 H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.11$  Hz,  $\text{NCHN}$ ), 5.50 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.05$  Hz,  $\text{CHCH}$ ), 5.73 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.05$  Hz,  $\text{CHCH}$ ), 6.78 – 6.81 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.85 – 6.87 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.45 – 7.47 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.89 – 7.91 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  [ppm] = 20.3 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 20.6 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 20.7 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 22.1 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 46.5 ( $i\text{Pr-CH}$ ), 53.5 ( $i\text{Pr-CH}$ ), 54.8 ( $\text{OCH}_3$ ), 54.9 ( $\text{OCH}_3$ ), 62.7 ( $\text{C}=\text{CH}$ ), 71.5 ( $\text{NCCHN}$ ), 80.4 ( $\text{NCCHN}$ ), 81.9 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 108.7 ( $\text{CHCH}$ ), 112.7 ( $\text{CHCH}$ ), 113.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 114.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.8 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 135.8 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 157.8 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 159.3 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ).

#### 4.4.5 Reaktivität gegenüber Arylaziden

##### Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{1,4-Dpb})_2\text{N}_4]$ **53**

Zu einer Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** (100 mg, 330  $\mu\text{mol}$ ) in 10 mL Toluol wird bei Raumtemperatur 1-Azido-2,6-diphenylbenzol (268 mg, 990  $\mu\text{mol}$ ) gegeben und das Reaktionsgemisch 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der rote Rückstand in 20 mL *n*-Hexan suspendiert. Nach 10 min im Ultraschallbad wird das erhaltene Produkt filtriert, mit *n*-Hexan (5 x 3 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute*: 44.0 mg (68.9  $\mu\text{mol}$ , 23 %) eines hellbraunen Feststoffes.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{41}\text{H}_{31}\text{CoN}_4$  (638.7  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): berechnet (gefunden) C 77.12 (74.31), H 4.90 (5.35), N 8.77 (8.91).

**HRMS (LIFDI)** (m/z):  $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{41}\text{H}_{31}\text{CoN}_4$ : 638.1875; gefunden 638.1866.

**IR (ATR)**:  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 611 (m), 699 (vs), 754 (vs), 795 (vs), 1007 (vs), 1148 (vs), 1209 (s), 1363 (s), 1458 (s), 1525 (s), 2078 (w,  $\nu_{\text{N}=\text{N}}$ , str.), 2268 (w,  $\nu_{\text{N}=\text{N}}$ , str.), 2928 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 2967 (m,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 3051 (m,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 3.67 (s, 5 H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 6.90 – 6.93 (m, 8 H, *m*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.01 – 7.04 (m, 4 H, *p*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.14 – 7.18 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.22 – 7.24 (m, 4 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.25 – 7.27 (m, *o*-8 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 79.1 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 126.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 138.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 141.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 153.3 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ).



**Darstellung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}((1,4\text{-Dbmb})_2)\text{N}_4]$  55**

Zu einer Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** (100 mg, 163  $\mu\text{mol}$ ) in 10 mL Toluol wird bei Raumtemperatur 1-Azido-2,6-dibrom-4-methylbenzol (142 mg, 489  $\mu\text{mol}$ ) gegeben und das Reaktionsgemisch 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der rote Rückstand in 20 mL *n*-Hexan suspendiert. Nach 10 min im Ultraschallbad wird das erhaltene Produkt filtriert, mit *n*-Hexan (8 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 23.0 mg (33.9  $\mu\text{mol}$ , 21 %) eines hellbraunen Feststoffes.

**HRMS (LIFDI)** ( $m/z$ ):  $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{CoN}_4\text{Br}_4$ : 677.7316; gefunden 677.7303.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 552 (m), 607 (m), 711 (s), 740 (vs), 797 (vs), 830 (vs), 1044 (vs), 1091 (vs), 1195 (m), 1260 (m), 1380 (s), 1450 (s), 1533 (s), 1584 (m), 2055 (w,  $\nu_{\text{N}=\text{N}}$ , str.), 2296 (w,  $\nu_{\text{N}=\text{N}}$ , str.), 2865 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 2922 (m,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 2961 (m,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 3108 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 1.84 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.50 (s, 5 H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 7.23 (s, 4 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 20.3 ( $\text{CH}_3$ ), 80.1 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 120.6 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 132.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 139.7 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 151.6 (q- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ).

## 4.5 DARSTELLUNG NHC-PHOSPINIDEN STABILISierter KOBALTKOMPLEXE

### Darstellung von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(^i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh})]$ 56

Zu einer Lösung von  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})]$  **1** (149 mg, 861  $\mu\text{mol}$ ) in 6 mL THF wird bei  $-78^\circ\text{C}$  eine Lösung von  $^i\text{PrIm}=\text{PPh}$  (224 mg, 861  $\mu\text{mol}$ ) in 6 mL THF langsam unter Rühren zugetropft, wobei eine leichte Gasentwicklung auftritt. Anschließend wird die tief rote Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 5 mL *n*-Pentan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 144 mg (357  $\mu\text{mol}$ , 42 %) eines roten Feststoffes.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{CoN}_3\text{O}_3\text{P}$  (405.3  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): berechnet (gefunden) C 50.38 (49.55), H 5.22 (5.35), N 10.97 (9.93).

**HRMS-LIFDI** (*m/z*):  $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{CoN}_3\text{O}_3\text{P}$ : 405.0647; gefunden 405.0639.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 499 (vs), 581 (vs), 670 (m), 699 (vs), 744(vs), 801 (w), 833 (w), 1023 (m), 1066 (m), 1135 (m), 1176 (m), 1209 (s), 1374 (m), 1435 (m), 1464 (m), 1560 (m), 1576 (m), 1694 (vs,  $\nu_{\text{N}=\text{O}}$ , str.), 1925 (vs,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ , str.(B1)), 1992 (vs,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ , str.(A1)), 2873 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 2934 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 2981 (m,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 3059 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 3144 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.), 3171 (w,  $\nu_{\text{C-H}}$ , str.).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.82 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 5.02 (dsept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $^4J_{\text{PH}} = 1.35$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 6.07 (d<sub>br</sub>, 2 H, CHCH), 6.59 – 6.99 (m, 1 H, *p*-CH<sub>Ar</sub>), 7.04 – 7.07 (m, 2 H, *o*-CH<sub>Ar</sub>), 7.46 – 7.67 (m, 2 H, *m*-CH<sub>Ar</sub>).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  [ppm] = 22.3 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 50.9 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 12.4$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 117.6 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.24$  Hz, CHCH), 125.5 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 1.24$  Hz, *p*-CH<sub>Ar</sub>), 128.4 (*o*-CH<sub>Ar</sub>), 133.9 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 15.4$  Hz, *m*-CH<sub>Ar</sub>), 144.1 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 31.9$  Hz, q-C<sub>Ar</sub>), 163.7 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 91.2$  Hz, NCN). Das Signal der Kobalt-gebundenen Carbonylkohlenstoffatome konnte nicht detektiert werden.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (202 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-45.5$  (br).

**Darstellung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(i\text{Pr}_2\text{Im=PPh})]$  57**

Zu einer Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$  **35** (150 mg, 599  $\mu\text{mol}$ ) in 15 mL Toluol wird bei Raumtemperatur  $i\text{PrIm=PPh}$  (157 mg, 599  $\mu\text{mol}$ ) gegeben und das Reaktionsgemisch 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 5 mL *n*-Pentan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

*Ausbeute:* 98.3 mg (204  $\mu\text{mol}$ , 34 %) eines dunkelbraunen Feststoffes.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{CoN}_2\text{P}$  (482.53  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): berechnet (gefunden) C 67.21 (66.55), H 8.36 (8.31), N 5.81 (5.36).

**HRMS-LIFDI** (*m/z*):  $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{CoN}_2\text{P}$ : 482.2246; gefunden 482.2256.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 0.71 (d<sub>br</sub>, 2 H,  $\eta^5\text{-C}_2\text{H}_4$ ), 0.95 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.59$  Hz,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.37 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.08$  Hz,  $\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4$ ), 1.93 (s, 15 H,  $\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 4.57 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.80$  Hz,  $i\text{Pr-CH}$ ), 6.04 (d<sub>br</sub>, 2 H, *CHCH*), 7.05 – 7.09 (m, 1 H, *p-CH*<sub>Ar</sub>), 7.19 – 7.23 (m, 2 H, *m-CH*<sub>Ar</sub>), 8.30 – 8.33 (m, 2 H, *o-CH*<sub>Ar</sub>).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 9.9 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 5.07$  Hz,  $\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 22.5 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 28.2 ( $\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4$ ), 49.1 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 12.7$  Hz,  $i\text{Pr-CH}$ ), 87.9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 3.02$  Hz,  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ), 116.3 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 2.73$  Hz, *CHCH*), 125.5 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 0.9$  Hz, *p-CH*<sub>Ar</sub>), 127.6 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 3.24$  Hz, *m-CH*<sub>Ar</sub>), 136.4 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 14.6$  Hz, *o-CH*<sub>Ar</sub>), 142.3 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 33.2$  Hz, *q-CH*<sub>Ar</sub>), 163.7 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 98.5$  Hz, *NCN*).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (202 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 25.8 (br).



## 5 KRISTALLOGRAPHISCHER TEIL

### 5.1 ALLGEMEINE ANMERKUNGEN

Die im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Einkristallstrukturanalysen wurden durch röntgenographische Untersuchungen an einem Bruker Smart Apex I Diffraktometer (ausgestattet mit einem CCD-Detektor und einer nicht kommerziell erhältlichen Kühleinheit), einem Bruker X8 Apex II Diffraktometer (ausgestattet mit einem CCD-Detektor und einer Oxford Cryosystem-Kühleinheit), einem Bruker Apex II Diffraktometer (ausgestattet mit einem CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator) beziehungsweise einem Bruker D8-QUEST Diffraktometer (ausgestattet mit einem CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator) erhalten. Als Strahlungsquelle diente eine Röntgenröhre mit einer Drehanode mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung (0.71073 Å) ausgestattet mit einem nachgeschalteten Graphit- beziehungsweise Multilayer-Monochromator. Die Einkristalle wurden mit perfluorierten Polyalkylether an einem Glasfaden oder Micro Mount auf dem Goniometerkopf befestigt. Die in den Veröffentlichungen verwendeten kristallographischen Daten wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar. Wichtige kristallographische Daten und Parameter bzw. die CCDC-Nummern der bereits veröffentlichten Verbindungen sind in Kap. 5.3 aufgeführt.

## 5.2 EINSKRISTALLSTRUKTURANALYSE

Die Einkristallstrukturanalysen lassen sich in folgende Punkte unterteilen:

1. Bestimmung der Orientierungsmatrix und der Gitterkonstanten anhand der Orientierungsparameter
  - a) Von 25-30 Reflexen mit  $10^\circ < 2\vartheta < 25^\circ$
  - b) Von 500 -1500 Reflexen im gesamten Messbereich aus mehreren Aufnahmen bei verschiedenen Drehwinkeln  $\phi$ .
2. Bestimmung der Reflexintensitäten durch Anpassung der Integrationsbedingungen an das gemittelte Reflexprofil und anschließendes Auslesen aller Aufnahmen
3. Datenreduktion: Umrechnung der Reflexintensitäten durch Anwendung einer Lorentz- beziehungsweise Polarisationskorrektur.
4. Strukturlösung erfolgte durch die „intrinsic phasing methode“ (ShelXT) und die anschließende Strukturverfeinerung mit Hilfe des Programmpakets ShelXTL-97. Lösung der Kristallstruktur mittels direkter Methoden und anschließender Differenz-Fourier-Synthese; Optimierung der Atomparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F_0^2$  für die gesamte Matrix.<sup>[302]</sup>

Die angegebenen Gütefaktoren  $R_1$  (für die beobachteten Daten) und  $wR_2$  (für alle Daten) lassen sich nach folgenden Gleichungen berechnen:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_0| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_0|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_0^2)^2}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{(m - n)}}$$

mit  $m$  = Zahl der Reflexe und  $n$  = Zahl der Parameter

Die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Atomfaktors  $f_0$  wurde durch die Arbeiten von Debye und Waller eingeführt.<sup>[303-304]</sup>

Mit dem Debye-Waller-Korrekturfaktor  $B$  ergibt sich für den temperaturabhängigen Atomfaktor  $f$ :

$$f = f_0 \cdot \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

$$\text{mit } B = 8\pi^2 \bar{u}^2 = 8\pi^2 U$$

$\bar{u}$  ist die mittlere quadratische Auslenkung des Atoms senkrecht zur Netzebene. Das anisotrope Schwingungsverhalten eines Atoms im Kristall wird mit Hilfe eines Schwingungsellipsoids beschrieben, dessen räumliche Lage durch die sechs Koeffizienten  $U_{ij}$  des Schwingungstensors angegeben wird. Der äquivalente Temperaturfaktor  $U_{eq}$  beziehungsweise  $U_{iso}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

mit  $a_{ij}$  = Gitterkonstanten und  $a_{ij}^*$  = reziproke Gitterkonstanten

Die  $R_1$ - und  $wR_2$ -Werte beziehen sich jeweils auf beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ) beziehungsweise auf alle Daten. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Sofern nicht anders vermerkt, wurden den Wasserstoffatomen idealisierte Positionen zugewiesen.

## 5.3 KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN

### KAPITEL 3.1.: DARSTELLUNG UND THERMISCHE EIGENSCHAFTEN NHC-STABILISierter KOBALT(CARBONYL)(NITROSYL)KOMPLEXE:

*Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  **2**:*

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **2** wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) mit der Nummer 1478980 hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar.

*Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(^n\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  **3**:*

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **3** wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) mit der Nummer 1478981 hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar.

*Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{Cy}_2\text{Im})_2]$  **4**:*

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **4** wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) mit der Nummer 1478982 hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar.

*Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{Me}_2\text{Im})_2]$  **5**:*

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **5** wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) mit der Nummer 1478983 hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar.

*Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})_2]$  **6**:*

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **6** wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) mit der Nummer 1478984 hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar.



*Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [Co(CO)(NO)(Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>] **7**:*

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **7** wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC)* mit der Nummer 1478985 hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar.

*Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [Co(CO)(NO)(Me<sup>i</sup>PrIm)<sub>2</sub>] **9**:*

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **9** wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC)* mit der Nummer 1478986 hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar.

*Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(Dipp<sub>2</sub>Im)] **10**:*

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **10** wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC)* mit der Nummer 1478988 hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar.

*Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(Mes<sub>2</sub>Im)] **11**:*

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **11** wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC)* mit der Nummer 1478989 hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar.

*Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)] **12**:*

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **12** wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC)* mit der Nummer 1478990 hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar.

*Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(Me<sub>2</sub>Im)] **14**:*

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **14** wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC)* mit der Nummer 1478991 hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar.

*Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)] 15:*

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **15** wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) mit der Nummer 1478992 hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar.

*Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)] 16:*

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **16** wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) mit der Nummer 1478993 hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar.

*Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(Me<sup>t</sup>Bulm)] 17:*

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **17** wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) mit der Nummer 1478994 hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar.

*Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub><sup>o</sup>Im)] 19:*

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **19** wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) mit der Nummer 1478987 hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar.

*Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [Co(CO)(NO)(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)(PH<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)] 22:*

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **22** wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) mit der Nummer 1819337 hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar.

*Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [Co(CO)(NO)(Me<sup>t</sup>Bulm)(PMe<sub>3</sub>)] 25:*

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **25** wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) mit der Nummer 1819338 hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar.

### KAPITEL 3.2.: DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT NHC-STABILISierter KOBALTHALBSANDWICH-KOMPLEXE

*Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34**:*

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **34** wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC)* mit der Nummer 1909752 hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar.

*Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **37**:*

$\text{C}_{22}\text{H}_{39}\text{CoN}_2\text{Si}$ ,  $M_r = 418.57 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , Wellenlänge =  $0.71073 \text{ \AA}$ , monokline Raumgruppe  $\text{P}2(1)/n$ ,  $a = 11.132(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 18.940(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.386(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 103.142(7)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 2337.7(9) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.189 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.793 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 904$ , 20049 Reflexe in  $-14 \leq h \leq 14$ ,  $-24 \leq k \leq 23$ ,  $-14 \leq l \leq 14$  gemessen in dem Bereich von  $2.128 < \vartheta < 26.839^\circ$ , 4977 unabhängige Reflexe, 3581 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 247 verfeinerte Parameter, 0 Einschränkungen, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0740$ ,  $wR_2 = 0.1113$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0452$ ,  $wR_2 = 0.0990$ , Restelektronendichte =  $0.389 / -0.393 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ,  $\text{Goof} = 1.039$ .

*Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiPhH}_2)]$  **38**:*

$\text{C}_{38}\text{H}_{49}\text{CoN}_2\text{Si}$ ,  $M_r = 620.81 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , Wellenlänge =  $0.71073 \text{ \AA}$ , trikliner Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$ ,  $a = 9.170(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.518(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 21.473(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 78.246(9)^\circ$ ,  $\beta = 83.854(9)^\circ$ ,  $\gamma = 66.175(9)^\circ$ ,  $V = 1677.8(8) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.229 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.575 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 664$ , 19269 Reflexe in  $-11 \leq h \leq 11$ ,  $-12 \leq k \leq 12$ ,  $-27 \leq l \leq 27$  gemessen in dem Bereich von  $1.938 < \vartheta < 26.931^\circ$ , 7165 unabhängige Reflexe, 3754 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 399 verfeinerte Parameter, 0 Einschränkungen, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.1442$ ,  $wR_2 = 0.2276$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0923$ ,  $wR_2 = 0.2003$ , Restelektronendichte =  $1.553 / -0.685 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ,  $\text{Goof} = 0.898$ .

*Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **42**:*

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **42** wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) mit der Nummer 1909753 hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar.

*Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$  **44**:*

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **44** wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) mit der Nummer 1909754 hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar.

*Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(-\text{C}\{\text{Ph}\}=\text{C}\{\text{H}\}\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$  **45**:*

$\text{C}_{40}\text{H}_{47}\text{CoN}_2$ ,  $M_r = 614.72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , Wellenlänge =  $0.71073 \text{ \AA}$ , monokline Raumgruppe C2/c,  $a = 31.344(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.051(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.256(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 96.317(6)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 6629(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.232 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.548 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 2624$ , 16447 Reflexe in  $-32 \leq h \leq 32$ ,  $-11 \leq k \leq 11$ ,  $-20 \leq l \leq 20$  gemessen in dem Bereich von  $1.955 < \vartheta < 22.075^\circ$ , 4098 unabhängige Reflexe, 3105 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 396 verfeinerte Parameter, 0 Einschränkungen, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.1232$ ,  $wR_2 = 0.2606$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0990$ ,  $wR_2 = 0.2421$ , Restelektronendichte =  $4.610 / -0.692 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ,  $\text{GooF} = 1.038$ .

*Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(-\text{C}\{p\text{-Tol}\}=\text{C}\{\text{H}\}\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$  **46**:*

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **46** wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) mit der Nummer 1909755 hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar.

*Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-}\{\text{RER-NHC}\}\text{C}_4\text{H}_2\text{Ph}_2)]$  **47**:*

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **47** wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) mit der Nummer 1909756 hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar.

*Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-}\{(RER\text{-NHC})\text{C}_4\text{H}_2\text{p-Tol}_2\})]$  **48**:*

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **48** wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC)* mit der Nummer 1909757 hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar.

*Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-}\{(RER\text{-NHC})\text{C}_4\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})_2\})]$  **49**:*

$\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{CoN}_2\text{O}_2$ ,  $M_r = 540.56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , Wellenlänge =  $0.71073 \text{ \AA}$ , monokline Raumgruppe C2/c,  $a = 34.62(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.019(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.807(13) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 118.951(12)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 5412(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.327 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.666 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 2288$ , 14468 Reflexe in  $-37 \leq h \leq 42$ ,  $-11 \leq k \leq 11$ ,  $-18 \leq l \leq 24$  gemessen in dem Bereich von  $1.344 < \vartheta < 26.125^\circ$ , 5316 unabhängige Reflexe, 3894 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 340 verfeinerte Parameter, 24 Einschränkungen, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.2632$ ,  $wR_2 = 0.5519$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.2271$ ,  $wR_2 = 0.5323$ , Restelektronendichte =  $2.612 / -2.614 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ,  $\text{Goof} = 1.097$ .

*Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2)]$  **50**:*

$\text{C}_{38}\text{H}_{47}\text{CoN}_2\text{O}_4$ ,  $M_r = 654.70 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , Wellenlänge =  $0.71073 \text{ \AA}$ , monokline Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n,  $a = 11.7684(13) \text{ \AA}$ ,  $b = 19.451(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.2335(17) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 103.088(4)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 3721.8(10) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.280 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.4547 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1392$ , 35426 Reflexe in  $-14 \leq h \leq 14$ ,  $-24 \leq k \leq 24$ ,  $-19 \leq l \leq 19$  gemessen in dem Bereich von  $1.726 < \vartheta < 26.821^\circ$ , 7259 unabhängige Reflexe, 5003 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 416 Parameter, 0 Einschränkungen, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0921$ ,  $wR_2 = 0.0974$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0514$ ,  $wR_2 = 0.0865$ , Restelektronendichte =  $0.611 / -0.649 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ,  $\text{Goof} = 1.043$ .

*Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(-\text{C}\{\text{CO}_2\text{Me}\}=\text{C}\{\text{H}\}\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$  52:*

$\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{CoN}_2\text{O}_2$ ,  $M_r = 596.67 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , Wellenlänge =  $0.71073 \text{ \AA}$ , trikline Raumgruppe P-1,  $a = 10.731(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.505(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.174(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 80.383(8)^\circ$ ,  $\beta = 70.221(8)^\circ$ ,  $\gamma = 68.333(7)^\circ$ ,  $V = 1544.3(9) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.283 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.590 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 636$ , 10425 Reflexe in  $-13 \leq h \leq 12$ ,  $-15 \leq k \leq 15$ ,  $-16 \leq l \leq 16$  gemessen in dem Bereich von  $2.283 < \vartheta < 26.114^\circ$ , 5976 unabhängige Reflexe, 2558 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 394 verfeinerte Parameter, 54 Einschränkungen, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.2137$ ,  $wR_2 = 0.2077$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0939$ ,  $wR_2 = 0.1685$ , Restelektronendichte =  $1.196 / -0.929 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ,  $\text{Goof} = 0.965$ .

*Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}((1,4\text{-Dpb})_2)\text{N}_4]$  53:*

$\text{C}_{41}\text{H}_{31}\text{CoN}_4$ ,  $M_r = 638.63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , Wellenlänge =  $0.71073 \text{ \AA}$ , orthorhombische Raumgruppe  $P2(1)2(1)2(1)$ ,  $a = 7.493(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.822(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 42.738(14) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 3145.3(18) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.349 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.582 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1320$ , 40214 Reflexe in  $-9 \leq h \leq 9$ ,  $-10 \leq k \leq 12$ ,  $-46 \leq l \leq 52$  gemessen in dem Bereich von  $2.817 < \vartheta < 26.019^\circ$ , 6177 unabhängige Reflexe, 5483 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 415 verfeinerte Parameter, 0 Einschränkungen, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0472$ ,  $wR_2 = 0.0878$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0386$ ,  $wR_2 = 0.0841$ , Restelektronendichte =  $0.243 / -0.456 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ,  $\text{Goof} = 1.046$ .

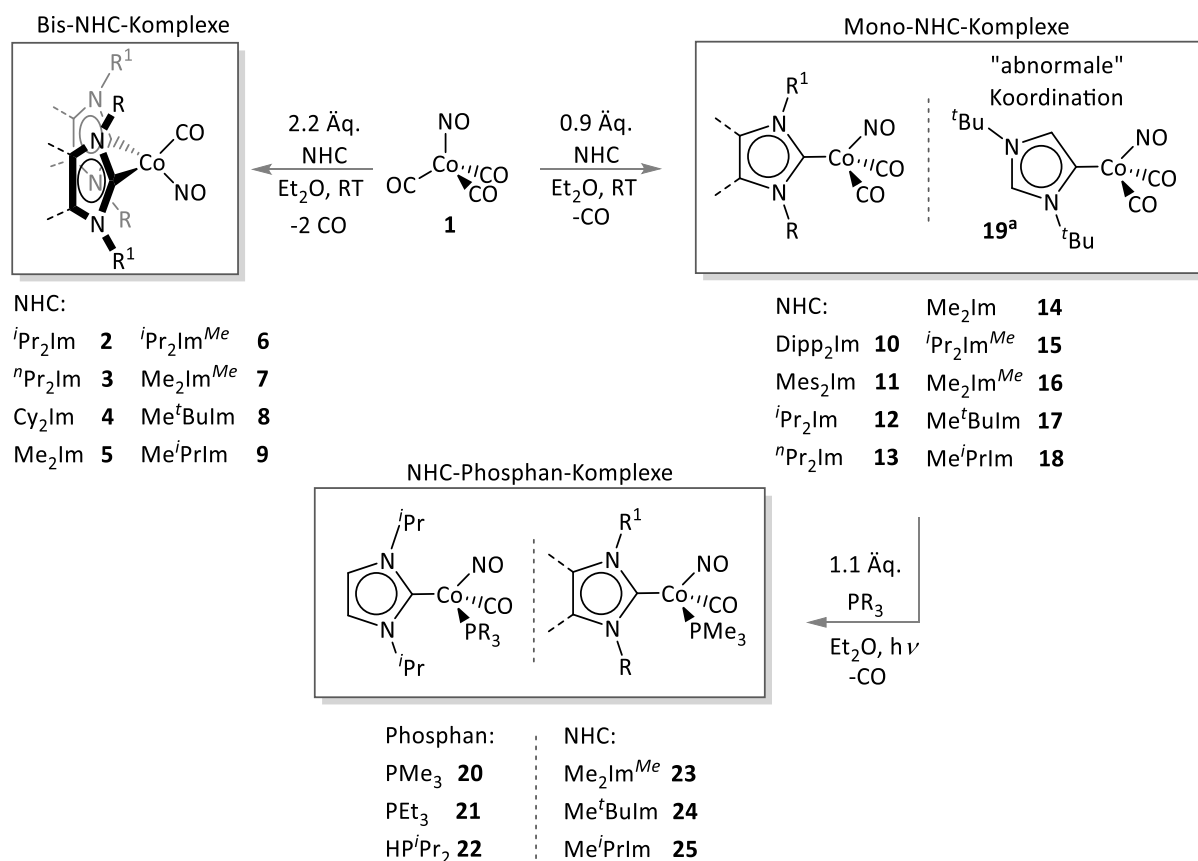
*Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}((1,4\text{-Dbmb})_2)\text{N}_4]$  55:*

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Br}_4\text{CoN}_4$ ,  $M_r = 677.92 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , Wellenlänge =  $0.71073 \text{ \AA}$ , monokline Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 17.018(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.515(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.617(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 104.076(16)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 2185.4(12) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 2.060 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 8.112 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1296$ , 31728 Reflexe gemessen in dem Bereich von  $2.384 < \vartheta < 26.019^\circ$ , 4298 unabhängige Reflexe, 255 verfeinerte Parameter, 0 Einschränkungen, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0308$ ,  $wR_2 = 0.0512$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0223$ ,  $wR_2 = 0.0493$ , Restelektronendichte =  $0.936 / -0.774 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ,  $\text{Goof} = 1.060$ .

## 6 ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und den Eigenschaften verschiedener NHC-stabilsierter Kobaltkomplexe. Der Fokus liegt dabei einerseits auf der Entwicklung geeigneter Organokobaltverbindungen, welche sich in CVD bzw. ALD-Prozessen zur Abscheidung von elementarem Kobalt eignen. Hierfür wurden verschiedene NHC-stabilisierte sowie gemischt-substituierte Kobalt(carbonyl)(nitrosyl)komplexe dargestellt und die thermischen Eigenschaften dieser Verbindungen untersucht. Andererseits wurden Studien zur Synthese und Reaktivität NHC-stabilsierter Halbsandwichverbindungen des Kobalts durchgeführt. Dabei wurde unter anderem überprüft, inwiefern sich der sterische Einfluss des NHC-Liganden auf die Fähigkeiten auswirkt, Element-Element-Bindungen in Silanen und Diboranen zu aktivieren. Ferner wurden weitere Untersuchungen zur Reaktivität derartiger Komplexe, insbesondere gegenüber Alkinen, vorgenommen. Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung und Reaktivität NHC-Phosphiniden-stabilsierter Kobaltverbindungen.

Im ersten Abschnitt wird die Synthese und Charakterisierung verschiedener NHC-substituierter Kobalt(carbonyl)(nitrosyl)komplexe des Typs  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})_2]$  bzw.  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{NHC})]$  sowie gemischt-substituierter  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})(\text{PR}_3)]$ -Komplexe beschrieben. Ausgehend von  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})]$  **1** lassen sich in Abhängigkeit des sterischen Anspruchs des eingesetzten *N*-Heterozyklischen Carbens und von den eingestellten Reaktionsbedingungen sukzessiv ein bzw. zwei Carbonylliganden durch ein NHC austauschen. Auf diesem Syntheseweg war eine große Bandbreite verschiedener einfach bzw. zweifach NHC-substituierter Kobaltkomplexe des Typs  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{NHC})]$  bzw.  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})_2]$  zugänglich (vgl. Schema 55). Die Bis-NHC-Komplexe  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})_2]$  (NHC = <sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>Im **2**, <sup>*n*</sup>Pr<sub>2</sub>Im **3**, Cy<sub>2</sub>Im **4**, Me<sub>2</sub>Im **5**, <sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>Im<sup>*Me*</sup> **6**, Me<sub>2</sub>Im<sup>*Me*</sup> **7**, Me<sup>*t*</sup>BuIm **8**, Me<sup>*i*</sup>PrIm **9**) konnten meist in sehr hohen Ausbeuten analysenrein dargestellt werden. Die einfach NHC-substituierten Derivate  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{NHC})]$  (NHC = Dipp<sub>2</sub>Im **10**, Mes<sub>2</sub>Im **11**, <sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>Im **12**, <sup>*n*</sup>Pr<sub>2</sub>Im **13**, Me<sub>2</sub>Im **14**, <sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>Im<sup>*Me*</sup> **15**, Me<sub>2</sub>Im<sup>*Me*</sup> **16**, Me<sup>*t*</sup>BuIm **17**, Me<sup>*i*</sup>PrIm **18**) waren ebenfalls in sehr guten Ausbeuten zugänglich. Im Fall des sterisch stark anspruchsvollen <sup>*t*</sup>Bu<sub>2</sub>Im tritt dabei eine bevorzugte „abnormale“ Koordination über das NHC-Rückgrat auf, unter der Bildung von  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\sup>*t*\text{Bu}_2\text{Im}^{\text{a}})]$  **19<sup>a</sup>** (vgl. Schema 55).



**Schema 55:** Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung verschiedener NHC-substituierter Kobalt(carbonyl)(nitrosyl)komplexe des Typs [Co(CO)(NO)(NHC)<sub>2</sub>] bzw. [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(NHC)], sowie gemischt-substituierter [Co(CO)(NO)(NHC)(PR<sub>3</sub>)]-Komplexe.

Darüber hinaus wurde eine geeignete Synthesestrategie zur Darstellung gemischt-substituierter Verbindungen des Typs [Co(CO)(NO)(NHC)(PR<sub>3</sub>)] entwickelt: Ausgehend von den Mono-NHC-Komplexen [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(NHC)] wurde, unter photochemischen Bedingungen einer der Carbonylliganden durch einen Phosphanliganden ausgetauscht, wodurch die NHC-Phosphan-Komplexe [Co(CO)(NO)(NHC)(PR<sub>3</sub>)] (NHC: *i*Pr<sub>2</sub>Im, PR<sub>3</sub> = PMe<sub>3</sub> **20**, PEt<sub>3</sub> **21**, HP<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub> **22**; PR<sub>3</sub>: PMe<sub>3</sub>, NHC = Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **23**, Me<sup>t</sup>Bulm **24**, Me<sup>i</sup>PrIm **25**) in guten Ausbeuten dargestellt werden konnten.

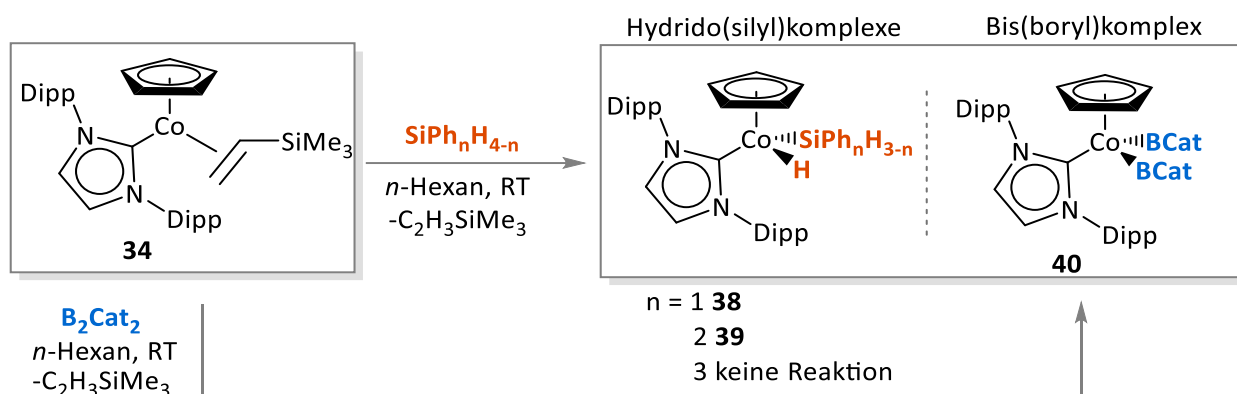
Die thermischen Eigenschaften der Verbindungen **2 – 9**, sowie **10 – 25** wurden anhand von Thermogravimetrie-gekoppelter Differenzthermoanalyse (DTA/TG-Analyse) untersucht. Dabei erwiesen sich alle Komplexe als flüchtig und weitestgehend stabil unter thermischer Belastung. Zusätzlich wurde durch Sublimationstests gezeigt, dass sich die Verbindungen bei einem Druck von etwa 1·10<sup>-2</sup> mbar unzersetzt in die Gasphase überführen lassen.



Damit besitzen sie grundlegende thermische Eigenschaften, wie sie für molekulare Präkursoren in der chemischen Gasphasenabscheidung gefordert werden. Ferner führt der Einsatz asymmetrisch substituierter *N*-Heterozyklischer Carbene bzw. Phosphane mit zusätzlich niedrigem Molekulargewicht in der Regel zu einer Verbesserung der thermischen Eigenschaften, z.B. in  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{Me}^i\text{PrIm})(\text{PMe}_3)]$  **25**.

In einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe Hoßbach der technischen Universität Dresden wurden ausgewählte Verbindungen (**2**, **7**, **12** und **20**) auf ihr Potential zur Anwendung als molekulare Kobaltpräkursoren in der chemischen Gasphasenabscheidung getestet. Die Ergebnisse bestätigen, dass die Komplexe  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  **2**,  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(^i\text{Pr}_2\text{Im})]$  **12** sowie  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(^i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{PMe}_3)]$  **20** jeweils in der Lage sind, unter CVD-Bedingungen Kobaltbasierte Filme aus der Gasphase abzuscheiden. Bei den gebildeten Substraten handelt es sich sowohl um metallisches Kobalt als auch um Kobaltverbindungen unterschiedlicher Zusammensetzungen ( $\text{CoN}_x$ ,  $\text{CoP}_x$  bzw.  $\text{CoO}_x$ ). Ein selbstlimitierendes Schichtwachstum der abgeschiedenen Filme wurde dabei in keinem Fall beobachtet, sodass es sich hierbei ausschließlich um CVD-Prozesse handelt. Die vergleichsweise niedrigen Abscheidetemperaturen machen jedoch insbesondere die Komplexe  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(^i\text{Pr}_2\text{Im})]$  **12** und  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(^i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{PMe}_3)]$  **20** zu attraktiven CVD-Präkursoren.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Synthese und Reaktivität NHC-stabilsierter Halbsandwichkomplexe des Kobalts. Hierbei war es möglich zwei neuartige Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **37** in guten Ausbeuten darzustellen. Der Fokus lag dabei auf der Verwendung eines sterisch anspruchsvollen NHC-Liganden ( $\text{Dipp}_2\text{Im}$ ) und dessen Einfluss auf die Reaktivitäten. Es wurde gezeigt, dass  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** in der Lage ist, die Si-H-Bindung von Phenylsilan und Diphenylsilan, sowie die B-B-Bindung von  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  in stöchiometrischen Reaktionen zu aktivieren. Die gebildeten Hydrido(silyl)komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiPhH}_2)]$  **38** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiPh}_2\text{H})]$  **39**, sowie der Bis(boryl)komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{BCat})_2]$  **40** wurden dabei in guten Ausbeuten erhalten (vgl. Schema 56). Gegenüber tertiärem Triphenylsilan erwies sich **34** aufgrund des gesteigerten sterischen Anspruchs jedoch als unreaktiv.

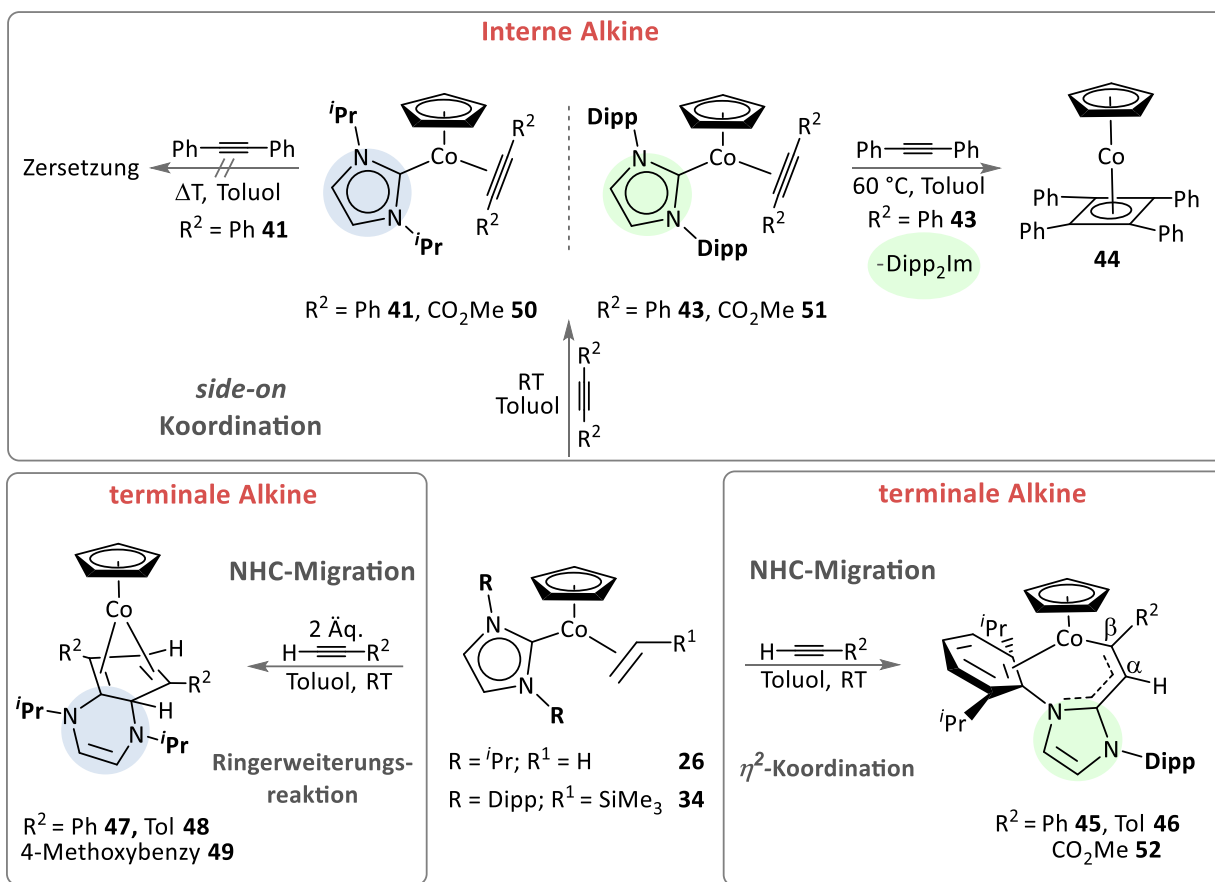


**Schema 56:** Reaktivitäten von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** gegenüber Phenylsilanen und  $\text{B}_2\text{Cat}_2$ .

Darüber hinaus wurden weitere Reaktivitätsstudien mit  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** gegenüber ausgewählten Substraten, wie Alkinen und organischen Aziden durchgeführt.

Da die Verbindungen **26** und **34**, im Gegensatz zu Komplexen des Typs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CoL}_2]$  (L = CO,  $\text{PR}_3$ , Olefin), keinerlei katalytische Aktivitäten in Oligomerisierungsreaktionen von Diphenylacetylen (Tolan) und Phenylacetylen gezeigt haben, wurden sie daraufhin in stöchiometrischen Reaktionen mit verschiedenen Alkinen umgesetzt. Hierbei konnte gezeigt werden, dass der Reaktionsverlauf sowohl vom *N*-Heterozyklischen Carbenliganden, als auch vom Substitutionsmuster und den elektronischen Eigenschaften der Alkinsubstituenten abhängt (vgl. Schema 57). Beide Komplexe erwiesen sich als durchweg unreaktiv gegenüber den alkylsubstituierten Alkinen 2-Butin, 4-Octin bzw. 1-Pentin und reagieren lediglich mit vergleichsweise elektronenarmen Alkinen.

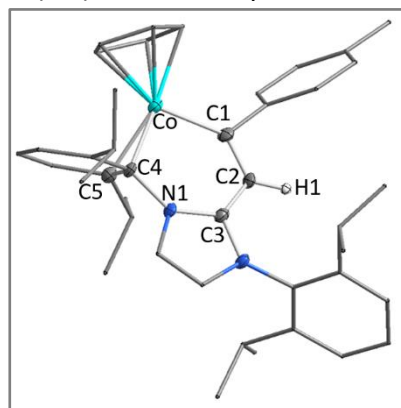
Durch stöchiometrische Umsetzung von **26** und **34** mit Diphenylacetylen bzw. Dimethylacetylendicarboxylat wurden die entsprechenden  $\eta^2$ -Alkin Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **41**,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **43**,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2)]$  **50** sowie  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2)]$  **51** erhalten (vgl. Schema 57). Während die Alkin Komplexe **41**, **43** und **50** in guten Ausbeuten dargestellt werden konnten, war eine Isolierung von **51** im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, da sich die Verbindung als überaus instabil erwies.



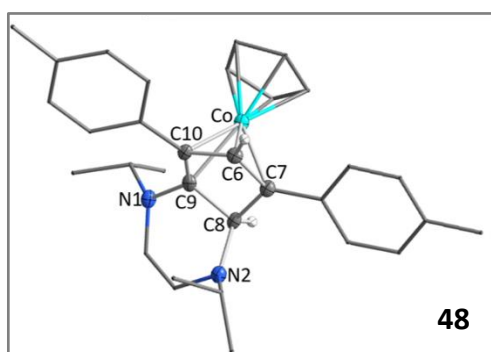
**Schema 57:** Überblick über die Reaktivitäten von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** gegenüber terminalen und internen Alkinen.

Die Tolankomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **41** bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **43** wurden jeweils mit einem weiteren Äquivalent Diphenylacetylen umgesetzt, wobei sich die <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im-stabilisierte Verbindung **41** unter thermischer Belastung lediglich zersetze. Dagegen reagiert **43** selektiv mit einem Äquivalent Diphenylacetylen, unter Eliminierung von Dipp<sub>2</sub>Im zum Kobaltsandwichkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$  **44**, welcher in guten Ausbeuten erhalten wurde (vgl. Schema 57). Die Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** mit einem großen Überschuss (> 5 Äq.) Diphenylacetylen führte ebenfalls ausschließlich zur Bildung von **44**. Dies bestätigt, dass die katalytischen Eigenschaften von **34** in der Zykloligomerisierung von Tolan stark eingeschränkt sind.

Gegenüber terminalen Alkinen zeigen die Verbindungen **26** und **34** deutlich komplexere Reaktivitäten. In allen Fällen tritt dabei eine Migration des *N*-Heterozyklischen Carbenliganden auf, wobei in Abhängigkeit des am Stickstoffatom gebundenen Substituenten (Dipp vs. *i*Pr) unterschiedliche Reaktionsprodukte gebildet werden (vgl. Schema 57). Die Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** mit den Alkinen  $\text{HC}\equiv\text{CR}$  ( $\text{R} = \text{Ph}, p\text{-Tol}, \text{CO}_2\text{Me}$ ) bewirkt dabei eine Kupplung des NHCs und des Alkinliganden, unter Bildung der in Schema 57 gezeigten Kobaltverbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(-\text{C}\{\text{R}\}=\text{C}\{\text{H}\}\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$  ( $\text{R} = \text{Ph}$  **45**,  $p\text{-Tol}$  **46**,  $\text{CO}_2\text{Me}$  **52**) (siehe rechts am Beispiel von **46**). Diese waren in hohen Ausbeuten zugänglich und treten aufgrund eines konjugierten  $\pi$ -Systems als tief violette Verbindungen in Erscheinung.



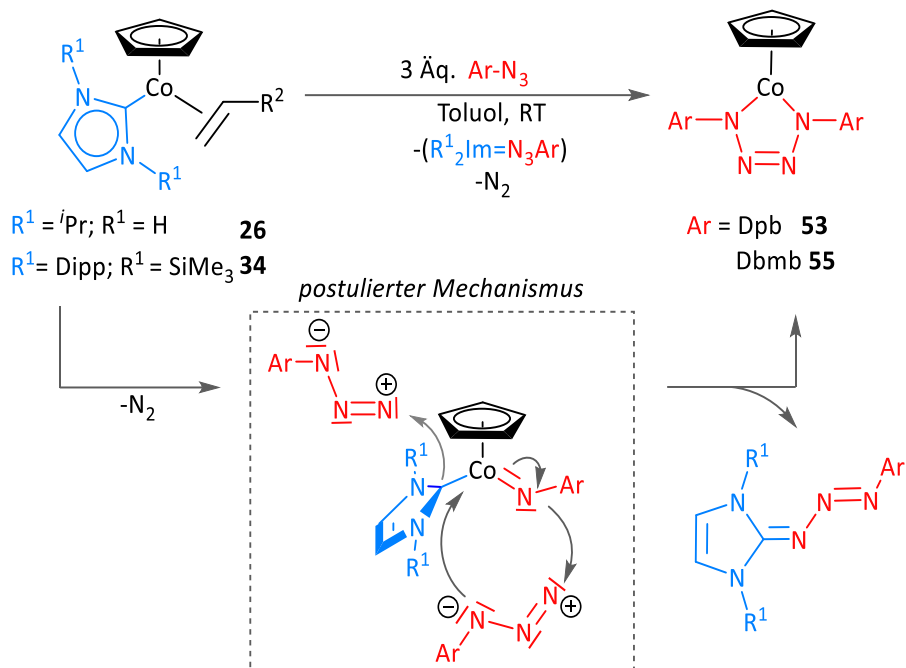
Dagegen reagiert  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** bereits bei Raumtemperatur ausschließlich mit zwei Äquivalenten arylsubstituierter terminaler Alkine  $\text{HC}\equiv\text{CR}$  ( $\text{R} = \text{Ph}, p\text{-Tol}, 4\text{-Methoxyphenyl}$ ). Hierbei wird eine Ringerweiterungsreaktion von **46** beobachtet, durch



die formale Insertion einer Alkin-C-H-Einheit in eine der C-N-Bindungen des Imidazolgerüsts (siehe links am Beispiel von **48**). Durch eine  $\eta^4$ -Koordination des dabei generierten 1,3-substituierten Cyclopentadienrings an das zentrale Kobaltatom werden die in Schema 57 gezeigten

Kobaltverbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-}\{\{\text{RER-NHC}\}\text{C}_4\text{H}_2\text{R}_2\})]$  ( $\text{R} = \text{Ph}$  **47**,  $p\text{-Tol}$  **48**, 4-Methoxyphenyl **49**) gebildet.

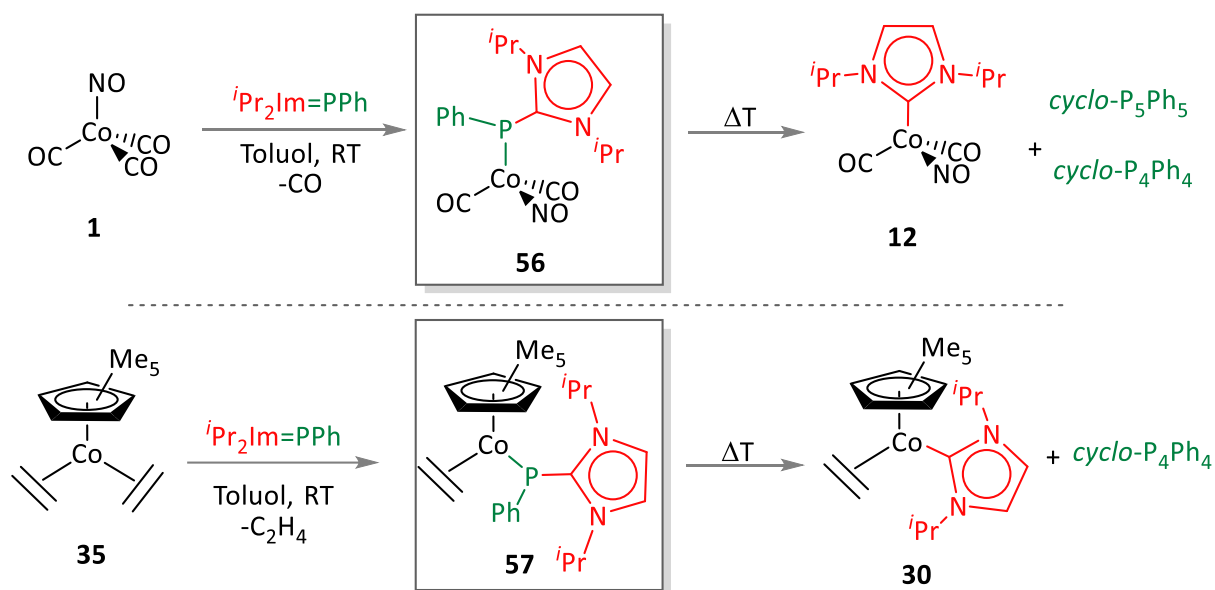
Ferner wurden die Reaktivitäten von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** gegenüber organischen Aziden untersucht. Beide Verbindungen reagieren dabei jeweils mit insgesamt drei Äquivalenten der eingesetzten Azide  $\text{Ar-N}_3$  ( $\text{Ar} = \text{Ph}, 1\text{-Azido-2,6-diphenylbenzol (Dpb-N}_3), 1\text{-Azido-2,6-dibrom-4-methylbenzol (Dbmb-N}_3)$ ) unter Bildung eines Metallatetrazolkomplexes des Typs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{ArN-N=N-NAr})]$  sowie eines NHC-Triazen-Addukts ( $\text{R}_2\text{ImN}_3\text{Ar}$ ) (vgl. Schema 58).



**Schema 58:** *Reaktivitäten von  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(iPr_2Im)(\eta^2-C_2H_4)]$  **26** und  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(Dipp_2Im)(\eta^2-C_2H_3SiMe_3)]$  **34** gegenüber arylsubstituierten Aziden.*

Im Zuge dieser Untersuchungen war es möglich, zwei neuartige Kobalttetrazolkomplexe,  $[(\eta^5-C_5H_5)Co((1,4-Dpb)_2N_4)]$  **53** und  $[(\eta^5-C_5H_5)Co((1,4-Dbmb)_2N_4)]$  **55**, zugänglich zu machen.  $^1H$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktion von **26** mit 1-Azido-2,6-diphenylbenzol lassen vermuten, dass zunächst intermediär ein terminaler Imidokomplex des Typs  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(iPr_2Im)(=NDpb)]$  gebildet wird. Dieser reagiert jedoch rasch in einer [2+3]-Huisgen-artigen Cycloaddition zum Metalltetrazolkomplex **53** und dem NHC-Triazen  $iPr_2Im=N_3Dpb$  weiter.

Der letzte Abschnitt dieser Arbeit befasst sich mit der Synthese und Reaktivität NHC-Phosphiniden-stabilisierter Kobaltkomplexe. Hierbei war es möglich, ausgehend von  $[Co(CO)_3(NO)]$  **1** bzw.  $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(\eta^2-C_2H_4)_2]$  **35**, einen der Carbonyl- bzw. Olefinliganden durch das NHC-Phosphiniden  $iPr_2Im=PPh$  auszutauschen. Die generierten NHC-Phosphiniden-Kobaltkomplexe  $[Co(CO)_2(NO)(iPr_2Im=PPh)]$  **56** bzw.  $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(iPr_2Im=PPh)(\eta^2-C_2H_4)]$  **57** waren dabei jeweils in guten Ausbeuten zugänglich (vgl. Schema 59).



**Schema 59:** Synthese der NHC-Phosphiniden-Kobaltkomplexe  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh})]$  **56** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **57**, sowie Bildung der NHC-Kobaltkomplexe  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})]$  **12** bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **30** bei thermischer Belastung.

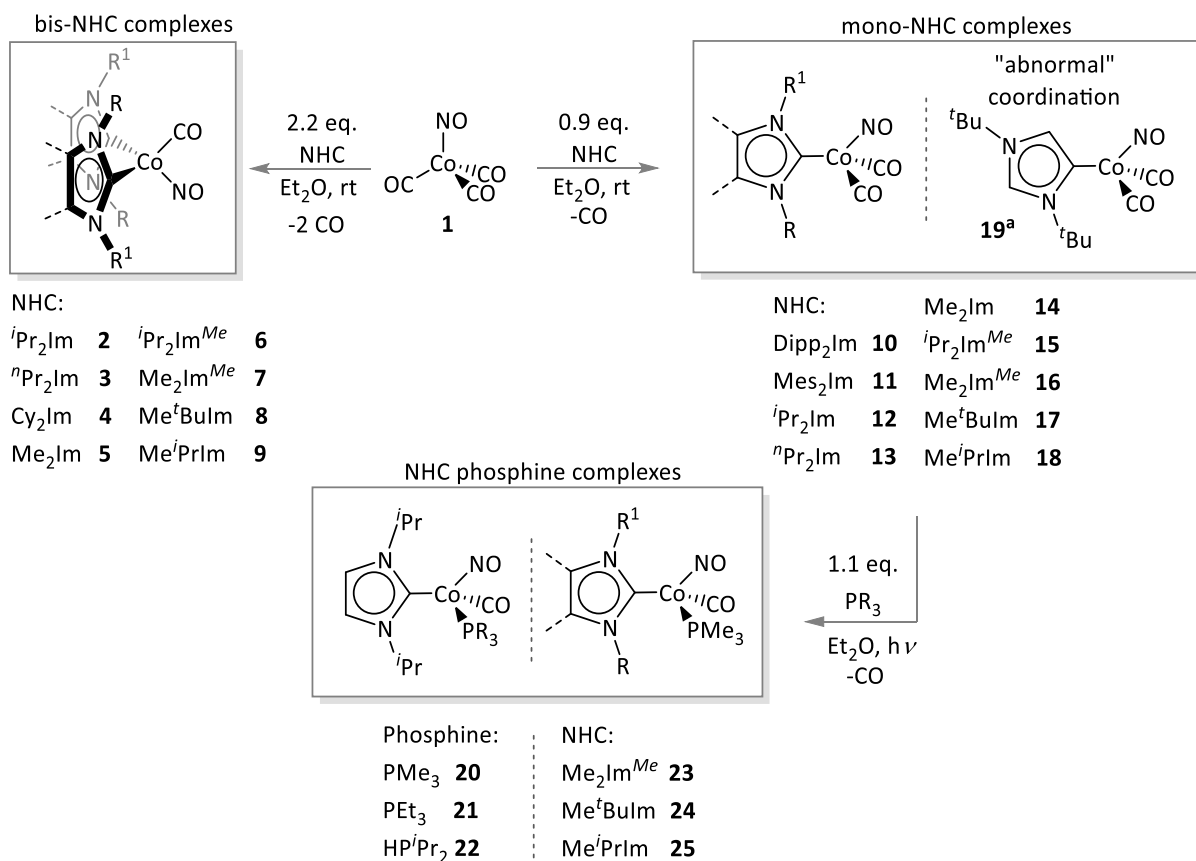
Erste Folgereaktionen haben gezeigt, dass es möglich ist, die P–C-Bindung von  $i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh}$  unter thermischer Belastung der Komplexe **56** und **57** zu spalten. Durch Eliminierung der Phosphiniden-Einheiten werden dabei quantitativ die NHC-Kobaltkomplexe  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})]$  **12** bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **30** gebildet, während die [PPh]-Moleküle zu Oligophosphanen unterschiedlicher Zusammensetzung zyklisieren (vgl. Schema 59). Dieses bevorzugte Reaktionsverhalten konnte in quantenmechanischen Rechnungen verifiziert werden, sodass eine intramolekulare Übertragung des Phosphinidens [PPh] auf das zentrale Kobaltatom (durch Abspaltung des Olefin- bzw. Carbonylliganden) energetisch benachteiligt ist. Erste Versuche, die [PPh]-Einheiten durch Zugabe eines Substrates (Pentathren-9,10-chinon) gezielt zu übertragen, führten im Rahmen dieser Arbeit zu keinem selektiven Reaktionsverhalten.

## 7 SUMMARY

The present work concerns the synthesis and reactivity of various NHC-stabilized cobalt complexes. The first part focuses on the development of cobalt compounds suitable for depositing elemental cobalt in chemical vapor deposition processes (CVD and ALD). Therefore, a variety of NHC-stabilized cobalt carbonyl nitrosyl complexes, as well as asymmetrically substituted cobalt complexes, were synthesized and the thermal properties were investigated. Secondly, the thesis addresses the synthesis and reactivity of NHC-stabilized cobalt half sandwich complexes with a focus on the investigation of the influence of sterically demanding carbene ligands in the stoichiometric activation of element-element bonds, as well as further reactivity studies of this class of compounds. Furthermore, studies have been performed on the synthesis and reactivity of NHC-phosphinidene substituted cobalt complexes.

First, the synthesis and characterization of a variety of NHC-stabilized cobalt carbonyl nitrosyl complexes of the type  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})_2]$  and  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{NHC})]$ , as well as asymmetrically substituted  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})(\text{PR}_3)]$  complexes, is discussed in detail. Depending on the steric demand of the *N*-heterocyclic carbene employed and the reaction conditions, one or two carbonyl ligands of  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})]$  **1** can be replaced by an NHC ligand. The reaction of **1** with two equivalents of NHC is strongly favored and the resulting bis-NHC-stabilized complexes  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})_2]$  (NHC = *i*Pr<sub>2</sub>Im **2**, *n*Pr<sub>2</sub>Im **3**, Cy<sub>2</sub>Im **4**, Me<sub>2</sub>Im **5**, *i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **6**, Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **7**, Me<sup>t</sup>BuIm **8**, Me<sup>i</sup>PrIm **9**) were isolated as analytically pure compounds in high yields (see scheme 60). The singly NHC-substituted complexes of the type  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{NHC})]$  (NHC = Dipp<sub>2</sub>Im **10**, Mes<sub>2</sub>Im **11**, *i*Pr<sub>2</sub>Im **12**, *n*Pr<sub>2</sub>Im **13**, Me<sub>2</sub>Im **14**, *i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **15**, Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **16**, Me<sup>t</sup>BuIm **17**, Me<sup>i</sup>PrIm **18**) were also generated in high yields. The bulky NHC <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>Im shows a preferred „abnormal“ coordination via the backbone of the NHC, forming the complex  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(^t\text{Bu}_2\text{Im}^a)]$  **19<sup>a</sup>** (see scheme 60).

## SUMMARY



**Scheme 60:** Synthesis of NHC-stabilized cobalt carbonyl nitrosyl complexes of the type  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})_2]$  and  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{NHC})]$ , as well as asymmetrically substituted complexes of the type  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})(\text{PR}_3)]$ .

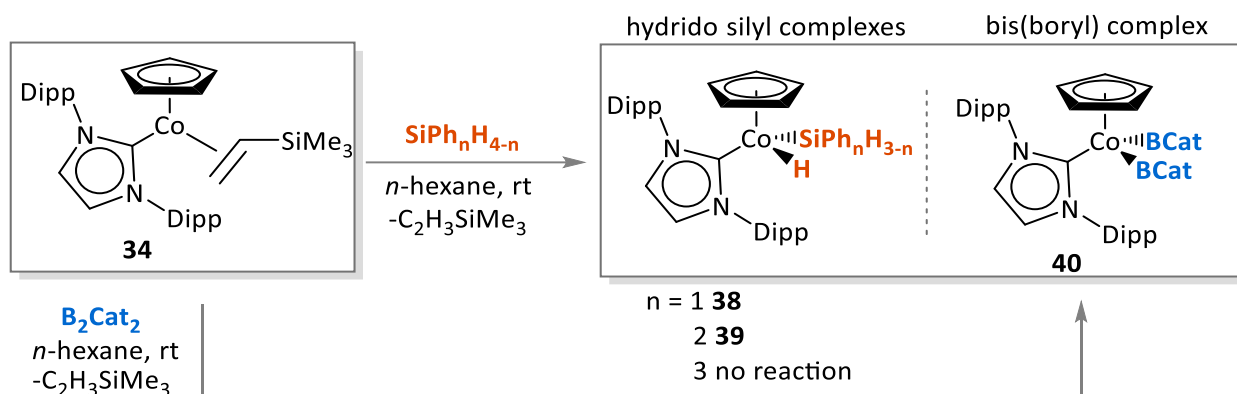
Moreover, a synthetic strategy for asymmetrically substituted complexes of the type  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})(\text{PR}_3)]$  has been developed, using  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{NHC})]$  and replacing one carbonyl ligand by a phosphine under photochemical conditions. The complexes  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NHC})(\text{PR}_3)]$  (NHC: *i*Pr<sub>2</sub>Im, PR<sub>3</sub> = PMe<sub>3</sub> **20**, PEt<sub>3</sub> **21**, HP<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub> **22**; PR<sub>3</sub>: PMe<sub>3</sub>, NHC = Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> **23**, Me<sup>t</sup>Bulm **24**, Me<sup>i</sup>PrIm **25**) were isolated in high yields (see scheme 60).



The thermal stability and decomposition of the complexes **2** – **9** and **10** – **25** were determined by thermogravimetric studies (DTA/TG-analysis) and sublimation tests. All of these compounds were identified as being volatile and stable upon sublimation, with a high thermal stability below decomposition at elevated temperatures. Thus, these complexes have potential for application as precursors in the chemical vapor deposition of thin cobalt films. Generally, the use of asymmetrically substituted, low molecular weight ligands improves the thermal properties, for instance in the compound [Co(CO)(NO)(Me<sup>i</sup>PrIm)(PMe<sub>3</sub>)] **25**.

In cooperation with the Hoßbach group of the Technical University of Dresden, two types of vapor phase deposition tests (ALD and pulsed CVD mode) were performed on selected complexes: [Co(CO)(NO)(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] **2**, [Co(CO)(NO)(Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>] **7**, [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)] **12** and [Co(CO)(NO)(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)(PMe<sub>3</sub>)] **20**. Most of the employed precursors (**2**, **12** und **20**) exhibit a strong CVD component and were successful in depositing cobalt-based films on various substrates. The films were determined to consist of CoN<sub>x</sub>, CoP<sub>x</sub>, CoO<sub>x</sub> and metallic cobalt. None of the complexes investigated showed any self-limiting growth behavior, preventing their use as pure ALD-precursors. The comparatively low deposition temperatures of [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)] **12** and [Co(CO)(NO)(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)(PMe<sub>3</sub>)] **20** make them (potentially) attractive CVD-precursors for the deposition of cobalt-based films.

Another part of this work focusses on the synthesis and reactivity of NHC-stabilized cobalt half sandwich complexes. The two novel complexes [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(Dipp<sub>2</sub>Im)( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub>)] **34** and [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Co(Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub>)] **37** were synthesized. Particular attention was paid on the use of the sterically demanding NHC Dipp<sub>2</sub>Im and its influence on the reactivity of **34**. It was shown that [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(Dipp<sub>2</sub>Im)( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub>)] **34** activates silicon-hydrogen bonds of phenylsilane and diphenylsilane, as well as the boron-boron bond of B<sub>2</sub>Cat<sub>2</sub> in stoichiometric reactions. No reaction of **34** was observed towards the sterically demanding triphenylsilane. The resulting hydrido silyl complexes [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(Dipp<sub>2</sub>Im)(H)(SiPh<sub>2</sub>H)] **38** and [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(Dipp<sub>2</sub>Im)(H)(SiPh<sub>2</sub>H)] **39**, and the (bis)boryl complex [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(Dipp<sub>2</sub>Im)(BCat)<sub>2</sub>] **40** were isolated in high yields (see scheme 61).

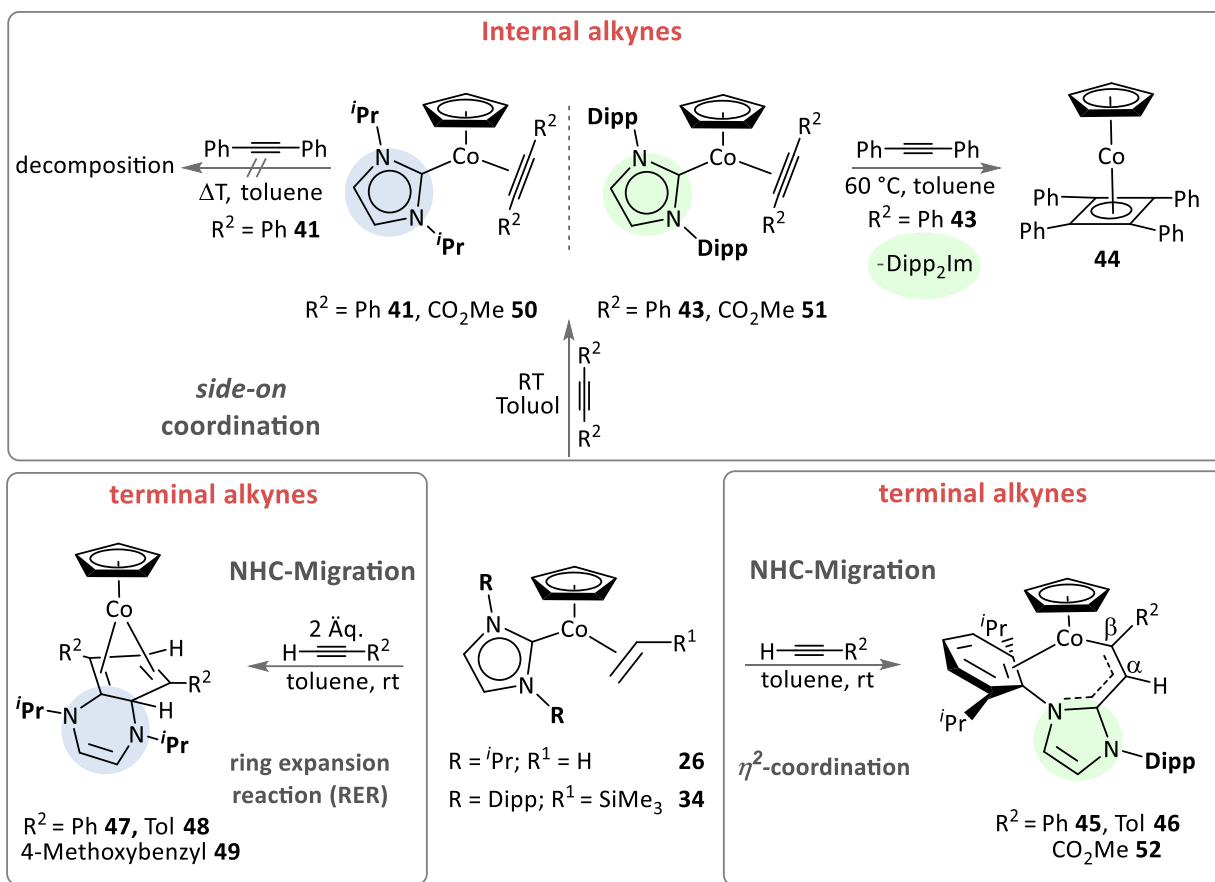


**Scheme 61:** Reactivity of  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** towards phenyl substituted silanes and  $\text{B}_2\text{cat}_2$ .

In addition, the reactivity of  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** towards alkynes and organic azides was investigated.

In contrast to complexes of the type  $[\text{CpCoL}_2]$  ( $\text{L} = \text{CO}, \text{PR}_3, \text{olefin}$ ), these two compounds did not show any catalytic activity in oligomerization reactions of diphenylacetylene or phenylacetylene. Subsequently, stoichiometric reactions of **26** and **34** with different alkynes were investigated in detail. It was possible to demonstrate that the reaction pathway is strongly dependent on the NHC ligand ( $\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im}$  or  $\text{Dipp}_2\text{Im}$ ) as well as on the substitution pattern and the electronic properties of the alkyne employed (see scheme 62). Both complexes proved to be completely unreactive towards alkyl-substituted alkynes 2-butyne, 4-octyne and 1-pentyne, and only react with comparatively electron-poor alkynes.

The *side-on* substituted alkyne cobalt complexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **41**,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **43**,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2)]$  **50**, and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2)]$  **51** were obtained by reacting **26** and **34** with diphenylacetylene and dimethyl acetylenedicarboxylate respectively (see scheme 62). Whereas the alkyne complexes **41**, **43** and **50** were isolable in high yields, compound **51** proved to be very unstable, both in solution and in the solid state, preventing full characterization.

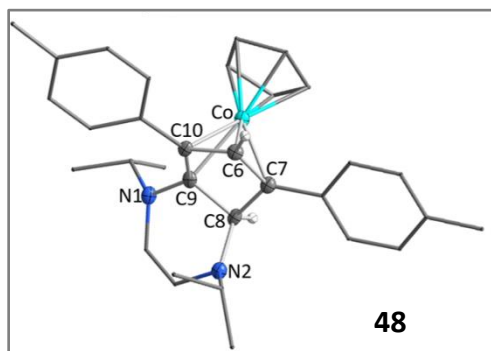
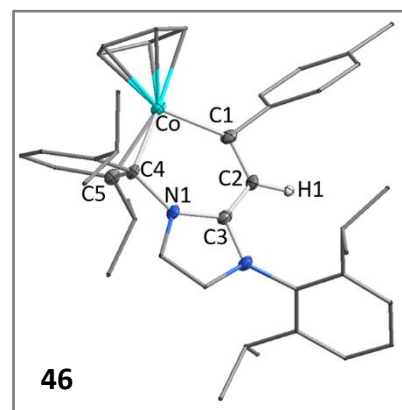


**Scheme 62:** Reactivity of  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr})_2\text{Im}](\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$  **26** and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp})_2\text{Im}](\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)$  **34** towards terminal and intern alkynes.

The stoichiometric reactivity of  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr})_2\text{Im}](\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)$  **41** and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp})_2\text{Im}](\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)$  **43** with further equivalents of diphenylacetylene was also investigated. The reaction of **41** led to the decomposition of the alkyne complex, whereas analogous treatment of **43** afforded the known cobalt sandwich complex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$  **44** by the elimination of the  $\text{Dipp}_2\text{Im}$  ligand (see scheme 62). The formation of **44** was also observed by reacting  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp})_2\text{Im}](\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)$  **34** with an excess ( $> 5$  eq.) of diphenylacetylene and thus seems to be the dead end of catalysis.

The reactivity of **26** and **34** towards terminal alkynes is considerably more complex. In both cases NHC migration was observed, while the product formed depends on the nitrogen-bound substituent of the NHC.

The reaction of  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** with different alkynes  $\text{HC}\equiv\text{CR}$  ( $\text{R} = \text{Ph}, p\text{-tolyl}, \text{CO}_2\text{Me}$ ) leads to the coupling of  $\text{Dipp}_2\text{Im}$  with the alkyne in the coordination sphere of cobalt generating complexes of the type  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{-C}\{\text{R}\}=\text{C}\{\text{H}\}\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$  ( $\text{R} = \text{Ph}$  **45**,  $p\text{-tolyl}$  **46**,  $\text{CO}_2\text{Me}$  **52**) (see scheme 62; see right for **46**). All these compounds were isolated in high yields as deep violet colored solids due to the conjugated  $\pi$ -system.

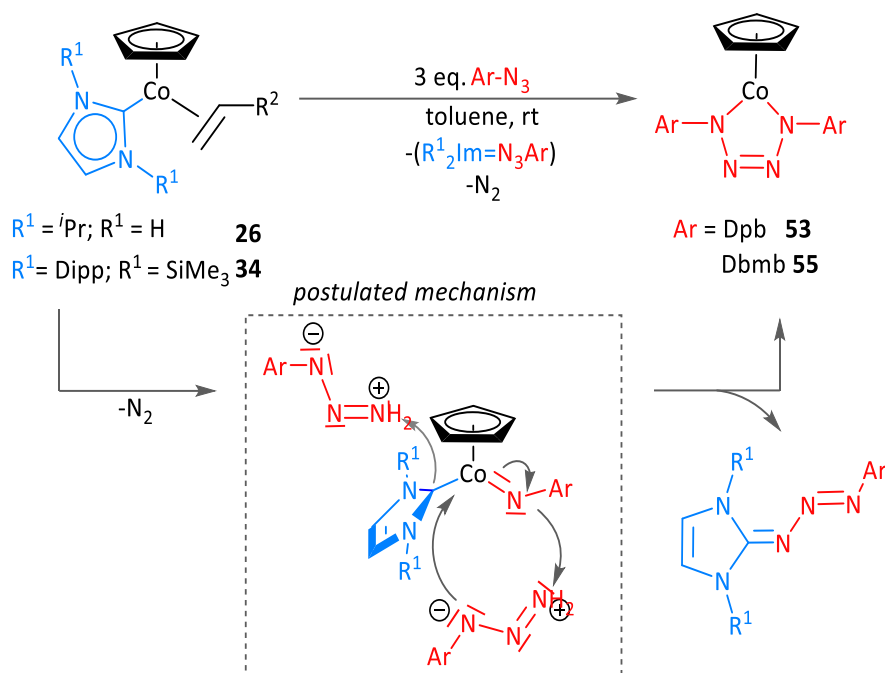


In contrast,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** reacts with two

equivalents of an aryl substituted alkyne  $\text{HC}\equiv\text{CR}$  ( $\text{R} = \text{Ph}, p\text{-tolyl}, 4\text{-Methoxyphenyl}$ ) at room temperature. In this case, ring expansion of  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  was observed, and the reaction can be described as a formal insertion of one alkyne C–H unit into one endocyclic C–N bond of the NHC (see left for **48**). The two alkynes and the ring opened NHC are coupled,

resulting in a 1,3-cyclopentadiene moiety, which coordinates to the cobalt atom to give complexes of the type  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\{(\text{RER NHC})\text{C}_4\text{H}_2\text{R}_2\})]$  ( $\text{R} = \text{Ph}$  **47**,  $p\text{-tolyl}$  **48**, 4-methoxyphenyl **49**) (see scheme 62).

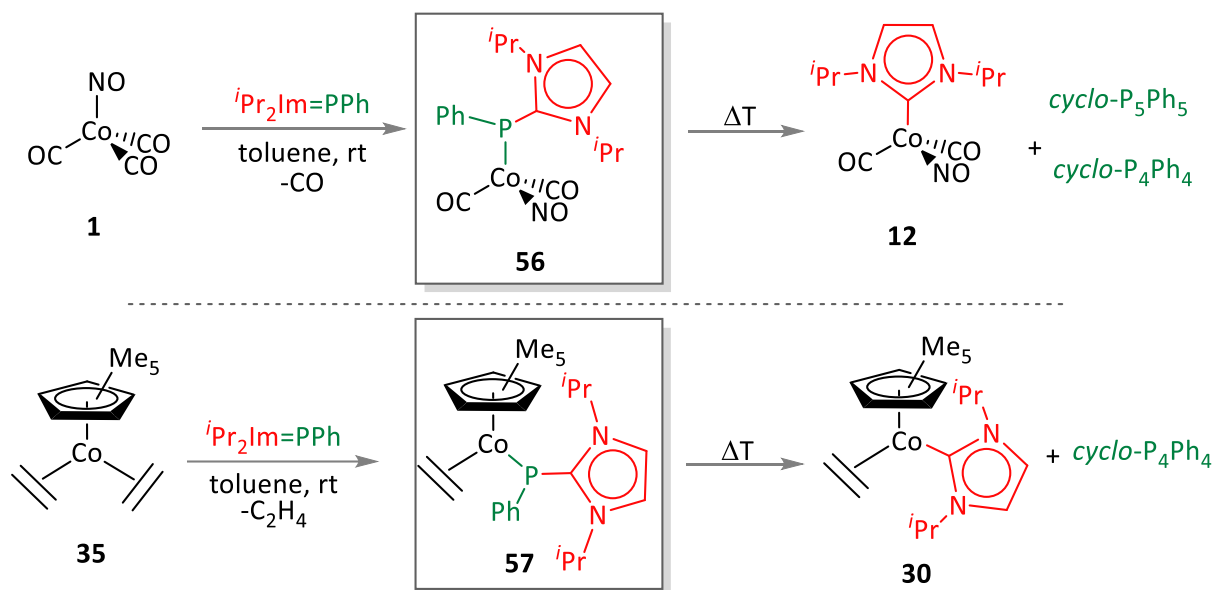
Furthermore, the reactivity of  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **26** and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  **34** towards aryl-substituted azides was investigated. It was demonstrated that both complexes react with three equivalents of azide  $\text{Ar-N}_3$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ , 1 azido 2,6-diphenylbenzene ( $\text{Dpb-N}_3$ ), 1-azido-2,6-dibromo-4-methylbenzene ( $\text{Dbmb-N}_3$ )) to form derivatives of cobalt tetrazole complexes of the type  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{ArN-N=N-NAr})]$  as well as the corresponding NHC triazene adducts  $\text{R}_2\text{ImN}_3\text{Ar}$  (see scheme 63).



**Scheme 63:** Reactivity of  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(iPr_2Im)(\eta^2-C_2H_4)]$  **26** and  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(Dipp_2Im)(\eta^2-C_2H_3SiMe_3)]$  **34** towards aryl substituted azides.

In these studies two novel cobalt tetrazole complexes  $[(\eta^5-C_5H_5)Co((1,4-Dpb)_2N_4)]$  **53** and  $[(\eta^5-C_5H_5)Co((1,4-Dbmb)_2N_4)]$  **55** were prepared. According to  $^1H$  NMR spectroscopic investigations on the reaction of **26** with 1-azido-2,6-diphenylbenzene, the initial formation of the terminal imido complex  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(iPr_2Im)(=NDpb)]$  was assumed. This highly reactive intermediate reacts immediately with another equivalent of azide in a [2+3]-Huisgen cycloaddition reaction to give the cobalt tetrazole complex **53** and the corresponding NHC-triazene adduct  $iPr_2Im=N_3Dpb$  (see scheme 63).

The last part of this work reports the synthesis and reactivity of NHC-phosphinidene-stabilized cobalt complexes. Using  $[Co(CO)_3(NO)]$  **1** and  $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(\eta^2-C_2H_4)_2]$  **35**, it was possible to generate NHC-phosphinidene stabilized cobalt complexes by replacing the carbonyl and olefin ligands with  $iPr_2Im=PPh$ . The resulting complexes  $[Co(CO)_2(NO)(iPr_2Im=PPh)]$  **56** and  $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(iPr_2Im=PPh)(\eta^2-C_2H_4)]$  **57** were isolated in high yields (see scheme 64).



**Scheme 64:** Synthesis of NHC-phosphinidene substituted cobalt complexes  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh})]$  **56** and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **57**, as well as the formation of the NHC-complexes  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})]$  **12** and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **30** at elevated temperatures.

Initial reactions showed that it is possible to break the P–C bond in complexes  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh})]$  **56** and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **57** at elevated temperatures. Elimination of the phosphinidene units gave the NHC cobalt complexes  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im})]$  **12** and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **30**, while the [PPh] fragments underwent cyclization to known oligophosphanes. This behavior was verified by quantum mechanical calculations, which indicated that an intramolecular transfer of [PPh] to the cobalt center is energetically disfavored. Initial attempts to trap the [PPh] unit by addition of phenanthrene-9,10-quinone resulted in unselective reactions.

## 8 ANHANG

### 8.1 LISTE DER NUMMERIERTEN VERBINDUNGEN

- 1 [Co(CO)<sub>3</sub>(NO)]
- 2 [Co(CO)(NO)(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>]
- 3 [Co(CO)(NO)(<sup>n</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>]
- 4 [Co(CO)(NO)(Cy<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>]
- 5 [Co(CO)(NO)(MeIm)<sub>2</sub>]
- 6 [Co(CO)(NO)(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>]
- 7 [Co(CO)(NO)(Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>]
- 8 [Co(CO)(NO)(Me<sup>t</sup>BulIm)<sub>2</sub>]
- 9 [Co(CO)(NO)(Me<sup>i</sup>PrIm)<sub>2</sub>]
- 10 [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(Dipp<sub>2</sub>Im)]
- 11 [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(Mes<sub>2</sub>Im)]
- 12 [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)]
- 13 [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(<sup>n</sup>Pr<sub>2</sub>Im)]
- 14 [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(Me<sub>2</sub>Im)]
- 15 [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)]
- 16 [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)]
- 17 [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(Me<sup>t</sup>BulIm)]
- 18 [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(Me<sup>i</sup>PrIm)]
- 19 [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>Im)]
- 19<sup>a</sup> [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)(<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>Im<sup>a</sup>)]
- 20 [Co(CO)(NO)(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)(PMe<sub>3</sub>)]
- 21 [Co(CO)(NO)(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)(PEt<sub>3</sub>)]

- 22** [Co(CO)(NO)(*i*Pr<sub>2</sub>Im)(HP*i*Pr<sub>2</sub>)]
- 23** [Co(CO)(NO)(Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)(PMe<sub>3</sub>)]
- 24** [Co(CO)(NO)(Me<sup>t</sup>Bulm)(PMe<sub>3</sub>)]
- 25** [Co(CO)(NO)(Me<sup>i</sup>PrIm)(PMe<sub>3</sub>)]
- 26** [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(*i*Pr<sub>2</sub>Im)( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)]
- 27** [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(*i*Pr<sub>2</sub>Im)( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub>)]
- 28** [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(Me<sub>2</sub>Im)( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)]
- 29** [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(Me<sub>2</sub>Im)( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub>)]
- 30** [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Co(*i*Pr<sub>2</sub>Im)( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)]
- 31** [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Co(*i*Pr<sub>2</sub>Im)( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub>)]
- 32** [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Co(Me<sub>2</sub>Im)( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)]
- 33** [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Co(Me<sub>2</sub>Im)( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub>)]
- 34** [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(Dipp<sub>2</sub>Im)( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub>)]
- 35** [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Co( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]
- 36** [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Co( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]
- 37** [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Co(Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub>)]
- 38** [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(Dipp<sub>2</sub>Im)(H)(SiPhH<sub>2</sub>)]
- 39** [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(Dipp<sub>2</sub>Im)(H)(SiPh<sub>2</sub>H)]
- 40** [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(Dipp<sub>2</sub>Im)(BCat)<sub>2</sub>]



- 41  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$
- 42  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$
- 43  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$
- 44  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$
- 45  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(-\text{C}\{\text{Ph}\}=\text{C}\{\text{H}\}\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$
- 46  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(-\text{C}\{p\text{-Tol}\}=\text{C}\{\text{H}\}\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$
- 47  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-}\{(\text{RER-NHC})\text{C}_4\text{H}_2\text{Ph}_2\})]$
- 48  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-}\{(\text{RER-NHC})\text{C}_4\text{H}_2p\text{-Tol}_2\})]$
- 49  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-}\{(\text{RER-NHC})\text{C}_4\text{H}_2(4\text{-Methoxyphenyl})_2\})]$
- 50  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2)]$
- 51  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2)]$
- 52  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(-\text{C}\{\text{CO}_2\text{Me}\}=\text{C}\{\text{H}\}\{\text{Dipp}_2\text{Im}\})]$
- 53  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}((1,4\text{-Dpb})_2)\text{N}_4]$
- 54  $i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{N}_3\text{Dpb}$
- 55  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}((1,4\text{-Dbmb})_2)\text{N}_4]$
- 56  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh})]$
- 57  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im}=\text{PPh})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$

## 8.2 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

### SUBSTITUENTEN

Ad	Adamantyl
Ar	organischer Arylrest
Bn	Benzyl
Cc	Kobaltoceniumyl
Cy	Cyclohexyl
Dipp	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl
Et	Ethyl
Fc	Ferrocenyl
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl
Me	Methyl
Mes	Mesityl
Mes <sup>*</sup>	2,4,6- <i>tert</i> -Butylmesityl
<sup>n</sup> Bu	<i>n</i> -Butyl
Ph	Phenyl
R	organischer Rest
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl

### PHOSPHAN LIGANDEN

PMe <sub>3</sub>	Trimethylphosphan
PEt <sub>3</sub>	Triethylphosphan
PCy <sub>3</sub>	Tricyclohexylphosphan
PPh <sub>3</sub>	Triphenylphosphan
PhPMe <sub>2</sub>	Dimethylphenylphosphan
HP <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>	Di- <i>iso</i> -propylphosphan
H <sub>2</sub> PPh	Phenylphosphan

**CARBEN-LIGANDEN**

NHC	<i>N</i> -Heterozyklisches Carben
R <sub>2</sub> Im	1,3-Dialkylimidazolin-2-yliden
Me <sub>2</sub> Im	1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden
<sup><i>i</i></sup> Pr <sub>2</sub> Im	1,3-Di- <i>iso</i> -propylimidazolin-2-yliden
<sup><i>n</i></sup> Pr <sub>2</sub> Im	1,3-Di- <i>n</i> -propylimidazolin-2-yliden
<sup><i>t</i></sup> Bu <sub>2</sub> Im	1,3-Di- <i>tert</i> -butylimidazolin-2-yliden
Cy <sub>2</sub> Im	1,3-Dicyclohexylimidazolin-2-yliden
Mes <sub>2</sub> Im	1,3-Dimesitylimidazolin-2-yliden
Dipp <sub>2</sub> Im	1,3-Bis-(2,6-di- <i>iso</i> -propylphenyl)-imidazolin-2-yliden
Ad <sub>2</sub> Im	1,3-Diadamantyl-imidazolin-2-yliden
R <sub>2</sub> Im <sup>Me</sup>	1,3-Dialkyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden
Me <sub>2</sub> Im <sup>Me</sup>	1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden
Et <sub>2</sub> Im <sup>Me</sup>	1,3-diethyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden
<sup><i>i</i></sup> Pr <sub>2</sub> Im <sup>Me</sup>	1,3-Di- <i>iso</i> -propyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden
R <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Im	1,3-Dialkyl-imidazolidin-2-yliden
Me <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Im	1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden
Et <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Im	1,3-Diethylimidazolidin-2-yliden
Me <sup><i>i</i></sup> PrIm	1- <i>iso</i> -Propyl-3-methylimidazolin-2-yliden
Me <sup><i>t</i></sup> BuIm	1- <i>tert</i> -Butyl-3-methylimidazolin-2-yliden
<sup><i>t</i></sup> Bu <sub>2</sub> Im <sup>a</sup>	„abnormal“ koordiniertes 1,3-Di- <i>tert</i> -butylimidazolin-2-yliden

## SONSTIGE LIGANDEN UND VERBINDUNGEN

acac	Acetylacetonat
Cat	Catecholat
COD	1,5-cis-Cyclooctadienyl
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
DbmbN <sub>3</sub>	1-Azido-2,6-dibrom-4-methylbenzol
DmpN <sub>3</sub>	1-Azido-2,6-dimethylbenzol
DpbN <sub>3</sub>	1-Azido-2,6-diphenylbenzol
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
<sup>i</sup> PrPNP	2,6-Bis[(di- <i>iso</i> -propylphosphino)methyl]pyridin
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
KO <sup>t</sup> Bu	Kalium- <i>tert</i> -butanolat
L	koordinierender Ligand
M	Metall
Me-Cy	Methylcyclohexan
OTf	Trifluormethansulfonat
<i>p</i> -Cymol	4- <i>iso</i> -Propyltoluol
Pin	Pinakolat
<i>p</i> -Tol	<i>para</i> -Tolyl
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
Tolan	Diphenylacetylen
ÜM	Übergangsmetall

**ANALYTIK**

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$\nu$	Streckschwingung
$\delta$	chemische Verschiebung
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
br	breit
d	Dublett (NMR)
COSY	„correlation spectroscopy“
DTA	Differenzthermoanalyse
GC	Gaschromatographie
HMBC	„heteronuclear multiple bond correlation“
HRMS	„high resolution mass spectrometry“
IR	Infrarot
m	Multiplett (NMR)
MS	Massenspektrometrie
NMR	„nuclear magnetic resonance“ (Kernspinresonanzspektroskopie)
NOESY	„nuclear Overhauser enhancement spectroscopy“
ppm	„parts per million“
s	Singulett (NMR)
sept	Septett (NMR)
t	Triplett (NMR)
TG	Thermogravimetrie
VT	„variable temperature“

**SONSTIGES**

Å	Ångström
Äq.	Äquivalent
ALD	„atomic layer deposition“
bzw.	beziehungsweise
Ctr.	Centroid
CVD	„chemical vapor deposition“
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EWG	„electron withdrawing group“
FDPC	„frequency per drop cycle“
FLP	frustrierte Lewis-Paare
GooF	„goodness of fit“
HOMO	„highest occupied molecular orbital“
Kat	Katalysator
LUMO	„lowest unoccupied molecular orbital“
MECP	„minimum energy crossing point“
MRAM	„magnetoresistive random access memory“
PVD	„physical vapor deposition“
RER	Ringerweiterungsreaktion
ROR	Ringöffnungsreaktion
RT	Raumtemperatur
SEM	„scanning electron microscope“
T <sub>Absch.</sub>	Abscheidetemperatur
TEP	„Tolman electronic parameter“
T <sub>Schm.</sub>	Schmelztemperatur
T <sub>Subl.</sub>	Sublimationstemperatur
T <sub>Zers.</sub>	Zersetzungstemperatur
vgl.	vergleiche
XPS	„X-Ray photoelectron spectroscopy“

## 9 PUBLIKATIONEN

AUSZÜGE AUS DER VORLIEGENDEN ARBEIT WURDEN BEREITS IN FACHJOURNALEN VERÖFFENTLICHT:

*„Synthesis and Thermal Properties of Novel NHC-Stabilized Cobalt Carbonyl Nitrosyl Complexes”*

F. Hering, J.H. Berthel, K. Lubitz, U. S. D. Paul, M. Härterich, U. Radius, *Organometallics* **2016**, 35, 2806-2821.

*„Asymmetrically Substituted Tetrahedral Cobalt NHC Complexes and Their Use as ALD as well as Low-Temperature CVD Precursors”*

K. Lubitz, V. Sharma, S. Shukla, J. H. J. Berthel, H. Schneider, C. Hoßbach, U. Radius, *Organometallics* **2018**, 37, 1181-1191.

*„The Coupling of N-Heterocyclic Carbenes to Terminal Alkynes at Half Sandwich Cobalt NHC Complexes”*

K. Lubitz, U. Radius, *Organometallics* **2019**, 38, 2558-2572.

WEITERE PUBLIKATIONEN IN FACHJOURNALEN:

*“Stoichiometric and Catalytic Aryl-Cl Activation and Borylation using NHC-stabilized Nickel(0)-Complexes”*

L. Kuehn, D. G. Jammal, K. Lubitz, T. B. Marder, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 9514-9521.

*„N-Heterocyclic Carbene and Cyclic (Alkyl)(amino)carbene Complexes of Titanium(IV) and Titanium(III)“*

G. Horrer, M. J. Krahfuss, K. Lubitz, I. Krummenacher, H. Braunschweig, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 281-291.

Aus der Zeit eines Forschungs-Praktikums in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Holger Braunschweig entstand folgender Beitrag

*„Neutral Diboron Analogues of Archetypal Aromatic Species by Spontaneous Cycloaddition“*

M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, W. C. Ewing, I. Krummenacher, K. Lubitz, C. Schneider, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 11441-11445; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11271-11275.



NEBEN DIESEN PUBLIKATIONEN WURDEN AUSZÜGE AUS DIESER ARBEIT IN FORM VON POSTERN AUF FACHTAGUNGEN PRÄSENTIERT:

Poster: „*NHC-stabilisierte Derivate des Tri(carbonyl)(nitrosyl)kobalts*“ ChemSyStM, Chemie-Symposium der Studierenden Mainfrankens, Würzburg, Deutschland, Dezember 2016.

Poster: „*NHC-stabilized Cobalt Carbonyl Nitrosyl Complexes: Suitable Precursors for Film Deposition?*“ GDCh-150 Jahre, Gesellschaft deutscher Chemiker, Berlin, Deutschland, September 2017.

Poster: „*NHC-stabilized Cobalt Carbonyl Nitrosyl Complexes: Suitable Precursors for Film Deposition?*“ ICOMC, International Conference on Organometallics Chemistry, Florenz, Italien, Juli 2018.

Vortrag: „*NHC-stabilisierte Derivate des Tri(carbonyl)(nitrosyl)kobalts zur Anwendung in der Gasphasenabscheidung*“ Wissenschaftliches Kolloquium für Anorganische Chemie 2017, Hirschegg Österreich, August, 2017.

Vortrag: „*Reaktionen von N-Heterozyklischen Carbenen und terminalen Alkinen an Kobalthalbsandwichkomplexen*“ Wissenschaftliches Kolloquium für Anorganische Chemie 2019, Hirschegg Österreich, August, 2019.



# 10 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141-142.
- [2] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42-43.
- [3] A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [4] U. S. D. Paul, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 3362-3375.
- [5] M. Melaimi, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 10180-10203; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10046-10068.
- [6] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166-3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3172.
- [7] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094-7107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940-6052.
- [8] R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2485-2495.
- [9] S. Diez-Gonzalez, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676.
- [10] X. Bantreil, S. P. Nolan, *Nat. Protoc.* **2011**, *6*, 69-77.
- [11] S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 91-100.
- [12] M. Poyatos, J. A. Mata, E. Peris, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3677-3707.
- [13] W. A. Herrmann, C. Kocher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256-2282; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2162-2187.
- [14] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342-1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-309.
- [15] Z. Ouyang, Y. Meng, J. Cheng, J. Xiao, S. Gao, L. Deng, *Organometallics* **2016**, *35*, 1361-1367.
- [16] J. Cheng, L. Wang, P. Wang, L. Deng, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9930-9987.
- [17] R. A. Kelly, III, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, *27*, 202-210.
- [18] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2196-2198; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2039-2041.
- [19] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953-956.
- [20] S. Würtemberger-Pietsch, U. Radius, T. B. Marder, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 5880-5895.
- [21] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606-5655.

- [22] N. Marion, S. Diez-Gonzalez, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988-3000.
- [23] D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7538-7542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7428-7432.
- [24] P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7543-7547; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7433-7437.
- [25] B. R. Galan, M. Pitak, M. Gembicky, J. B. Keister, S. T. Diver, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6822-6832.
- [26] M. Würtemberger, T. Ott, C. Döring, T. Schaub, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 405-415.
- [27] A. W. Waltman, T. Ritter, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2006**, *25*, 4238-4239.
- [28] S. K. Bose, K. Fucke, L. Liu, P. G. Steel, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2014**, *122*, 2148-2159; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1799-1803.
- [29] S. Diez-Gonzalez, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676.
- [30] I. T. Horvath, P. T. Anastas, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2169-2173.
- [31] P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 301-312.
- [32] M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2172-2180.
- [33] U. Plaia, H. Stolzenberg, W. P. Fehlhammer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2171-2172.
- [34] D. Rieger, S. D. Lotz, U. Kernbach, C. Andre, J. Bertran-Nadal, W. P. Fehlhammer, *J. Orgomet. Chem.* **1995**, *491*, 135-152.
- [35] R. Frankel, U. Kernbach, M. Bakola-Christianopoulou, U. Plaia, M. Suter, W. Ponikwar, H. Noth, C. Moinet, W. P. Fehlhammer, *J. Orgomet. Chem.* **2001**, *617*, 530-545.
- [36] S. E. Gibson, C. Johnstone, J. A. Loch, J. W. Steed, A. Stevenazzi, *Organometallics* **2003**, *22*, 5374-5377.
- [37] H. Van Rensburg, R. P. Tooze, D. F. Foster, A. M. Z. Slawin, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2468-2470.
- [38] H. Van Rensburg, R. P. Tooze, D. F. Foster, S. Otto, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1963-1965.
- [39] C. Dwyer, H. Assumption, J. Cötze, C. Crause, L. Damoense, M. Kirk, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 653-669.
- [40] S. A. Llewellyn, M. L. H. Green, A. R. Cowley, *Dalton Trans.* **2006**, 4164-4168.
- [41] D. Giunta, M. Hölscher, C. W. Lehmann, R. Mynott, C. Wirtz, W. Leitner, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1139-1145.

- [42] S. A. Cantalupo, S. R. Fiedler, M. P. Shores, A. L. Rheingold, L. H. Dörrer, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1024-1029; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1000-1005.
- [43] Y. Ishizaka, Y. Nakajima, *Organometallics* **2019**, *38*, 888-893.
- [44] C. R. K. Jayasundara, D. Sabasovs, R. J. Staples, J. Oppenheimer, M. R. Smith, R. E. Maleczka, *Organometallics* **2018**, *37*, 1567-1574.
- [45] J. A. Przyojski, H. D. Arman, Z. J. Tonzetich, *Organometallics* **2013**, *32*, 723-732.
- [46] K. Matsubara, T. Sueyasu, M. Esaki, A. Kumamoto, S. Nagao, H. Yamamoto, Y. Koga, S. Kawata, T. Matsumoto, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3079-3086.
- [47] A. A. Danopoulos, P. Braunstein, N. Stylianides, M. Wesolek, *Organometallics* **2011**, *30*, 6514-6517.
- [48] A. A. Danopoulos, P. Braunstein, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7276-7280.
- [49] A. A. Danopoulos, P. Braunstein, K. Y. Monakhov, J. van Leusen, P. Kogerler, M. Clemancey, J.-M. Latour, A. Benayad, M. Tromp, E. Rezabal, G. Frison, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 1163-1171.
- [50] A. A. Danopoulos, A. Massard, G. Frison, P. Braunstein, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 14758-14762; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14550-14554.
- [51] R. S. Ghadwal, J. H. Lamm, D. Rottschäfer, C. J. Schürmann, S. Demeshko, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 7664-7667.
- [52] P. K. Verma, S. Mandal, K. Geetharani, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 4049-4054.
- [53] Z. Mo, D. Chen, X. Leng, L. Deng, *Organometallics* **2012**, *31*, 7040-7043.
- [54] Z. Mo, Y. Li, H. K. Lee, L. Deng, *Organometallics* **2011**, *30*, 4687-4694.
- [55] Z. Mo, J. Xiao, Y. Gao, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17414-17417.
- [56] Y.-S. Meng, Z. Mo, B. W. Wang, Y. Q. Zhang, L. Deng, S. Gao, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 7156-7162.
- [57] Y. Gao, Q. Chen, X. Leng, L. Deng, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 9676-9683.
- [58] J. Sun, L. Deng, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 290-300.
- [59] Y. Gao, L. Wang, L. Deng, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 9637-9646.
- [60] W. Song, L. Ackermann, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8376-9379; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8251-8254.
- [61] T. Yamakawa, Y. W. Seto, N. Yoshikai, *Synlett* **2015**, *26*, 340-344.
- [62] W. Xu, N. Yoshikai, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 5299-5304.
- [63] K. Gao, N. Yoshikai, *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 4305-4307.

- [64] K. Gao, P.-S. Lee, C. Long, N. Yoshikai, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4234-4237.
- [65] T. Hatakeyama, S. Hashimoto, K. Ishizuka, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11949-11963.
- [66] H. Someya, H. Ohmiya, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1565-1567.
- [67] N. Yoshikai, K. Gao, *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*, 419-424.
- [68] Q. Sun, N. Yoshikai, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 5238-5242.
- [69] Q. Sun, N. Yoshikai, *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 2214-2218.
- [70] Q. Sun, N. Yoshikai, *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 582-585.
- [71] W. Xu, N. Yoshikai, *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 709-715.
- [72] K. Gao, N. Yoshikai, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1208-1219.
- [73] I. Thiel, M. Hapke, *Rev. Inorg. Chem.* **2014**, *34*, 217-245.
- [74] D. W. Macomber, R. D. Rogers, *Organometallics* **1985**, *4*, 1485-1487.
- [75] S. Delgado, C. Moreno, M. J. Macazaga, *Polyhedron* **1991**, *10*, 725-729.
- [76] J. Förstner, A. Kakoschke, R. Goddard, J. Rust, R. Wartchow, H. Butenschön, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*, 412-422.
- [77] R. W. Simms, M. J. Drewitt, M. C. Baird, *Organometallics* **2002**, *21*, 2958-2963.
- [78] E. Fooladi, B. Dalhus, M. Tilset, *Dalton Trans.* **2004**, 3909-3917.
- [79] C. L. Velez, P. R. L. Markwick, R. L. Holland, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, J. M. O'Connor, *Organometallics* **2010**, *29*, 6695-6702.
- [80] E. F. Penka, C. W. Schläpfer, M. Atanasov, M. Albrecht, C. Daul, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5709-5716.
- [81] C. F. Blocher, J. Klerer, J. H. Oxley, C. F. Powell, *J. Electrochem. Soc.* **1966**, *113*, 266-269.
- [82] G. Wahl, *Chem. Vap. Deposition* **2009**, *15*, 9.
- [83] N. J. Archer, *Phys. Technol.* **1979**, *10*, 152-161.
- [84] K. L. Choy, *Prog. Mater. Sci.* **2003**, *48*, 57-170.
- [85] A. C. Jones, M. L. Hitchman, *Overview of Chemical Vapour Deposition in Chemical Vapour Deposition*, RSC, Cambridge, **2008**, Kap. 1.
- [86] G. L. Doll, B. A. Mensah, H. Mohseni, T. W. Scharf, *Journal of Thermal Spray Technology* **2010**, *19*, 510-516.
- [87] H. W. Zoch, G. Spur, *Handbuch Wärmeleitung und Beschichtung*, Carl Hanser, München, **2015**.

- [88] B. Atakan, *CVD-Prozess*, <https://www.uni-due.de/ivg//td/forschung/cvd.php>, **04.02.2020**, 12:20 Uhr.
- [89] J. A. Hamilton, T. Pugh, A. L. Johnson, A. J. Kingsley, S. P. Richards, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7141-7151.
- [90] A. C. Jones, M. L. Hitchman, *Basic Chemistry of CVD and ALD Precursors in Chemical Vapour Deposition*, RSC, Cambridge, **2008**, Kap. 5.
- [91] M. Allendorf, *Electrochem. Soc. Interface* **1998**, *7*, 36-39.
- [92] A. de Lodyguine, *US575002*, **1897**.
- [93] A. de Lodyguine, *US575668*, **1897**.
- [94] K. Choy, *Prog. Mater. Sci.* **2003**, *48*, 57-170.
- [95] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc., Trans.* **1890**, *57*, 749-753.
- [96] J. N. Pring, W. Fielding, *J. Chem. Soc., Trans.* **1909**, *95*, 1497-1506.
- [97] G. K. Teal, J. R. Fisher, A. W. Treptow, *J. Appl. Phys.* **1946**, *17*, 879-886.
- [98] S. M. George, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 111-131.
- [99] M. Leskelä, M. Ritala, *Thin Solid Films* **2002**, *409*, 138-146.
- [100] M. Leskela, M. Ritala, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5548-5554.
- [101] M. L. Hitchman, A. C. Jones, *Chemical Vapour Deposition*, RSC, Cambridge, **2008**.
- [102] M. Putkonen, L. Niinisto, *Organometallic precursors for atomic layer deposition, Vol. 9*, Springer Verlag, Berlin, **2005**.
- [103] R. J. Crutchley, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 3153.
- [104] H. B. R. Lee, H. Kim, *J. Cryst. Growth* **2010**, *312*, 2215-2219.
- [105] R. Lindsay, A. Lauwers, M. de Potter, N. Roelandts, C. Vrancken, K. Mäx, *Microelectron. Eng.* **2001**, *55*, 157-162.
- [106] S. L. Hsia, T. Y. Tan, P. Smith, G. E. McGuire, *J. Appl. Phys.* **1992**, *72*, 1864-1873.
- [107] K. Bernal-Ramos, M. J. Saly, R. K. Kanjolia, Y. J. Chabal, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 4943-4949.
- [108] G. J. M. Dormans, G. J. B. M. Meekes, E. G. J. Staring, *J. Cryst. Growth* **1991**, *114*, 364-372.
- [109] D. Barreca, A. Camporese, M. Casarin, N. El Habra, A. Gasparotto, M. Natali, G. Rossetto, E. Tondello, P. Zanella, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, 638-641.
- [110] T. Pugh, S. D. Cosham, J. A. Hamilton, A. J. Kingsley, A. L. Johnson, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 13719-13729.

- [111] G. A. West, K. W. Beeson, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *53*, 740-742.
- [112] F. Hering, J. H. J. Berthel, K. Lubitz, U. S. D. Paul, H. Schneider, M. Härterich, U. Radius, *Organometallics* **2016**, *35*, 2806-2821.
- [113] K. Lubitz, V. Sharma, S. Shukla, J. H. J. Berthel, H. Schneider, C. Hoßbach, U. Radius, *Organometallics* **2018**, *37*, 1181-1191.
- [114] T. Schaub, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5024-5030.
- [115] T. Schaub, C. Döring, U. Radius, *Dalton Trans.* **2007**, 1993-2002.
- [116] T. Schaub, M. Backes, O. Plietzsch, U. Radius, *Dalton Trans.* **2009**, 7071-7079.
- [117] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Organometallics* **2006**, *25*, 4196-4206.
- [118] T. Zell, T. Schaub, K. Radacki, U. Radius, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1852-1854.
- [119] D. Schmidt, T. Zell, T. Schaub, U. Radius, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 10816-10827.
- [120] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Chem. Comm.* **2007**, 2037-2039.
- [121] R. Job, J. Rovang, *Synth. Reac. Inorg. Met-Org. Chem.* **1976**, *6*, 367-371.
- [122] H. Sillescu, *Magnetische Kernresonanz in der Komplexchemie in Anorganische Chemie, Vol. 54*, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, **1966**.
- [123] O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445-3478.
- [124] B. M. Day, K. Pal, T. Pugh, J. Tuck, R. A. Layfield, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10578-10584.
- [125] B. M. Day, T. Pugh, D. Hendriks, C. F. Guerra, D. J. Evans, F. M. Bickelhaupt, R. A. Layfield, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13338-13341.
- [126] K. Lubitz, *NHC-stabilisierte Derivate des Tricarbonylnitrosylkobalts*, Masterarbeit, Julius-Maximilians Universität Würzburg, **2015**.
- [127] S. Dürr, *Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität NHC-substituierter Cobalt-Komplexe*, Dissertation, Universität Karlsruhe, **2008**.
- [128] D. Ertler, *Untersuchung zur Synthese und Reaktivität NHC-stabilerter Kobaltkomplexe*, Dissertation, Julius-Maximilians Universität Würzburg, **2013**.
- [129] S. Dürr, B. Zarzycki, D. Ertler, I. Ivanovic-Burmazovic, U. Radius, *Organometallics* **2012**, *31*, 1730-1742.
- [130] S. Dürr, D. Ertler, U. Radius, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3904-3909.
- [131] K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 729; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 716-717.
- [132] S. A. Frith, J. L. Spencer, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 273-280.



- [133] M. Hapke, N. Weding, A. Spannenberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 4298-4304.
- [134] N. Weding, R. Jackstell, H. Jiao, A. Spannenberg, M. Hapke, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 3423-3433.
- [135] J. Y. Corey, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 863-1071.
- [136] B. Marciniec, *Appl. Organomet. Chem.* **2000**, *14*, 527-538.
- [137] M. Zhang, A. Zhang, *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, *24*, 751-757.
- [138] K. A. Horn, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1317-1350.
- [139] B. Marciniec, *Comprehensive Handbook on Hydrodilylation*, Pergamon Press, Oxford, **1992**.
- [140] B. Marciniec, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCHs, Weinheim, **2002**.
- [141] W. Jetz, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3375-3376.
- [142] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *J. Orgomet. Chem.* **1978**, *149*, 385-393.
- [143] M. Brookhart, B. E. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2151-2156.
- [144] M. Brookhart, B. E. Grant, C. P. Lenges, M. H. Prosenc, P. S. White, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1742-1745; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1676-1679.
- [145] Y. Kang, K.-i. Kim, S.-O. Kang, J. Ko, B. T. Heaton, J. V. Barkley, *J. Orgomet. Chem.* **1997**, *532*, 79-82.
- [146] L. Yong, E. Hofer, R. Wartchow, H. Butenschön, *Organometallics* **2003**, *22*, 5463-5467.
- [147] L. Yong, K. Kirleis, H. Butenschön, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 833-836.
- [148] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, George Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.
- [149] S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 535-559.
- [150] H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1882-1898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786-1801.
- [151] G. J. Irvine, M. J. G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685-2722.
- [152] H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1-51.
- [153] G. C. Fu, *Transition Metal catalyzed Hydroboration of Olefins in Transition Metals for organic Synthesis*, Wiley-VCHs, New York, **2008**.
- [154] H. Wadepohl, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2547-2550; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2441-2444.

- [155] T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63-73.
- [156] K. S. Cook, C. D. Incarvito, C. E. Webster, Y. Fan, M. B. Hall, J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5590-5593; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5474-5477.
- [157] J. F. Hartwig, K. S. Cook, M. Hapke, C. D. Incarvito, Y. Fan, C. E. Webster, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2538-2552.
- [158] H. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig, *Science* **2000**, *287*, 1995-1997.
- [159] M. V. Campian, J. L. Harris, N. Jasim, R. N. Perutz, T. B. Marder, A. C. Whitwood, *Organometallics* **2006**, *25*, 5093-5104.
- [160] C. N. Iverson, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7696-7697.
- [161] T. H. Peterson, J. T. Golden, R. G. Bergman, *Organometallics* **1999**, *18*, 2005-2020.
- [162] K. Kawamura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8422-8423.
- [163] G. Schmid, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 920-930; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 819-830.
- [164] G. Schmid, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 191-195.
- [165] G. Schmid, P. Powell, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1205-1214.
- [166] G. Schmid, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2899-2907.
- [167] G. Schmid, W. Petz, W. Arloth, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 683; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 696-970.
- [168] G. Schmid, H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **1965**, *20b*, 1008.
- [169] J. V. Obligacion, H. Zhong, P. J. Chirik, *Isr. J. Chem.* **2017**, *57*, 1032-1036.
- [170] J. V. Obligacion, S. P. Semproni, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4133-4136.
- [171] W. J. Teo, S. Ge, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 1670-1674; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1654-1658.
- [172] S. Yu, C. Wu, S. Ge, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6526-6529.
- [173] C. Dai, G. Stringer, J. F. Corrigan, N. J. Taylor, T. B. Marder, N. C. Norman, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 273-275.
- [174] C. J. Adams, R. A. Baber, A. S. Batsanov, G. Bramham, J. P. H. Charmant, M. F. Haddow, J. A. K. Howard, W. H. Lam, Z. Lin, T. B. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen, *Dalton Trans.* **2006**, 1370-1373.
- [175] K. Lubitz, U. Radius, *Organometallics* **2019**, *38*, 2558-2572.
- [176] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, De Gruyter, Berlin **2014**.
- [177] H. Werner, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1693-1702.

- [178] M. I. Bruce, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1603-1625.
- [179] S. E. Gibson, N. Mainolfi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3082-3097; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3022-3037.
- [180] P. R. Chopade, J. Louie, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2307-2327.
- [181] M. Nomura, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2112-2140.
- [182] D. H. Woodmansee, A. Pfaltz, *Chem. Comm.* **2011**, *47*, 7912-7916.
- [183] N. Weding, M. Hapke, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4525-4538.
- [184] M. Hapke, N. Weding, A. Spannenberg, *Organometallics* **2011**, *30*, 356.
- [185] F. Fischer, A. F. Siegle, M. Checinski, C. Fischer, K. Kral, R. Thede, O. Trapp, M. Hapke, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 3087-3102.
- [186] V. Gandon, N. Agenet, K. P. C. Vollhardt, M. Malacria, C. Aubert, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8509-8520.
- [187] N. Agenet, V. Gandon, K. P. C. Vollhardt, M. Malacria, C. Aubert, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8860-8871.
- [188] A. V. Abramnikov, *Acta Chem. Scand.* **1988**, *42*, 674-684.
- [189] A. Nakamura, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1961**, *34*, 452-453.
- [190] M. D. Rausch, R. A. Genetti, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5502-5503.
- [191] R. B. King, A. Efraty, W. M. Douglas, *J. Orgomet. Chem.* **1973**, *56*, 345-355.
- [192] J. J. Schneider, U. Denninger, O. Heinemann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 631-635; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 592-295.
- [193] R. G. Beevor, S. A. Frith, J. L. Spencer, *J. Orgomet. Chem.* **1981**, *221*, 25-27.
- [194] J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli, M. Ziegler, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 428-429; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 414-416.
- [195] H. Werner, J. Wolf, U. Schubert, K. Ackermann, *J. Orgomet. Chem.* **1983**, *243*, 63-70.
- [196] F. J. Garcia Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto, H. Werner, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 401-402; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 406-408.
- [197] H. Werner, J. Wolf, U. Schubert, K. Ackermann, *J. Orgomet. Chem.* **1986**, *317*, 327-356.
- [198] H. Werner, T. Rappert, J. Wolf, *Isr. J. Chem.* **1990**, *30*, 377-384.
- [199] H. Werner, A. Hampp, K. Peters, E. M. Peters, L. Walz, H. G. Von Schnering, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 1548-1558.
- [200] T. Rappert, O. Nürnberg, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Organometallics* **1992**, *11*, 4156-4164.

- [201] T. Rappert, J. Wolf, M. Schulz, H. Werner, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 839-841.
- [202] H. Werner, T. Rappert, M. Baum, A. Stark, *J. Orgomet. Chem.* **1993**, *459*, 319-323.
- [203] H. Werner, T. Rappert, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 669-678.
- [204] T. Rappert, O. Nürnberg, H. Werner, *Organometallics* **1993**, *12*, 1359-1364.
- [205] R. T. Kettenbach, W. Bonrath, H. Butenschön, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1657-1669.
- [206] H. Werner, T. Rappert, R. Wiedemann, J. Wolf, N. Mahr, *Organometallics* **1994**, *13*, 2721-2727.
- [207] H. Werner, P. Schwab, E. Bleuel, N. Mahr, B. Windmuller, J. Wolf, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4461-4470.
- [208] H. Werner, *Organometallics* **2005**, *24*, 1036-1049.
- [209] H. Werner, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6156-6162; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6052-6058.
- [210] D. L. Reger, P. J. McElligott, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5923-5924.
- [211] D. L. Reger, C. A. Swift, *Organometallics* **1984**, *3*, 876-879.
- [212] D. L. Reger, K. A. Belmore, E. Mintz, P. J. McElligott, *Organometallics* **1984**, *3*, 134-140.
- [213] G. Albertin, S. Antoniutti, A. Bacchi, G. Pelizzi, G. Zanardo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1913-1920.
- [214] B. Liu, Q. Y. Zhao, H. J. Wang, B. R. Zeng, X. Y. Cao, H. P. Xia, *Sci. China Chem.* **2013**, *56*, 1105-1111.
- [215] D. J. Harrison, S. I. Gorelsky, G. M. Lee, I. Korobkov, R. T. Baker, *Organometallics* **2013**, *32*, 12-15.
- [216] H. V. Nguyen, M. R. Yeamine, J. Amin, M. Motevalli, C. J. Richards, *J. Orgomet. Chem.* **2008**, *693*, 3668-3676.
- [217] E. Becker, V. Stingl, G. Dazinger, M. Puchberger, K. Mereiter, K. Kirchner, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6572-6573.
- [218] T. Hatanaka, Y. Ohki, K. Tatsumi, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2765-2767; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2727-2729.
- [219] S. Bräse, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5320-5374; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188-5240.
- [220] H. E. Winberg, D. D. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2776-2777.
- [221] D. M. Khramov, C. W. Bielawski, *Chem. Comm.* **2005**, 4958-4960.
- [222] D. M. Khramov, C. W. Bielawski, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9407-9417.

- [223] S. Patil, K. White, A. Bugarin, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 4826-4829.
- [224] M. Tamm, D. Petrovic, S. Randoll, S. Beer, T. Bannenberg, P. G. Jones, J. Grunenberg, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 523-530.
- [225] M. Tamm, S. Randoll, E. Herdtweck, N. Kleigrew, G. Kehr, G. Erker, B. Rieger, *Dalton Trans.* **2006**, 459-467.
- [226] M. Tamm, S. Randoll, T. Bannenberg, E. Herdtweck, *Chem. Comm.* **2004**, 876-877.
- [227] M. Tamm, S. Beer, E. Herdtweck, *Z. Naturforsch. B* **2004**, *59*, 1497-1504.
- [228] D. Shoken, M. Sharma, M. Botoshansky, M. Tamm, M. S. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12592-12595.
- [229] M. Sharma, H. S. Yameen, B. Tumanskii, S.-A. Filimon, M. Tamm, M. S. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17234-17244.
- [230] G. Proulx, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6382-6383.
- [231] D. M. Jenkins, T. A. Betley, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11238-11239.
- [232] J. Du, L. Wang, M. Xie, L. Deng, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12831-12835; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12640-12644.
- [233] S. Otsuka, A. Nakamura, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2542-2544.
- [234] M. E. Gross, C. E. Johnson, M. J. Maroney, W. C. Trogler, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2968-2973.
- [235] M. E. Gross, W. C. Trogler, J. A. Ibers, *Organometallics* **1982**, *1*, 732-739.
- [236] M. E. Gross, J. A. Ibers, W. C. Trogler, *Organometallics* **1982**, *1*, 530-535.
- [237] M. E. Gross, W. C. Trogler, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, 407-414.
- [238] M. E. Gross, W. C. Trogler, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 192-193.
- [239] S. Vanicek, M. Jochriem, C. Hassenrück, S. Roy, H. Kopacka, K. Wurst, T. Müller, R. F. Winter, E. Reisner, B. Bildstein, *Organometallics* **2018**, 1361-1371.
- [240] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 1-19.
- [241] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, K. Kennard, G. G. Watson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1-83.
- [242] T. A. Betley, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10782-10783.
- [243] C. Jones, C. Schulten, R. P. Rose, A. Stasch, S. Aldridge, W. D. Woodul, K. S. Murray, B. Moubaraki, M. Brynda, G. La Macchia, L. Gagliardi, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7542-7546; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7406-7410.

- [244] R. E. Cowley, R. P. Bontchev, J. Sorrell, O. Sarracino, Y. Feng, H. Wang, J. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2424-2425.
- [245] D. T. Shay, G. P. A. Yap, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1532-1534; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1508-1510.
- [246] L. Liu, D. A. Ruiz, D. Munz, G. Bertrand, *Chem.* **2016**, *1*, 147-153.
- [247] J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Sci. Synth.* **2009**, *42*, 15-36.
- [248] A. W. Ehlers, E. J. Barends, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2831-2838.
- [249] H. Aktas, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2148-2159; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2102-2113.
- [250] C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 758-761; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 756-759.
- [251] F. Mathey, N. H. T. Huy, A. Marinetti, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2938-2957.
- [252] A. T. Termaten, H. Aktas, M. Schakel, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Organometallics* **2003**, *22*, 1827-1834.
- [253] A. T. Termaten, M. Schakel, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3577-3582.
- [254] J. Sanchez-Nieves, B. T. Sterenberg, K. A. Udachin, A. J. Carty, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2404-2405.
- [255] K. K. Pandey, R. Vishwakarma, *J. Orgomet. Chem.* **2016**, *813*, 84-94.
- [256] A. J. Arduengo, III, J. C. Calabrese, A. H. Cowley, H. V. R. Dias, J. R. Görlich, W. J. Marshall, B. Riegel, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2151-2158.
- [257] A. J. Arduengo, III, C. J. Carmalt, J. A. C. Clyburne, A. H. Cowley, R. Pyati, *Chem. Comm.* **1997**, 981-982.
- [258] A. Doddi, M. Peters, M. Tamm, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 6994-7112.
- [259] T. G. Larocque, G. G. Lavoie, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 499-502.
- [260] V. A. K. Adiraju, M. Yousufuddin, H. V. R. Dias, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 4449-4454.
- [261] A. Doddi, D. Bockfeld, A. Nasr, T. Bannenberg, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16178-16189.
- [262] M. Bispinghoff, H. Grutzmacher, *Chimia* **2016**, *70*, 279-283.
- [263] D. Bockfeld, A. Doddi, P. G. Jones, M. Tamm, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 3704-3713.

- [264] M. Peters, A. Doddi, T. Bannenberg, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 10785-10793.
- [265] L. Werner, *Synthese und Reaktivität von NHC-Phosphiniden*, Bachelorarbeit, Julius-Maximilians Universität Würzburg, **2017**.
- [266] H. Schneider, D. Schmidt, U. Radius, *Chem. Comm.* **2015**, *51*, 10138-10141.
- [267] T. Krachko, A. W. Ehlers, J. C. Sloopweg, M. Bispinghoff, A. M. Tondreau, D. Stein, M. Baker, H. Grutzmacher, A. W. Ehlers, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 11378-11383; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11226–11231.
- [268] C. L. L. Chai, W. L. F. Armaregon, *Purification of Laboratory Chemicals, Vol. 6*, Butterworth Heinemann, Oxford, **2009**.
- [269] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Organometallics* **2006**, *25*, 4196-4206.
- [270] U. Radius, T. Schaub, A. Brucks, M. P. Coules, M. T. Olse, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Synth.* **2011**, *35*, 78-83.
- [271] A. J. Arduengo, III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530-5534.
- [272] T. Schaub, U. Radius, A. Brucks, M. P. Choules, M. T. Olsen, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Synth.* **2011**, *35*, 78-83.
- [273] D. Schmidt, *N-Heterocyclische Carbene und NHC stabilisierte Nickelkomplexe in der Aktivierung von Element-Element- und Element-Wasserstoff-Bindungen*, Dissertation Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2013**.
- [274] M. L. Lütken, Jr., A. P. Sattelberger, H. H. Murray, J. D. Basil, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 305-310.
- [275] I. Hechenbleikner, E. J. Lanpher, *US3470254A*, **1969**.
- [276] M. C. J. M. Van Hooijdonk, G. Gerritsen, L. Brandsma, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2000**, *162*, 39-49.
- [277] S. W. Kwok, J. R. Fotsing, R. J. Fraser, V. O. Rodionov, V. V. Fokin, *Organic Letters* **2010**, *12*, 4217-4219.
- [278] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie: Eine Einführung*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1988**.
- [279] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I, Hauptgruppenelemente*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1981**.

- [280] Z. Rappoport, *CRC Handbook of Tables for Organic Compound Identification*, Boca Raton, Florida, **2000**.
- [281] G. Sokrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts*, Wiley-VCHs, New York, **2001**.
- [282] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, M. Bedertscher, *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, Springer Verlag, Berlin, **2010**.
- [283] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik: Grundlagen, Geräte, Anwendungen*, Springer Verlag, Berlin, **1996**.
- [284] F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 91-100.
- [285] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Koelmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165-169.
- [286] A. D. Becke, *Phys. Rev. A: Gen. Phys.* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [287] M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 104-111.
- [288] M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136-9148.
- [289] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346-354.
- [290] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829-5835.
- [291] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119-124.
- [292] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652-660.
- [293] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [294] M. Von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1746-1757.
- [295] M. von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9183-9190.
- [296] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4285-4291.
- [297] R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 5119-5121.
- [298] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577.
- [299] F. Weigend, M. Haser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143-152.
- [300] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057-1065.
- [301] P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 103-107.
- [302] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *71*, 5.
- [303] P. Debey, *Ann. Phys.* **1914**, *43*, 49-95.
- [304] I. Waller, *Ann. Phys.* **1927**, *83*, 153-183.



# 11 DANKSAGUNG

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Udo Radius für die Möglichkeit bedanken, diese Arbeit unter seiner Betreuung anzufertigen. Vielen Dank Udo, dass Du mich damals in deinen Arbeitskreis aufgenommen hast, obwohl wir uns nicht kannten! Ich danke Dir für dein Vertrauen und die Freiheit, die Du mir bei der Bearbeitung dieses Themas gegeben hast und deine gleichzeitig stets offene Tür und Unterstützung! Vorallem möchte ich mich für die schöne Zeit und den freundschaftlichen Umgang bedanken, mit dem Du deinen Mitarbeitern entgegenkommst!

Ich danke allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des AK Radius für eine wunderbare Zeit! Vielen Dank für diese hervorragende Arbeitsatmosphäre, wegen der ich jeden Tag gerne zur Arbeit gekommen bin! Zunächst möchte ich mich bei den „alten“ Mitgliedern des AK Radius bedanken...Flötz, Heidi, Ulliiii, Rumpel, Sabrina und Toni, danke dass ihr mich damals so liebevoll aufgenommen habt, mir unzählige Fragen beantwortet habt und mir immer mit Rat und Tat zur Seite standet! Ich danke ich euch für eine wunderbare gemeinsame Zeit vor und nach Feierabend! Kuntze, Mirjam, Andi, Laura, Steffen, Michi, Lukas und Güüüüüü ich danke euch für die schönen Jahre, die entspannte Arbeitsatmosphäre, die Hilfsbereitschaft und dass wir auch in vergleichsweise stressigen Zeiten (so ein Umzug macht echt keinen Spaß!!!) immer zusammengehalten haben! Vielen Dank für großartigen Tagungen mit Euch! Die Wanderungen (auch ohne Wanderschuhe haben wir so einige Höhenmeter zurückgelegt!), die super Bar-Abende (zum Glück gabs Elotrans!), die vielen Tischtennisrunden und das kuschelige(!) Beisammensein mit Euch werde ich immer in bester Erinnerung behalten! Auch wenn man nicht unbedingt alles vom Essen probieren konnte, war das doch sicher auch gut, oder Michi? Ganz besonders möchte ich mich bei Kuntze, Miri, Laura und Andi bedanken, die mich quasi die ganze Promotionszeit begleitet haben! Ihr wart echt super Arbeitskollegen, die ich sicherlich vermissen werde! Luis und Christian auch wenn wir uns nur noch kurz kennen gelernt haben wünsche ich euch viel Erfolg und vorallem Spaß in den nächsten Jahren!

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Laborkollegen Heidi, Kuntze, Rumpel und Mirjam! Vielen Dank für die entspannte Arbeitsatmosphäre ich hätte mir keine besseren wünschen können!

## DANKSAGUNG

---

Außerdem möchte ich mich bei dem ehemaligen dritten Stock, insbesondere bei Michel, Ländi, Shorty, Matti, Rafael, Philipp und Tatjana für eine wunderbare Zeit als Stockkollegen und darüber hinaus bedanken!

Für die vielen gemeinsamen Feierabendbiere vorallem hinter der alten AC möchte ich mich bei Anna, Juli, Valerie, Laura, Tatjana, Felix, Jens, Walle, Kuntze, Domi, Marco, Lena, Heidi, Michel, Schnurres, Shorty, Caro... und vielen weiteren bedanken! Es war großartig!

Für das gewissenhafte Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich ganz besonders Felix und Laura, sowie Anna und Tatjana! Vielen, vielen Dank für eure Mühe! (das mit der Kommasetzung üb ich dann nochmal!) An dieser Stelle möchte ich mich auch ganz herzlich bei Rafael für die ständige Hilfe in Sachen Computer und alles was dazu gehört bedanken! Bei dir kann sogar eine Computerbeauftragte noch etwas lernen!

Vielen Dank an meine Bacheloranten und Praktikanten Günther Horrer, Mira Rupp, Robert Witte, und Tobi Tröster! Güüüüü, an dieser Stelle möchte ich mich nochmal ganz besonders bei dir bedanken für deine Motivation und den Spaß an der Arbeit (sogar mit Kobold). Ich finds super, dass du dem AK Radius erhalten bleibst und den Shorty als „Mitarbeiter des Monats“ abzulösen muss man auch erstmal schaffen! Ich wünsche dir auf deinem weiteren Weg alles Gute!

Ich möchte mich außerdem bei Dr. Krzysztof Radacki für die Einführung in die Kristallographie, die Hilfestellungen und die netten Gespräche auch nach Feierabend bedanken! Ich danke Marie-Luise Schäfer und Dr. Rüdiger Bertermann für die zahlreichen NMR-Messungen, Liselotte Michels und Sabrina Timmroth danke ich für die Anfertigungen der Elementaranalysen. Vielen Dank an Christoph Maler für das Messen unzähliger Massen und Florian Rauch für die Messung von UV-vis (da steht noch ein Bier aus!); Vielen Dank an Cornelia Walter für die Unterstützung in organisatorischen Dingen und die Herzlichkeit dabei! Den Mitarbeitern der Werstätten Alois Ruf, Manfred Reinhard und Wolfgang Obert, sowie Alfred Scherzer danke ich für die stets schnelle Hilfe ohne die nichts funktioniert hätte! Außerdem möchte ich mich bei den Glasbläsern Berthold Fertig und Bernhard Werner bedanken! Und natürlich Frau Wunderling für ihre Geduld und Hilfe beim morgendlichen Küchenchaos!

## DANKSAGUNG

---

Für die gemeinsamen letzten Jahre während und nach dem Studium möchte ich mich bei Tatjana, Anna, Felix, Valerie, Juli, Laura K., Lena, Rafael und Jens bedanken! Es war eine großartige Zeit mit Euch die ich niemals vergessen werde! An dieser Stelle danke ich natürlich auch allen Mitgliedern von „ein guter Stammtisch“, wegen euch ist jeder Mittwoch ein Highlight!

Anna, danke für die vielen gemeinsamen Aktivitäten in den letzten Jahren. Ob Karneval feiern, surfen, Winterurlaub, skaten, pumpen, kochen, abhängen oder einfach nur EINEN Wein zusammen trinken...Du bist wirklich für jeden Spaß zu haben! Aber vor allem möchte ich mich für deine große Hilfsbereitschaft und deine Freundschaft bedanken! Frau Dr. Tatjana Ribbeck, seit dem ersten Semester haben wir immer zusammengehalten und dadurch alles gemeistert! Ich danke dir für diese gemeinsame Zeit, deine großartige Unterstützung und die dadurch entstandene wunderbare Freundschaft!

Von ganzem Herzen möchte ich mich bei meiner Familie bedanken! Vielen Dank für eure Unterstützung und dass ihr immer hinter mir steht! Ein besonderer Dank gilt auch Loana, Laura B., Kay, Lulu, Wladi und vielen mehr! Ohne euch hätte ich die letzten Jahre sicher nicht durchgestanden!

Lieber Felix, ich danke dir von Herzen, dass du immer für mich da bist, mich unterstützt und aufmunterst. Ganz besonders möchte ich mich für dein Verständnis, deine Fürsorge und deine viele Mühe vor allem in den letzten Monaten bedanken. Ohne dich hätte ich das sicher nicht geschafft und ich freue mich auf die weitere gemeinsame Zeit mit dir! Was für eine verdammt gute Entscheidung damals nach Würzburg gegangen zu sein...