
Element-Element Bindungsaktivierung an [Ni(*i*Pr₂Im)₂] und [(η⁵-C₅H₅)Co(*i*Pr₂Im)]



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

vorgelegt von
Bartosz Zarzycki

aus Szczecin / Polen

Würzburg 2013

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

30.01.2013

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: Prof Dr. Udo Radius

2. Gutachter: Prof. Dr. Matthias Bickelhaupt

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: Prof Dr. Udo Radius

2. Prüfer: Prof. Dr. Matthias Bickelhaupt

3. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

21.03.2013

Doktorurkunde ausgehändigt am

Die Experimente und Berechnungen in dieser Arbeit wurden im Zeitraum von Oktober 2010 bis Januar 2013 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Udo Radius am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg durchgeführt. Ein Teil der Berechnungen wurde außerdem während eines Forschungsaufenthaltes von Februar bis April 2012 an der Vrije Universiteit Amsterdam, im Arbeitskreis von Prof. Dr. Matthias Bickelhaupt durchgeführt.

Diese Arbeit ist meiner Familie gewidmet.

Flora, du gehörst dazu.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	9
Einleitung - NHCs als Liganden in Übergangsmetallkomplexen	13
Entwicklungsgeschichte der <i>N</i> -heterozyklischen Carbene	14
Zur Stabilität von Carbenen	15
Die elektronische Struktur von Carbenen	16
NHCs als Liganden in Übergangsmetallkomplexen	18
Aufgabenstellung	21
Kapitel 1 - Die elektronischen Strukturen und damit verbundene Eigenschaften von	
[Ni(<i>i</i>Pr₂Im)₂] und [(η⁵-C₅H₅)Co(<i>i</i>Pr₂Im)]	23
Die NHC–Nickel-Bindung in ¹ [Ni(<i>i</i> Pr ₂ Im) ₂].....	24
Grenzorbitalstruktur der Komplexfragmente.....	26
Triplett/Singulett-Reaktivität von [(η ⁵ -C ₅ H ₅)Co(CO)].....	28
Untersuchungen zum elektronischen Einfluss der Carbensubstitution an ¹ [Ni(<i>i</i> Pr ₂ Im) ₂] und ³ [(η ⁵ -C ₅ H ₅)Co(<i>i</i> Pr ₂ Im)]	30
Kapitel 2 - Mechanistische Untersuchungen zur Oxidation einer Carbonylfunktion an	
[(η⁵-C₅Me₅)Co(<i>i</i>Pr₂Im)(CO)] mit Luftsauerstoff	33
Oxidation von CO an Metallzentren.....	34
Experimentelle Vorarbeiten der eigenen Gruppe.....	35
Mechanistische Untersuchungen.....	38
Simulation des Anregungsspektrums von [(η ⁵ -C ₅ Me ₅)Co(<i>i</i> Pr ₂ Im)(κ ² -C,O-C{O}OO)] mit TD-DFT ..	46
Optimierte Übergangszustände und weiterer Verlauf der Reaktion	48
Kapitel 3 - Symmetrischer P₄-Abbau an ³[(η⁵-C₅H₅)Co(L)] (L = CO, NHC)	51
P ₄ -Abbaureaktionen mit [(η ⁵ -C ₅ H ₅)Co(L)]-Komplexfragmenten.....	53
Experimentelle Vorarbeiten der eigenen Gruppe.....	55
Untersuchungen des Reaktionsmechanismus	57
Erster Teil der Reaktion: Bildung des dinuklearen Komplexes [{(η ⁵ -C ₅ H ₅)Co(L)} ₂ (μ,η ^{2:2} -P ₄)]	60
Zweiter Teil der Reaktion: Dissoziation eines Coliganden und Planarisierung des P ₄ -Liganden ...	74
Dritter Teil der Reaktion: Dissoziation des zweiten Liganden und Bildung des Produkts	
[{(η ⁵ -C ₅ H ₅)Co(μ,η ^{2:2} -P ₂)} ₂]	86

Kapitel 4 - <i>Cyclo-P₄</i> als gemeinsames Intermediat symmetrischer und asymmetrischer P₄-Spaltungsreaktionen an Eisen-, Kobalt- und Nickel-Halbsandwichkomplexen.....	93
<i>Cyclo-P₄</i> als Ligand in Übergangsmetallkomplexen	94
Elektronische Struktur des <i>cyclo-P₄²⁻</i> und dessen π -Aromatizität	102
Elektronische Struktur und Bindung von <i>cyclo-P₄²⁻</i> als Ligand in Sandwichkomplexen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\eta^4\text{-P}_4)]$ (M = Fe, Co, Ni).....	105
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\mu,\eta^{4:1}\text{-P}_4)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{L})\}]$ als gemeinsames Intermediat in symmetrischen und asymmetrischen P ₄ -Abbaureaktionen mit Komplexfragmenten des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{L})]$	112
Kapitel 5 - Abbau von P₄ an $[(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{M}]$:	131
Analyse des Metall-Phosphor-Bindungsmechanismus in Komplexen des Typs $\{[\text{M}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)\}$ (M=Ni, Pt).....	131
Spaltung von P ₄ mit Metallkomplexfragmenten des Typs $[\text{ML}_2]$ (M = Ni, Pt)	132
Experimentelle Vorarbeiten der eigenen Gruppe.....	134
Analyse der Phosphor–Metall-Bindung in <i>planar</i> - $\{[\text{Ni}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)\}$	135
Untersuchung der Abwinkelung des Komplexes $\{[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)\}$	138
Vergleich der Phosphor–Metall-Bindungen in $\{[\text{Ni}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)\}$ und $\{[\text{Pt}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)\}$	140
Kapitel 6 - C–X Bindungsaktivierung mit $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ an fluorierten Anisolen und Benzonitrilen	145
Nickel(0)-vermittelte C–F-Bindungsaktivierungen.....	146
Elektronische Einflüsse von Methoxy- und Nitrilgruppen in Aromaten	149
Reaktion von $[\text{Ni}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ (1) mit fünf- und vierfach fluorierten Anisolen	151
Reaktion von 1 mit dreifach fluorierten Anisolen	156
Reaktion von 1 mit zweifach fluorierten Anisolen.....	160
Reaktion von 1 mit fluorierten Benzonitrilen.....	164
Isolierung eines η^2 -CN-Koordinationsproduktes	169
Experimentalteil.....	173
Arbeitstechnik.....	173
Analytik.....	173
Spektroskopie	173
Chemikalien	174
Versuchsvorschriften.....	175
Allgemeine Versuchsvorschrift für Reaktionen im NMR-Maßstab.....	175

Synthese von Ausgangsverbindungen.....	176
Synthese von 1,3-Di- <i>iso</i> -propyl-imidazol-2-yliden (<i>iPr</i> ₂ Im) nach Literaturvorschrift ^[189, 205]	176
Synthese von <i>trans</i> -[Ni(<i>iPr</i> ₂ Im) ₂ Br ₂].....	176
Synthese von [Ni ₂ (<i>iPr</i> ₂ Im) ₄ (COD)] (1).....	177
Reaktion von 1 mit Pentafluoranisol	178
Reaktion von 1 mit 2,3,5,6-Tetrafluoranisol.....	179
Reaktion von 1 mit 2,3,4-Trifluoranisol	181
Reaktion von 1 mit 2,4,6-Trifluoranisol	182
Reaktion von 1 mit 3,4-Difluoranisol.....	183
Reaktion von 1 mit 3,5-Difluoranisol	184
Reaktion von 1 mit 2,3-Difluoranisol.....	186
Reaktion von 1 mit Pentafluorbenzonnitril	187
Reaktion von 1 mit 2,6-Difluorbenzonnitril.....	188
Reaktion von 1 mit 3,5-Difluorbenzonnitril	188
Kristallographische Daten	191
Allgemeine Bemerkungen	191
Einkristall-Strukturanalysen	191
Zusammenfassung	194
Summary	201
Verzeichnis der Verbindungen.....	208
Details der verwendeten Theoriemethoden	209
RI-Näherung	209
Slaterorbitalfunktionen	209
Fragment-Ansatz	210
Energy Decomposition Analyse	211
Voronoi-Deformation-Density-Methode	213
Zu Kapitel 2	214
Zu den Kapiteln 1, 3, 4 und 5	214
Literaturverzeichnis	215
Danksagungen	226

***Einleitung* - NHCs als Liganden in
Übergangsmetallkomplexen**

Entwicklungsgeschichte der *N*-heterozyklischen Carbene

Die mögliche Existenz von Verbindungen mit zweibindigen Kohlenstoffatomen der Oxidationsstufe 2 wurde schon vor fast 300 Jahren von Wissenschaftlern vermutet und herzustellen versucht.^[1] Lange Zeit blieb diese Verbindungsklasse jedoch ein Phantom, das sich experimentellem Zugang entzog. Jahrelang waren Carbene nur als *in situ* erzeugte, instabile Substanzen bekannt und nur anhand ihrer Umsetzungsprodukte nachzuweisen.^[2, 3] Zu den Pionieren der Carbenchemie gehörte Hans-Werner Wanzlick, der in den 1960er Jahren eine damals kontroverse Arbeit zur möglichen Synthese von stabilen Carbenen durch Eliminierung von Chloroform aus 2-Trichlormethyldihydroimidazol-Derivaten veröffentlichte.^[4, 5] Nach ihm wurde auch das Wanzlick-Gleichgewicht benannt, welches besagt, dass ein Carben mit seinem Dimer im chemischen Gleichgewicht vorliegt. Zunächst in Kreuzkupplungsexperimenten scheinbar widerlegt,^[6] wurde es einige Zeit später unter Verwendung von Dibenzotetraazafulvalenen bestätigt.^[7, 8] Die Dimerisierung ist heute als der gängige Mechanismus des Verfalls frisch hergestellter *N*-heterozyklischer Carbene bekannt.

Das erste auf Imidazolium basierende Carben konnte Wanzlick schließlich 1970 durch Deprotonierung eines Imidazoliumsalzes mit Kalium-*tert*-butanolat synthetisieren. Allerdings gelang es auch hier zunächst nicht, das Carben selbst zu isolieren. Stattdessen erzeugte Wanzlick es auch nur *in situ* und isolierte Koordinationsprodukte des Carbens mit Isocyanat und Quecksilber (vgl. Abbildung 1).^[9, 10]

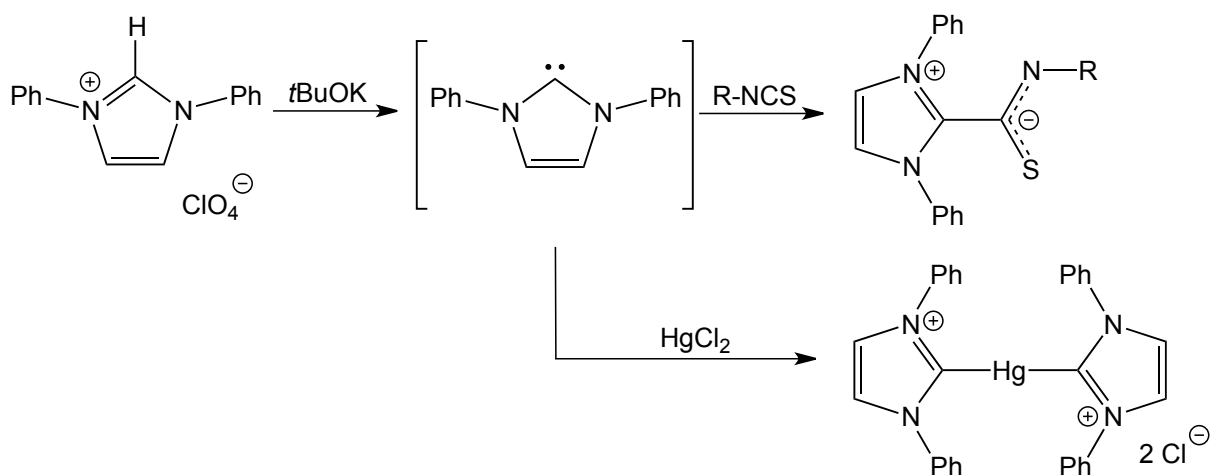


Abbildung 1 - Synthese des ersten *N*-heterozyklischen Carbens *in situ* nach Wanzlick.

Bis zur ersten Isolierung eines stabilen, kristallinen Carbens vergingen nach Wanzlicks Arbeit weitere 21 Jahre. 1991 gelang es erstmals Arduengo *et al.* ein 1,3-Di(adamantyl)-imidazolin-

2-yliden zu synthetisieren und tatsächlich als reinen Feststoff zu isolieren (vgl. Abbildung 2).^[11] Die Synthese gelang damals nach der heute noch allgemein gebräuchlichen Syntheseroute der Deprotonierung eines Imidazoliumchlorides mit Natriumhydrid. Arduengo setzte damit den Grundstein für die Erforschung einer neuen Verbindungsklasse, die heutzutage eine wichtige Rolle als Ligand in der Koordinationschemie spielt.

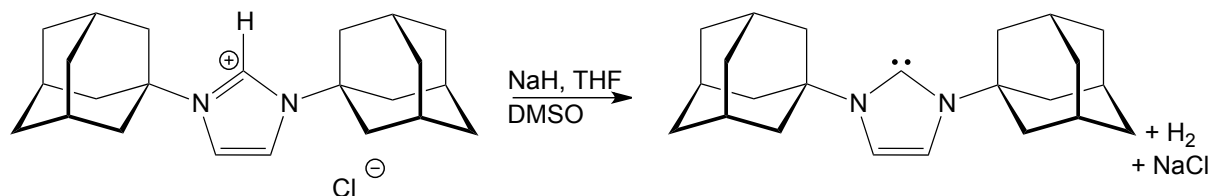


Abbildung 2 - Synthese des ersten stabilen *N*-heterozyklischen Carbens nach Arduengo.

Zur Stabilität von Carbenen

Nachdem mit 1,3-Di(adamantyl)-imidazolin-2-yliden das erste stabile Carben synthetisiert und isoliert werden konnte, wurde allgemein angenommen, dass die sterische Abschirmung des reaktiven Carbenkohlenstoffatoms durch die beiden großen Adamantylreste für die Stabilität des Moleküls verantwortlich sein müsste. 1992 gelang es Arduengo *et al.* jedoch, ein 1,2,3,4-Tetrakis(methyl)-imidazolin-5-yliden herzustellen, das ebenfalls isolierbar war und bewies, dass selbst Carbene ohne sterisch anspruchsvolle Gruppen an den Stickstoffatomen stabil sein können.^[12] Somit war die Theorie der Stabilität durch sterische Abschirmung des Carbenkohlenstoffes widerlegt. Ebenso wurde spekuliert, dass die Doppelbindung im Rückgrat des Imidazolin-2-ylidens stabilisierenden Einfluss habe, indem sie dem Heterozyklus aromatischen Charakter verleihe. Auch diese Annahme wurde wieder von Arduengo *et al.* durch die Synthese eines stabilen 1,3-Di(mesityl)-imidazolin-4,5-dihydro-2-ylidens mit gesättigtem Rückgrat widerlegt (vgl. Abbildung 3).^[13]

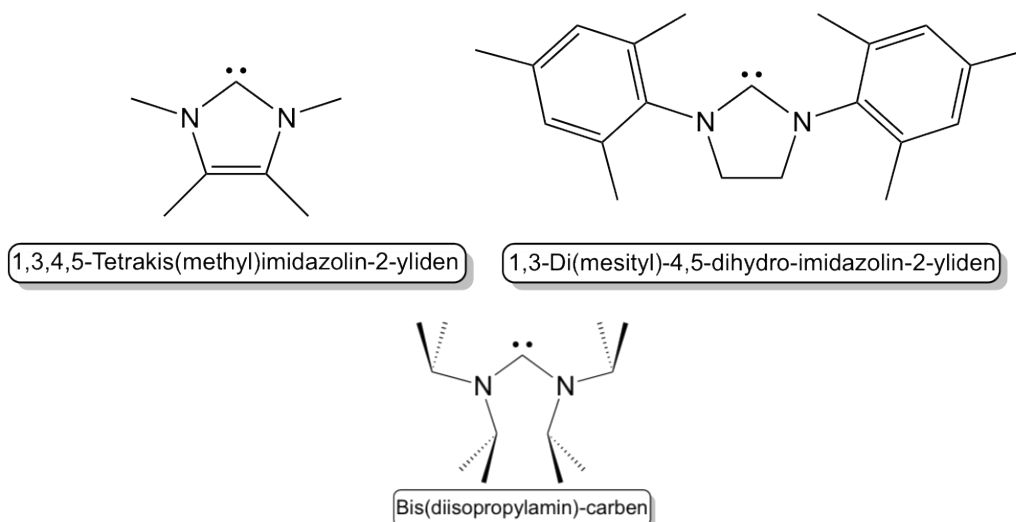


Abbildung 3 - Beispiele für weitere stabile Carbene.

In den folgenden Jahren wurden sowohl azyklische als auch Thiazol-, Aminothio- und Aminoxy-carbene synthetisiert, die zwar alle unterschiedliche Stabilitäten aufwiesen, aber als reine Substanzen isoliert werden konnten. ^[14-16] 2006 gelang es Bertrand *et al.* schließlich sogar, ein Bis(diisopropylamino)cyclopropenyliden herzustellen, das bei Raumtemperatur stabil ist. ^[17] Diese Verbindung ist ein Beispiel für ein zyklisches Carben mit einem Dreiring, statt dem Fünfring eines auf Imidazol basierenden Carbens, das in direkter Nachbarschaft zum Carbenkohlenstoffatom keine Heteroatome besitzt und dennoch unter Luft- und Feuchtigkeitsschluss lagerbar ist.

Die elektronische Struktur von Carbenen

Je nach elektronischem Zustand des Carben-Kohlenstoffatoms werden Carbene in Singulett- und Triplettcarbene unterteilt. Das freie Elektronenpaar des zweiwertigen Kohlenstoffatoms kann sich entweder gepaart in einem nichtbindenden sp^2 -Hybridorbital des Kohlenstoffatoms (Singulett-Grundzustand) oder ungepaart in π - und σ -Orbitalen (Triplett-Grundzustand) befinden (vgl. Abbildung 4). Der Grundzustand des Carbens bestimmt maßgeblich dessen Stabilität und Reaktivität. Während Singulettcarbene sowohl als Nucleophil als auch als Elektrophil reagieren können, handelt es sich bei Triplettcarbenen um Diradikale mit entsprechendem chemischen Verhalten und geringerer Stabilität.

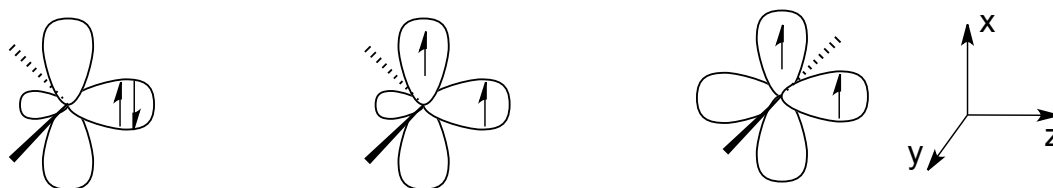
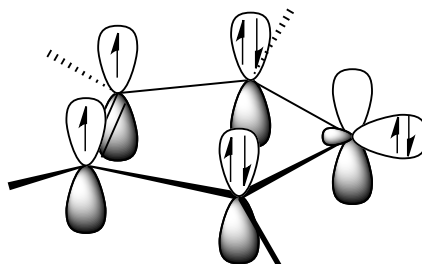


Abbildung 4 - Singulett- und Triplettcarbene.

Die Art des Grundzustandes eines Carbens wird durch den Energieunterschied des sp^2 -Hybrid- und des p_x -Orbitals bestimmt, die beide zur Besetzung durch das freie Elektronenpaar des Kohlenstoffatoms zur Verfügung stehen. Typischerweise treten somit Triplettcarbene dann auf, wenn das Carben-Kohlenstoffatom nicht an Heteroatome gebunden ist und der Energieunterschied zwischen den beiden Orbitalen geringer als die Spinpaarungsenergie ist.^[18, 19] Benachbarte Heteroatome mit höherer Elektronegativität als Kohlenstoff stabilisieren das nichtbindende σ -Orbital am Carben-Kohlenstoffatom und führen somit zur bevorzugten Besetzung dessen durch beide freie Elektronen des Sextetts.

Speziell im Falle der *N*-heterozyklischen Carbene spielt außerdem die π -Donorfähigkeit der dem Carben-Kohlenstoffatom benachbarten Heteroatome bei der Stabilisierung eines Singulett-Grundzustandes eine wesentliche Rolle. Durch π -Wechselwirkung mit dem leeren p_x -Orbital am Carben-Kohlenstoffatom wird Elektronendichte in dieses Orbital geschoben, wodurch es energetisch angehoben wird. Dies trägt zur Stabilisierung der Singulett-Elektronenkonfiguration des Carben-Kohlenstoffatoms bei. Der π -donative Effekt wird neben Stickstoffatomen auch durch andere Heteroatome mit freien Elektronenpaaren wie Sauerstoff und Schwefel erzeugt.

Bei Vorhandensein einer Doppelbindung im Rückgrat des Imidazoliumylidens entsteht ein mesomeriestabilisiertes System mit 6 Elektronen im π -Gerüst, was zusätzlich zur Stabilität des Moleküls beiträgt (vgl. Abbildung 5).

Abbildung 5 - Ein im Rückgrat ungesättigtes *N*-heterozyklisches Carben mit 6 Elektronen im π -System.

NHCs als Liganden in Übergangsmetallkomplexen

Übergangsmetallkomplexe mit Carbenliganden werden je nach Art der Bindung zwischen Metallzentrum und NHC formal ebenfalls in Singulett- und Triplett-Spezies unterteilt. Nach den ersten Autoren der entsprechenden Arbeiten werden Übergangsmetallkomplexe mit Singulett-Carbenen "Fischer-Carbenkomplexe" und solche mit Triplett-Carbenen "Schrock-Carbenkomplexe" genannt. Die beiden unterschiedlichen Komplexarten unterscheiden sich voneinander sowohl in Stabilität als auch Reaktivität.

In Carbenkomplexen des Fischer-Typs fungiert das Singulettcarben als neutraler Zwei-Elektronen-Donor, der über eine σ -Hinbindung das freie Elektronenpaar des Carben-Sextetts typischerweise auf ein unbesetztes d_z^2 -Orbital eines Übergangsmetallatoms überträgt. π -Rückbindung findet durch Wechselwirkung eines besetzten d_{xz} -Orbitals am Metall mit dem unbesetzten p_x -Orbital des Carbens statt (vgl. Abbildung 6).

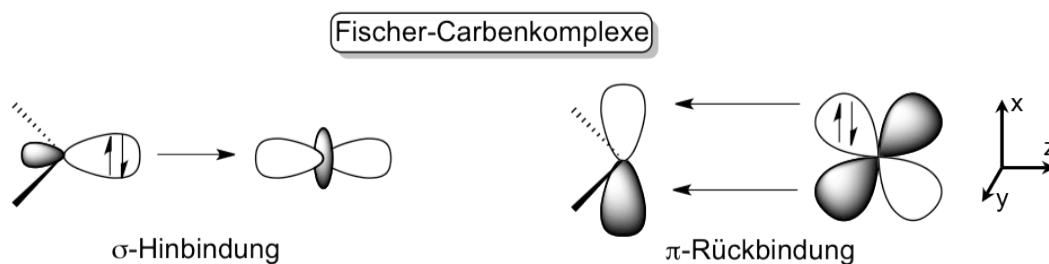


Abbildung 6 - Bindungsmechanismus in Singulett-Carbenkomplexen (Fischer-Typ).

In Triplett-Carbenkomplexen des Schrock-Typs wird die Bindung als Wechselwirkung zweier Diradikale am besten beschrieben. Am Metallzentrum müssen dafür ungepaarte Elektronen im d_z^2 und d_{xz} -Orbital zur Verfügung gestellt werden, die mit dem ungepaarten Elektronenpaar im sp_z^2 - und p_x -Orbital des Carbens wechselwirken können (vgl. Abbildung 7).^[20]

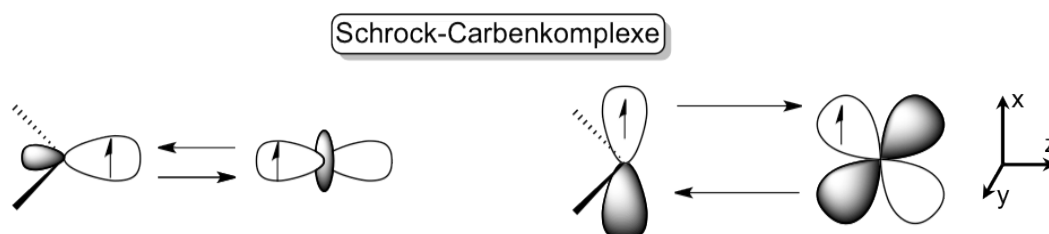


Abbildung 7 - Bindungsmechanismus in Triplett-Carbenkomplexen (Schrock-Typ).

Durch den Singulett-Grundzustand der *N*-heterozyklischen Carbene können ihre Komplexe mit Übergangsmetallen als Fischer-Komplexe kategorisiert werden. Von der gängigen Beschreibung des Bindungstyps in Carbenkomplexen des Fischer-Typs weichen NHCs jedoch

ab, da die π -Rückbindung durch das teilweise besetzte p_x -Orbital am Carbenkohlenstoff an Stärke verliert. Dieser Effekt hängt jedoch stark von der Wahl des Metallzentrums ab, so dass für Elektronenreiche d_{10} Metalle zum Beispiel die π -Rückbindung in das p_x -Carbenorbital auch in NHCs eine signifikante Rolle bei der Bindungsbildung spielt.

Berühmtheit erlangten Carbenkomplexe vor allem durch ihren Einsatz als Katalysatoren in der homogenkatalytischen Alkenmetathese (vgl. Abbildung 8). Die Autoren Chauvin,^[21] Grubbs^[22] und Schrock^[23] erhielten 2005 den Nobelpreis in Chemie für ihre Beiträge auf diesem Gebiet.

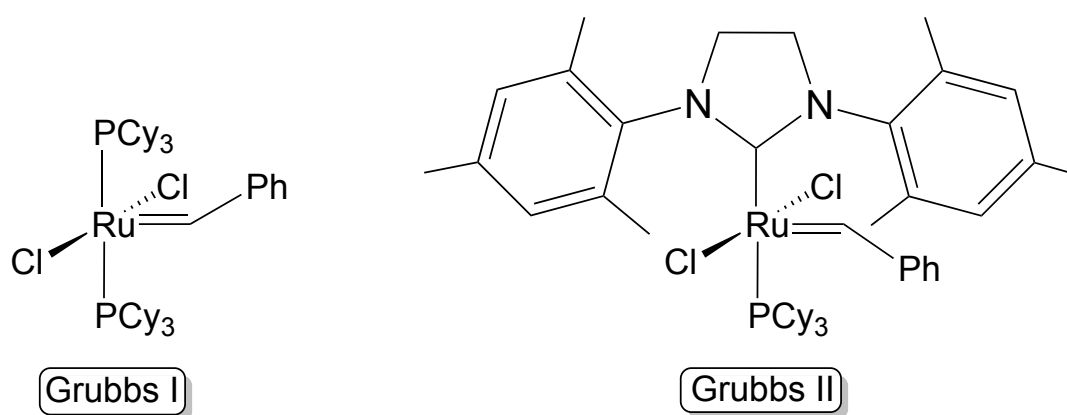


Abbildung 8 - Schrock-Carbenkomplexe Grubbs I und Grubbs II.^[24-26] In Grubbs II wurde ein $P(Cy)_3$ -Ligand am Ruthenium durch einen 1,3-Bis(mesityl)-4,5-dihydro-imidazolium-2-yliden Carbenliganden ersetzt. Der Komplex wurde dadurch stabiler.

Daneben existiert noch eine lange Reihe weiterer, bekannt gewordener, NHC-Übergangsmetallkomplexe in der Katalyse, wie zum Beispiel auf Palladium basierende Katalysatoren für C–C-Bindungsknüpfungen in Heck-Kupplungen, Suzuki-Miyaura-Kupplungen und Alkinmetathesen, die sich durch ihre Stabilität gegenüber Hitze und Hydrolyse auszeichnen.^[27, 28]

N-heterozyklische Carbene stabilisieren also Übergangsmetallkomplexe auf einzigartige Weise und verleihen ihnen durch den starken elektronenschiebenden Einfluss besondere Eigenschaften, die sie zu interessanten Reagenzien für die Anwendung in Bindungsaktivierungs- und Bindungsknüpfungsreaktionen machen.

In dieser Arbeit werden die Reaktivitäten zweier NHC-stabilsierter Komplexfragmente in eben solchen Reaktionen untersucht. Das folgende Kapitel beleuchtet die elektronischen Eigenschaften dieser beiden Fragmente näher.

Aufgabenstellung

Die chemoselektive Spaltung reaktionsträger Element-Element-Bindungen ist eine der entscheidenden Voraussetzungen für den Zugang zu neuartigen Verbindungen und der Ausgangspunkt vieler katalytischer Prozesse. Sowohl in aktueller und älterer Literatur, als auch in Arbeiten der eigenen Gruppe haben sich Komplexfragmente des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]$ und $[\text{Ni}(\text{L})_2]$ als sehr gute Werkzeuge für eine große Auswahl an selektiven Bindungsspaltungs-Reaktionen erwiesen.

Trotz vielfältiger Einsatzmöglichkeiten der beiden Komplexfragmente, sind die mechanistischen Details ihrer Reaktionen und die exakten Gründe für die beobachteten Chemoselektivitäten bislang kaum erforscht. Die vorliegende Arbeit beleuchtet einige dieser Reaktionen der genannten Komplexfragmente mit verschiedenen Substraten. Mit Hilfe von DFT-Methoden wurden dabei Reaktions- und Bindungsmechanismen untersucht, um einen Einblick in die stattfindenden Prozesse zu erhalten und sie zu erklären zu können.

Drei Typen von Reaktionen, in denen Element-Element-Bindungen an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]$ und $[\text{Ni}(\text{L})_2]$ gebrochen werden, sollten im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden:

1. Die Spaltung der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung von O_2 an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})]$.
2. Der Abbau von P_4 an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]$, analogen Halbsandwichkomplexen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{L})]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$; $\text{L} = \text{CO}, i\text{Pr}_2\text{Im}$) und an $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$.
3. Die C–F-Bindungsspaltung in fluorierten Anisolen und Benzonitrilen mit $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$.

***Kapitel 1* - Die elektronischen Strukturen und damit
verbundene Eigenschaften von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ und
 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]$**

Die vorliegende Arbeit behandelt verschiedene Arten von Element–Element-Bindungsaktivierungs-Reaktionen mit den aktiven Übergangsmetallkomplex-Fragmenten $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})]$ (siehe Abbildung 9). Beide enthalten das *N*-heterozyklische Carben $i\text{Pr}_2\text{Im}$ als Liganden. Es bestimmt maßgeblich die Stabilität der Komplexfragmente sowie ihre Reaktivität in Bindungsaktivierungs-Reaktionen. Durch die Eigenschaft des Carbens ein starker σ -Donor zu sein, gelten die beiden Metallzentren der Komplexfragmente als besonders elektronenreich.

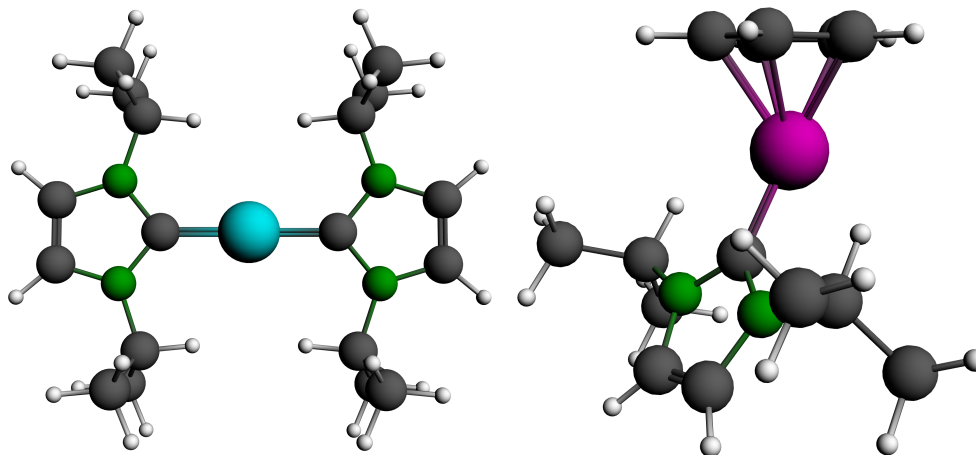


Abbildung 9 - Optimierte Strukturen von $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})]$.

Die NHC–Nickel-Bindung in $^1[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$

Die NHC–Nickel-Bindung in einem Modellsystem $^1[\text{Ni}(\text{H}_2\text{Im})_2]$ wurde 2008 von Radius und Bickelhaupt eingehend untersucht.^[29, 30] Die Autoren untersuchten, ob das NHC tatsächlich nur als reiner σ -Donor ohne nennenswerte π -Rückbindung in verschiedenen Nickel(0)-Komplexen auftritt. Durch Fragmentanalyse stellten sie drei hauptsächlich an der Bindungsbildung beteiligte Orbitalwechselwirkungen zwischen einem NHC-Liganden und dem Nickelzentrum heraus (vgl. Abbildung 10)

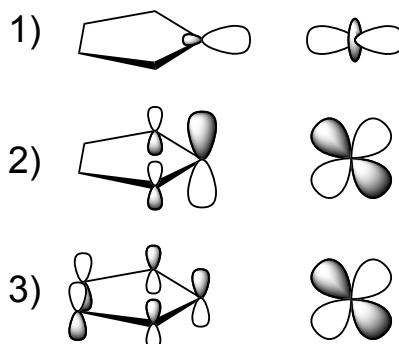


Abbildung 10 - Die drei grundlegenden bindenden Orbitalwechselwirkungen in der Bindung zwischen einem NHC und einem Übergangsmetall nach Radius und Bickelhaupt. 1) Die σ -Bindung zwischen dem besetzten NHC- σ -Donororbital am Carbenkohlenstoffatom und einem leeren d_z^2 -Orbital am Metall. 2) π -Rückbindung zwischen einem besetzten d-Orbital am Übergangsmetall und dem freien π -Orbital am Carbenkohlenstoffatom und 3) eine Delokalisierung des 6π -Elektronensystems des NHCs in ein unbesetztes d-Orbital des Metalls.

Anhand der Orbitalsymmetrie und der energetischen Lagen der NHC-Fragmentorbitale boten sich die in Abbildung 10 dargestellten Wechselwirkungen zur NHC-Übergangsmetall-Bindungsbildung an. Deutlich wurde vor allem die Möglichkeit zweier π -Bindungen mit unterschiedlichen Wechselwirkungen. Durch "Energy-Decomposition-Analyse" eines D_{2d} -symmetrischen Modellsystems $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{Im})_2]$ konnten die Autoren zeigen, dass die π -Bindungen in diesem System zusammen 43% der Bindungsenergie zwischen Carbenen und dem Nickelatom ausmachen. Insgesamt zeigten die Ergebnisse, dass die koordinative Bindung in diesem System hauptsächlich nur zwischen den Carbenkohlenstoffatomen und dem Nickelatom bestand.

Der Vergleich des Nickelkomplexes mit analogen Platin- und Palladiumkomplexen machte darüber hinaus deutlich, welche Bedeutung die Wahl des Übergangsmetalls für die Stärke der π -Wechselwirkungen hat. Der π -Anteil an der Gesamtbindungsenergie sank in der Reihe Nickel-Palladium-Platin von 43% auf 30% und 26%. Zunächst wird diese Abnahme durch eine schwächere π -Bindung zwischen Metallatom und Carben hervorgerufen. Das Absinken auf 26% π -Anteil beim Platin-Modellsystem wurde jedoch mit einer Stärkung der σ -Bindung zwischen Platinatom und den Carbenen begründet. Dieser Effekt hängt vor allem mit einer niedrigeren Energie der σ -Akzeptororbitale an Platin zusammen. Durch Ersetzen eines Carbenliganden in $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{Im})_2]$ mit CO konnten Radius und Bickelhaupt außerdem zeigen, dass dadurch der π -Anteil der Bindungswechselwirkung zwischen Carben und Nickelatom abnimmt. Der Grund dafür ist die bessere π -Akzeptorfähigkeit des Carbonylliganden, die die π -Wechselwirkung zwischen Carbenliganden und Metallatom abschwächt.

Diese Ergebnisse stellten die NHC–Metall-Bindung in ein neues Licht: anders als allgemein angenommen können NHCs nicht vollständig korrekt als reine σ -Donoren beschrieben werden. Abhängig von der Wahl des Metallatoms entsteht eine Bindung zwischen Carben und Metall, die durchaus signifikante π -Anteile besitzt. Besonders wichtig für die Stärke der π -Bindung ist dabei die Möglichkeit der Delokalisierung des 6π -Elektronensystems des NHCs in ein unbesetztes, energetisch günstig liegendes d-Orbital passender Symmetrie am Metallatom.

Grenzorbitalstruktur der Komplexfragmente

Mit den zur Verfügung stehenden Mitteln war eine Fragmentanalyse von $^3[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})]$ aufgrund der dessen Multiplizität leider nicht möglich und die Carben-Kobalt-Bindungsbeiträge konnten nicht quantifiziert werden. Es ist allerdings davon auszugehen, dass ähnliche Wechselwirkungen wie im Falle von $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ eine Rolle spielen.

Eine Analyse der Grenzorbitale beider Komplexfragmente zeigt Ähnlichkeiten zwischen den verglichenen Systemen auf. Sowohl $^1[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$, als auch $^1[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})]$ besitzen metallzentrierte HOMOs, die wegen der Symmetrie der Fragmente aus entarteten d-Orbitalen bestehen. Im Falle von $^1[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ handelt es sich dabei um jeweils zweifach besetzte d-Orbitale ($21a_g$ und $7b_{1g}$), die beide pseudo-entartet bei $-1,676$ und $-1,673$ eV liegen. Das Kobaltkomplex-Fragment besitzt einen Triplett-Grundzustand mit ebenfalls pseudo-entarteten d-Orbitalen am Kobalt als höchste einfach besetzte Orbitale. Aufgrund der unterschiedlichen Überlappung der d-Orbitale mit dem Cyclopentadienyling ist jedoch eines davon energetisch etwas abgesenkt und liegt bei $-2,788$ eV ($43a'$), während das andere metallzentrierte SOMO bei $-2,749$ eV liegt ($29a''$) (siehe Abbildung 11).

Das erste unbesetzte Orbital an linearem $^1[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ ist die bindende Kombination eines p-Orbitals der Carbenkohlenstoffatome mit einem p-Orbital am Nickelatom und liegt bei $-0,616$ eV.

Im Falle von $^3[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})]$ ist das erste unbesetzte Orbital ein ebenfalls metallzentriertes Orbital mit größtenteils s-Charakter. Genauer handelt es sich dabei um ein Hybridorbital aus einem s- und einem d_z^2 -Orbital am Kobaltatom bei $-1,873$ eV.

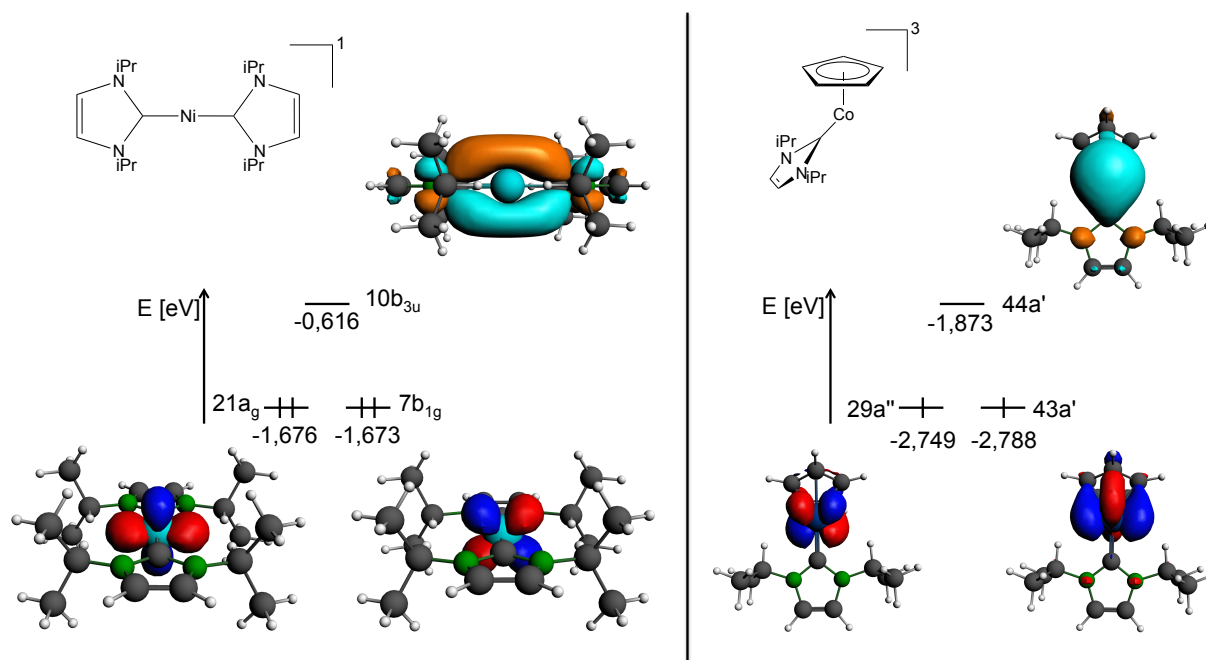


Abbildung 11 - Darstellung der Grenzorbitalbereiche von $D_{2h}^{-1}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ und $C_s^{-3}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]$.

Die planare Form von $^1[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ ist die optimierte Struktur des Komplexes. Der Komplex liegt jedoch bei Koordination an Substrate üblicherweise abgewinkelt, mit gegeneinander verkippten Carbenliganden vor. Seine Symmetrie verringert sich dabei von D_{2h} zu C_2 , wodurch sich auch die Orbitalstruktur des Komplexes maßgeblich ändert. Der Grenzorbitalbereich von $\text{bent-}C_2^{-1}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ ist in Abbildung 12 dargestellt. Für dessen Berechnung wurde der Winkel in $C_{\text{Carben-Ni-Carben}}$ auf $108,5^\circ$ festgesetzt und der Komplex mit dieser Restriktion optimiert. Durch die Abwinkelung des Komplexes wird die Entartung der d-Orbitale am Nickelatom aufgehoben. Das HOMO (-1,602 eV) ist weiterhin am Nickelatom lokalisiert und hat starken d-Charakter. Das LUMO wird im Vergleich zum planaren Komplex energetisch etwas abgesenkt (-0,843 eV). Die Abwinkelung des Komplexes führt durch Mischung von s- und d-Orbitalbeiträgen am Nickelatom zu einem sd-Hybridorbital. Somit entspricht die Grenzorbitalstruktur eines gewinkelten $^1[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ mehr der des ebenfalls gewinkelten $^3[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]$.

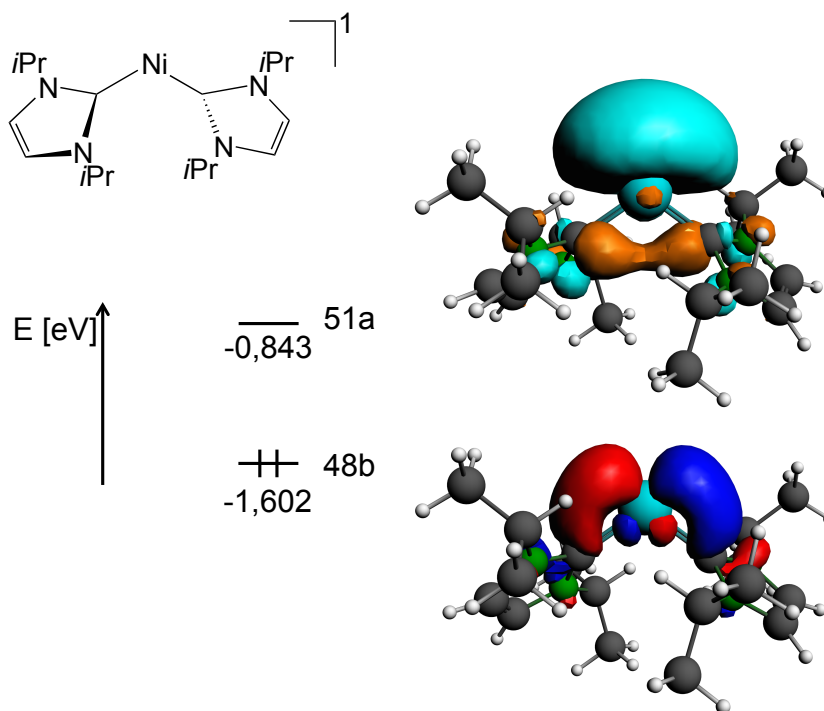


Abbildung 12 - Darstellung des Grenzoritalbereichs von $bent-C_2^{-1}[Ni(iPr_2Im)_2]$.

Triplett/Singulett-Reaktivität von $[(\eta^5-C_5H_5)Co(CO)]$

Die Energiedifferenz zwischen Triplett-Grundzustand und dem angeregten Singulettzustand beträgt für $[(\eta^5-C_5H_5)Co(CO)]$ $+109,66$ kJ/mol und für $[(\eta^5-C_5H_5)Co(iPr_2Im)]$ $+173,28$ kJ/mol (siehe auch Kapitel 3). Die Anregung der freien Komplexfragmente in den Singulettzustand wäre somit ein stark endothermer Vorgang.

Harris *et al.* haben durch zeitaufgelöste Infrarot-Spektroskopie jedoch zeigen können, dass der Triplett-Grundzustand von $[(\eta^5-C_5H_5)Co(CO)]$ in Lösung nach Photolyse des Vorläufers $[(\eta^5-C_5H_5)Co(CO)_2]$ eine Lebensdauer von über $1 \mu s$ in Cyclohexan besitzt.^[31] Bei Lösung in halogenierten Alkanen, Aceton oder DMF zeigte sich eine erhöhte Instabilität des Triplett-Zustandes. Innerhalb kürzester Zeit geht dieser durch Koordination eines Solvenzmoleküls an die freie Koordinationsstelle des Kobaltatoms in einen Singulett-Zustand über. Schließlich konnten Harris *et al.* durch Wiederholung der Messung in Alkoholen oder THF zeigen, dass dort $[(\eta^5-C_5H_5)Co(CO)]$ in beiden Spinzuständen in einem Gleichgewicht vorliegt.

Diese Befunde waren der erste Beweis für ein Komplexfragment, das eine solche Variabilität bezüglich seines Spinzustandes aufweist und sich sogar im Gleichgewicht zwischen einem Singulett- und einem Triplett-Spinzustand befinden kann. Ebenso zeigten die Ergebnisse zum ersten mal ein Übergangsmetall-Komplexfragment, das in zwei unterschiedlichen

elektronischen Zuständen in gleicher Weise von einem Lösungsmittel koordiniert wird, ohne dass sich die Koordination beim Wechsel des Zustandes ändert.

Diese Eigenschaft von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})]$ hat einen starken Einfluss auf die Reaktivität des Fragments, da bekannt ist, dass Triplettspesies andere Koordinationseigenschaften an z.B. Alkyle besitzen als Singulett-Metallkomplexe. Es existieren diverse Arbeiten die beispielsweise zeigen, dass katalytisch aktive Übergangsmetallkomplexe in Triplett-Spinzuständen eine höhere Reaktivität bei der Aktivierung von Si-H-Bindungen in Triethylsilan aufweisen, da sie nicht mit den Alkylresten reagieren und erst von den Si-H-Bindungen koordinativ eingefangen werden (vgl. Abbildung 13).^[32-36]

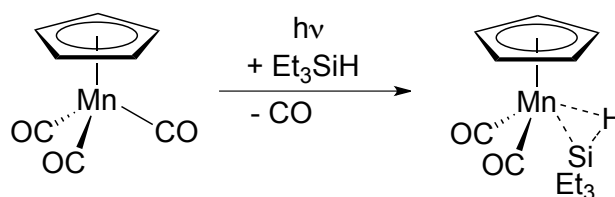


Abbildung 13 - Selektive photochemische Si-H-Bindungsaktivierung an Et_3SiH mittels $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3]$ nach Harris *et al.*^[37]

Weitere detaillierte Untersuchungen von Harris *et al.* befassten sich in der Folge mit der Koordination von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})]$ an Alkene und Alkine, da theoretische Untersuchungen gezeigt hatten, dass auch in entsprechenden $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})]$ -katalysierten Cyclo-Oligomerisierungsreaktionen von Alkenen und Alkinen der Triplett-Spinzustand des Komplexfragments eine wichtige Rolle spielen sollte.^[38-41] Sie konnten nachweisen, dass nach Photolyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ das decarbonylierte aktive Komplexfragment zunächst kurze Zeit als Triplett-Spezies vorliegt, an die dann der jeweilige ungesättigte Kohlenwasserstoff koordiniert. Die Koordinationsprodukte durchlaufen dann innerhalb von ca. 80 ps einen Spinübergang zur Singulett-Spezies.^[42] Somit ist $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})]$ ein Übergangsmetallfragment, für dessen Reaktionen allgemein eine "Two-State-Reactivity"^[43] möglich ist und berücksichtigt werden muss. Dieser Begriff wurde von Schröder *et al.* geprägt um zu beschreiben, dass ein Metallkomplexzentrum im Laufe einer Reaktion dazu in der Lage ist, wegen sich kreuzender Potenzialhyperflächen der beiden Spinzustände, einen Übergang zwischen Singulett- und Triplett-Zustand zu vollziehen.^[43-46]

Obwohl all diese Eigenschaften für das carbonyl-stabilisierte $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})]$ untersucht wurden, können sie prinzipiell auf eine carbenstabilisierte Spezies übertragen werden. Im

Laufe der hier vorgestellten Arbeiten wurden Eigenschaften wie "Two-State-Reactivity" auch für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})]$ festgestellt (siehe Kapitel 2).

Untersuchungen zum elektronischen Einfluss der Carbensubstitution an $^1[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ und $^3[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})]$

Um zu verdeutlichen, welchen starken Einfluss die Koordination von $i\text{Pr}_2\text{Im}$ auf die Metallzentren in beiden vorgestellten Komplexfragmenten hat, wurden vergleichende Berechnungen an analogen Carbonylkomplexen durchgeführt. Hierzu wurden in beiden Komplexfragmenten zunächst die Carbenliganden durch CO-Liganden ersetzt und die Schwingungsmoden der resultierenden Modelle $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ analytisch berechnet. Die daraus erhaltenen charakteristischen CO-Streckschwingungsmoden dienen dann als Referenz für den Vergleich mit den CO-Streckschwingungsfrequenzen in den carbensubstituierten Modellsystemen $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})(i\text{Pr}_2\text{Im})]$.

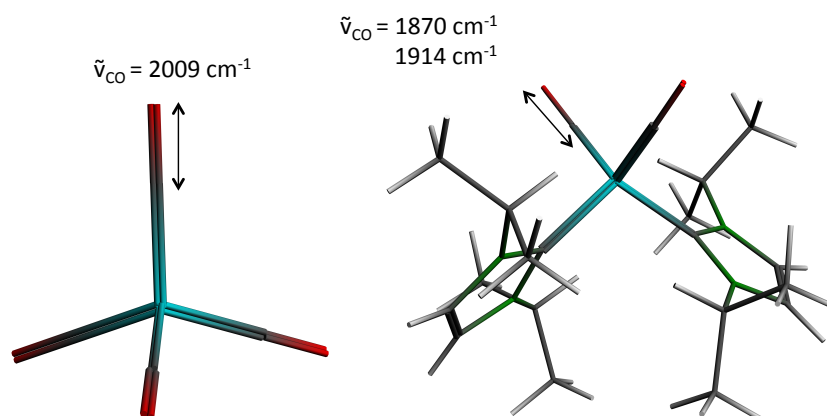


Abbildung 14 - Optimierte Strukturen und CO-Streckschwingungsmoden von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ und $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$.

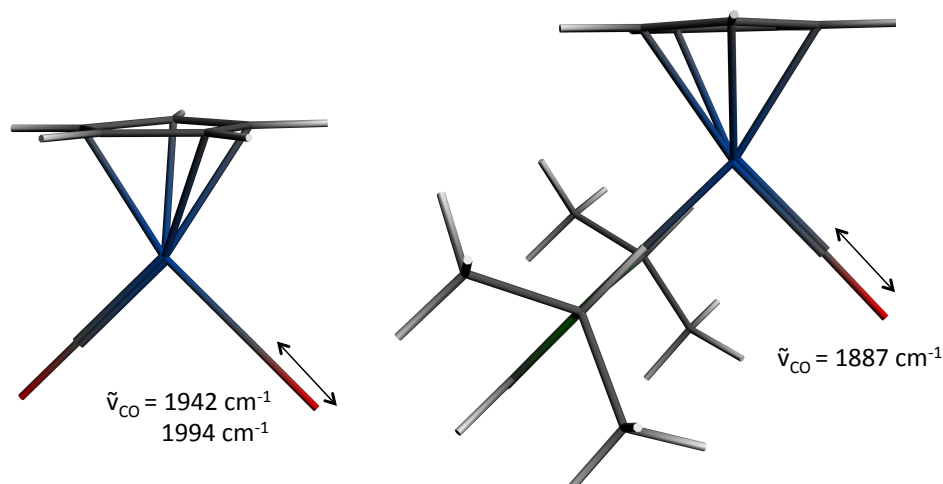


Abbildung 15 - Optimierte Strukturen und CO-Streckschwingungsmoden von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})(i\text{Pr}_2\text{Im})]$.

In beiden Systemen ist der gleiche, zu erwartende, Trend zu erkennen. Die Carbene als starke σ -Donoren führen in beiden Fällen zu einer Verschiebung der CO-Streckschwingungsbanden. Im Nickelkomplex mit zwei Carbenen sorgt die durch sie erhöhte Elektronendichte am Metall für eine Verringerung der Wellenzahl der CO-Streckschwingung von 2009 cm^{-1} (exp. 2040 cm^{-1} ^[47]) in $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ auf 1870 cm^{-1} (asymmetrische Streckschwingung) und 1914 cm^{-1} (symmetrische Streckschwingung) in $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ (Abbildung 14). Die Koordination eines Carbenliganden in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})(i\text{Pr}_2\text{Im})]$ verschiebt die CO-Schwingungsmoden von 1994 cm^{-1} (symmetrische Streckschwingung) und 1942 cm^{-1} (asymmetrische Streckschwingung) (exp. 2023 cm^{-1} , 1957 cm^{-1} ^[48]) in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ auf 1887 cm^{-1} (exp. 1892 cm^{-1} ^[49]) (Abbildung 15).

Der Grund für diese Verschiebungen ist eine Schwächung der C–O-Bindung des Carbonylliganden. Die durch die Carbene hervorgerufene höhere Elektronendichte auf den Metallatomen führt zu einer teilweisen Besetzung des CO- π^* -Orbitals. Diese Bindungsschwächung eines weiteren Coliganden durch Anwesenheit eines Carbenliganden im Komplex macht carbenstabilisierte Übergangsmetallkomplexe umso interessanter für den Einsatz in der Katalyse und Bindungsaktivierungsreaktionen, in denen diese Eigenschaft ausgenutzt werden kann.

Bereits bekannt ist, dass $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ als besonders elektronenreiches Komplexfragment angesehen werden kann. ^[29, 30] Für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})]$ ist anhand der beobachteten Verschiebung der CO-Streckschwingung ebenfalls von einer erhöhten Elektronendichte auf

dem Kobaltatom auszugehen. Eine Analyse der Ladungen auf den Kobaltatomen in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})]$ bestätigt dies (siehe Abbildung 16).

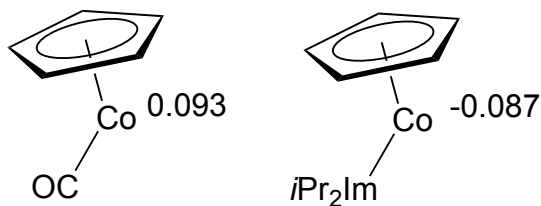


Abbildung 16 - VDD-Ladungen auf den Kobaltatomen in den Komplexfragmenten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})]$.

Beim Austausch des Carbonylliganden in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})]$ gegen einen NHC-Liganden erhöht sich die negative Ladung auf dem Kobaltatom von 0,093 auf -0,087. Dieser Wert spiegelt die erhöhte Elektronendichte wider, die durch den starken σ -Donor-Charakter des NHCs auf das Kobaltatom übertragen wird.

Die hohe Elektronendichte an den Metallzentren, die günstige energetische Lage der Grenzorbitale und die Variabilität des elektronischen Zustandes im Falle von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})]$ machen diese beiden Komplexfragmente zu sehr vielseitigen und effizienten Systemen für übergangsmetallvermittelte Bindungsaktivierungs-Reaktionen. In dieser Arbeit wurden für beide Systeme diverse experimentell durchgeführte Arbeiten des Arbeitskreises aufgegriffen und mit Methoden der Theoretischen Chemie vertieft, um ein besseres Verständnis der bei den Reaktionen ablaufenden Prozesse zu ermöglichen. Darüber hinaus wird in Kapitel 6 auch eine theoriegestützte experimentelle Untersuchung zur Reaktivität des Nickelkomplex-Fragments mit substituierten Fluoraromaten vorgestellt.

***Kapitel 2* - Mechanistische Untersuchungen zur
Oxidation einer Carbonylfunktion an
[(η^5 -C₅Me₅)Co(*i*Pr₂Im)(CO)] mit Luftsauerstoff**

Oxidation von CO an Metallzentren

Die Oxidation von Kohlenmonoxid durch Luftsauerstoff bei niedrigen Temperaturen hat aufgrund ihrer großen Bedeutung für praktische Anwendungen und für die Grundlagenforschung der Katalyse große Beachtung in der Forschung erlangt.^[50-57] Besonders das Interesse an Gold als Heterogenkatalysator ist beachtlich gestiegen, nachdem entdeckt wurde, dass Goldoberflächen zur Oxidation von CO mit Luftsauerstoff bei Raumtemperatur geeignet sein könnten.^[57] Momentan wird allgemein angenommen, dass Goldnanopartikel in der Oxidation von Kohlenmonoxid den aktivsten Katalysator darstellen. Es wurde großer Aufwand betrieben, um die Aktivität der CO-Oxidation weiter zu steigern. Beachtliche Fortschritte wurden mit dem Einsatz anderer Metalle gemacht.^[58-63] Trotz allen Fortschritts in der Erforschung alternativer Katalysatoren ist der Mechanismus, mit dem CO auf Goldoberflächen zu CO₂ oxidiert wird, bis heute nicht vollständig aufgeklärt. Es ist des Weiteren bis heute nicht klar, ob es geeignete Modellsysteme und Beispiele gibt, an denen die mechanistischen Schritte, die sich auf einer solchen Goldoberfläche abspielen, untersucht werden können.

In vivo verläuft die Umwandlung von CO zu CO₂ unter milden Bedingungen; sie wird durch Enzyme katalysiert, die Metalle enthalten. Cytochrom-c-Oxidase wird als ein Beispiel hierfür geführt.^[64, 65] Allgemein bekannt ist auch, dass CO in den Sauerstoffhaushalt von Organismen eingreift und an seiner Stelle an mitochondriale Cytochrom-Oxidase andockt, woraus sich auch die Toxizität von Kohlenmonoxid im menschlichen Körper ergibt.^[66] *In vitro* gibt es zwar einige Beispiele homogener Systeme für die katalytische Oxidation von CO zu CO₂,^[67-69] mechanistisch wurden diese jedoch nur dürftig untersucht.^[70-78] Kohlendioxid gilt in der metallorganischen Chemie als schwacher Ligand.^[79-82] Diese Eigenschaft wird häufig für Ligandenaustausch-Reaktionen ausgenutzt, in denen CO durch einen anderen Liganden ersetzt wird, indem man es zunächst oxidativ in den schwächeren Liganden CO₂ umwandelt. Bekannte Beispiele sind etwa die Trimethylamin N-Oxid-, Pyridin N-Oxid- oder Perbenzoesäure-induzierten Ligandenaustausch-Reaktionen von an Metallzentren gebundenen CO-Liganden.^[83-85] Es gibt nur wenige Beispiele für stabile η^2 -CO₂ Komplexe, die durch die formale Oxidation von CO am Metall durch Sauerstoff gebildet wurden. Bekannt sind unter anderem der strukturell charakterisierte Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{CH}_2\text{Ph})(\eta^2\text{-CO}_2)]$, der durch Oxidation des entsprechenden CO-Komplexes an Luft gewonnen wurde, und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{Ta}(\eta^2\text{-CO}_2)\text{H}]$. Dieser Komplex entsteht durch

Oxidation der Carbonyl-Hydrid-Vorstufe. Es sind weitere Beispiele bekannt, in denen Carbonylliganden an Metallen in niedrigen Oxidationsstufen durch O_2 zu Carbonatliganden oxidiert wurden. [72, 86-98]

Bisher war nur von Oxidation von CO-Liganden die Rede; eine Alternative dazu stellen Reaktionen dar, in denen Peroxo-Komplexe mit Kohlenmonoxid umgesetzt zu Carbonat-Komplexen reagieren. [71, 99-102] Beide Pfade zur Synthese von Carbonat-Komplexen sind zwar bekannt, deren Auftreten in der Organometallkomplexchemie ist jedoch selten. Unserer Arbeitsgruppe gelang es, ein neues Beispiel für die Oxidation eines metallgebundenen CO-Liganden durch Luftsauerstoff zu erforschen. Auf Basis der experimentellen Erkenntnisse wurde daraufhin versucht, den Reaktionsmechanismus der extrem schnell verlaufenden Produktbildung zu untersuchen und mögliche Intermediate der Reaktion mit Hilfe von TD-DFT-Rechnungen zu identifizieren.

Experimentelle Vorarbeiten der eigenen Gruppe

Ausgangspunkt der Synthese war ein Carben-stabilisierter Kobalt-Halbsandwichkomplex. Dieser wurde in einer einfachen Ligandensubstitutionsreaktion aus $[(\eta^5-C_5R_5)Co(\eta^2-C_2H_4)_2]$ unter Zugabe von iPr_2Im hergestellt (vgl. Abbildung 17) und bildet, aufgrund des leicht abspaltbaren Ethylenliganden, eine leicht zugängliche Ausgangsverbindung für Folgechemie mit einem reaktiven $[(\eta^5-C_5R_5)Co(iPr_2Im)]$ -Komplexfragment.

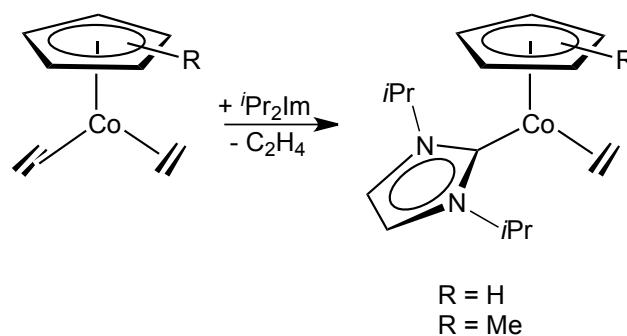


Abbildung 17 - Herstellung der Ausgangskomplexe $[(\eta^5-C_5R_5)Co(iPr_2Im)(\eta^2-C_2H_4)]$.

Unter Einleitung von CO mit Atmosphärendruck reagiert $[(\eta^5-C_5R_5)Co(iPr_2Im)(\eta^2-C_2H_4)]$ in einer Ligandenaustauschreaktion zu $[(\eta^5-C_5R_5)Co(iPr_2Im)(CO)]$ (vgl. Abbildung 18). Dieser Komplex besitzt eine pseudo-trigonal-planare Struktur und ist luft- sowie hydrolyseempfindlich. Eine alternative Route zu $[(\eta^5-C_5R_5)Co(iPr_2Im)(CO)]$ veröffentlichten O'Connor *et al.* Anstelle des zweifach Ethylen-substituierten Kobaltkomplexes verwendete

die Arbeitsgruppe den Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ um ihn dann, ebenfalls in einer Ligandenaustauschreaktion, mit $i\text{Pr}_2\text{Im}$ umzusetzen. Dieser Reaktionsweg ist jedoch mit einer veröffentlichten Ausbeute von 30% weitaus weniger effizient als der von unserer Arbeitsgruppe entwickelte (66% (R=H) bzw. 100% (R=Me) Umsatz).^[103]

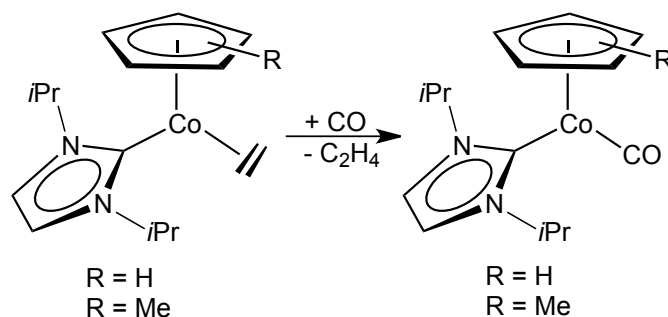


Abbildung 18 - Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})]$.

Setzt man nun die Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})]$ oder $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})]$ Luftsauerstoff aus, reagieren beide, sowohl in Lösung als auch als Feststoff, sofort. Während $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})]$ zu nicht identifizierbaren Zersetzungsprodukten reagiert, entsteht aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})]$ in nahezu quantitativer Umsetzung der violette Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\kappa^2\text{-CO}_3)]$ (vgl. Abbildung 19). Dieser ist luftstabil und unlöslich in Toluol und THF, löst sich jedoch gut in Aceton. Die Umsetzung der Carbonylfunktion zu einem Carbonatliganden ließ sich durch $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie feststellen.

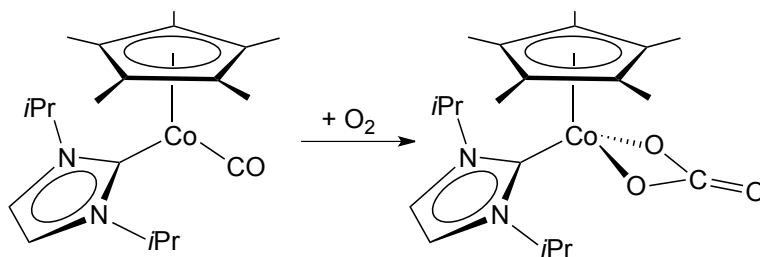


Abbildung 19 - Oxidation von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})]$ mit Luftsauerstoff zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\kappa^2\text{-CO}_3)]$.

Aufgrund des bisher geringen Wissensstandes über die Bildung von Carbonatkomplexen aus der O_2 -Oxidation von Übergangsmetall-Carbonyl-Komplexen bestand großes Interesse an der Aufklärung dieses Reaktionsverlaufes. Aus Reaktionen von Peroxidkomplexen mit CO^[71, 99-102] ist bekannt, dass Metall-Disauerstoff-Carbonyl-Intermediate eine Schlüsselrolle im Reaktionsmechanismus spielen könnten. Atwood *et al.*^[71, 101] konnten zum Beispiel aufzeigen, dass der Disauerstoff-Carbonyl-Komplex $[(\text{Me})\text{Ir}(\eta^2\text{-O}_2)(\text{CO})(\text{P}(\text{p-tolyl})_3)_2]$ mit CO zum entsprechenden Carbonatkomplex reagiert. Um Erkenntnisse über den Reaktionsverlauf in unserem Beispiel zu gewinnen, wurden UV/Vis-Spektren während einer Stopped-Flow

Messung aufgenommen, da die Reaktion zu schnell verläuft, um mit NMR-Methoden verfolgt werden zu können. Die Auswertung der gewonnenen Spektren deutete auf die Bildung eines Intermediates mit einer charakteristischen Absorption bei 585 nm hin. Auf Basis des allgemeinen Wissensstandes und der Detektion mindestens eines definierten Intermediates wird folgender Mechanismus für die Reaktion vorgeschlagen (Abbildung 20).

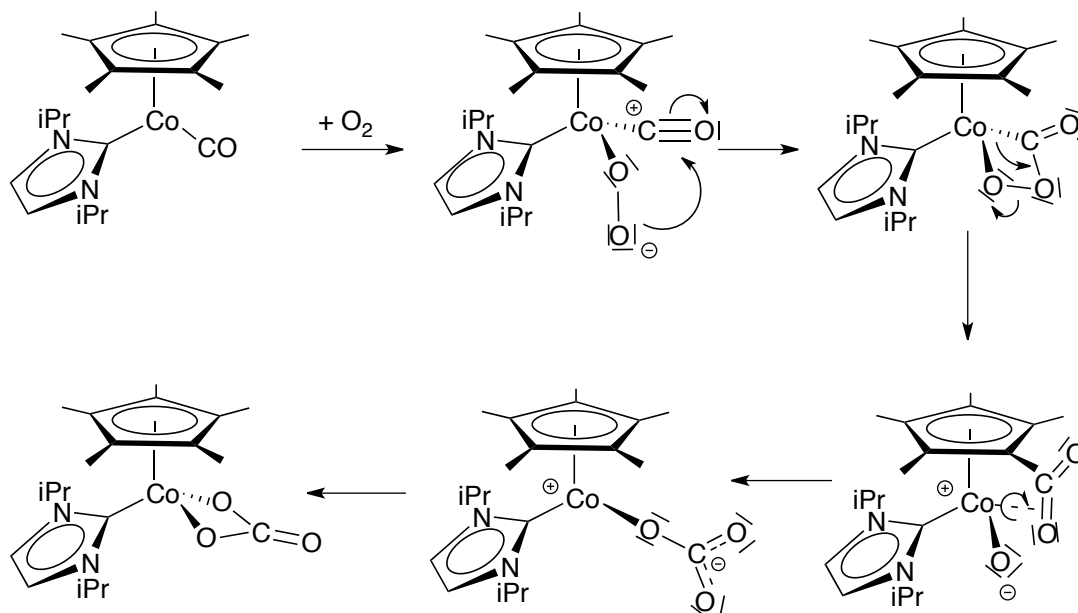


Abbildung 20 - Vorgeschlagener Mechanismus für die Oxidation des Carbonylkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})]$ mit O_2

Dieser Reaktionspfad beginnt mit der *end-on*-Koordination von Disauerstoff an den Carbonylkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})]$ unter Ausbildung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})(\eta^1\text{-O}_2)]$. Dieser Schritt wurde als der geschwindigkeitsbestimmende Faktor der Reaktion angenommen. Durch intramolekularen Angriff des Disauerstoffliganden an der elektrophilen Funktion des Carbonylliganden bildet sich in einem schnellen Schritt das Peroxo-Intermediat $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\kappa^2\text{-C}_2\text{O}_2\text{C(O)OO})]$. Eine spontane Spaltung der O-O -Bindung mit anschließender Spaltung der Co-C -Bindung würde dann zu einem CO_2 -Komplex führen, welcher nach Rotation des CO_2 -Liganden und anschließendem Angriff des O^- -Liganden am Kohlenstoffatom zum κ^1 -Carbonatkomplex umlagert. Im letzten Reaktionsschritt entsteht das Endprodukt $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\kappa^2\text{-CO}_3)]$ durch intramolekularen Ringschluss.

Um die Plausibilität des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus zu überprüfen, wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Dabei wurde versucht, die einzelnen

Intermediate zu berechnen und Übergangszustandsstrukturen zu identifizieren, die die Intermediate miteinander verbinden. Zusätzlich sollte überprüft werden, ob das in den Stopped-Flow-Messungen gefundene Intermediat einer der in Abbildung 20 vorgeschlagenen Strukturen entsprach. Hierzu wurden mit Hilfe von TD-DFT Methoden die Anregungsenergien der gefundenen Intermediate berechnet, um diese dann mit den im Experiment erhaltenen Absorptionsspektren zu vergleichen.

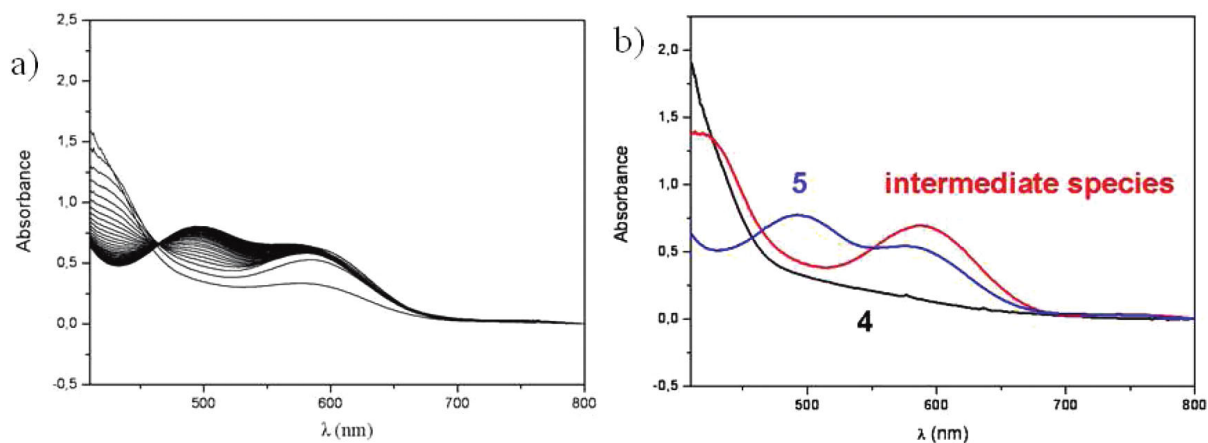


Abbildung 21 - UV/Vis-Zeitverlaufsspektren der Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})]$ mit Sauerstoff in Aceton bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ über eine Dauer von 0,5 Sekunden. Das rechte Spektrum zeigt ausgewählte Kurven der verschiedenen detektierten Spezies. Die rot eingezeichnete Kurve zeigt das Absorptionsspektrum eines unbekanntes Intermediats. Entnommen aus S. Dürr, B. Zarzycki, D. Ertler, I. Ivanovic-Burmazovic und U. Radius, *Organometallics* **2012**, 31, 1730–1742.

Um eventuell auftretende Intermediate der hier vorgestellten Reaktion nachzuweisen, wurden, im Rahmen der Doktorarbeit von S. Dürr, mittels Stopped-Flow Methode UV/Vis-Spektren über einen Zeitraum von 0,5 Sekunden nach Mischung der Reaktionspartner $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})]$ und O_2 aufgenommen. Bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ konnte die Reaktion so weit verlangsamt werden, dass eine Auflösung der gebildeten Spezies möglich wurde. Da die UV/Vis-Spektren der Edukte und des Produkts bekannt waren, konnte so durch Ausschlussverfahren das Absorptionsspektrum einer weiteren, intermediär entstehenden Verbindung mit einem charakteristischen Maximum bei 585 nm detektiert werden (vgl. Abbildung 21).

Mechanistische Untersuchungen

Die optimierten Strukturen des Edukts (A), der berechneten Intermediate (B-D) und des Produkts (E) sind Abbildung 22 aufgeführt. Für die Moleküle, für die Kristallstrukturdaten

verfügbar sind (vgl. Abbildung 23), reproduzieren die gerechneten Strukturen sehr gut Bindungsabstände und -winkel.

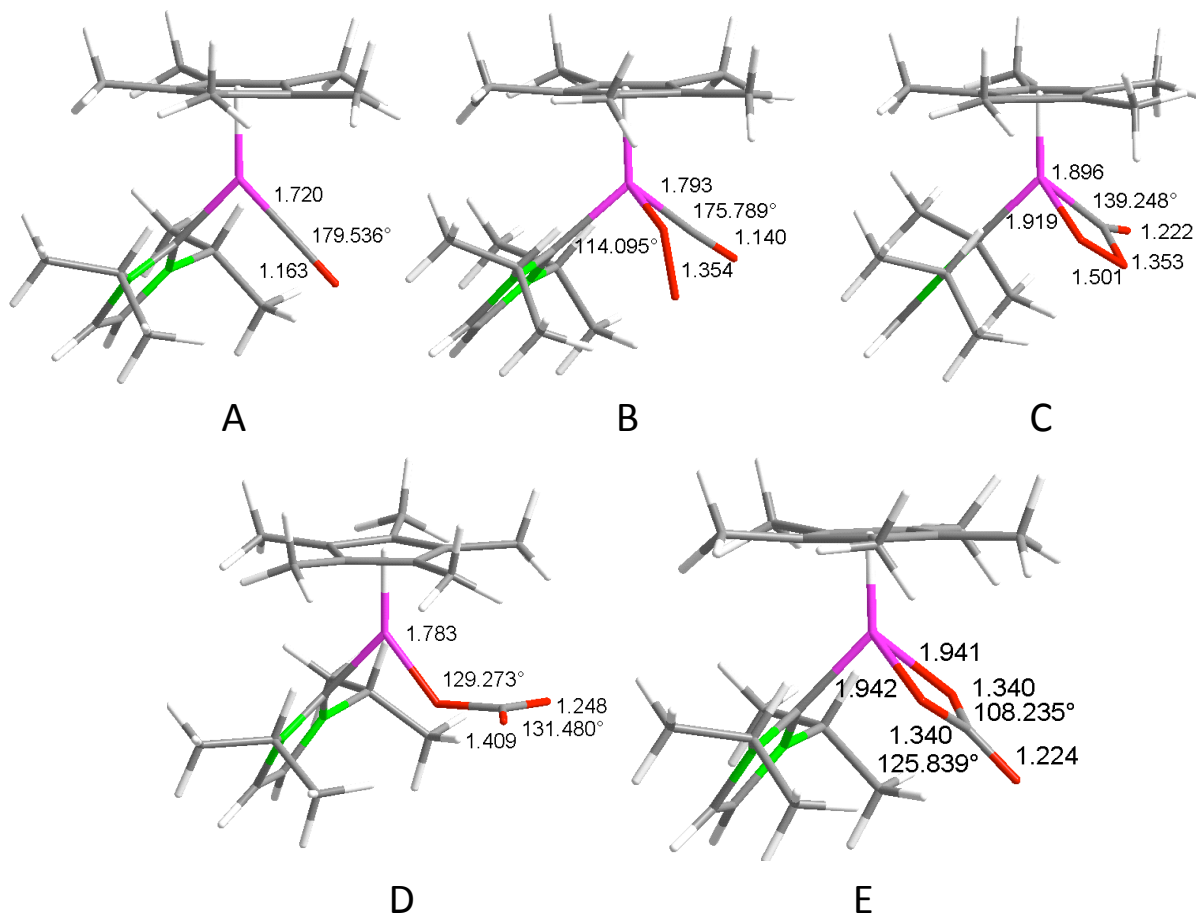


Abbildung 22 - Optimierte Strukturen des Edukts $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})]$, der verschiedenen berechneten Intermediate und des Produkts $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\kappa^2\text{-CO}_3)]$ mit wesentlichen Bindungslängen in Å und -Winkeln.

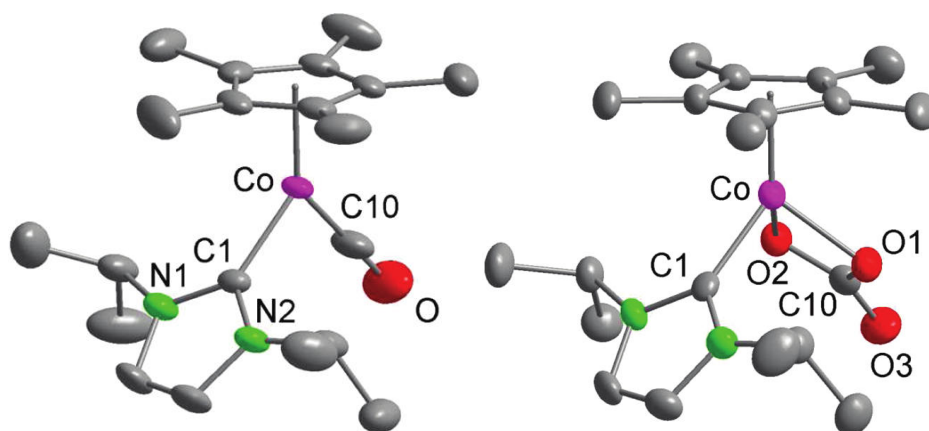


Abbildung 23 - Einkristall-Strukturen des Edukts $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})]$ (links) und des Produkts $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\kappa^2\text{-CO}_3)]$ (rechts). Bindungslängen in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})]$ (Å): Co-C10 1,720(3); C10-O 1,165(3); Co-C10-O 179,4(3)°. Bindungslängen in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\kappa^2\text{-CO}_3)]$ (Å): Co-O1 1,938(3),

Co–O2 1,934(3); C10–O1 1,314(6); C10–O2 1,329(5); C10–O3 1,227(6); O1–C10–O3 125,9(4)°, O1–C10–O2 109,5(4)°. Entnommen aus S. Dürr, B. Zarzycki, D. Ertler, I. Ivanovic-Burmazovic und U. Radius, *Organometallics* **2012**, 31, 1730–1742.

Die charakteristische CO Streckschwingung des Ausgangskomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})]$ wird in der Rechnung bei 1881 cm^{-1} , die des $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-koordinierten Komplexes bei } 1877\text{ cm}^{-1}$ erhalten. Beide Werte stimmen ebenfalls gut mit den durch Infrarotspektroskopie erhaltenen Werten (1892 cm^{-1} ; 1877 cm^{-1}) überein. Die CO Streckschwingung im Carbonato-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\kappa^2\text{-CO}_3)]$ wurde mit 1686 cm^{-1} berechnet (experimentell gemessener Wert: 1612 cm^{-1}). In Übereinstimmung mit gemessenen UV/Vis Spektren der Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})]$ zeigen die mit TD-DFT durchgeführten Simulationen der Absorptionsspektren keine charakteristischen Signale für singulett-Anregungen im Bereich von 450 bis 600 nm. Für den Produktkomplex wurden Anregungen bei 490 und 554 nm berechnet. Diese tauchen ebenfalls im in THF gemessenen Spektrum bei 499 und 552 nm auf. In Abbildung 24 ist eine Auswahl der wichtigsten Grenzorbitale von $\text{C}_5\text{-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})]$ dargestellt. Die Rechnung wurde deswegen unter Festlegung einer Symmetrie durchgeführt, um die d-Orbitale des Metallatoms anhand ihrer dadurch symmetrischen Formen, mit weniger Beimischungen anderer Orbitale, klarer unterscheiden zu können. Das HOMO 40a'' des Komplexes liegt laut Rechnung bei einer Energie von $-3,11\text{ eV}$ und ist als bindendes CO π -Orbital identifizierbar. Die darunter liegenden Orbitale 60a' (HOMO-1, $-3,45\text{ eV}$) und 39a'' (HOMO-2, $-4,09\text{ eV}$) sind hauptsächlich metallzentriert. Das MO 60a' ist ein reines d_z^2 Orbital (in der Grafik d_y^2 , orthogonal zu der Bildebene die durch das Kobaltatom, das Carben- und das CO-Kohlenstoffatom verläuft) und MO 39a'' ein Metall-CO- π -Bindungsorbital, welches hohen d_{xy} Charakter aufweist.

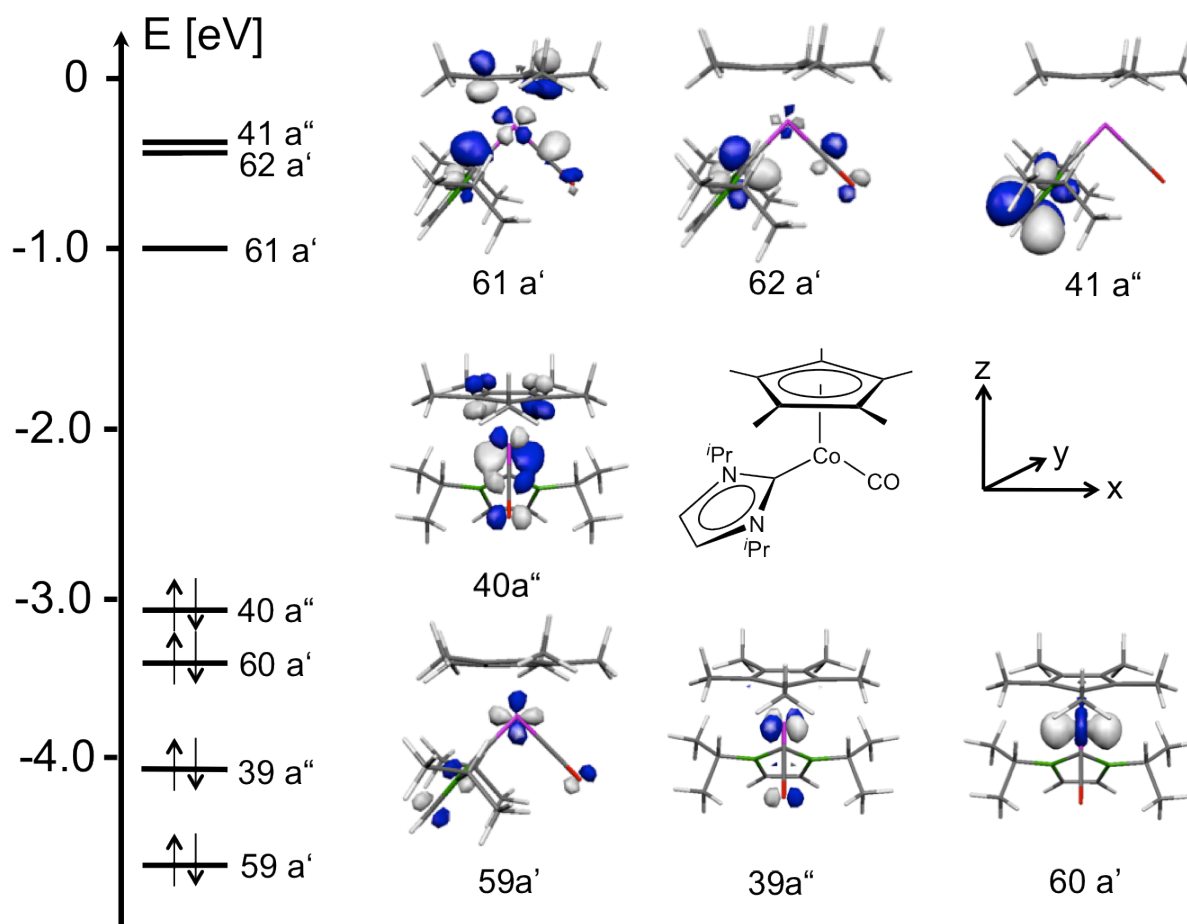


Abbildung 24 - Ausgewählte Grenzorbitale des Carbonylkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{CO})]$.

Aus den Darstellungen dieser Molekülorbitale des Eduktes kann geschlossen werden, dass eine Anlagerung des reagierenden Disauerstoffmoleküls durch Wechselwirkung mit dem HOMO-1 des Metallkomplexes ablaufen könnte. Dabei würde es formal zu einer Elektronenübertragung vom Metall auf den Disauerstoffliganden kommen. Denkbar wären zwei Alternativen: die Übertragung eines Elektrons, was in der Bildung eines Superoxo-Komplexes mit einem radikalischen $[\text{O}_2]^-$ -Liganden resultieren würde, oder die Übertragung zweier Elektronen auf das Disauerstoffmolekül unter Bildung eines Peroxo-Komplexes mit einem $[\text{O}_2]^{2-}$ -Liganden. Diese Frage wird an entsprechender Stelle in der Diskussion des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus erörtert.

Um die einzelnen Schritte des Mechanismus der Bindungsaktivierungsreaktion im Disauerstoff zu beleuchten, betrachteten wir sowohl closed-shell singulett Zustände der einzelnen Reaktionsstufen, als auch open-shell singulett diradikalische- und open-shell Triplettzustände. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Abbildung 25 als vorgeschlagener Reaktionsmechanismus dargestellt.

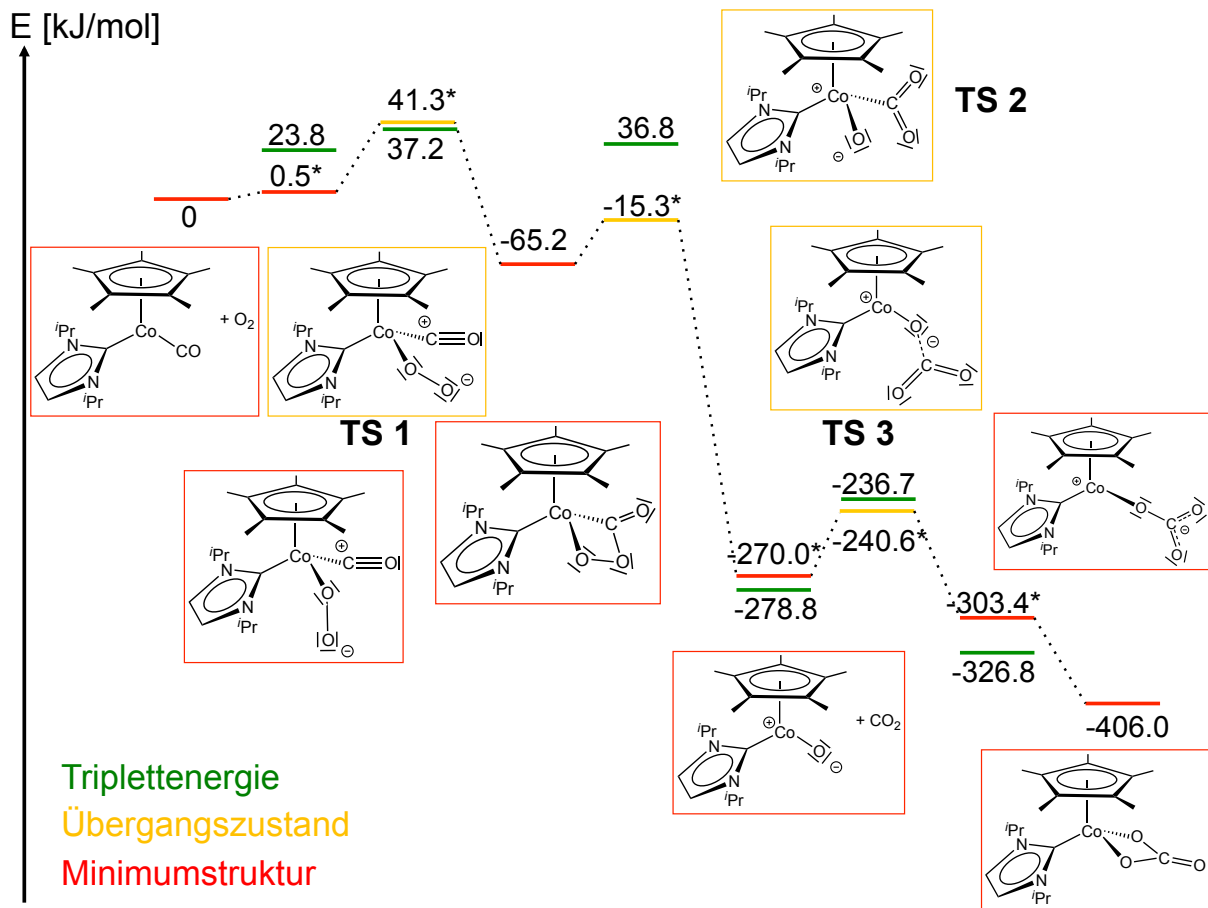


Abbildung 25 - Berechneter möglicher Reaktionsmechanismus für die Oxidation von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})]$ mit Sauerstoff zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-CO}_3)]$. Dargestellt sind SCF-Energien der berechneten Strukturen.

Die Energiebilanz der Reaktion ist stark exotherm. Anhand des Vergleiches von SCF-Energien der Edukte $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})]$ und O_2 mit der des Produktes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-CO}_3)]$ wurde eine Bilanz von $-406,0$ kJ/mol und eine Gibbs-Energie $\Delta G^{298\text{K}}$ von $-313,5$ kJ/mol errechnet. In Abbildung 25 sind die Energien der Intermediate (rot) und der Übergangszustände (orange) entlang der Reaktionskoordinate aufgeführt. Die Energien der closed-shell Singulett-Zustände und der open-shell Singulett-Diradikale (markiert mit einem *) wurden zum Vergleich zusammen aufgeführt. Aus früheren Berechnungen an Halbsandwichkomplexen des Kobalts anderer Forschungsgruppen ist bekannt, dass diese Systeme im Verlauf einer Reaktion zu "intersystem crossing" (ISC) zwischen Triplet- und Singulett-Energiehyperflächen in der Lage sind und somit eine mögliche "Two State Reaktivität" berücksichtigt werden muss (siehe Kapitel 1). Im Falle der hier untersuchten Reaktion wurden zwar für einige Triplet-Zustände der Intermediate tiefer liegende Energiewerte erhalten (grün markiert in Abbildung 25), allerdings sind die Unterschiede zu einem Verlauf der Reaktion auf der Singulett-(diradikalischen)-Hyperfläche

sehr gering, sodass davon ausgegangen werden kann, dass hier die Reaktion ohne ISC verlaufen kann.

Der erste Schritt der Reaktionssequenz, die Anlagerung von O₂ an [(η⁵-C₅Me₅)Co(*i*Pr₂Im)(CO)], ist ein beinahe thermoneutraler Schritt, der zur Bildung des diradikalischen Intermediates [(η⁵-C₅Me₅)Co(*i*Pr₂Im)(CO)(η¹-O₂)] führt. Vermutlich erfolgt hier ein Angriff des Disauerstoffmoleküls am d_γ²-Orbital 60' (siehe Abbildung 24) des Carbonylkomplexes. Dabei wird der Triplett-Spinzustand des O₂-Moleküls zum Singulett umgewandelt. Mögliche alternative Reaktionspfade wären an dieser Stelle eine Dissoziation des Carbenliganden im Carbonylkomplex [(η⁵-C₅Me₅)Co(*i*Pr₂Im)(CO)] (ΔE_{SCF} +243,0 kJ/mol) oder des CO-Liganden (ΔE^{SCF} +239,3 kJ/mol). Beide Alternativen sind energetisch extrem ungünstig und somit unwahrscheinlich. Des Weiteren konnten in den Berechnungen keine Hinweise darauf gefunden werden, dass eine *side-on* Koordination des O₂-Moleküls an den Carbonylkomplex möglich sein könnte. Entsprechende Versuche eine passende Molekülstruktur zu optimieren waren erfolglos. Die *end-on* Koordination von O₂ ist somit der wahrscheinlichste erste Schritt der Reaktionskaskade (Abbildung 22-A).

Sowohl das O₂-Molekül, als auch seine beiden reduzierten Spezies [O₂]⁻ und [O₂]²⁻ können als Liganden in Übergangsmetallkomplexen dienen. Im Allgemeinen wird Elektronendichte vom Metallzentrum auf den O₂-Liganden unter formaler Oxidation des Metalls und Reduktion des O₂-Liganden übertragen. An Metallzentren gebundene O₂-Liganden können somit in zwei Gruppen unterteilt werden. Die Klassifizierung hängt von dem Ladungstransfer auf das O₂-Molekül ab: Ein-Elektronen-Übertrag führt zum Superoxoradikal [O₂]⁻, eine Reduktion mit zwei Elektronen führt zur Bildung eines Peroxo-Liganden [O₂]²⁻. Unterschieden werden die beiden Ligandentypen meistens über die Frequenz der O–O Streckschwingung im Infrarot- oder Raman-Spektrum. Für den Superoxo-Liganden mit einer Bindungsordnung von 1,5 findet man typischerweise die charakteristische O–O Streckschwingung bei 1100 - 1050 cm⁻¹ und einen Bindungsabstand von ungefähr 130 pm. Im Falle eines Peroxo-Liganden mit einer Bindungsordnung von 1 ist der Bindungsabstand in der Regel ungefähr 149 pm und die Streckschwingung erscheint bei 859 - 740 cm⁻¹ [49].

Im Falle des Intermediates [(η⁵-C₅Me₅)Co(*i*Pr₂Im)(CO)(η¹-O₂)] beträgt der berechnete Co–O Bindungsabstand 2,100 Å und der O–O Bindungsabstand 1,313 Å. Der Co-O-O Bindungswinkel ist in der optimierten Struktur 110,46°. Durch analytische Berechnung der Schwingungsmoden wurde die O–O Streckschwingung, gekoppelt mit einer

Deformationsschwingung des $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5]$ Liganden, bei $1186,0\text{ cm}^{-1}$ erhalten. Sowohl der O–O Bindungsabstand, als auch die berechnete Wellenzahl der charakteristischen Streckschwingung im O_2 -Liganden lassen darauf schließen, dass es sich bei Intermediat $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^1\text{-O}_2)]$ um einen Kobalt(II)-Superoxo-Komplex handelt. Um diese Vermutung weiterhin zu belegen, wurde die Spindichte des Komplexes geplottet. Das Singulett-Diradikal, welches eine um $23,3\text{ kJ/mol}$ niedrigere Energie als eine ebenso mögliche Triplett-Spezies besitzt, zeigt deutliche Elektronendichte eines ungepaarten Elektrons auf dem O_2 -Liganden und dem Metallzentrum (siehe Abbildung 26).

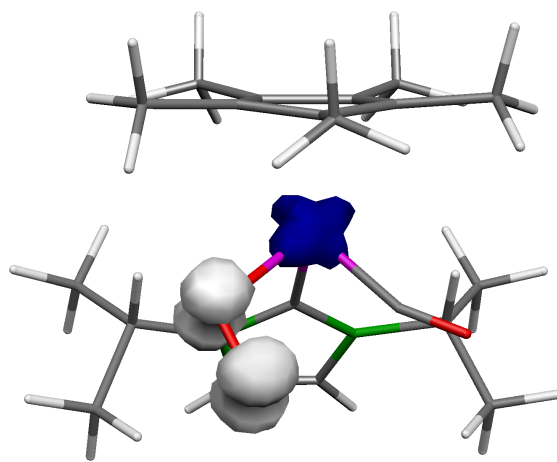


Abbildung 26 - Spindichteplot des diradikalischen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^1\text{-O}_2)]$. Deutlich zu sehen ist die Lokalisierung der unterschiedlichen Spinanteile am Kobalt und auf dem O_2 -Liganden.

Um mögliche alternative Umwandlungen des Superoxo-Intermediates energetisch abschätzen zu können, wurden die Dissoziationsenergien ΔE_{SCF} des NHC-, des CO- und des $[\text{O}_2]^-$ -Liganden aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^1\text{-O}_2)]$ berechnet (siehe Abbildung 27).

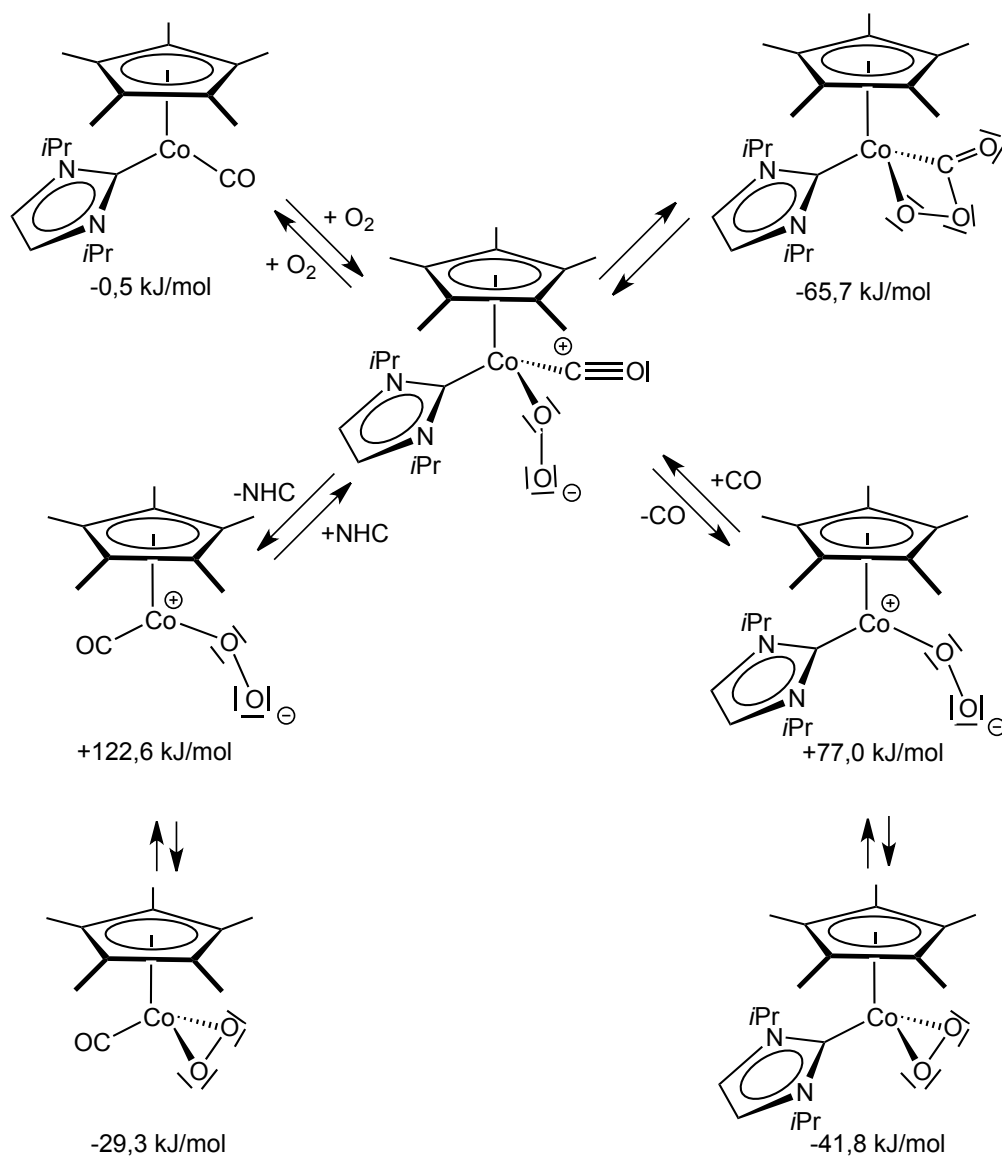
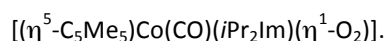


Abbildung 27 - Aufstellung unterschiedlicher denkbarer Reaktionskanäle, ausgehend von Intermediat



Die Umkehr der leicht endothermen *end-on*-Anlagerung des Disauerstoffmoleküls, also die Dissoziation, verläuft mit einem Energiegewinn von $-0,5 \text{ kJ/mol}$. Eine Abspaltung des NHC-Liganden zur Bildung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})(\eta^1\text{-O}_2)]$ verliefte den Berechnungen nach stark endotherm, mit einer Energiebilanz von $+122,6 \text{ kJ/mol}$. Eine darauf folgende Zyklisierung innerhalb des so gebildeten Komplexes zum Peroxokomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})(\eta^2\text{-O}_2)]$ würde zu einer Stabilisierung dieses Komplexes um $-29,3 \text{ kJ/mol}$ führen. Die Eliminierung von CO aus dem Intermediat hätte die Bildung des Superoxokomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^1\text{-O}_2)]$ zur Folge. Dieser Schritt wäre den Berechnungen nach ebenfalls endotherm ($\Delta E_{\text{SCF}} = +77,0 \text{ kJ/mol}$). Die Zyklisierung zum Peroxokomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-O}_2)]$ stabilisiert den Komplex in diesem Fall um $-41,8 \text{ kJ/mol}$.

In beiden betrachteten Fällen wäre der Reaktionsverlauf mit der Bildung eines instabilen Intermediates verbunden und somit sehr unwahrscheinlich. Als einziger exothermer Reaktionskanal konnte der intramolekulare Ringschluss zum Peroxoacylkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\kappa^2\text{-C}_2\text{O-C}\{\text{O}\}\text{OO})]$ bestimmt werden. Dieser ist energetisch um 65,2 kJ/mol günstiger als das Intermediat $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^1\text{-O}_2)]$ und die stabilste Elektronenkonfiguration dieses Intermediates ist ein Singulett.

Somit ist das Superoxo-Intermediat die maßgebliche Zwischenstufe auf dem Reaktionspfad zur Bildung eines Carbonatkomplexes. Sowohl der hier als thermodynamisch am günstigsten berechnete Verlauf über die Bildung eines Peroxoacylkomplexes, als auch mögliche alternative Reaktionspfade über Peroxokomplexe mit vorheriger Abspaltung des Carbonylliganden und anschließender Insertion dessen in die O–O-Bindung, beginnen mit der Bildung eines Superoxokomplexes mit *end-on* koordiniertem $[\text{O}_2]$ -Liganden.

Der intramolekulare Ringschluss zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\kappa^2\text{-C}_2\text{O-C}\{\text{O}\}\text{OO})]$ kann als nukleophiler Angriff des terminalen Sauerstoffatoms am $[\text{O}_2]^-$ -Liganden auf das Carbonylkohlenstoffatom des CO-Liganden beschrieben werden. Die optimierte Struktur des Peroxoacylkomplexes (Abbildung 22-C) zeigt einen O–O-Bindungsabstand von 1,501 Å, einen O₂–CO-Abstand von 1,353 Å und ein O-O-C-Winkel von 99.183°. Der Metallaperoxoacyl-Ring ist in der Struktur planar. Die Struktur besitzt einen Diederwinkel von 0,146° in Co-O-O-C(O) und 178,604° in O-O-C-O. Die analytische Berechnung der Schwingungsmoden ergab eine charakteristische O–O-Streckschwingung bei 855,85 cm⁻¹ und eine C=O-Streckschwingung bei 1671,2 cm⁻¹.

Simulation des Anregungsspektrums von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\kappa^2\text{-C}_2\text{O-C}\{\text{O}\}\text{OO})]$ mit TD-DFT

Für dieses Intermediat wurden mit Hilfe von TD-DFT Singulettanregungen berechnet. Als Ergebnis wurde ein deutliches Absorptionsmaximum bei 613 nm erhalten. Die Rechnung sagt zudem voraus, dass dieses Maximum im Absorptionsspektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\kappa^2\text{-C}_2\text{O-C}\{\text{O}\}\text{OO})]$ sehr charakteristisch herausstechen sollte, da im Bereich von ±150 nm keine weiteren Peaks gefunden wurden. Die Anregung bei 613 nm besteht zum größten Teil aus dem Übergang von HOMO nach LUMO. Die Energiedifferenz der beiden Orbitale beträgt 2,02 eV (Abbildung 28).

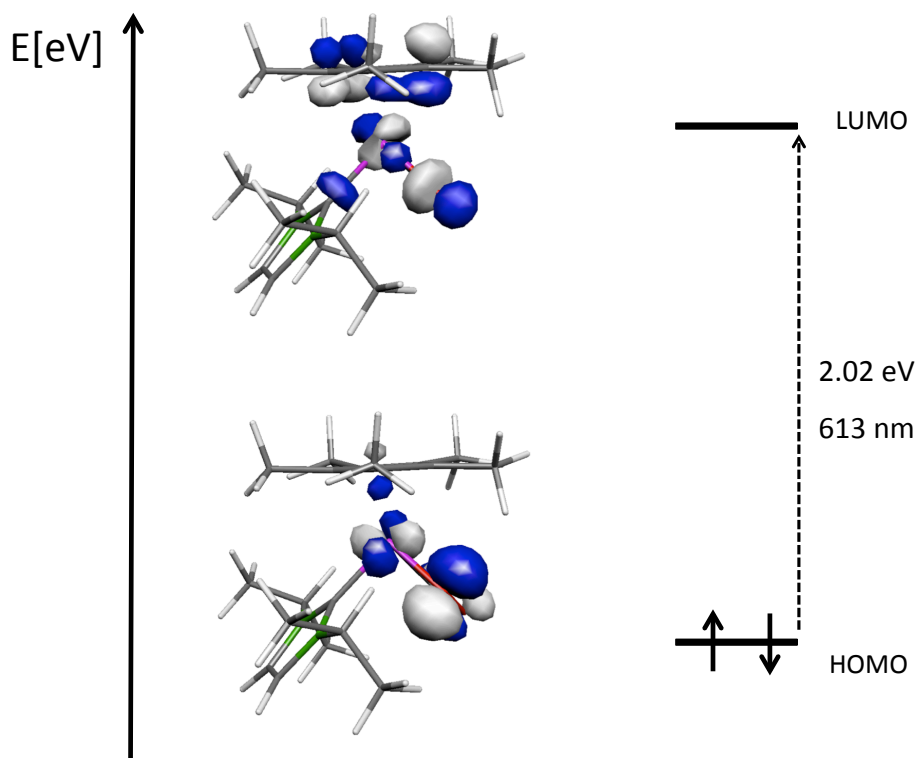


Abbildung 28 - Orbitalplots von HOMO und LUMO im Peroxacyl-Intermediat $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\kappa^2\text{-C}_2\text{O-C}\{\text{O}\}\text{OO})]$. Rechts dargestellt ist der berechnete HOMO-LUMO-Übergang, der zur charakteristischen UV/Vis-Absorptionsbande bei 613 nm führt.

Die Simulation der UV/Vis-Absorption ermöglichte es, den durch Rechnungen vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus mit den experimentellen Messungen aus Stopped-Flow Versuchen zu vergleichen. Diese hatten im Laufe der Reaktion die Bildung eines Intermediates mit einer charakteristischen Absorptionsbande bei 585 nm festgestellt. Die TD-DFT-Rechnungen lassen nun vermuten, dass es sich bei $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\kappa^2\text{-C}_2\text{O-C}\{\text{O}\}\text{OO})]$ mit der Absorption bei 613 nm um das im Experiment gemessene Intermediat handelt. Innerhalb der Fehlergrenzen der verwendeten Methode ist die Abweichung der berechneten Wellenlänge vom experimentellen Wert akzeptabel. Somit kann davon ausgegangen werden, dass der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus mit dem experimentellen Reaktionsverlauf übereinstimmt. Weiter gestützt wird dieses Ergebnis durch experimentelle Befunde von Roper *et al.* ^[97] Diese isolierten aus der Reaktion von $[\text{OsCl}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ mit O_2 einen Peroxoacylkomplex $[\text{OsCl}(\kappa^2\text{-C}_2\text{O-C}\{\text{O}\}\text{OO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ und konnten ihn strukturell charakterisieren. Durch Erhitzen konnte dieser Komplex wiederum in den Carbonatkomplex $[\text{OsCl}(\kappa^2\text{-CO}_3)(\text{NO})(\text{PPh}_3)]$ umgewandelt werden.

Optimierte Übergangszustände und weiterer Verlauf der Reaktion

Die Strukturen der berechneten Übergangszustände **TS1-TS3** sind in Abbildung 29 dargestellt. Ihre Energien sind in Abbildung 25 angegeben und bieten eine Erklärung für den schnellen Verlauf der Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})]$ mit O_2 . Die Gesamtreaktion ist stark exotherm; die Energiebilanz liegt bei $-406,0$ kJ/mol für die Produktbildung. Der energetische Verlauf des Reaktionsprofils ist ebenfalls steil exotherm, wobei der Übergangszustand **TS1** die höchste Hürde darstellt und somit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in diesem vorgeschlagenen Mechanismus ist.

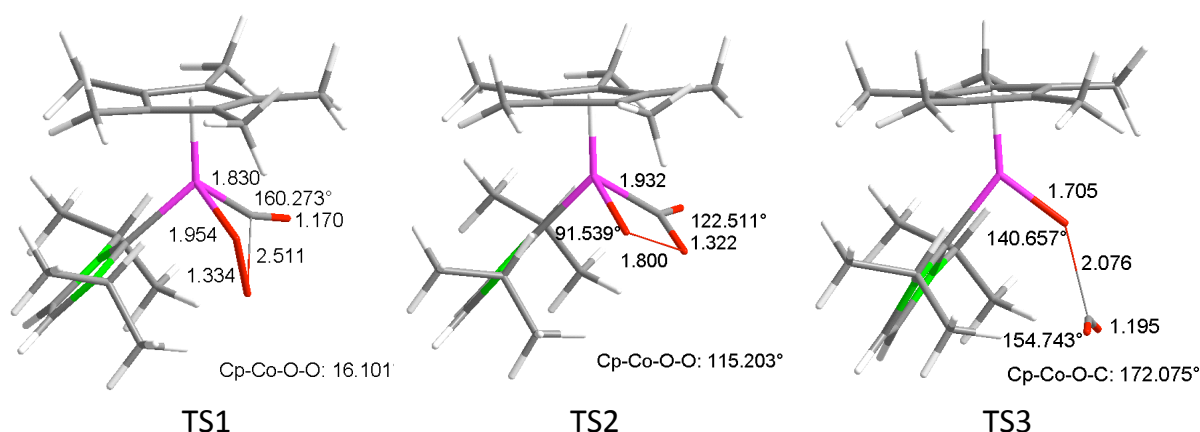


Abbildung 29 - Strukturen der berechneten Übergangszustände **TS1**, **TS2** und **TS3** mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln.

TS1 stellt den Übergangszustand für den intramolekularen Ringschluss des Superoxokomplexes zum Peroxoacylkomplex dar. Berücksichtigt man nur einen Verlauf der Reaktion über die Singuletthyperfläche, so ist die Energiebarriere für den Ringschluss $+41,3$ kJ/mol über den Edukten bzw. $+40,8$ kJ/mol über Intermediat $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})(\eta^1\text{-O}_2)]$. Die Hauptmerkmale der Struktur von **TS1** sind der O-Co-C-Winkel von $86,24^\circ$ und die Abwinkelung des zuvor fast linearen CO-Liganden (Co-C-O: $175,79^\circ$) zu $160,16^\circ$ in **TS1**. Hinzu kommen eine Verlängerung des Co-O-Abstandes auf $2,09$ Å und eine Rotation des O_2 -Liganden in Richtung des CO Liganden. Dadurch reduziert sich der Abstand $\text{O}_{\text{terminal}}\text{-C}(\text{O})$ auf $2,60$ Å. Die imaginäre Schwingungsfrequenz im berechneten IR-Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\kappa^2\text{-C}_2\text{O-C}(\text{O})\text{OO})]$ zeigt deutlich die Verkürzung dieses Abstandes und somit den nukleophilen Angriff des terminalen Sauerstoffatoms im O_2 -Liganden am Carbonylkohlenstoffatom.

Diese Ergebnisse bestätigen die Erkenntnisse aus rapid-scan Messungen, dass die Geschwindigkeitskonstante des ersten Reaktionsschrittes deutlich von der Konzentration an

Sauerstoff im Reaktionsgemisch abhängt und die Gesamtreaktion in zwei aufeinander folgenden Schritten verläuft. Der erste Reaktionsschritt ist die Anlagerung von Disauerstoff an den Eduktkomplex zur Bildung des Superoxokomplexes und hängt somit von der Konzentration an O₂ ab. Der zweite Reaktionsschritt ist dann die Umlagerung des Peroxoacylkomplexes zum Carbonatkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-CO}_3)]$.

Die Berechnung der einzelnen Schritte, die in der Umlagerung vom Peroxoacylliganden zum Carbonatliganden eine Rolle spielen, wurde durch den stark exothermen Reaktionsverlauf (-340,8 kJ/mol) erschwert. Es war jedoch möglich den Übergangszustand für eine O–O Bindungsspaltung im Peroxoacylliganden zu berechnen. Die Struktur von **TS2** ist in Abbildung 29 zu sehen. Diese Spaltung führt zur Bildung eines CO₂ Liganden, welcher über das Kohlenstoffatom an das zentrale Kobaltatom gebunden ist. Die imaginäre Schwingungsfrequenz bei -517,47 cm⁻¹ zeigt die Spaltung der O–O Bindung. Die Barriere für den Spaltungsprozess von Intermediat $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\kappa^2\text{-C}_2\text{O}_2\text{C}\{\text{O}\}\text{OO})]$ zum Übergangszustand **TS2** wurde zu +49,9 kJ/mol berechnet. Strukturell zeichnet sich der Übergangszustand hauptsächlich durch eine Verlängerung der O–O Bindung von 1,501 Å im Peroxacyl-Intermediat auf 1,853 Å in **TS2** und eine Verkürzung des Co–O Abstandes von 1,919 Å auf 1,774 Å in **TS2** aus. Die Spaltung des Peroxoacylliganden in ein CO₂ Molekül und ein metallgebundenes O⁻ ist der am stärksten exotherme Schritt im Reaktionsverlauf mit -249,7 kJ/mol. Obwohl in Abbildung 25 eine ionische Schreibweise für den intermediären Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{O})]$ gewählt wurde, wird er am besten als diradikalische Spezies beschrieben, da die SCF-Energie seiner singulett-diradikalischen Konfiguration nur 8,8 kJ/mol über der SCF-Energie einer Triplettkonfiguration liegt. Es ist anzunehmen, dass auch hier die Singuletthyperfläche nicht verlassen wird und kein Intersystem Crossing auftreten muss, damit die Reaktion fortfahren kann.

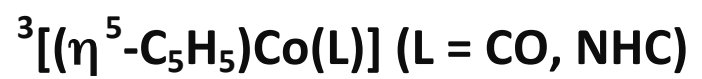
Im folgenden Schritt findet ein nukleophiler Angriff des an das Metallatom gebundenen Sauerstoffatoms am Kohlenstoffatom des CO₂ Moleküls statt. Dieser Prozess ist im Übergangszustand **TS3** festgehalten. Die imaginäre Schwingungsfrequenz dieser Übergangsstruktur liegt bei -128,54 cm⁻¹ und spiegelt eben diesen Angriff wider. Aus diesem Übergangszustand resultiert der η^1 -Carbonatkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\kappa^1\text{-O-CO}_3)]$. Der geometrieoptimierte Komplex besitzt einen terminalen Carbonatliganden, der über ein Sauerstoffatom an den Komplex gebunden ist (Abbildung 22-D). Strukturelle Merkmale dieser Zwischenstufe sind der Co–O Abstand zum verbindenden Sauerstoffatom von 1,774 Å

und der $O_{\text{verbrückt}}-C$ Abstand von 1,418 Å. Dieser Abstand beträgt im vorausgehenden Übergangszustand 2,049 Å, der $Co-O$ Abstand in **TS3** liegt bei 1,697 Å. Somit ist **TS3** ein früher Übergangszustand der Umwandlung von $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(iPr_2Im)(O)]$ in $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(iPr_2Im)(\kappa^1-O-CO_3)]$. Der abschließende Ringschluss, der das η^1 -Carbonato-Intermediat in den Produktkomplex überführt, ist mit einer Energiebilanz von -102,6 kJ/mol erneut exotherm.

Dieses Kapitel zeigte einen möglichen Reaktionsmechanismus der direkten Oxidation eines an $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(iPr_2Im)]$ gebundenen Carbonylliganden mit Luftsauerstoff zu Carbonat. Die Berechnungen ergaben einen stark exothermen Verlauf der Reaktion und erklären darin den sofortigen Ablauf der Umsetzung, bei Kontakt des carbonylsubstituierten Edukts mit Sauerstoff. Der vorgeschlagene Mechanismus prognostiziert den Verlauf der Oxidation über eine reaktive Peroxoacyl-Zwischenstufe, die nach Zerfall der $O-O$ -Bindung zum Carbonatokomplex $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(iPr_2Im)(\eta^2-CO_3)]$ umlagert. Die Kinetik der Reaktion wird allein von der endothermen end-on Anlagerung von Disauerstoff an das Edukt bestimmt und verläuft danach stark exotherm. Mögliche alternative Verläufe, die zum selben Produkt führen könnten, können aufgrund stark ungünstiger Energiebilanzen ausgeschlossen werden. Ein möglicher Verlauf der Reaktion über Singulett- und Triplett-Hyperflächen konnte zwar nicht sicher ausgeschlossen werden, wahrscheinlicher ist aber, dass die Reaktion ohne Spinwechsel über Singulett-Diradikale verläuft, die energetisch oft günstiger liegen, als die entsprechenden Triplett-Spezies. Die Plausibilität des vorgeschlagenen Mechanismus wird dadurch untermauert, dass durch TD-DFT-Simulationen des UV/Vis-Spektrums des Peroxoacyl-Intermediates eine Übereinstimmung mit experimentell gemessenen Spektren in einer charakteristischen Absorptionsbande gefunden wurde.

Das nächste Kapitel behandelt ein weiteres Beispiel von Element-Element-Bindungsspaltung am $[(\eta^5-C_5R_5)Co(L)]$ -Komplexfragment. Nachdem in diesem Kapitel gezeigt wurde, wie ein an $[(\eta^5-C_5R_5)Co(L)]$ gebundenes CO mit Disauerstoff zu Carbonat oxidiert wird, behandelt der nächste Teil dieser Arbeit die Reaktion des reinen $[(\eta^5-C_5R_5)Co(L)]$ -Komplexfragments mit weißem Phosphor.

Kapitel 3 - Symmetrischer P₄-Abbau an



Der Abbau von weißem Phosphor und seine katalytische Nutzbarmachung ist eine der großen Herausforderungen für die anorganische Chemie. Bisher basieren industrielle Prozesse zur Umwandlung von P_4 in chemisch nutzbare Bausteine wie z.B. PCl_3 , PCl_5 oder $POCl_3$ auf umweltschädlichen und gefährlichen Chlorierungs- und Oxochlorierungsreaktionen. Eine Fragmentierung und Umwandlung von weißem Phosphor durch Hauptgruppenelement-^[104, 105] oder Übergangsmetallverbindungen^[106-112] könnte dazu beitragen, diese unerwünschten aber bisher notwendigen Prozesse zu ersetzen. Die Suche nach geeigneten Reagentien für den Abbau von P_4 unter milden Bedingungen ist dadurch Gegenstand aktueller Forschung. Die chemischen Eigenschaften des Phosphors und von Phosphidoliganden, ihre Neigung zur Ausbildung oligo- und polymerer Strukturen, erschwert jedoch oft die Konzeption möglicher Abbau-Reagentien und das Verständnis der bei den entsprechenden Reaktionen ablaufenden Prozesse.

Die typischen Abbaureaktionen des P_4 -Tetraeders an Übergangsmetallkomplexen können auf zwei unterschiedliche Weisen verlaufen. Bekannt sind symmetrischer und asymmetrischer Abbau, wobei in beiden Fällen die P_4 -Einheit in kleinere Phosphorbausteine aufgebrochen wird und Übergangsmetallkomplexe mit Phosphidoliganden entstehen. Von symmetrischem Abbau spricht man, wenn P_4 im Verlauf einer Reaktion in zwei P_2 -Einheiten gespalten wird. Bei asymmetrischem Abbau entstehen P_1 - und P_3 -Einheiten als Reaktionsprodukte.

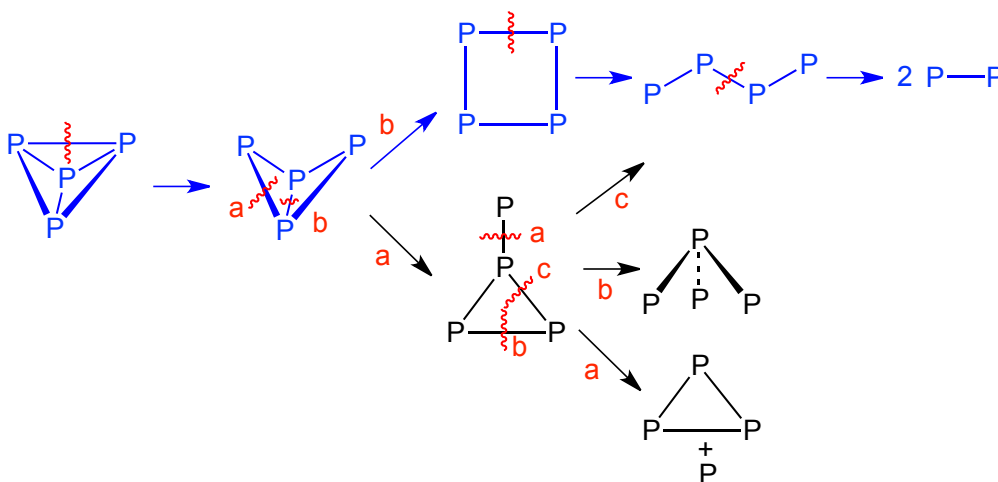


Abbildung 30 - Schrittweiser Abbau von weißem Phosphor auf symmetrischem (blau eingezeichnet) und asymmetrischem (schwarz eingezeichnet) Reaktionsweg.

Der Ausgang einer solchen Abbaureaktion hängt vom gewählten Reagenz ab und könnte durch gezielte Wahl bestimmter Übergangsmetallzentren und Variation der Ligandensphäre am Metall, bzw. Einsatz verschiedener Hauptgruppenelementverbindungen, beeinflusst

werden. Der Bruch einer P–P-Bindung erfordert formal eine Übertragung zweier Elektronen auf die koordinierte P_x-Einheit. Der Ablauf der Reaktion, ob symmetrisch oder asymmetrisch, wird dabei von der Reihenfolge und Position der aufeinanderfolgenden P–P-Bindungsbrüche bestimmt.

Der symmetrische Abbau resultiert üblicherweise in der Bildung zweier P₂-Einheiten, die zwei Metallzentren miteinander verbrücken und tritt dann auf, wenn die eingesetzten aktiven Komplexfragmente dazu in der Lage sind vier, jeweils gegenüberliegende, P–P-Bindungen nacheinander aufzubrechen. Reaktionen mit asymmetrischem Abbau von P₄ zeigen oft Intermediate mit gemischten Phosphor-Metall-Koordinationsmustern und treten dann auf, wenn die verwendeten Metallkomplexe ein Phosphoratom des P₄-Liganden in irgendeiner Weise zu isolieren in der Lage sind, sodass dieses dann aus der P₄-Einheit durch P–P-Bindungsbrechung herausgenommen wird.

Trotz der zahlreichen experimentellen Arbeiten auf diesem Gebiet sind mechanistische Untersuchungen der genauen Abläufe bisher rar gesät und die entscheidenden Schritte, die zu symmetrischem oder asymmetrischem Abbau von P₄ führen, noch weitgehend unbekannt. ^[106, 112, 113]

P₄-Abbaureaktionen mit [(η⁵-C₅H₅)Co(L)]-Komplexfragmenten

In diesem Kapitel soll der Mechanismus eines symmetrischen Abbaus von P₄ an aktiven Komplexfragmenten des Typs [(η⁵-C₅H₅)Co(L)] untersucht werden. Die Modellreaktionen dieser Art enden mit der Bildung des Doppeldecker-Sandwichkomplexes [(η⁵-C₅H₅)Co]₂(μ,η^{2:2}-P₂).

Die erste veröffentlichte Arbeit, die den Abbau weißen Phosphors mit einem [(η⁵-C₅H₅)Co(L)] Komplexfragment zum Thema hatte, war gleichzeitig auch das erste Beispiel eines nackten Phosphoratoms als Ligand an einem Metallzentrum. Realisiert wurde diese Funktion in einem heterokubanartigen Kobaltcluster [(η⁵-C₅H₅)Co(μ³-P)₄] von Dahl et al. ^[114] Das Produkt wurde aus einer Reaktion von [(η⁵-C₅H₅)Co(CO)₂] mit weißem Phosphor in siedendem Toluol gewonnen. In den Folgejahren wurde die Untersuchung der Reaktivität von P₄ mit verschiedenen kobalthaltigen Halbsandwichkomplexen mit Carbonylliganden hauptsächlich von den Arbeitsgruppen von Dahl und Scherer vorangetrieben. ^[115-124] Diese konnten zeigen, dass schon kleine Veränderungen der Ligandensphäre am Kobaltatom (z.B. Vergrößerung des sterischen Anspruches des η⁵-C₅R₅-Liganden) oder der Reaktionsbedingungen den

Ausgang dieser Reaktionen stark beeinflussen. 1991 veröffentlichten Barr und Dahl dann die Synthese eines zweikernigen, Bis(diphosphido)-verbrückten Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)_2$ durch Photolyse einer Lösung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\mu\text{-CO})_2]$ und P_4 in Toluol. ^[116] Scherer *et al.* berichteten zuvor von der Isolierung des P–P-Bindungsaktivierungsproduktes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})(\eta^2\text{-P}_4)]$ (Abbildung 31-A) aus der Thermolyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\mu\text{-CO})_2]$ und P_4 in Toluol bei 60 °C nach 30 Minuten. ^[117] Die Verlängerung der Reaktionszeit auf 6 Stunden führte zur Bildung des dinuklearen Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})]_2(\mu:\eta^2, \eta^2\text{-P}_4)$ (Abbildung 1-B). Beide Komplexe stellen immer wiederkehrende Struktur motive dar, die für Abbaureaktionen von P_4 mit Übergangsmetallkomplexen typisch sind.

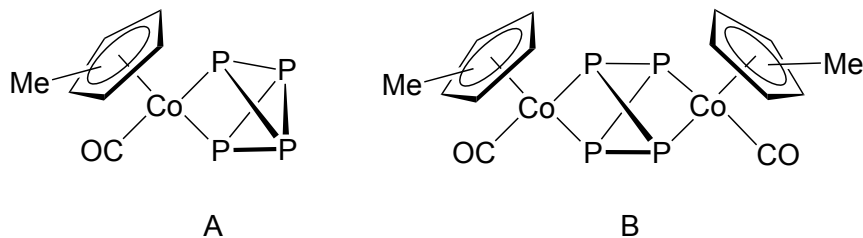


Abbildung 31 - $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})(\eta^2\text{-P}_4)]$ (A) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})]_2(\mu:\eta^2, \eta^2\text{-P}_4)$ (B).

Die Reaktivität von Kobalt-Halbsandwichkomplexen mit sterisch anspruchsvolleren Cyclopentadienylliganden gegenüber P_4 wurde hauptsächlich von Scheer *et al.* untersucht. Die Reaktionen wurden unter Zugabe von Vorstufen organometallischer Lewis-Säuren des Typs $[\text{M}(\text{CO})_5]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) durchgeführt. Diese fungieren als Stabilisatoren für ansonsten reaktive Zwischenstufen, indem sie an die freien Elektronenpaare der Phosphoratome koordinieren und diese somit absättigen. Im Zuge dieser Untersuchungen veröffentlichte diese Arbeitsgruppe eine systematische Studie zu den Auswirkungen eines sukzessiven Austausches der Cyclopentadienyl-Protonen durch *tert*-Butylgruppen in der Reaktion von $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Co}(\text{CO})_2]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}, \text{Cp}', \text{Cp}'', \text{Cp}'''$; wobei jedes ' für den Austausch eines Protons mit einer *tert*-Butyl-Gruppe steht) mit P_4 in Anwesenheit von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}]$ unter UV-Bestrahlung. ^[118, 121] Dabei isolierten Scheer *et al.* mehrere Zwischenstufen, die jeweils durch koordiniertes $\text{Cr}(\text{CO})_5$ stabilisiert waren. Die zentralen Einheiten dieser Zwischenstufen waren die bekannten Struktur motive $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Co}(\text{CO})(\eta^2\text{-P}_4)]$ und $[(\text{Cp}^{\text{R}}\text{Co}(\text{CO}))_2(\mu:\eta^2, \eta^2\text{-P}_4)]$, allerdings auch das *cyclo*- P_4 Intermediat $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Co}(\eta^{4:1:1:1}\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_3]$ (Abbildung 32-A) und die dreikernige Spezies $[(\text{Cp}''\text{Co})(\mu_3, \eta^{4:2:2}\text{-P}_4)\{(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu\text{-CO})\}]$ (Abbildung 32-B). Letztere

besitzt einen verzerrten planaren P_4 Liganden der von einer $[Cp''Co]$ -Gruppe überdacht wird. Zusätzlich koordiniert eine $[(Cp''Co)_2(CO)](Co-Co)$ -Einheit an drei der vier Phosphoratome.

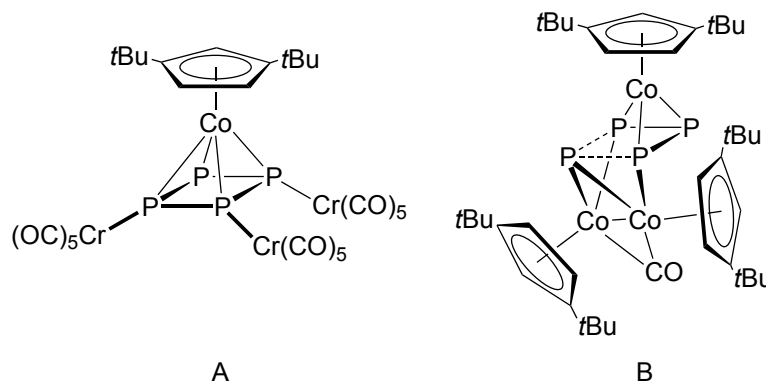


Abbildung 32 - $[Cp''Co(\eta^{4:1:1:1}P_4)\{Cr(CO)_5\}_3]$ (A) und $[(Cp''Co)(\mu_3, \eta^{4:2:2}P_4)\{(Cp''Co)_2(\mu-CO)\}]$ (B), nach Scheer *et al.*

Weitere Arbeiten von Scherer *et al.* nutzten photochemische und thermische Verfahren um Komplexe mit P_x -Liganden ($x > 5$) zu synthetisieren. In neueren Beiträgen zeigte die Arbeitsgruppe von Scheer den vorteilhaften Einsatz von $[(Cp''Co)_2(\mu, \eta^{4:4}C_7H_8)]$ als eine Quelle für das Synthon $[Cp''Co]$. Damit konnte, neben verschiedenen Komplexen mit Polyphosphidliganden (P_8^- , P_{12}^- , P_{16}^- , P_{24} -Liganden), auch der Komplex $[(Cp''Co)_2(\mu, \eta^{2:2}P_2)]$ in quantitativen Ausbeuten synthetisiert werden.^[124]

In Arbeiten unserer eigenen Gruppe konnte erst vor kurzem gezeigt werden, dass der NHC-stabilisierte Co(I)-Komplex $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(iPr_2Im)(\eta^2-C_2H_4)]$ und der verwandte Komplex $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(iPr_2Im)(\eta^2-C_2H_3-SiMe_3)]$ als Quellen für das aktive $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(iPr_2Im)]$ -Fragment bestens geeignet sind und dass dieses zum Abbau von P_4 genutzt werden kann.^[125]

Experimentelle Vorarbeiten der eigenen Gruppe

Durch Reaktion von $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(iPr_2Im)(\eta^2-C_2H_4)]$ mit P_4 konnte zum ersten Mal der Reaktionsverlauf eines symmetrischen Abbaus von weißem Phosphor anhand isolierbarer und charakterisierter Zwischenstufen nachvollzogen werden (Abbildung 33). Im ersten Schritt reagierte der aktive Komplex mit P_4 bei Raumtemperatur zum P–P-Bindungsinsertionsprodukt $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(iPr_2Im)(\eta^2-P_4)]$. Durch Zugabe eines zweiten Äquivalents des Co(I)-Komplexes zur Reaktionsmischung konnte nach Bruch einer zweiten P–P-Bindung der zweikernige Komplex $\{[(\eta^5-C_5Me_5)Co(iPr_2Im)]_2(\mu, \eta^2, \eta^2-P_4)\}$ gewonnen werden. In diesem Komplex verbrückt ein leicht verzerrtes P_4 Tetraeder, mit zwei geöffneten Kanten, die beiden Kobaltzentren miteinander. Durch Erhöhen der Reaktionstemperatur auf

80 °C konnte im Folgenden die Dissoziation eines der beiden Carben-Liganden aus dem dinuklearen Komplex beobachtet werden. Offenbar musste an dieser Stelle im Reaktionsverlauf der P_4 -Ligand eine strukturelle Umwandlung durchlaufen da als Produkt der Thermolyse von $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(iPr_2Im)]_2(\mu:\eta^2,\eta^2-P_4)$ der Komplex $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(\mu:\eta^{4:2}-P_4)Co(iPr_2Im)(\eta^5-C_5Me_5)]$ isoliert wurde, in dem der zuvor noch als verzerrtes Tetraeder vorliegende P_4 -Kern als Butadienyl-artige P_4 -Kette vorlag. Durch weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 135 °C wurde schließlich die Dissoziation des zweiten NHC-Liganden induziert, was schließlich zur Ausbildung des Endproduktes $[(\eta^5-C_5Me_5)Co]_2(\mu,\eta^{2:2}-P_2)_2$ führte. Jede der beschriebenen Zwischenstufen konnte isoliert und charakterisiert werden. Damit konnte der symmetrische Abbau von P_4 vollständig nachvollzogen werden.

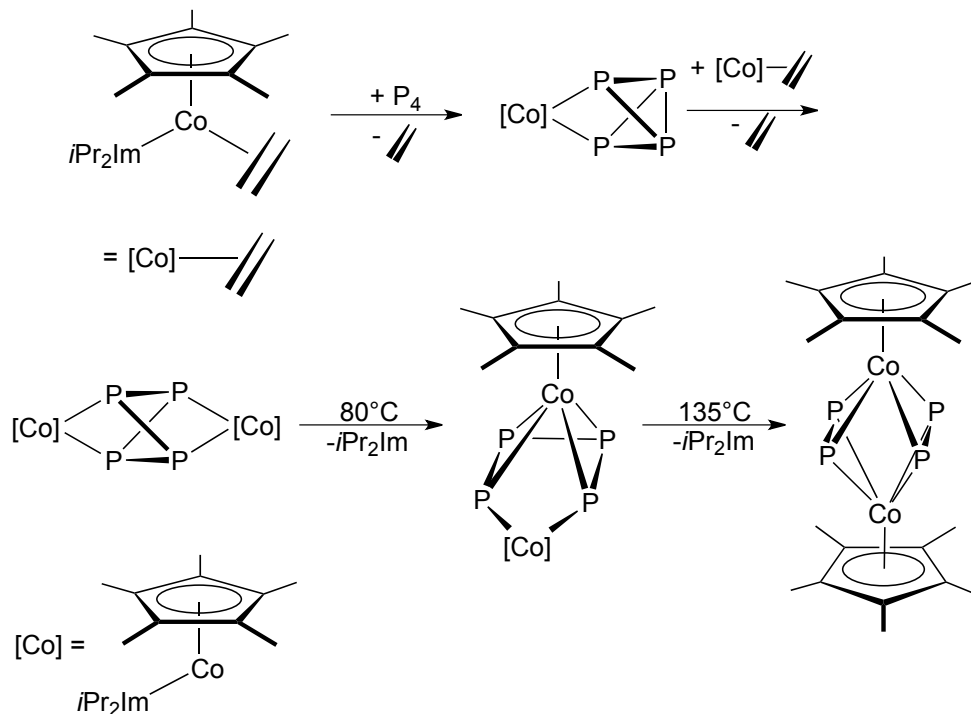


Abbildung 33 - Stufenweiser Abbau von weißem Phosphor durch $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(iPr_2Im)(\eta^2-C_2H_4)]$.

Im Folgenden werden DFT-Rechnungen vorgestellt, die den mehrstufigen Reaktionsmechanismus aufklären und die experimentell bekannten Intermediate mit den entsprechenden Übergangszuständen verbinden. Darüber hinaus konnten weitere, experimentell unzugängliche Zwischenstufen gefunden werden, welche die Umwandlung des tetraedrischen P_4 -Liganden in die planare Form beschreiben. Zur Untersuchung des Einflusses der Coliganden am Zentralmetall wurden jeweils die Reaktionspfade für den in unserer Gruppe verwendeten NHC- und den in anderen Arbeiten häufig verwendeten Carbonyl-stabilisierten Kobalt-Halbsandwichkomplex berechnet und miteinander verglichen.

Durch Fragmentanalysen der wichtigsten Zwischenstufen und des Produktes wird der Bindungsmechanismus zwischen Kobalt und dem entsprechenden Phosphorliganden aufgeklärt.

Untersuchungen des Reaktionsmechanismus

Eine Zusammenfassung des berechneten Reaktionsmechanismus für die Reaktionen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ mit P_4 , die zur Bildung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)_2$ führen, sind in Abbildung 34 dargestellt. Um das Auftreten mehrerer lokaler Minima bei Strukturoptimierungen zu vermeiden, die durch die Rotation der Methylgruppen am Pentamethylcyclopentadienylliganden auftreten, und um gleichzeitig Rechenzeit einzusparen, wurde dieser in allen Rechnungen auf einen Cyclopentadienylliganden vereinfacht. Ansonsten wurden keine weiteren Vereinfachungen an den untersuchten Komplexen vorgenommen. Um die Ergebnisse der beiden Reaktionsverläufe besser miteinander vergleichen zu können, wurde für die Rechnungen zum Reaktionsmechanismus des carbonylhaltigen Kobaltkomplexes nicht wie in den experimentellen Arbeiten vom monomeren $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ oder dimeren $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{CO})]_2$ ausgegangen, sondern vom Modellkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$.

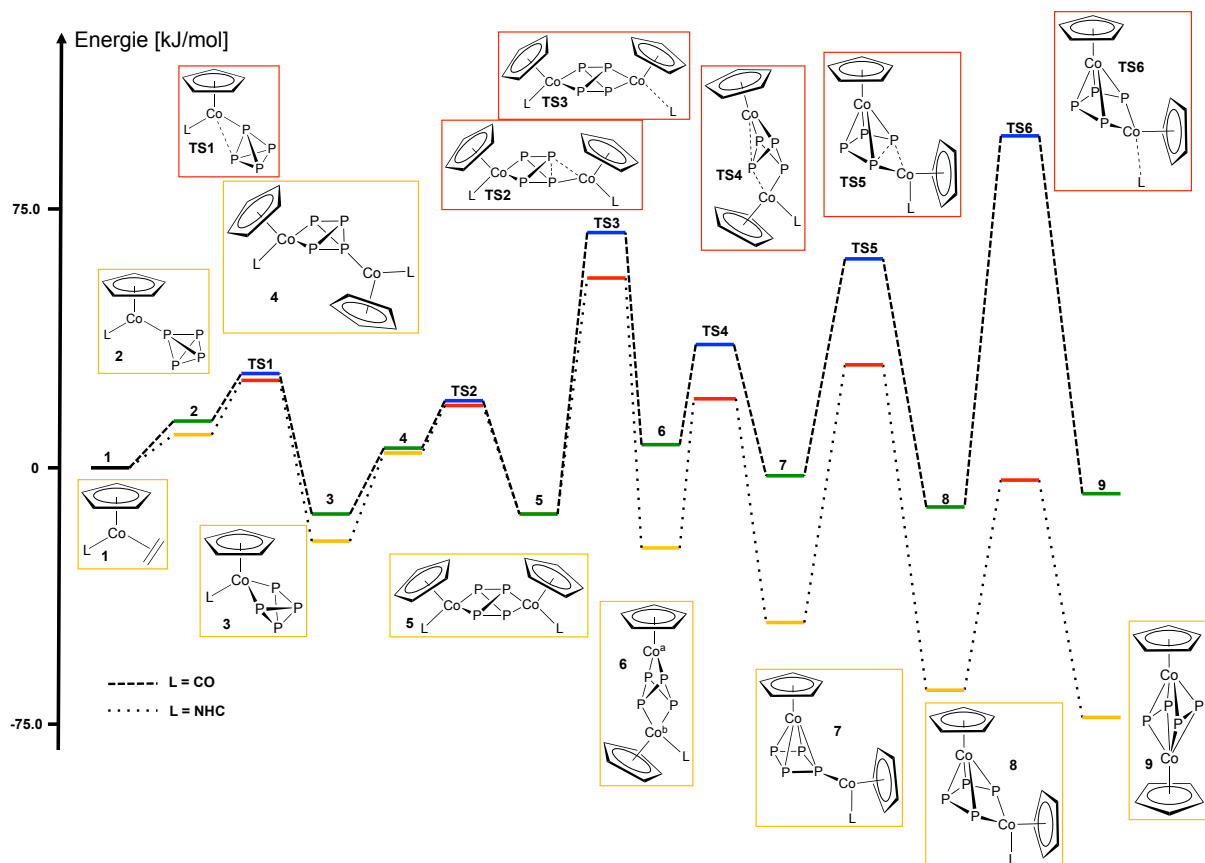


Abbildung 34 - Berechnetes Energieprofil für die Reaktionen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ mit P_4 (Um bessere Lesbarkeit der Abbildung zu gewährleisten, wurden die genauen Energiewerte der Strukturen im Schema nicht aufgeführt. Diese werden im folgenden Text diskutiert). Aufgezeichnet sind die Gibbs-Energien der berechneten Strukturen bei 298 K. Übergangszustände sind rot umrahmt dargestellt, Minima sind gelb umrahmt. Grün und blau eingezeichnet sind die Minima und Übergangszustände für die Reaktion mit $\text{L} = \text{CO}$, während gelbe und rote Linien die Lagen der Minima und Übergangszustände für die Reaktion mit $\text{L} = \text{NHC}$ darstellen.

Die Gesamtenergiebilanzen für die Bildung von $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)_2\}$ aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ sind für beide Fälle von $\text{L} = \text{CO}$, NHC endotherm, wenn nur die elektronischen Energien ΔE_{SCF} der Strukturen berücksichtigt werden. Ausgehend von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ ist die Gesamtreaktion dann etwas endothermer, mit $\Delta H = 79,50$ kJ/mol, während sie ausgehend von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ eine etwas günstigere Bilanz von $\Delta H = 31,24$ kJ/mol aufweist. Geeicht sind beide Energieprofile auf die Summe der Gesamtbindungsenergien von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ und tetraedrischem P_4 .

Die höchste Reaktionsbarriere ist bei beiden Reaktionen mit der Dissoziation eines Coliganden L verbunden. Für $\text{L} = \text{CO}$ ist der höchste Punkt im Reaktionsprofil der Übergangszustand **TS6CO** für die Dissoziation des zweiten Carbonylliganden mit

gleichzeitiger Ausbildung des Endproduktes der Reaktion $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$. Für $L = \text{NHC}$ ist die erste Dissoziation eines Carbenliganden im Übergangszustand **TS3NHC** der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt. An dieser Stelle im Reaktionsverlauf wird die Planarisierung des tetraedrischen P_4 Liganden eingeleitet. Die Höhe dieser Barrieren ist für $L = \text{CO}$ +114,58 kJ/mol (**TS6CO**) und bei $L = \text{NHC}$ +62,59 kJ/mol (**TS3NHC**), relativ zu den Ausgangskomplexen und P_4 . Dies stimmt mit der Tatsache überein, dass bei der experimentellen Durchführung beider Reaktionen hohe Temperaturen eingesetzt werden mussten, um die dargestellten Produkte zu erhalten.

Obwohl die Energieverläufe der elektronischen Energien beider Reaktionen suggerieren, dass die Bildung des Endproduktes in beiden Fällen stark endotherm ist und somit nur schwer zu erreichen sein müsste, ändert sich dieses Bild drastisch, sobald der Einfluss von Entropieeffekten in den Energiebilanzen berücksichtigt wird. Durch Berechnung der Gibbs-Energien beider Reaktionspfade zeigt sich, dass die Bildung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$ für $L = \text{CO}$ leicht und für $L = \text{NHC}$ stark exergon ist und somit in beiden Reaktionen das begünstigte Produkt ist ($L = \text{CO}$: $\Delta G^{298\text{K}} = -15,17$ kJ/mol, $L = \text{NHC}$: $\Delta G^{298\text{K}} = -82,27$ kJ/mol).

Für die detaillierte Diskussion des Reaktionspfades, soll der Verlauf der Gesamtreaktion in drei Phasen unterteilt werden, die dann nacheinander beschrieben werden (siehe Abbildung 35). Der erste Reaktionsschritt ist die Insertion von zwei $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(L)]$ Komplexfragmenten in zwei gegenüberliegende P–P-Bindungen des P_4 Tetraeders unter Bildung des Dimers $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(L)\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_4)]$ (1). Die beiden weiteren Schritte sind jeweils die Dissoziationen der Coliganden L aus dem Komplex und die darauf folgenden Umlagerungen des P_4 -Liganden unter Bildung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{4:2}\text{-P}_4)\text{Co}(L)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (2) und schließlich $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)\}_2]$ (3).

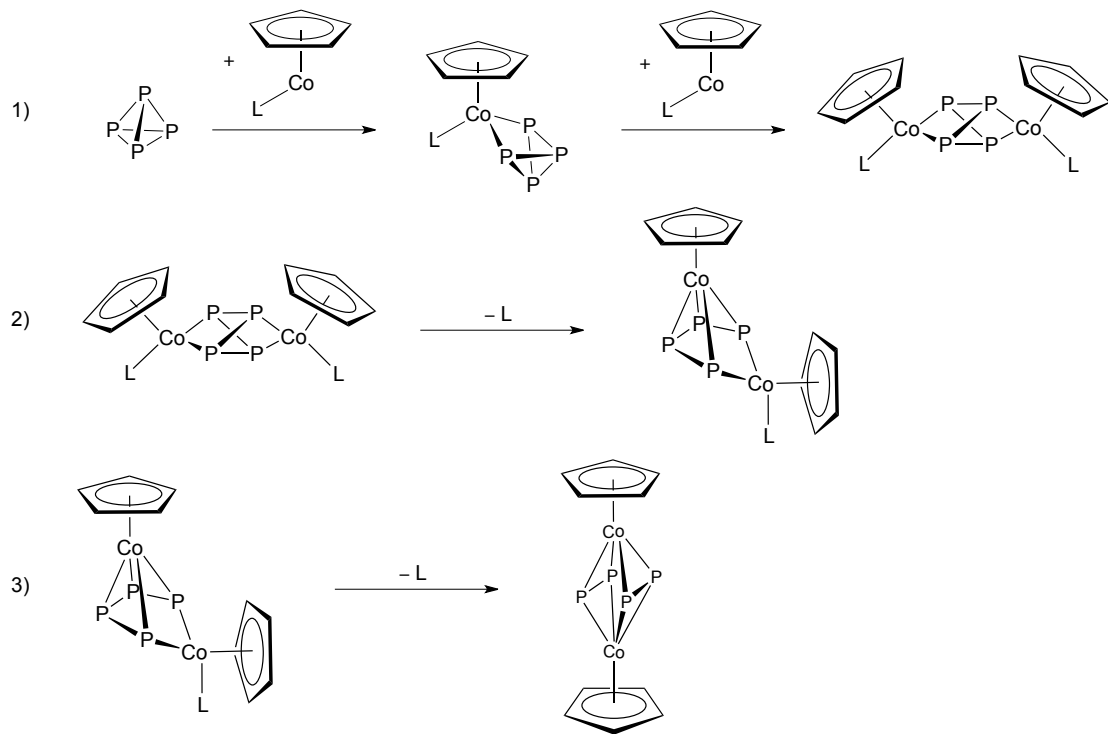


Abbildung 35 - Die drei aufeinanderfolgenden Phasen der symmetrischen Spaltung von P_4 in zwei P_2 -Einheiten an $[(\eta^5-C_5H_5)Co(L)]$.

Erster Teil der Reaktion: Bildung des dinuklearen Komplexes $[(\eta^5-C_5H_5)Co(L)]_2(\mu, \eta^{2:2}-P_4)$

Experimentellen Erkenntnissen entsprechend, in denen Komplexe des Typs $[(\eta^5-C_5H_5)Co(L)(\eta^2-P_4)]$ isoliert wurden, wurde die Insertion des $[(\eta^5-C_5H_5)Co(L)]$ Komplexfragments in zwei P-P-Bindungen des P_4 Tetraeders als Abfolge von einzelnen Teilreaktionen berechnet. Die Energieniveaus der dabei gefundenen wichtigen Intermediate und Übergangszustände sind in Abbildung 36 dargestellt.

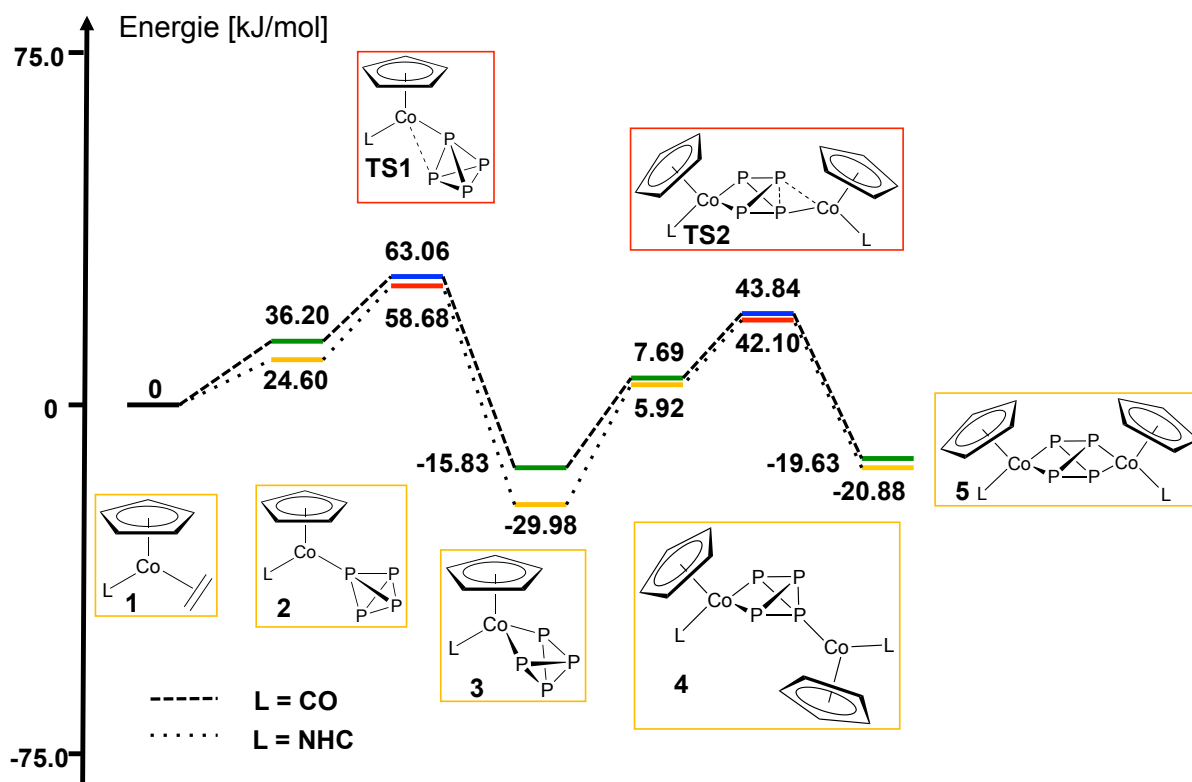


Abbildung 36 - Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die Spaltung der ersten zwei P–P-Bindungen mit Angabe der ΔG^{298K} -Energien. Die Strukturen der Übergangszustände sind rot umrahmt, die der Intermediate gelb umrahmt abgebildet. Grün und blau eingezeichnet sind die Minima und Übergangszustände für die Reaktion mit L = CO, während gelbe und rote Linien die Lagen der Minima und Übergangszustände für die Reaktion mit L = NHC darstellen.

Ausgehend von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ ist der erste Schritt in beiden Reaktionsverläufen ein einfacher Ligandenaustausch unter Freisetzung von Ethen und Koordination von P_4 über ein Phosphoratom des Tetraeders an das Kobaltatom. In beiden Fällen ($\text{L} = i\text{Pr}_2\text{Im}$, CO) ist dieser Schritt mit +24,60 kJ/mol bzw. +36,20 kJ/mol leicht endotherm. Alle Versuche einen Übergangszustand für den konzertierten Ligandenaustausch am 18-Elektronen-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ zu finden, waren ergebnislos. Es kann daher angenommen werden, dass es sich bei diesem Prozess um einen dissoziativen Mechanismus handelt, bei dem zunächst der Ethylenligand aus dem 18 VE-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ abgespalten und erst danach P_4 an die intermediäre 16-Elektronen-Spezies $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]$ unter Bildung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})(\eta^1\text{-P}_4)]$ angelagert wird. Diese Intermediate konnten als Minima auf der Potentialhyperfläche bestätigt werden. Die optimierten Strukturen der beiden Zwischenstufen zeigen nur geringe strukturelle Veränderungen der koordinierten P_4 Einheit im Vergleich zum freien P_4 (P–P-Bindungslängen im Bereich von 2,207 Å bis 2,271 Å in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})(\eta^1\text{-P}_4)]$ und im Bereich von 2,221 Å bis 2,266 Å in

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^1\text{-P}_4)]$, in P_4 bei 2,242 Å aus Berechnungen auf dem selben Theorielevel). Die Länge der Co–P-Bindung ist im carbenstabilisierten Komplex etwas kürzer (2,109 Å) als im Carbonylkomplex (2,163 Å).

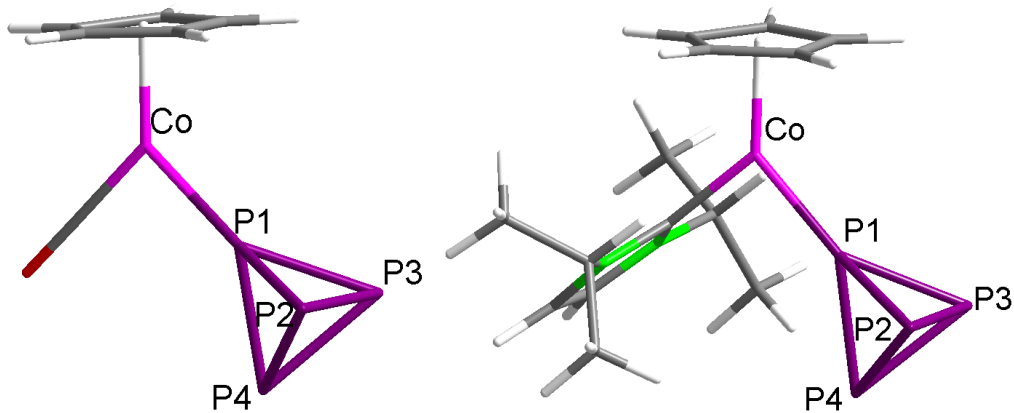


Abbildung 37 - Optimierte Strukturen der Intermediate $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]$. Bindungslängen in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})]$ (Å): Co–P1 2,164; P1–P2 2,225; P1–P3 2,225; P1–P4 2,207; P2–P3 2,283; P2–P4 2,271; P3–P4 2,271. Bindungslängen in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]$ (Å): Co–P1 2,109; P1–P2 2,246; P1–P3 2,246; P1–P4 2,221; P2–P3 2,273; P2–P4 2,266; P3–P4 2,266.

Eine vereinfachte Darstellung der Bindungssituation zwischen dem Metallkomplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]$ und tetraedrischem P_4 ist im Fragmentorbitaldiagramm in Abbildung 38 gezeigt. Die Wechselwirkung der beiden Fragmente miteinander kann zu größten Teilen als σ -Wechselwirkung zwischen einem sd-Hybridorbital an Kobalt und dem entsprechenden σ -Bindungs-Orbital an P_4 beschrieben werden. Hinzu kommt ein π -Anteil aus der Kombination eines d-Orbitals an Kobalt und einem π -Akzeptororbital an P_4 .

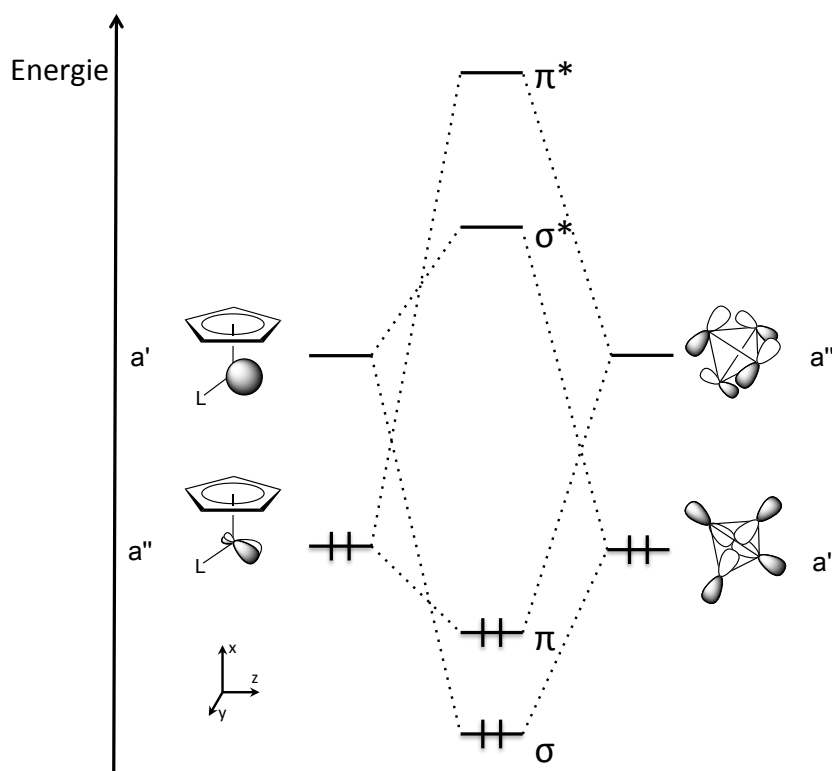


Abbildung 38 - Vereinfachtes MO Schema der Co-P-Bindung in den Intermediaten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})(\eta^1\text{-P}_4)]$.

Wie schon in Kapitel 1 diskutiert, besitzt das Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]$ einen Triplett-Grundzustand, in dem die ungepaarten Elektronen sich in d-Orbitalen des Kobalts befinden. Durch Übergang in einen angeregten Singulettzustand wird das LUMO ein Orbital der Symmetrie a' (sd -Hybridorbital, bestehend aus d_{z^2} - und s -Anteilen) und das HOMO ein Orbital der Symmetrie a'' (hauptsächlich d_{xz} Orbital an Kobalt). Die Fragmentorbitale a' und a'' können dann mit den entsprechenden a' und a'' -Orbitalen an P_4 wechselwirken und die Bindung herstellen. Hauptakteur der Bindung ist nach einer "Energy Decomposition Analyse" (EDA) die Wechselwirkung in a'' , die zur π -Bindung führt während die σ -Wechselwirkung nur schwach stabilisierend ist.

Tabelle 1 - Energy Decomposition Analyse der Co–P-Bindungen in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})(\eta^1\text{-P}_4)]$; Energiewerte in kJ/mol. Nähere Erklärung der Methode und der einzelnen Energiewerte in Anhang "Details der verwendeten Methoden".

	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})(\eta^1\text{-P}_4)]$	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^1\text{-P}_4)]$
ΔE^{Pauli}	793,37	1217,00
ΔV_{elstat}	-434,94	-764,87
$\Delta E_{\text{oi}}(\text{a}')$	4,09	-70,38
$\Delta E_{\text{oi}}(\text{a}'')$	-527,35	-595,94
ΔE_{oi}	-523,26	-666,32
ΔE	-164,83	-214,20

Durch Symmetrisierung der Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})(\eta^1\text{-P}_4)]$ auf C_s -Symmetrie können die s- und p-Bindungsanteile eindeutig den irreduziblen Darstellungen a' und a'' zugeordnet werden und deren Energiebeiträge zur Bindung somit quantifiziert werden. Für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})(\eta^1\text{-P}_4)]$ sind diese Beiträge +4,09 kJ/mol (geringfügig repulsiv) aus a' und -527,35 kJ/mol aus a''. In $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^1\text{-P}_4)]$ ist die σ -Bindung in a' wesentlich besser an der Stabilisierung der Co–P-Bindung beteiligt und liefert -70,38 kJ/mol und auch die π -Rückbindung steigt und trägt -595,94 kJ/mol zur Wechselwirkungsenergie bei. Wie zu erwarten wäre wird das NHC substituierte System durch stärkere sterische Wechselwirkungen destabilisiert, was sich in einer höheren Pauli-Repulsion widerspiegelt (+452,12 kJ/mol gegen 358,43 kJ/mol für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})(\eta^1\text{-P}_4)]$).

Zur Abschätzung anderer möglicher Reaktionskanäle die anstelle des Ligandenaustausches an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ stattfinden könnten, wurden für verschiedene Konkurrenzreaktionen die Bindungsenthalpien berechnet. Aufgrund der Besonderheit des eingesetzten reaktiven Metallkomplex-Fragments $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]$, die durch dessen Triplett-Grundzustand hervorgeht, muss an dieser Stelle die benötigte Triplett-Singulett-Anregungsenergie berücksichtigt werden (siehe allgemeine Einleitung). Da diese für L = CO 109,66 kJ/mol und für L = NHC 173,28 kJ/mol beträgt, weichen die für die Bildung des P_4 -Adduktes berechneten Bindungsenthalpien in Tabelle 2 von den zuvor diskutierten

Bindungsenergien in Tabelle 1 um diese Werte ab. In die Berechnung der Bildungsenthalpien fließen die Triplett-Grundzustandsenergien der Metallkomplexfragmente ein, während bei einer EDA das Komplexfragment als Singulettspesies betrachtet wird. Dadurch wird die Bindungsenergie aus der EDA um den Betrag der Triplett-Singulett-Anregungsenergie exothermer, da das Fragment aus einem angeregten Zustand heraus reagiert.

Untersuchungen der Bildungsenthalpien von Additionen von Ethylen-, Carbonyl- und P_4 -Liganden an $[(\eta^5-C_5H_5)Co(L)]$ zeigen deutlich, dass P_4 der schwächste dieser drei Liganden ist (siehe Tabelle 2). Die Bildungsenthalpie für die Reaktion $[(\eta^5-C_5H_5)Co(L)] + P_4 \rightarrow [(\eta^5-C_5H_5)Co(CO)(\eta^1-P_4)]$ beträgt dabei nur -54,04 kJ/mol für $L = NHC$ und -43,38 kJ/mol für $L = CO$. Die Addition eines Carbonylliganden hingegen ist diesem Prozess gegenüber stark begünstigt. Die Bildungsenthalpien betragen dort -169,02 kJ/mol (NHC) und -164,02 kJ/mol (CO). Die Kombination von $[(\eta^5-C_5H_5)Co(L)]$ und Ethylen zum Eduktkomplex $[(\eta^5-C_5H_5)Co(L)(\eta^2-C_2H_4)]$ zeigt für beide Coliganden moderate Bindungsenthalpien von -74,78 kJ/mol (NHC) und -94,07 kJ/mol (CO). Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass der Ligandenaustausch von $[\eta^2-C_2H_4]$ gegen einen η^1-P_4 Liganden nur dann möglich ist, wenn der Austausch irreversibel abläuft, und dadurch begünstigt werden kann, dass anstatt des Ethylenliganden ein leichter dissoziierender Ligand wie z.B. Vinylsilan eingesetzt wird. Im Falle des hier diskutierten Systems wird der Austausch dadurch begünstigt, dass das Ethylen als Gas die Reaktionsmischung verlässt. Dies ermöglicht die anschließende oxidative Addition von Kobalt in die erste P–P-Bindung über eine niedrige Aktivierungsbarriere zur Bildung der Intermediate $[(\eta^5-C_5H_5)Co(L)(\eta^2-P_4)]$, ohne andere konkurrierende Reaktionsmöglichkeiten.

Tabelle 2 - Berechnete Bildungsenthalpien für Ligandenadditionen an die Komplexfragmente $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]$ (L = CO, *iPr*₂Im)

Reaction	EOF
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})] + \text{CO} \rightarrow [(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$	-164.02 kJ/mol
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})] + \text{CO} \rightarrow [(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})(\textit{iPr}_2\text{Im})]$	-169.02 kJ/mol
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})] + \text{P}_4 \rightarrow [(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})(\eta^1\text{-P}_4)]$	-54.04 kJ/mol
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})] + \text{P}_4 \rightarrow [(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^1\text{-P}_4)]$	-43.38 kJ/mol
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})] + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow [(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$	-94.07 kJ/mol
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})] + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow [(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$	-74.78 kJ/mol

Der Folgeschritt wird dadurch ermöglicht, dass der P₄ Tetraeder sich innerhalb des Komplexes so dreht, dass eine Kante dem Kobaltatom zugewandt ist. Diese Veränderung der Struktur findet sich im strukturoptimierten Übergangszustand **TS1** wieder. Für L = CO wurde eine Energie von +63,06 kJ/mol und für L = NHC eine von +58,68 kJ/mol relativ zu den Ausgangsstoffen berechnet. Dies ergibt eine Reaktionsbarriere für die oxidative Addition in die P1–P2-Bindung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})(\eta^1\text{-P}_4)]$ nach $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})(\eta^2\text{-P}_4)]$ von +26,86 kJ/mol (**TS1CO**) bzw. +34,08 kJ/mol (**TS1NHC**). Die strukturellen Merkmale der beiden optimierten Übergangszustände sind Co–P1-Abstände von 2,163 Å und 2,126 Å, Co–P2-Abstände von 3,351 Å und 3,405 Å sowie Co-P1-P2 Bindungswinkel von jeweils 93,635 ° und 94,718 °. Durch analytische Berechnung der Schwingungsmoden konnte für beide Übergangszustandsstrukturen jeweils eine imaginäre Mode gefunden werden. Diese liegen bei -127 cm⁻¹ (**TS1CO**) und bei -114 cm⁻¹ (**TS1NHC**). Beide Schwingungen zeigen eine Verkürzung der Co–P2-Abstände mit gleichzeitiger Abnahme des Co-P1-P2-Winkels.

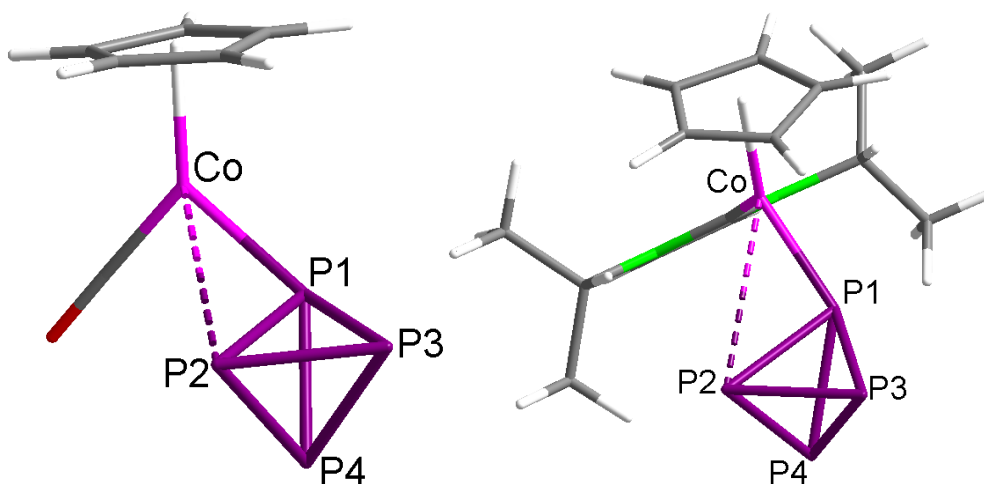


Abbildung 39 - Optimierte Strukturen der Übergangszustandsgeometrien **TS1CO** und **TS1NHC**. Bindungslängen in **TS1CO** (Å): Co–P1 2,163; Co–P2 3,351; P1–P2 2,426; P1–P3 2,271; P1–P4 2,263; P2–P3 2,228; P3–P4 2,276; P1–P2–Co 93,64°. Bindungslängen in **TS1NHC** (Å): Bindungslängen in **TS1CO** (Å): Co–P1 2,126; Co–P2 3,409; P1–P2 2,495; P1–P3 2,285; P1–P4 2,340; P2–P3 2,209; P3–P4 2,267; P1–P2–Co 94,72°.

Die Insertion von Kobalt in die P–P-Bindung kann in diesem Fall als intramolekularer nukleophiler Angriff beschrieben werden. Das HOMO der Übergangszustände **TS1** ist im Wesentlichen ein d-Orbital am Kobaltatom. Dessen Orbitallappen sind auf die P1–P2-Kante des Phosphorliganden gerichtet. Dort ist das LUMO des Komplexes lokalisiert, das aus einer antibindenden Kombination von p-Orbitalen an den Phosphoratomen besteht. Bei der Insertion des Kobaltatoms in die Bindung werden die Elektronen aus dem HOMO am Metall in das LUMO am Phosphorliganden übertragen. Durch die Besetzung eines antibindenden Fragmentorbitals wird dabei die P–P-Bindung gespalten. Dies führt zur Bildung der Intermediate $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})(\eta^2\text{-P}_4)]$, die als stabile lokale Minima auf der gesamten Reaktionskoordinate und als globale Minima auf der Potentialhyperfläche des Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})(\text{P}_4)]$ identifiziert wurden. Formal sind diese Intermediate als Co(III)-Komplexe beschreibbar, die aus den Fragmenten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]^{2+}$ und $[\text{P}_4]^{2-}$ zusammengesetzt sind. Die Veränderungen der formalen Oxidationsstufen der Kobaltzentren von den Intermediaten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})(\eta^1\text{-P}_4)]$ zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})(\eta^2\text{-P}_4)]$ konnten durch Berechnung der MDC-q Ladungen (Multipole Derived Charges) nachverfolgt werden. Abbildung 41 zeigt die Strukturen der Intermediate und die berechneten Ladungen am Kobaltatom und dem P₄ Liganden.

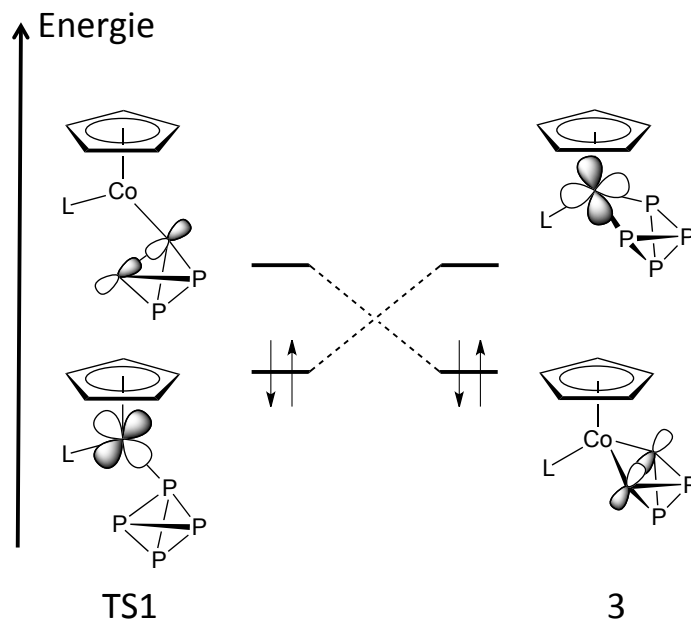


Abbildung 40 - Vereinfachte Darstellung der Grenzorbitale (HOMO und LUMO) der Übergangszustände **TS1** (linke Seite) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})(\eta^2\text{-P}_4)]$ (rechte Seite).

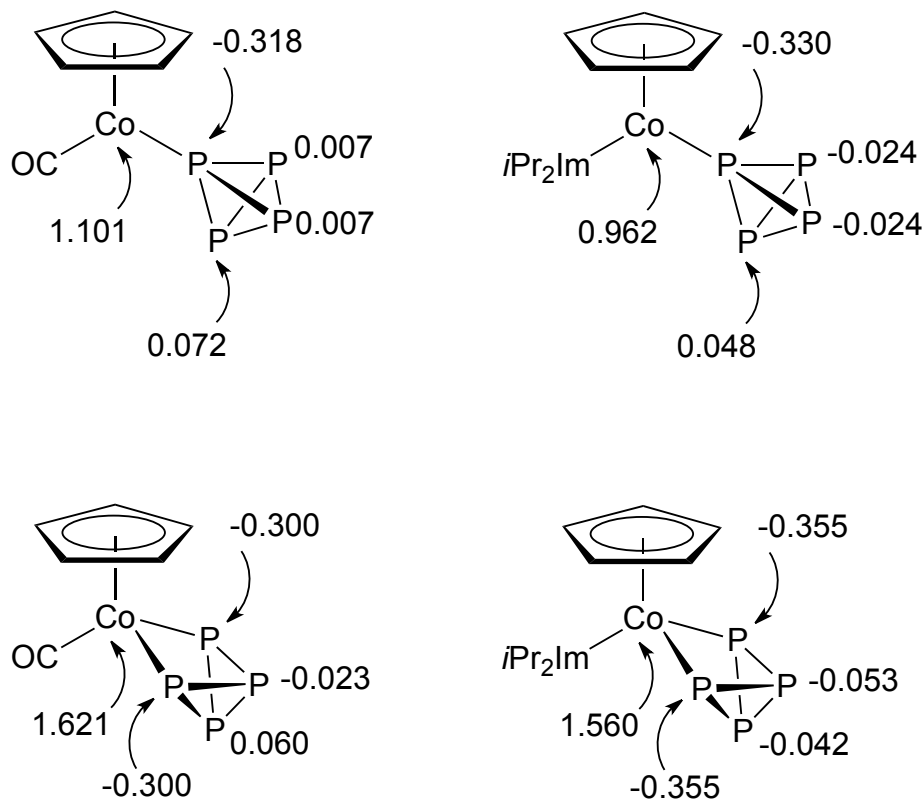


Abbildung 41 - MDC-q Ladungen auf Kobalt und dem η^2 -Phosphorliganden in den Intermediaten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})(\eta^1\text{-P}_4)]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})(\eta^2\text{-P}_4)]$.

Im Vergleich mit den Gibbs-Energie der Ausgangsmoleküle liegen die Intermediate $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})(\eta^2\text{-P}_4)]$ bei $\Delta G^{298\text{K}} = -15,83 \text{ kJ/mol}$ (L = CO) und $-29,98 \text{ kJ/mol}$ (L = *iPr*₂Im).

Somit ist ihre Bildung, ausgehend von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ und P_4 , ein leicht exothermer Prozess.

Wie hier schon an der Differenz von ungefähr 14 kJ/mol erkennbar, sind die NHC-substituierten Spezies im gesamten Verlauf der Reaktion gegenüber den Carbonyl-Analoga energetisch günstiger bzw. stabiler.

Die Abfolge und Struktur der Orbitale eines geöffneten $[\text{P}_4]^{2-}$ Liganden wurde bereits anschaulich von Schoeller *et al.* vorgestellt.^[126] Besonders fällt dabei auf, dass an den beiden Phosphoratomen der geöffneten Tetraederkante das HOMO des Liganden lokalisiert ist, das aus aufeinander zeigenden p-Orbitalen entgegengesetzter Phase besteht. Dies deckt sich zum Einen mit dem oben diskutierten Bild, dass durch Elektronenübertrag von Kobalt auf den P_4 Liganden ein antibindendes Orbital besetzt wird, das π -Charakter besitzt. Zum Anderen sind diese p-Orbitale optimal ausgerichtet um mit dem passenden d-Orbital eines Metallatoms wechselwirken zu können. Ein FMO-Diagramm des Bindungsmechanismus zwischen den Fragmenten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]^{2+}$ und $[\text{P}_4]^{2-}$ ist in Abbildung 42 dargestellt. Es fällt auf, dass auf der Seite des Metallkomplex-Fragments die selben Orbitale an der Bindungsbildung beteiligt sind, die es auch schon bei der Darstellung der Co–P-Bindung in den Intermediaten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})(\eta^1\text{-P}_4)]$ waren. Durch die zweifach positive Ladung des Metallkomplex-Fragments $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]^{2+}$ sind dieses Mal jedoch beide Orbitale unbesetzt und stehen als Elektronenakzeptoren für das zweifach negativ geladene Fragment $[\text{P}_4]^{2-}$ zur Verfügung. Auf dessen Seite sind die beiden höchsten besetzten Orbitale an der Bindungsbildung beteiligt. Dabei handelt es sich, wie bereits beschrieben, um das höchste besetzte Orbital mit antibindendem Charakter der beiden aufeinander gerichteten p-Orbitale und ein darunter liegendes Orbital, dessen aufeinander gerichtete p-Orbitale in Phase sind. Sie bilden durch Überlappung mit den beiden kobaltzentrierten Orbitalen zwei σ -Bindungen in den Symmetrien a' und a'' aus.

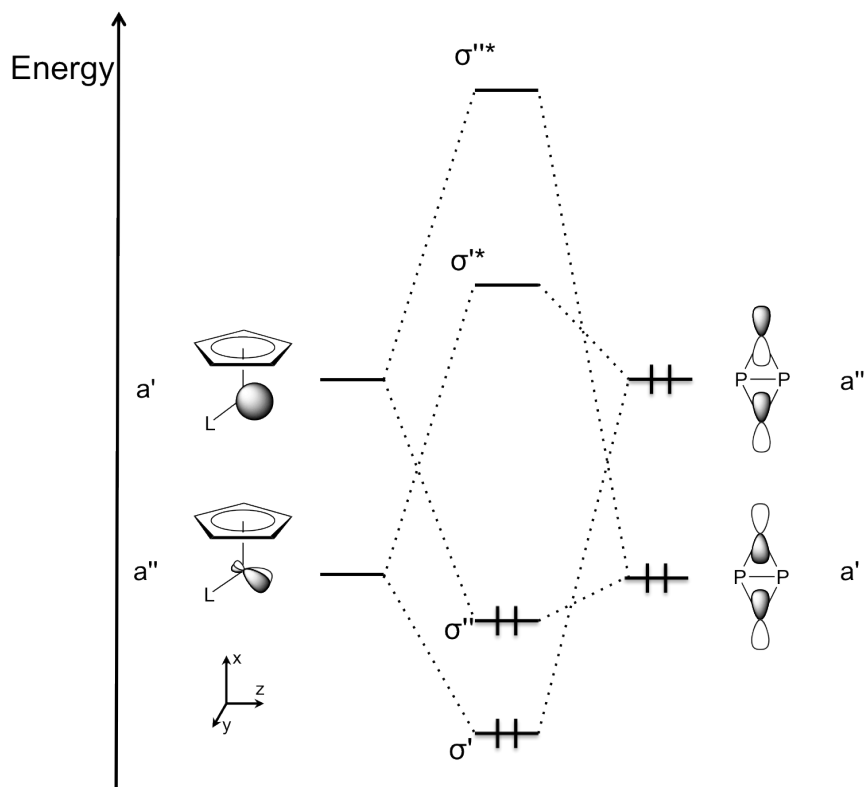


Abbildung 42 - Vereinfachtes MO-Schema der bindenden Wechselwirkungen zwischen den Fragmenten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]^{2+}$ und $[\eta^2\text{-P}_4]^{2-}$. Das P_4 Fragment auf der rechten Seite ist zur deutlicheren Sichtbarkeit der entscheidenden Orbitale um 90° gedreht und von oben, d.h. mit der offenen Tetraederkante dem Betrachter zugewandt, dargestellt.

Die Bildung des letzten Intermediates dieser ersten Phase der Gesamtreaktion $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_4)\}$, erfordert die Insertion eines zweiten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]$ Komplexfragments in die gegenüberliegende P–P-Bindung des geöffneten P_4 -Liganden in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})(\eta^2\text{-P}_4)]$. Es ist davon auszugehen, dass die bis hierher beschriebenen Reaktionsschritte, die zur Bildung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})(\eta^2\text{-P}_4)]$ führen, erneut durchlaufen werden. Somit wäre die terminale Anlagerung des $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]$ Komplexfragments an ein freies Phosphoratom des Intermediates $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})(\eta^2\text{-P}_4)]$ unter Bildung eines neuen Intermediates $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]_2(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\}$ mit anschließender intramolekularer Insertion des Kobaltfragments in die transannuläre P–P-Bindung der $[\text{P}_4]^{2-}$ -Einheit der wahrscheinlichste Reaktionsverlauf.

Die berechnete Barriere für die zweite intramolekulare Insertion der Kobaltkomplex-Einheit in die P–P-Bindung beträgt für $\text{L} = \text{CO}$ +37,92 kJ/mol (**TS2CO**) und für $\text{L} = \text{NHC}$ +34,41 kJ/mol (**TS2NHC**). Die Werte unterscheiden sich nur geringfügig von den Reaktionsbarrieren, die für die erste Insertion berechnet wurden. Die leichte Erhöhung der benötigten Energien kann

durch eine aufgrund der Öffnung des Tetraeders verringerte Spannung innerhalb der P₄-Einheit in den Intermediaten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})(\eta^2\text{-P}_4)]$ erklärt werden.

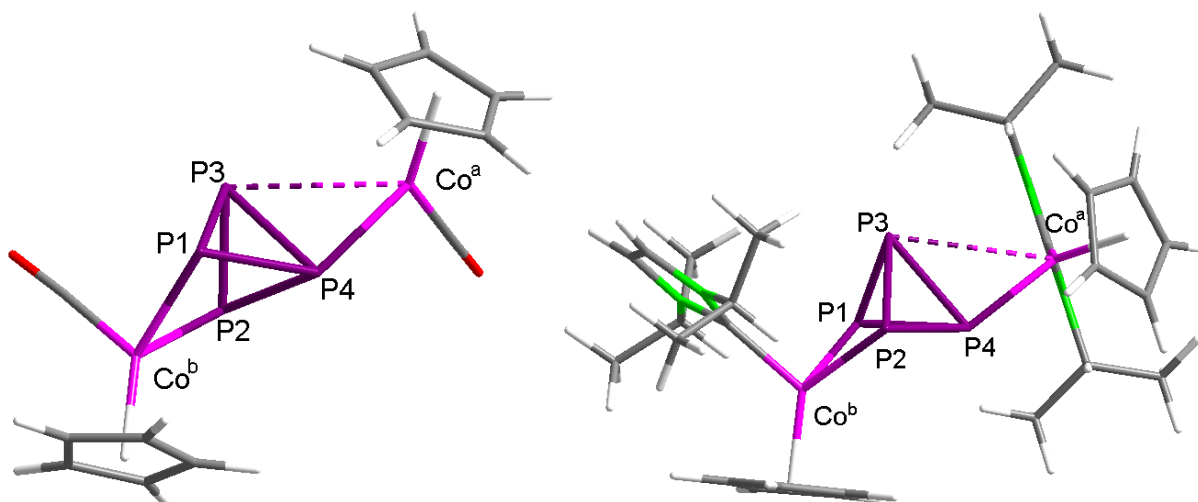


Abbildung 43 - Optimierte Strukturen der Übergangszustandsgeometrien **TS2CO** und **TS2NHC**. Das an der Insertion in die P–P-Bindung beteiligte Kobaltatom ist als Co^a gekennzeichnet. Bindungslängen in **TS2CO** (Å): Co^a–P4 2,225; Co^a–P3 3,234; Co^b–P1 2,326; Co^b–P2 2,327; P1–P2 2,796; P2–P3 2,231; P3–P4 2,341; P3–P4–Co^a 90,17°. Bindungslängen in **TS2NHC** (Å): Co^a–P4 2,167; Co^a–P3 3,308; Co^b–P1 2,296; Co^b–P2 2,289; P1–P2 2,751; P2–P3 2,240; P3–P4 2,374; P3–P4–Co 93,42°.

Die für die Insertion relevanten Strukturmerkmale unterscheiden sich in den Übergangszuständen **TS2CO** und **TS2NHC** kaum von den Strukturen der Übergangszustände **TS1CO** und **TS1NHC**. Die Bindungslängen Co^a–P4 betragen jeweils 2,225 Å und 2,167 Å. Die Annäherung des Kobaltkomplex-Fragments an die P–P-Bindung erfolgt mit einem Co^a–P3-Abstand von 3,234 bzw. 3,308 Å. Die Winkel in P3–P4–Co^a entsprechen ebenfalls dem bereits in **TS1** gefundenen Strukturmotiv mit 90,172 ° und 93,419 °.

Die durch diese zweite Insertion entstehenden dimeren Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]_2(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)$ (Abbildung 44) sind sehr stabil und ihre Bildung ist mit Energiebilanzen von $\Delta G^{298\text{K}} = -19,63$ kJ/mol bzw. $-20,88$ kJ/mol relativ zu den Energien der Edukte exergon. Dies bestätigt die experimentellen Befunde, in denen für beide Liganden die Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_4)$ isoliert und charakterisiert werden konnten und ohne Veränderung der Reaktionsbedingungen durch z.B. Erhöhung der Temperatur den jeweiligen Endpunkt der Reaktion darstellen.

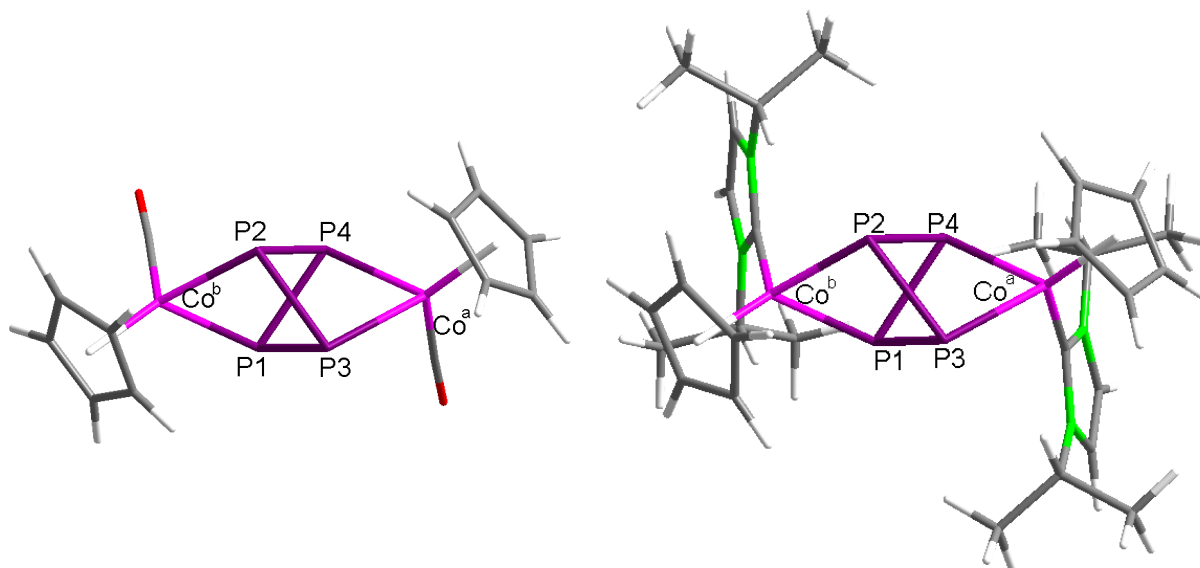


Abbildung 44 - Optimierte Strukturen der Intermediate $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_4)]$. Bindungslängen in $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_4)]$ (Å): P1–P2 2,663; P1–P3 2,300; P2–P4 2,297; P3–P4 2,667; $\text{Co}^a\text{-P4}$ 2,337; $\text{Co}^a\text{-P3}$ 2,332; $\text{Co}^b\text{-P1}$ 2,336; $\text{Co}^b\text{-P2}$ 2,335. Bindungslängen in $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_4)]$ (Å): P1–P2 2,644; P1–P3 2,284; P2–P4 2,284; P3–P4 2,644; $\text{Co}^a\text{-P4}$ 2,278; $\text{Co}^a\text{-P3}$ 2,288; $\text{Co}^b\text{-P1}$ 2,278; $\text{Co}^b\text{-P2}$ 2,288.

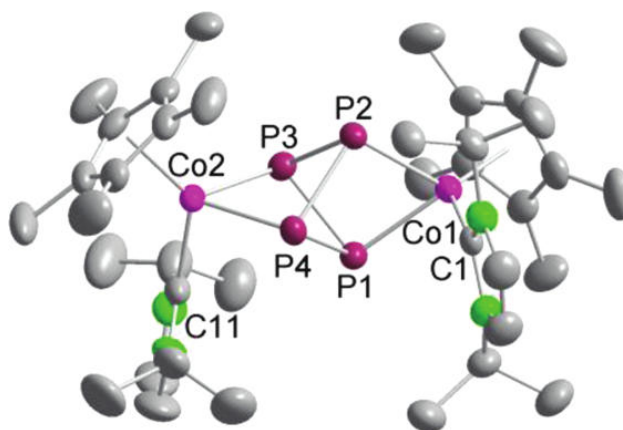


Abbildung 45 - Röntgenkristallstruktur von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_4)]$ nach Radius *et al.* ^[125]
 Bindungslängen (Å): Co1–Cp*_{centroid} 1,7718(7); Co1–C1 1,923(3); Co1–P1 2,2711(13); Co1–P2 2,2480(13); Co2–Cp*_{centroid} 1,7766(7); Co2–C11 1,936(3); Co2–P3 2,2497(15); Co2–P4 2,2659(17); P1–P2 2,6282(18); P3–P4 2,6161(16); P1–P3 2,2341(15); P1–P4 2,2594(17); P2–P3 2,2495(15); P2–P4 2,2358(15); C1–Co1–Cp*_{centroid} 127,477(23); C11–Co2–Cp*_{centroid} 128,18(3); C1–Co1–P1 93,31(9); C1–Co1–P2 96,87(9); P1–Co1–P2 71,12(4); C11–Co2–P3 97,86(10); C11–Co2–P4 92,67(10); P3–Co2–P4 70,81(3); Co1–P1–P2 54,03(4).

Insgesamt stimmen die optimierten Strukturen der Intermediate $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_4)]$ gut mit den durch Röntgenkristallographie bestimmten Strukturen überein. Die experimentell beobachteten Co–P-Bindungslängen im CO-stabilisierten System liegen im Bereich von 2,254 bis 2,262 Å ^[117]. In den Berechnungen

ergeben sich für diese Abstände Längen von 2,332 bis 2,337 Å und sind damit etwas länger. Eine ähnliche Abweichung der optimierten Struktur ist auch in den P–P-Bindungslängen der P₄ Einheit zu finden. Dort wurden im Experiment Abstände von 2,221 bis 2,236 Å gemessen, während die Optimierung 2,297 bis 2,301 Å vorhersagt. Ebenso sind die berechneten Abstände der Phosphoratome an den geöffneten Kanten des P₄ Tetraeders etwas größer als die experimentell bestimmten (2,663 Å entgegen 2,560-2,597 Å im Experiment ^[117]). Viel besser stimmt die berechnete Struktur von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})\}_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_4)]$ mit der gemessenen Kristallstruktur überein. Hier zeigt der Vergleich mit den experimentellen Daten (exp. in Klammern): Co–P1, P4 2.278 Å (2.2711(13) Å); Co–P2, P3 2.288 Å (2.248(13) Å); P2–P4, P1–P3 2.284 (2.2495(15) Å) and P1–P2, P3–P4 2.644 Å (2.6161(16) Å). Die Abweichungen zwischen Rechnung und Experiment bei der Struktur von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})\}_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_4)]$ könnten durch Packungseffekte hervorgerufen worden sein, die in der Berechnung des Moleküls in Gasphase nicht berücksichtigt werden. Ebenso könnte die konsistente Abweichung von ca. 0,08 Å auf Ungenauigkeiten der publizierten Strukturanalyse zurückzuführen sein.

Zweiter Teil der Reaktion: Dissoziation eines Coliganden und Planarisierung des P₄-Liganden

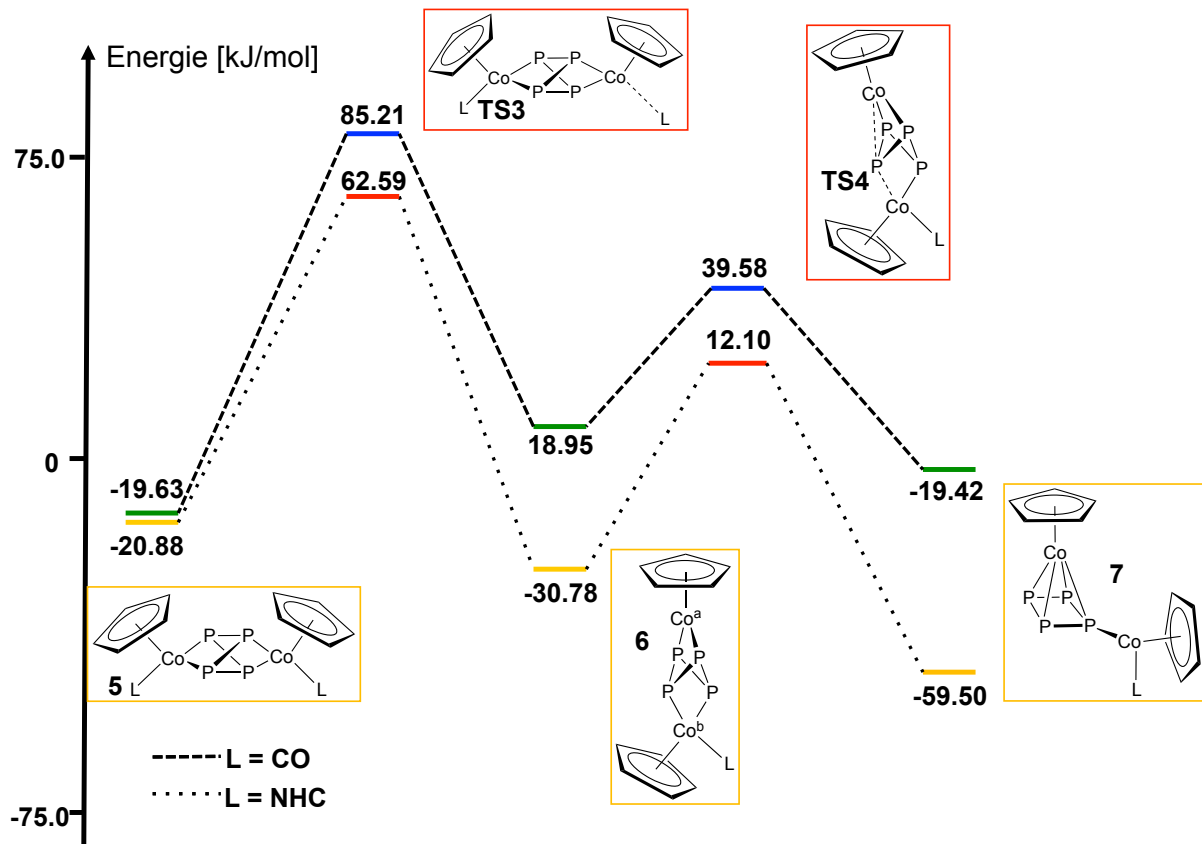


Abbildung 46 - Vorgeschlagerener Mechanismus für den Verlauf der Reaktion nach der Dissoziation des ersten Coliganden L aus den Komplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_4)$ mit anschließender Umlagerung der P₄-Einheit zum planaren *cyclo*-P₄ Liganden in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu, \eta^{4:1}\text{-P}_4)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{L})]$. Schematische Darstellungen der Übergangszustandsstrukturen sind rot umrahmt. Intermediate sind gelb umrahmt.

Der nächste Schritt der Reaktion wird durch die Dissoziation eines der beiden Coliganden L aus dem Dimer $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_4)$ eingeleitet. Dies findet über die Übergangszustände **TS3CO** und **TS3NHC** statt und ist ein stark endothermer Prozess der in beiden Fällen mit einer hohen Energiebarriere verbunden ist ($\Delta G^{298\text{K}}$: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})]_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_4) \rightarrow \text{TS3CO} = +104,84 \text{ kJ/mol}$; $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})]_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_4) \rightarrow \text{TS3NHC} = +83,47 \text{ kJ/mol}$). Die optimierten Strukturen der beiden Übergangszustände sind in Abbildung 47 abgebildet.

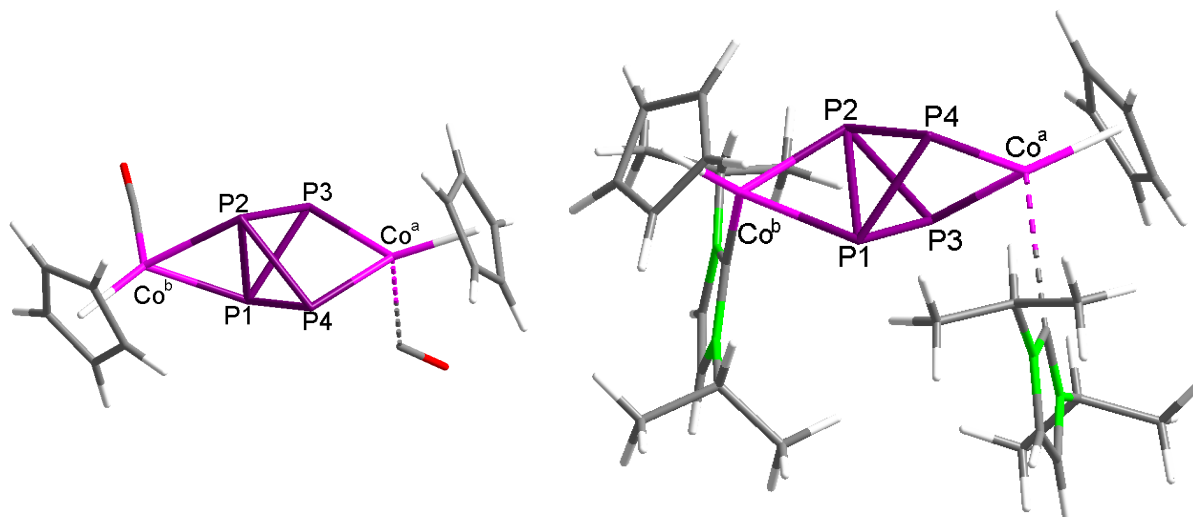


Abbildung 47 - Optimierte Strukturen der Übergangszustände **TS3CO** und **TS3NHC** mit ausgewählten Bindungsabständen. Detaillierte Bindungslängen in **TS3CO** (Å): P1–P2 2,373; P1–P3 2,286; P1–P4 2,296; P2–P3 2,310; P2–P4 2,320; P3–P4 2,911; Co^a–P4 2,219; Co^a–P3 2,227; Co^a–CO 2,622; Co^b–P1 2,358; Co^b–P2 2,358; Co^b–CO 1,763. Detaillierte Bindungslängen in **TS3NHC** (Å): P1–P2 2,364; P1–P3 2,311; P1–P4 2,304; P2–P3 2,305; P2–P4 2,337; P3–P4 2,878; Co^a–P4 2,215; Co^a–P3 2,228; Co^a–NHC 3,137; Co^b–P1 2,317; Co^b–P2 2,318; Co^b–CO 1,945.

Im Übergang von den Intermediaten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co(L)}]_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_4)$ zu den Übergangszuständen **TS3** verändert sich der P₄ Ligand in beiden Fällen in seiner Struktur. Aus der gleichmäßigen Geometrie des zweifach geöffneten P₄ Tetraeders entsteht in **TS3** wieder eine Art Butterfly-Struktur mit verkürztem Abstand zwischen den Phosphoratomen P1 und P2 von 2,663 bzw. 2,644 Å in **5** auf 2,373 bzw. 2,364 Å in **TS3**. Dadurch kann man die P1-P2 Kante in **TS3** nicht mehr als geöffnet betrachten, da der reduzierte Abstand eher einer verlängerten P–P-Bindung entspricht. Somit wären die Strukturen von **TS3** ein Beispiel für eine η^2 -Koordination des Co^b-Komplexfragments an eine intakte P–P-Kante, während die gegenüberliegende Kante P3–P4 im Vergleich zu der Situation in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co(L)}]_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_4)$ geweitet wird. Hier erhöht sich der Abstand der beiden Phosphoratome auf 2,911 bzw. 2,878 Å, während die Dissoziation des ersten Coliganden durch den stark verlängerten Co^a–L Abstand von 2,622 bzw. 3,137 Å deutlich sichtbar ist. Diese Strukturmerkmale bleiben auch in den darauf folgenden Intermediaten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_4)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{L})]$ erhalten, nachdem die Dissoziation des Coliganden beendet ist.

Um eine Erklärung für dieses eigenartige Verhalten des P₄ Liganden zu finden, wurde die Aufweitung einer P–P-Kante einer P₄ Einheit durch Rechnungen an einem isolierten intakten P₄²⁻ Tetraeder reproduziert. Mittels eines linearen Transits wurde dafür der Abstand

zwischen zwei Phosphoratomen schrittweise von 2,25 Å auf 3,19 Å erhöht und die Struktur mit diesem Abstand anschließend optimiert. Die Verkürzung des Bindungsabstandes in einer P–P-Kante bei gleichzeitigem Aufweiten der gegenüberliegenden Kante in diesem Experiment reproduziert werden. Hier verkleinerte sich die Bindungslänge der Phosphoratome von 2,25 Å auf 2,15 Å im Verlauf des linearen Transits. Gleichzeitig konnte auf diesem Wege berechnet werden, dass die Öffnung einer P–P-Kante in P_4^{2-} ein exothermer Prozess ist und die Verlängerung des P3–P4-Abstandes von 2,25 Å auf 3,19 Å das Molekül um 169,99 kJ/mol stabilisiert.

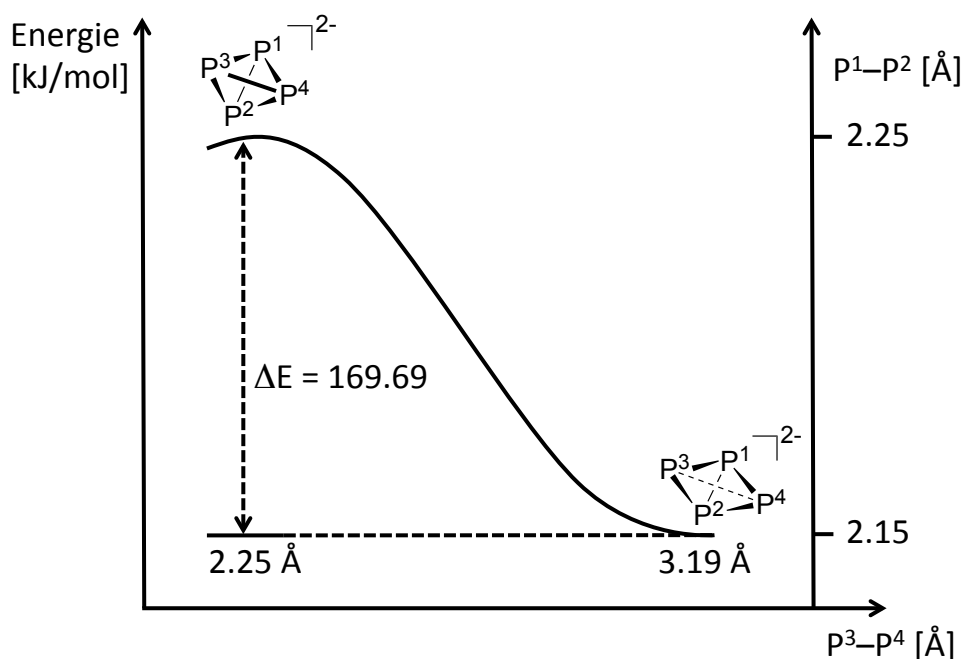


Abbildung 48 - Ergebnis der Berechnung eines linearen Transits zur Öffnung einer Kante in P_4^{2-} ausgehend von der Struktur eines gleichmäßigen Tetraeders mit P–P-Abständen von 2,25 Å.

Offensichtlich wird durch die Öffnung des regelmäßigen Tetraeders an P3–P4, hin zu einer Butterfly-Struktur, die P1–P2-Kante zusammengedrückt wodurch sich dort der Bindungsabstand leicht verkürzt. Dieser Effekt erklärt die in den Übergangszuständen **TS3** und Intermediaten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_4)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{L})]$ beobachtete Verzerrung der P_4 Einheit.

Die Intermediate $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_4)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{L})]$ konnten in den Rechnungen als offensichtlich kurzlebige und instabile Produkte der Ligandendissoziation aus $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_4)\}$ gefunden werden. Beide Strukturen konnten bisher experimentell nicht beobachtet werden. Frequenzrechnungen bestätigen, dass es sich bei den optimierten Strukturen tatsächlich um Minima auf der Potenzialhyperfläche handelt,

obwohl sie ein koordinativ nicht abgesättigtes Kobaltatom aufweisen, das nach Verlust eines Coliganden nur noch an zwei Phosphoratome und den Cyclopentadienylliganden pseudo-trigonal planar koordiniert ist.

Die strukturellen Unterschiede zwischen Zwischenstufen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_4)$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_4)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{L})]$ sind im Großen und Ganzen schon bei der Beschreibung der Übergangszustände **TS3** diskutiert worden. Zusätzlich erwähnenswert ist die Verkürzung der Kobalt-Phosphor-Abstände zu Co^a von 2,337 / 2,278 Å in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_4)$ auf 2,189 / 2,184 Å in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_4)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{L})]$. Des Weiteren ist die offene P3–P4-Kante des Phosphorliganden gegenüber den Strukturen der Übergangszustände noch etwas weiter geöffnet (2,982 und 2,951 Å). Aus der Verkürzung der $\text{Co}^a\text{-P}$ -Abstände lässt sich eine Verstärkung der Bindung zwischen dem koordinativ nicht abgesättigten Metall und den beiden Phosphoratomen an dieser Stelle herauslesen. Diese Veränderung wird wahrscheinlich durch eine Umverteilung von Elektronendichte im P_4 -Liganden hervorgerufen, die von der veränderten Elektronendichte an Co^a verursacht wird.

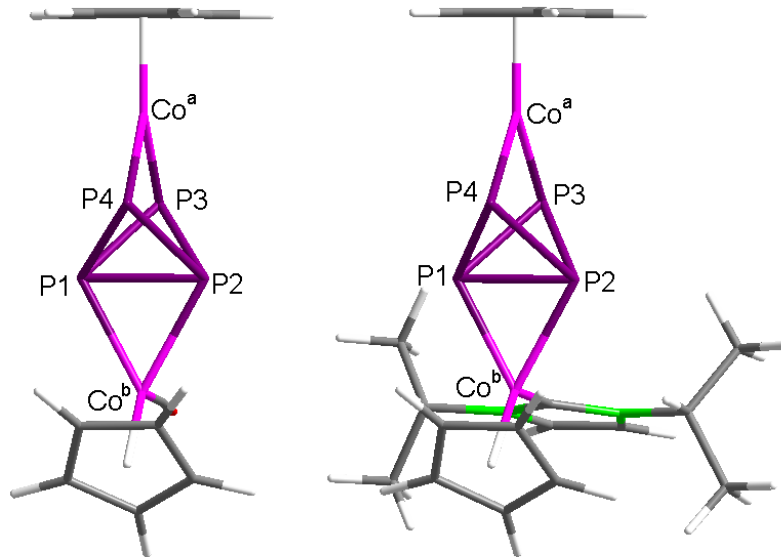


Abbildung 49 - Optimierte Strukturen der Intermediate $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_4)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{L})]$. Bindungslängen in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_4)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})]$ (Å): P1–P2 2,288; P1–P3 2,308; P1–P4 2,323; P2–P3 2,307; P2–P4 2,322; P3–P4 2,982; Co^a–P4 2,189; Co^a–P3 2,197; Co^b–P1 2,368; Co^b–P2 2,367. Bindungslängen in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_4)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(i\text{Pr}_2\text{Im})]$ (Å): P1–P2 2,269; P1–P3 2,319; P1–P4 2,331; P2–P3 2,319; P2–P4 2,332; P3–P4 2,951; Co^a–P4 2,184; Co^a–P3 2,191; Co^b–P1 2,325; Co^b–P2 2,324.

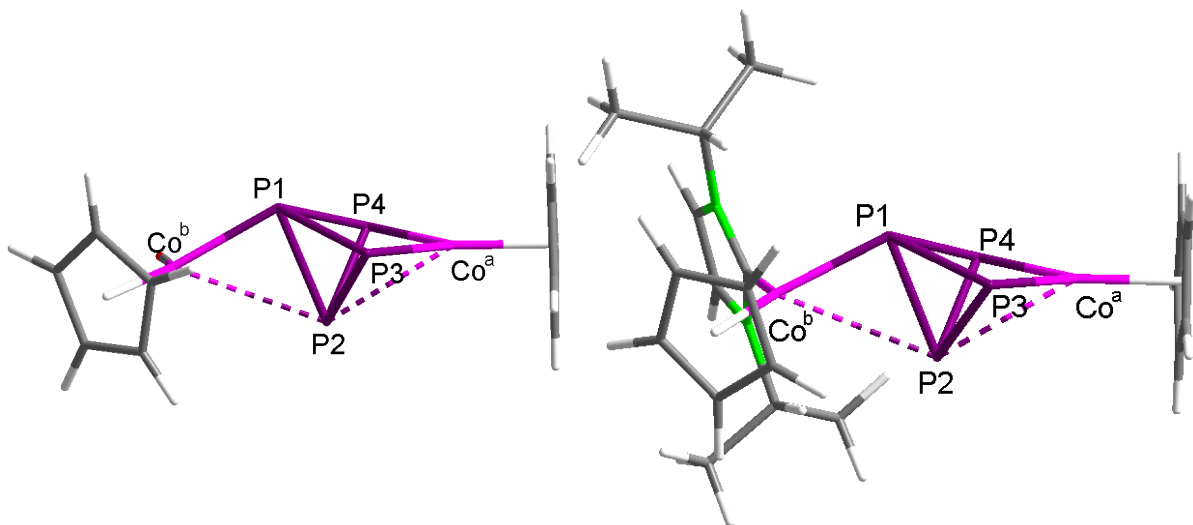


Abbildung 50 - Optimierte Strukturen der Übergangszustände **TS4**. Bindungslängen in **TS4CO** (Å): P1–P2 2,295; P1–P3 2,313; P1–P4 2,299; P2–P3 2,275; P2–P4 2,273; P3–P4 3,047; Co^a–P2 2,710; Co^a–P3 2,186; Co^a–P4 2,195; Co^b–P1 2,221; Co^b–P2 2,993. Bindungslängen in **TS4NHC** (Å): P1–P2 2,285; P1–P3 2,316; P1–P4 2,322; P2–P3 2,271; P2–P4 2,272; P3–P4 3,022; Co^a–P2 2,738; Co^a–P3 2,191; Co^a–P4 2,192; Co^b–P1 2,191; Co^b–P2 3,024.

Nach der Bildung der Intermediate $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_4)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{L})]$ aus der Dissoziation eines Coliganden L an Co^a verändert sich die zentrale P₄ Einheit durch Umlagerung von der Butterfly-Geometrie hin zu einem *cyclo*-P₄ Liganden in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^a(\mu,\eta^{4:1}\text{-P}_4)\text{Co}^b(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{L})]$. Dieser Prozess vollzieht sich über die in Abbildung

50 dargestellten Übergangszustände **TS4CO** und **TS4NHC**. Die Triebkraft dieser Umwandlung ist die Absättigung der freien Koordinationsstellen an Co^a durch Koordination an alle vier Phosphoratome. Betrachtet man *cyclo*- P_4 als neutralen Liganden, der vier Elektronen liefert, bekäme Co^a dadurch eine 18 VE-Konfiguration. Die Umlagerung besteht aus einer Planarisierung der P_4 Butterfly-Struktur, die sowohl eine Spaltung der P1-P2 -Bindung als auch der $\text{Co}^b\text{-P2}$ -Bindung erfordert. Gleichzeitig wird aber zwischen Co^a und P2 eine neue Bindung gebildet, so dass man hier von einer konzertierten Bindungsmetathese sprechen kann. Diesen Vorgang macht die Analyse der imaginären Schwingungsmoden in den Übergangszuständen **TS4CO** und **TS4NHC** sichtbar. Die jeweils einzige imaginäre Mode bei -136 cm^{-1} (**TS4CO**) bzw. $-107,9\text{ cm}^{-1}$ (**TS4NHC**) repräsentiert die Bewegung des Phosphoratoms P2 weg von Co^b und hin zu Co^a , symbolisch dargestellt durch die gestrichelten Linien in Abbildung 50. Insgesamt hat diese Bindungsmetathese ein flaches Energieprofil. Der Übergangszustand **TS4CO** liegt nur $+20,63\text{ kJ/mol}$ über dem Intermediat $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_4)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})]$. Für das NHC-substituierte System ist die Barriere mit $+42,88\text{ kJ/mol}$ etwas höher.

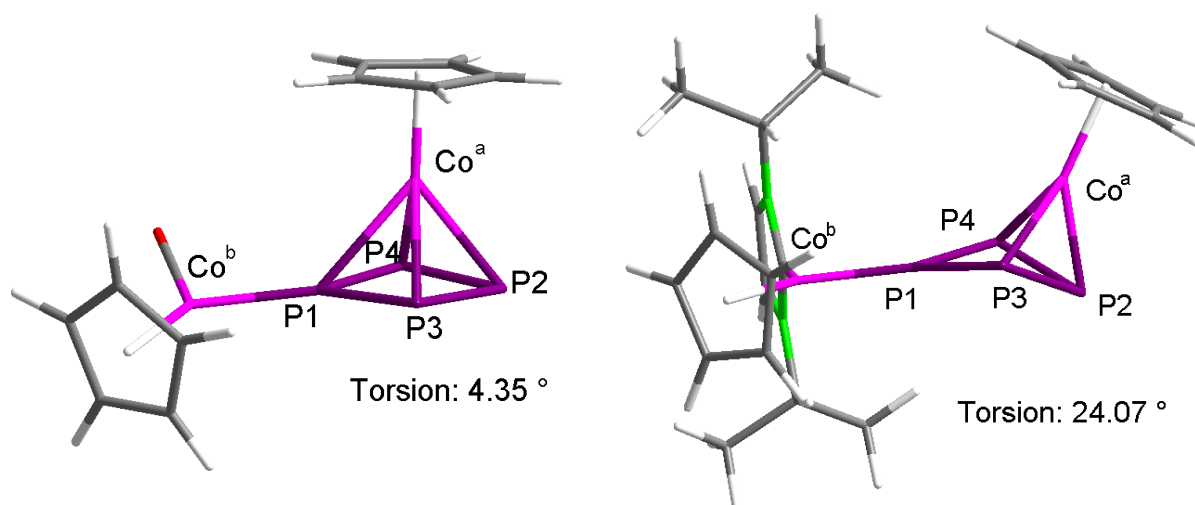


Abbildung 51 - Optimierte Strukturen der Intermediate $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^a(\mu, \eta^{4:1}\text{-P}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^b(\text{L})]$ mit dem Torsionswinkel des *cyclo*- P_4 Liganden. Als Torsion wurde der Diederwinkel in P1-P3-P2-P4 definiert. Bindungslängen und -Winkel in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^a(\mu, \eta^{4:1}\text{-P}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^b(\text{CO})]$ (Å, deg.): $\text{P1}\dots\text{P2}$ 3,037; P1-P3 2,193; P1-P4 2,198; P2-P3 2,221; P2-P4 2,220; $\text{P3}\dots\text{P4}$ 3,201; $\text{Co}^a\text{-P1}$ 2,428 $\text{Co}^a\text{-P2}$ 2,346; $\text{Co}^a\text{-P3}$ 2,379; $\text{Co}^a\text{-P4}$ 2,378; $\text{Co}^b\text{-P1}$ 2,141; P1-P3-P2-P4 4,35°. Bindungslängen und -Winkel in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^a(\mu, \eta^{4:1}\text{-P}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^b(i\text{Pr}_2\text{Im})]$ (Å, deg.): $\text{P1}\dots\text{P2}$ 3,050; P1-P3 2,230; P1-P4 2,228; P2-P3 2,261; P2-P4 2,263; $\text{P3}\dots\text{P4}$ 3,152; $\text{Co}^a\text{-P1}$ 3,122 $\text{Co}^a\text{-P2}$ 2,101; $\text{Co}^a\text{-P3}$ 2,363; $\text{Co}^a\text{-P4}$ 2,364; $\text{Co}^b\text{-P1}$ 2,096; P1-P3-P2-P4 24,07°.

Die optimierten Strukturen der Intermediate $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^a(\mu, \eta^{4:1}\text{-P}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^b(\text{L})]$ (siehe Abbildung 51) unterscheiden sich leicht je nach Art des Liganden L . Für $\text{L} = \text{CO}$ zeigt der *cyclo*-

P_4 Ligand in $[(\eta^5-C_5H_5)Co^a(\mu,\eta^{4:1}-P_4)(\eta^5-C_5H_5)Co^b(CO)]$ alle Struktureigenschaften eines regelmäßigen Quadrates mit nur geringen Unterschieden in den Bindungsabständen der P–P Bindungen. Dies lässt den Schluss zu, dass es sich bei dem P_4^{2-} -Liganden hier um ein π -aromatisches System handelt. In $[(\eta^5-C_5H_5)Co^a(\mu,\eta^{4:1}-P_4)(\eta^5-C_5H_5)Co^b(iPr_2Im)]$ ist der *cyclo*- P_4 Ligand hingegen deutlich abgewinkelt, sichtbar an dem Torsionswinkel von $24,07^\circ$. Dort kann die Koordination des P_4 Ringes an die Metallzentren eher als $\eta^3-\eta^1$ Koordination beschrieben werden.

Komplexe mit π -aromatischen *cyclo*- P_4 Liganden sind in der Literatur bekannt, wurden jedoch noch nicht explizit als Intermediate in kobaltvermittelten P_4 -Spaltungsreaktionen beschrieben. Der Fund dieser Zwischenstufen durch Berechnung eines möglichen Reaktionspfades liefert aber eine Erklärung für die experimentelle Beobachtung zweier unterschiedlicher Isomere des folgenden Intermediates $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(\mu,\eta^{4:2}-P_4)Co(iPr_2Im)(\eta^5-C_5Me_5)]$. Dort wurden in der eigenen Arbeitsgruppe durch Kristallstrukturanalyse zwei Strukturen gefunden, die sich in der Position der *iPr*₂Im und $\eta^5-C_5Me_5$ Liganden relativ zum $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(\mu,\eta^4-P_4)]$ -Fragment voneinander unterscheiden. Die Existenz einer vorausgehenden Zwischenstufe, bei der sich das $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(iPr_2Im)]$ -Fragment frei um eine Co–P-Bindung drehen kann, bevor Kobalt in eine P–P-Bindung inseriert, würde diesen Befund erklären. Durch Berechnung einer solchen Rotation für das Intermediat $[(\eta^5-C_5H_5)Co^a(\mu,\eta^{4:1}-P_4)(\eta^5-C_5H_5)Co^b(iPr_2Im)]$ konnte die Rotationsbarriere zu $+34,27$ kJ/mol bestimmt werden. Angesichts der erhöhten Temperatur, bei der die Reaktion an dieser Stelle abläuft, stellt eine Barriere dieser Höhe keine nennenswerte Behinderung für die Rotation dar. Eine alternative Erklärung für die zwei unterschiedlichen Isomere wäre eine vollständige Dissoziation des gesamten $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(iPr_2Im)]$ -Fragments aus $[(\eta^5-C_5H_5)Co^a(\mu,\eta^{4:1}-P_4)(\eta^5-C_5H_5)Co^b(L)]$ mit anschließender Rekombination zu einem der beiden Isomere. Durch die Dissoziation entstünde dabei kurzzeitig ein *singulett*- $[(\eta^5-C_5H_5)Co(\eta^4-P_4)]$ - und ein *triplett*- $[(\eta^5-C_5H_5)Co(iPr_2Im)]$ -Fragment. Dieser Weg würde theoretisch über einen Energieberg von $+114,91$ kJ/mol führen und ist somit höchst ungünstig. Ebenfalls in Betracht gezogen wurde eine mögliche Nebenreaktion, in der nach erfolgter Dissoziation der Intermediate $[(\eta^5-C_5H_5)Co^a(\mu,\eta^{4:1}-P_4)(\eta^5-C_5H_5)Co^b(L)]$ in die Fragmente $[(\eta^5-C_5H_5)Co(\eta^4-P_4)]$ und $[(\eta^5-C_5H_5)Co(L)]$ der zuvor abgespaltene Ligand CO oder *iPr*₂Im wieder an $[(\eta^5-C_5H_5)Co(L)]$ anlagert, wodurch der Komplex $[(\eta^5-C_5H_5)Co(L)_2]$ gebildet werden würde. Interessanterweise sagen die Rechenergebnisse für $L = iPr_2Im$ einen

endothermen Verlauf dieser Reaktion voraus ($\Delta H = +41,5$ kJ/mol), für $L = \text{CO}$ wäre diese Reaktion aber energetisch günstig ($\Delta H = -40,71$ kJ/mol). Dieses Ergebnis ist ein essentieller Unterschied zwischen den beiden untersuchten Systemen und könnte eine einfache Erklärung dafür liefern, warum die Bildung von $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]_2\}$ im Experiment für die Reaktion mit $L = i\text{Pr}_2\text{Im}$ in hohen Ausbeuten gelingt, während es aus Reaktionen mit $L = \text{CO}$ nur in geringen Ausbeuten isoliert werden konnte. Der Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-P}_4)]$ sollte, sofern er tatsächlich in Reaktionen mit $L = \text{CO}$ gebildet wird, eine sehr reaktive Spezies sein, die zur Bildung von oligomeren organometallischen Polyphosphidokomplexen neigen könnte. Es gibt in der Literatur bisher jedoch keine Anhaltspunkte für eine eventuelle Isolierung solcher Produkte aus den entsprechenden Reaktionen.

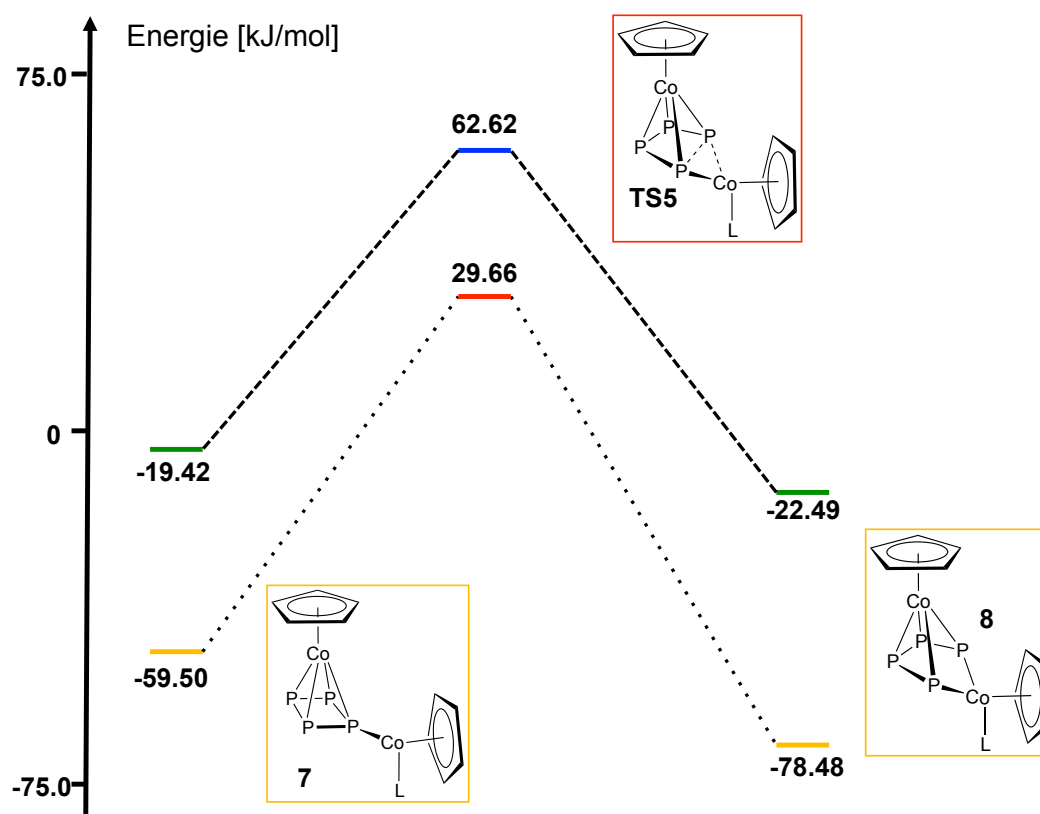


Abbildung 52 - Vorgeschlagener Reaktionspfad für die intramolekulare Insertion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]$ in eine P–P-Bindung der Intermediate $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^a(\mu, \eta^{4:1}\text{-P}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^b(\text{L})]$.

Die Bildung der Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^a(\mu, \eta^{4:2}\text{-P}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^b(\text{L})]$ aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^a(\mu, \eta^{4:1}\text{-P}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^b(\text{L})]$, also die oxidative Insertion des $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^b(\text{L})]$ -Fragments in eine der P–P-Bindungen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^a(\eta^4\text{-P}_4)]$ ist für beide betrachtete Systeme eine exothermer Vorgang. In beiden Fällen ist das gebildete Intermediat der Vorstufe gegenüber thermodynamisch begünstigt. Bei dem carbonylsubstituierten System beträgt der Energiegewinn $-3,07$ kJ/mol, für das

carbensubstituierte System -18,98 kJ/mol. Die Reaktionsbarriere für die Insertion ist jedoch in beiden Fällen sehr hoch: für den Übergang von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^a(\mu,\eta^{4:1}\text{-P}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^b(\text{CO})]$ zu **TS5CO** beträgt der Energieunterschied +82,04 kJ/mol, für den Übergang von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^a(\mu,\eta^{4:1}\text{-P}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^b(i\text{Pr}_2\text{Im})]$ zu **TS5NHC** +89,16 kJ/mol. Anzumerken ist, dass diese Barrieren höher sind als für die ersten beiden oxidativen Additionen von Kobalt in eine P–P-Bindung. Die imaginären Schwingungsmoden der Übergangszustände liegen bei $-144,4\text{ cm}^{-1}$ (**TS5CO**) und $-119,5\text{ cm}^{-1}$ (**TS5NHC**) und repräsentieren die Bewegung des η^1 -koordinierten Kobaltkomplex-Fragments in Richtung einer Kante des P_4 -Liganden.

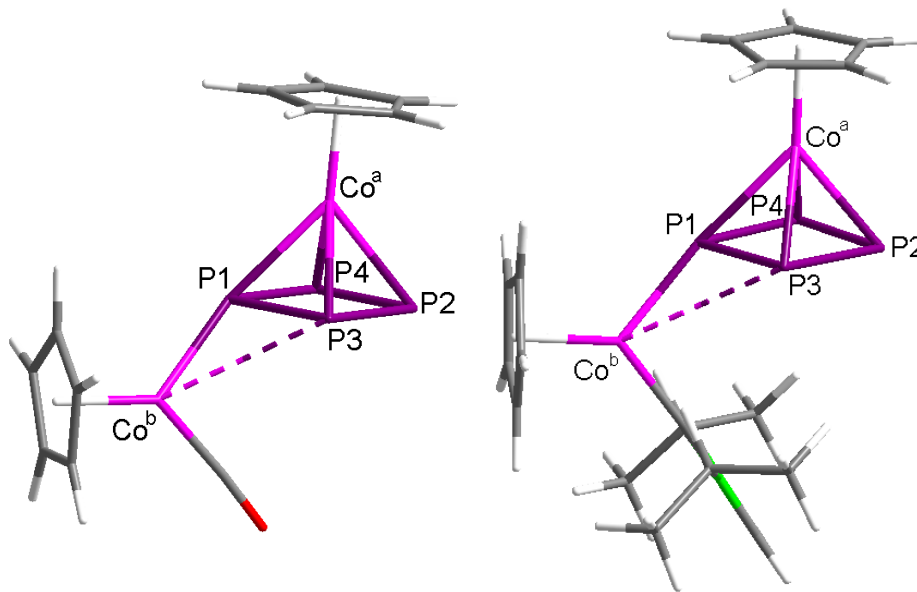


Abbildung 53 - Optimierte Strukturen der Übergangszustände **TS5CO** und **TS5NHC**. Bindungslängen in **TS5CO** (Å): P1–P4 2,225; P2–P3 2,224; P2–P4 2,211; P1–P3 2,264; Co^a–P1 2,405; Co^a–P3 2,352; Co^a–P2 2,369; Co^a–P4 2,407; Co^b–P1 2,280; Co^b–P3 3,289. Bindungslängen in **TS5NHC** (Å): P1–P4 2,235; P2–P3 2,227; P2–P4 2,214; P1–P3 2,266; Co^a–P1 2,479; Co^a–P3 2,331; Co^a–P2 2,352; Co^a–P4 2,386; Co^b–P1 2,265; Co^b–P3 3,380.

Das Pentamethylcyclopentadienyl-Analogon von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^a(\mu,\eta^{4:2}\text{-P}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^b(i\text{Pr}_2\text{Im})]$ konnte aus der Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ mit P_4 isoliert werden. Die optimierte Struktur stimmt mit der experimentell ermittelten gut überein. Abweichungen finden sich hauptsächlich in etwas verlängerten P–P-Bindungsabständen: P1–P4, P3–P2 2,213 Å; P2–P4 2,196 Å; (exp: P1–P2 2,1777(17) Å, P2–P3 2,1442(19) Å); P1...P3 2,768 Å (exp: 2,5562(16) Å). Im Gegensatz zum P1–P3 Abstand von 2,5562(16) Å in der gemessenen Kristallstruktur, schließt der größere berechnete Abstand von 2,768 Å eine schwache bindende Wechselwirkung zwischen den beiden Phosphoratomen aus. Die optimierte Struktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^a(\mu,\eta^{4:2}\text{-P}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^b(\text{CO})]$ weist insgesamt die gleichen Merkmale wie die von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^a(\mu,\eta^{4:2}\text{-P}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^b(i\text{Pr}_2\text{Im})]$ auf, geringe

Abweichungen existieren innerhalb des P₄ Liganden und in den minimal längeren Co^b-P Abständen (Abbildung 54).

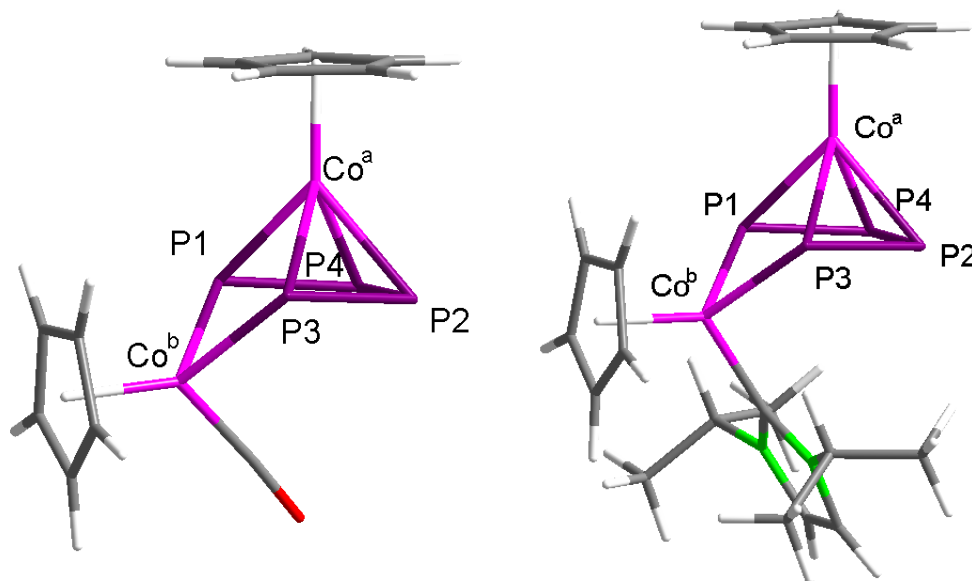


Abbildung 54 - Optimierte Strukturen der Intermediate $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^a(\mu,\eta^{4:2}\text{-P}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^b(\text{L})]$ mit ausgewählten Bindungslängen. Detaillierte Bindungslängen in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^a(\mu,\eta^{4:2}\text{-P}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^b(\text{CO})]$ (Å): P1-P4, P3-P2 2,211; P2-P4 2,200; P1...P3 2,801; Co^a-P1, Co^a-P3 2,350; Co^a-P2, Co^a-P4 2,360; Co^b-P1, Co^b-P3 2,318. Detaillierte Bindungslängen in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^a(\mu,\eta^{4:2}\text{-P}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^b(i\text{Pr}_2\text{Im})]$ (Å): P1-P4, P3-P2 2,213; P2-P4 2,196; P1...P3 2,768; Co^a-P1, Co^a-P3 2,355; Co^a-P2, Co^a-P4 2,351; Co^b-P1, Co^b-P3 2,276.

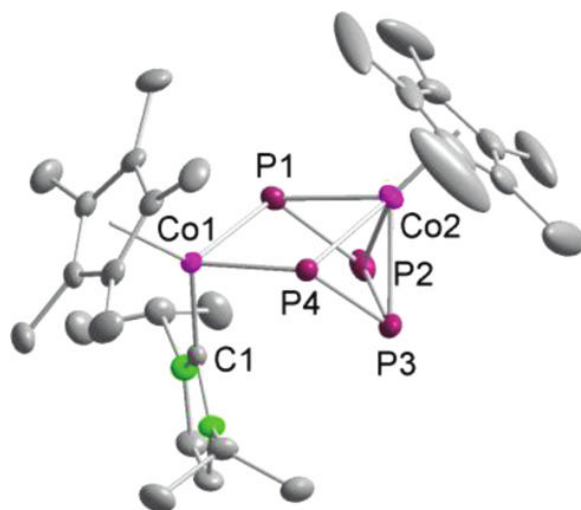


Abbildung 55 - Darstellung der Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{4:2}\text{-P}_4)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$ nach Radius *et al.* ^[125] Bindungslängen (Å): Co1–Cp*_{centroid} 1,78538(3); Co1–C1 1,932(4); Co1–P1 2,2407(12); Co1–P4 2,2298(13); Co2–Cp*_{centroid} 1,7120(3); Co2–P1 2,3130(14); Co2–P2 2,2865(13); Co2–P3 2,2893(14); Co2–P4 2,2997(12); P1–P2 2,1777(17); P2–P3 2,1442(19); P3–P4 2,1748(16); P1…P4 2,5562(16); C1–Co1–P1 96,46(12); C1–Co1–P4 96,11(13); C1–Co1–Cp*_{centroid} 127,53(1); Co1–P4(Ebene) 126,41(2); P1–P2–P3 95,73(7); P2–P3–P4 95,14(7); Cp*_{centroid}–Co2–P4(centroid) 174,16(1).

Aufgrund der Unterschiede zwischen der berechneten Struktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^a(\mu,\eta^{4:2}\text{-P}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^b(i\text{Pr}_2\text{Im})]$ und der experimentell ermittelten Struktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{4:2}\text{-P}_4)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$ wurde auch hier ein linearer Transit berechnet, um zu quantifizieren um welchen Energiebetrag die Öffnung der P1–P3-Kante des *cyclo*-P₄ Liganden den Komplex stabilisiert. Dazu wurde schrittweise die Verlängerung des P1–P3-Abstandes von dem jeweiligen Wert aus den Übergangszuständen **TS5** auf die in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^a(\mu,\eta^{4:2}\text{-P}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^b(\text{L})]$ optimierte Bindungslänge berechnet. Aus den Ergebnissen der Rechnungen geht hervor, dass diese Öffnung einen eher flachen Potenzialverlauf hat, der für L = CO einen Energiegewinn von -36,57 kJ/mol ergibt und bei L = *iPr*₂Im den Komplex um -33,61 kJ/mol stabilisiert. Trotz vollständiger Optimierung der Reststruktur bei jedem Schritt des linearen Transits konnte beobachtet werden, dass in beiden Beispielen das Kobaltzentrum Co^b auch bei Verkürzung der Bindung an P1 und P3 koordiniert bleibt. Dieses Ergebnis wiederum suggeriert, dass die Übergangszustände **TS5** in Wahrheit zur η²-Koordination des Fragments $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^b(\text{L})]$ an die P1–P3-Bindung führen. Darüber hinaus traten in der Potenzialkurve des linearen Transits der Bindungsöffnung keine stationären Punkte auf. Somit ist die eigentliche Insertion von Co^b in die P1–P3-Bindung ein Prozess ohne Übergangszustand.

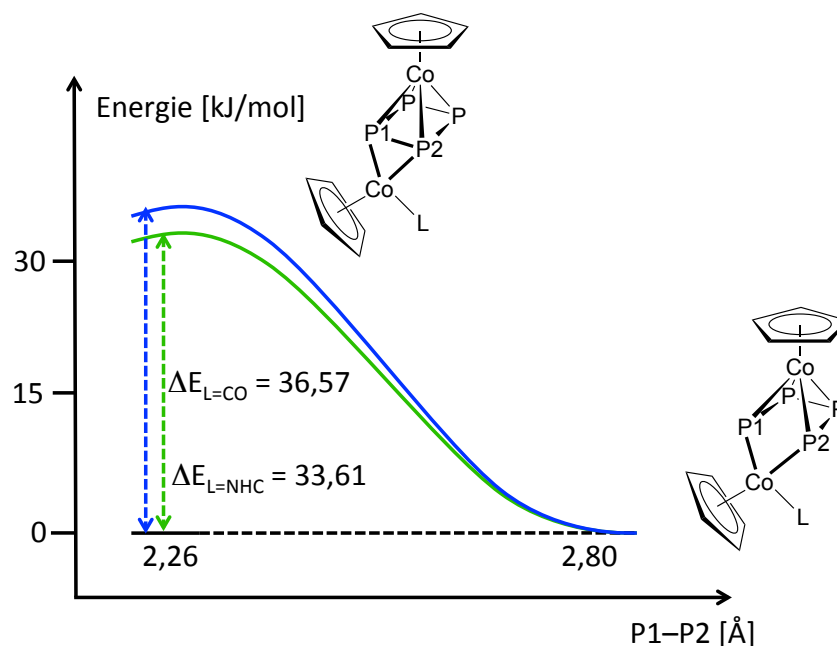


Abbildung 56 - Energieverlauf des linearen Transits einer Aufweitung der P1–P2-Kante von 2,26 Å auf 2,80 Å Abstand in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{4:2}\text{-P}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]$. L = CO blaue Kurve, L = NHC grüne Kurve.

Der letzte Schritt der Reaktionssequenz beinhaltet die Dissoziation des verbleibenden Coliganden L (vgl. Abbildung 58). Die berechnete Reaktionsbarriere für diesen Schritt ist für L = CO sehr groß. Berechnet wurde eine benötigte Energie von +137,07 für den Übergang von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^a(\mu,\eta^{4:2}\text{-P}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^b(\text{CO})]$ zu **TS6CO**. Für L = *i*Pr₂Im hingegen ist dieselbe Barriere mit nur +67,99 kJ/mol gerade halb so hoch. Die hohen Temperaturen von 135 °C, die an diesem Punkt des Reaktionsverlaufs eingesetzt werden müssen um das Endprodukt zu erhalten, begünstigen zusätzlich die Dissoziation des Carbens, da dieses einen größeren Entropieeffekt besitzt als CO. Die imaginären Schwingungsmoden der Übergangszustände **TS6** zeigen, dass Dissoziation des Liganden und Bewegung des dadurch entstehenden $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]$ -Fragments hin zur Ausbildung des Endproduktes $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)\}_2]$ gleichzeitig ablaufen.

Dritter Teil der Reaktion: Dissoziation des zweiten Liganden und Bildung des Produkts $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)\}_2$

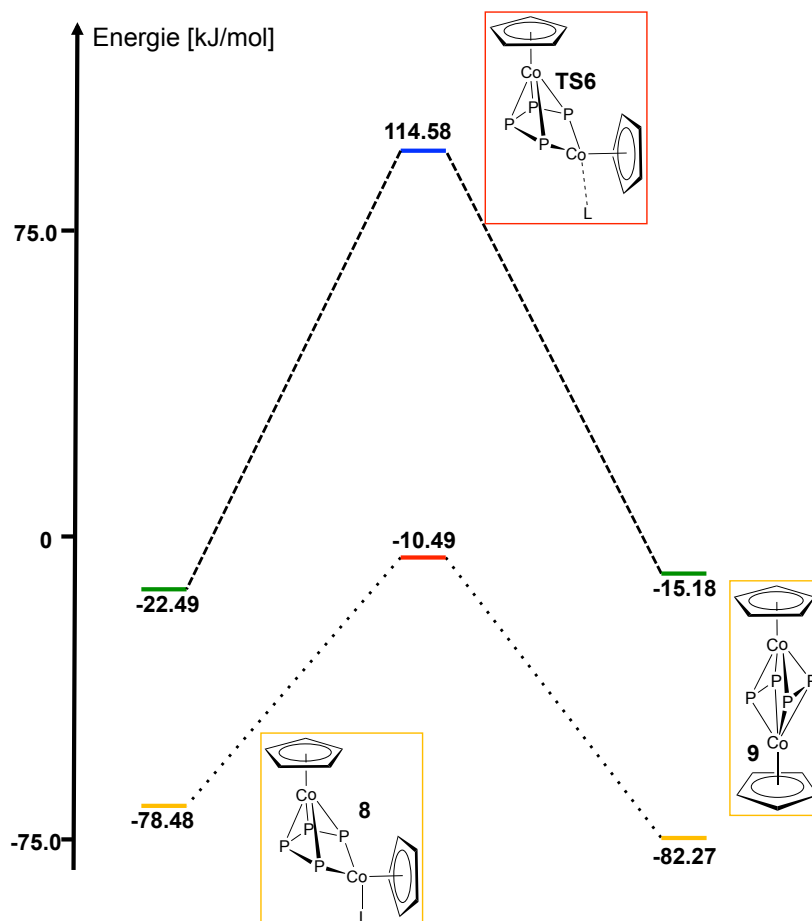


Abbildung 57 - Vorgeschlagener Mechanismus für den letzten Schritt der Reaktionssequenz, die Dissoziation des zweiten Coliganden L und Ausbildung des Endproduktes $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)\}_2$.

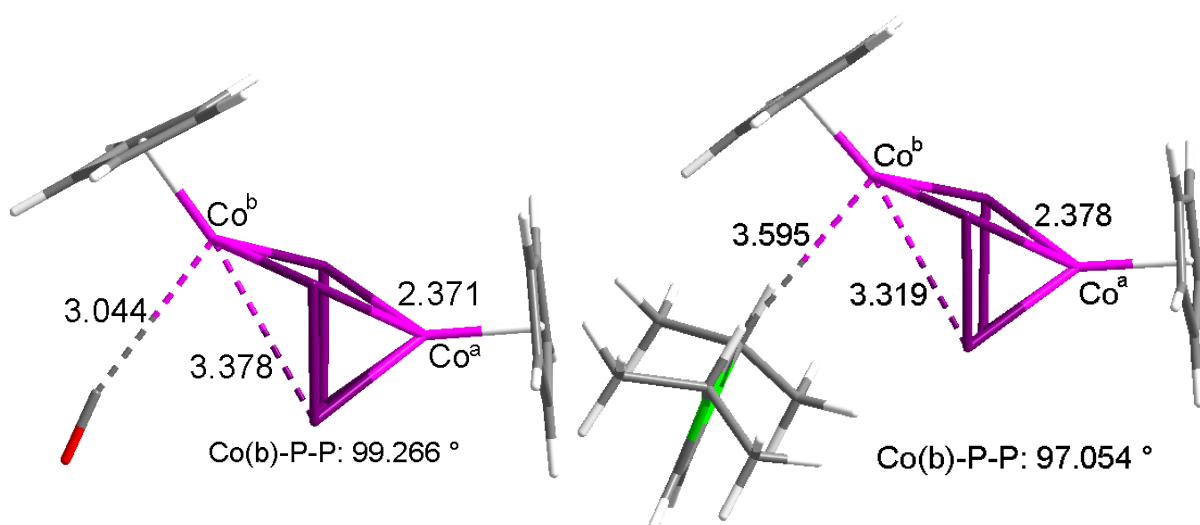


Abbildung 58 - Optimierte Strukturen der Übergangszustände TS6CO und TS6NHC mit den wesentlichen Bindungslängen und -Winkeln.

Das Endprodukt beider betrachteter Reaktionsverläufe ist der Komplex $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)\}_2]$. Im Falle des carbonylsubstituierten Systems ist die Bildung des Endprodukts aus den Edukten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ und P_4 ein insgesamt fast thermoneutraler Prozess. Die Energiebilanz der Reaktion unter Berücksichtigung von Entropie beträgt $-15,18$ kJ/mol. Die Bildung des Endproduktes wird darüber hinaus zusätzlich durch eine vergleichsweise hohe Energiebarriere von $+137,07$ kJ/mol für die Dissoziation des zweiten Carbonylliganden erschwert. Betrachtet man die Energiebilanz des carbensubstituierten Systems für die Gesamtreaktion, so ist die Bildung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)\}_2]$ aus den Edukten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ und P_4 ein exergoner Prozess mit $-88,27$ kJ/mol Energiegewinn im Verlauf der Reaktion zum Endprodukt. Der Unterschied wird hauptsächlich durch den Einfluss der höheren Entropie der dissoziierenden Carbenliganden hervorgerufen. Die Reaktion ist somit hauptsächlich entropiegetrieben und gelingt deswegen mit dem Liganden $i\text{Pr}_2\text{Im}$ bei erhöhten Temperaturen besser.

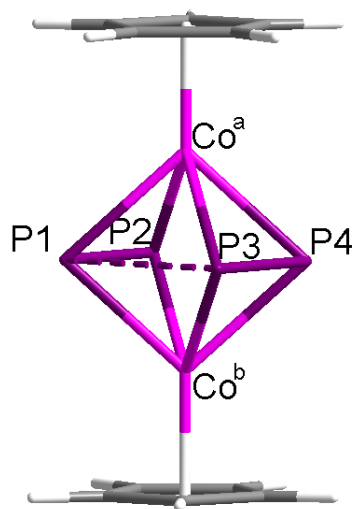


Abbildung 59 - Optimierte Struktur des Produktes $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)\}_2]$. Wesentliche Bindungslängen (experimentell ermittelte Längen in Klammern ^[116]): P1-P2, P3-P4 2,098 Å (2,053 Å / 2,058 Å), P1...P3, P2...P4 2,823 Å (2,737 Å / 2,705 Å), Co-P₄ 2,379 (2,30 - 2,31 Å).

Die durch Einkristall-Strukturuntersuchung ermittelte Struktur von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)\}_2]$ wird durch die optimierte Struktur gut reproduziert. Vor allem die P–P-Bindungslängen der beiden P₂-Einheiten sind beinahe deckungsgleich wiedergegeben (berechnet: 2,098 Å; Experiment: 2,053 und 2,058 Å). Wie jedoch schon in den Intermediaten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^a(\mu,\eta^{4:2}\text{-P}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^b(\text{L})]$ beobachtet, werden in der optimierten Struktur die Abstände der nicht aneinander gebundenen Phosphoratome zueinander überschätzt. Hier

sagt die Optimierung Abstände von 2,823 Å voraus, während diese im Experiment zu 2,737 und 2,705 Å bestimmt wurden.

Der Produktkomplex $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)\}_2]$ kann formal in die Bestandteile $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co(III)}]^{2+}$ und $[\text{P}_2]^{2-}$ zerlegt werden. Daraus ergibt sich das Gesamtbild eines Komplexes in dem zwei zweifach negativ geladene P_2 Moleküle zwei dikationische Kobalt(III)-Komplexe miteinander verbrücken. In Cyclovoltametrieexperimenten konnten Geiger *et al.* am analogen Komplex $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3)\text{Co}(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)\}_2]$ zeigen, dass dieser bei $E_{1/2} = -0,33$ V zu reversibler Oxidation zum Kation und bei $E_{1/2} = 0,33$ V zu teilweise reversibler Oxidation zum Dikation befähigt ist. ^[127]

Darauf aufbauend wurde die Struktur eines hypothetischen Dikations von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)\}_2]$ optimiert (siehe Abbildung 60). Das Ergebnis ergab wie erwartet einen Sandwichkomplex mit drei Ebenen, wobei die mittlere Ebene ein *cyclo*- P_4 Ring mit regelmäßigen Kantenlängen ist. Die P–P-Abstände von 2,316 Å und Co–P-Abstände von 2,378 Å ergeben zusammengenommen außerdem das Bild einer zentralen heterokubanartigen Einheit, deren Kobaltatome von Cyclopentadienyl-Ringen überdacht sind. Betrachtet man diese Einheit unter dem Isolobalprinzip, so wäre sie ein Co_2P_4 -Octaeder mit Analogie zu einem $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ Cluster, wobei $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]$ und P jeweils isolobal zu BH wären.

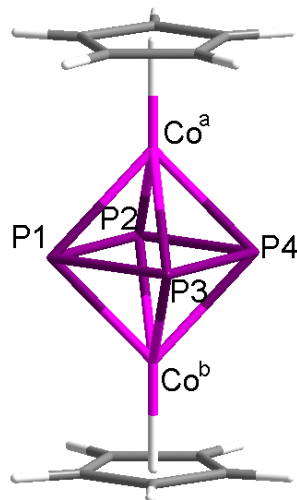


Abbildung 60 - Optimierte Struktur von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)\}_2]^{2+}$. Bindungsabstände (Å): alle P–P 2,316; alle Co–P 2,378.

Um die Ligandeneigenschaften des *cyclo*- P_4 Liganden besser verstehen zu können und dann daraus Rückschlüsse auf die veränderte Bindungssituation in $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)\}_2]$ zu ziehen, wurde auch $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)\}_2]^{2+}$ mittels Fragmentanalyse untersucht. Hierzu

wurde der Komplex in die Fragmente $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]_2^{4+}$ und cyclo-P_4^{2-} zerlegt um anschließend ein FMO-Diagramm der Wechselwirkungen zwischen diesen Fragmenten miteinander aufstellen zu können.

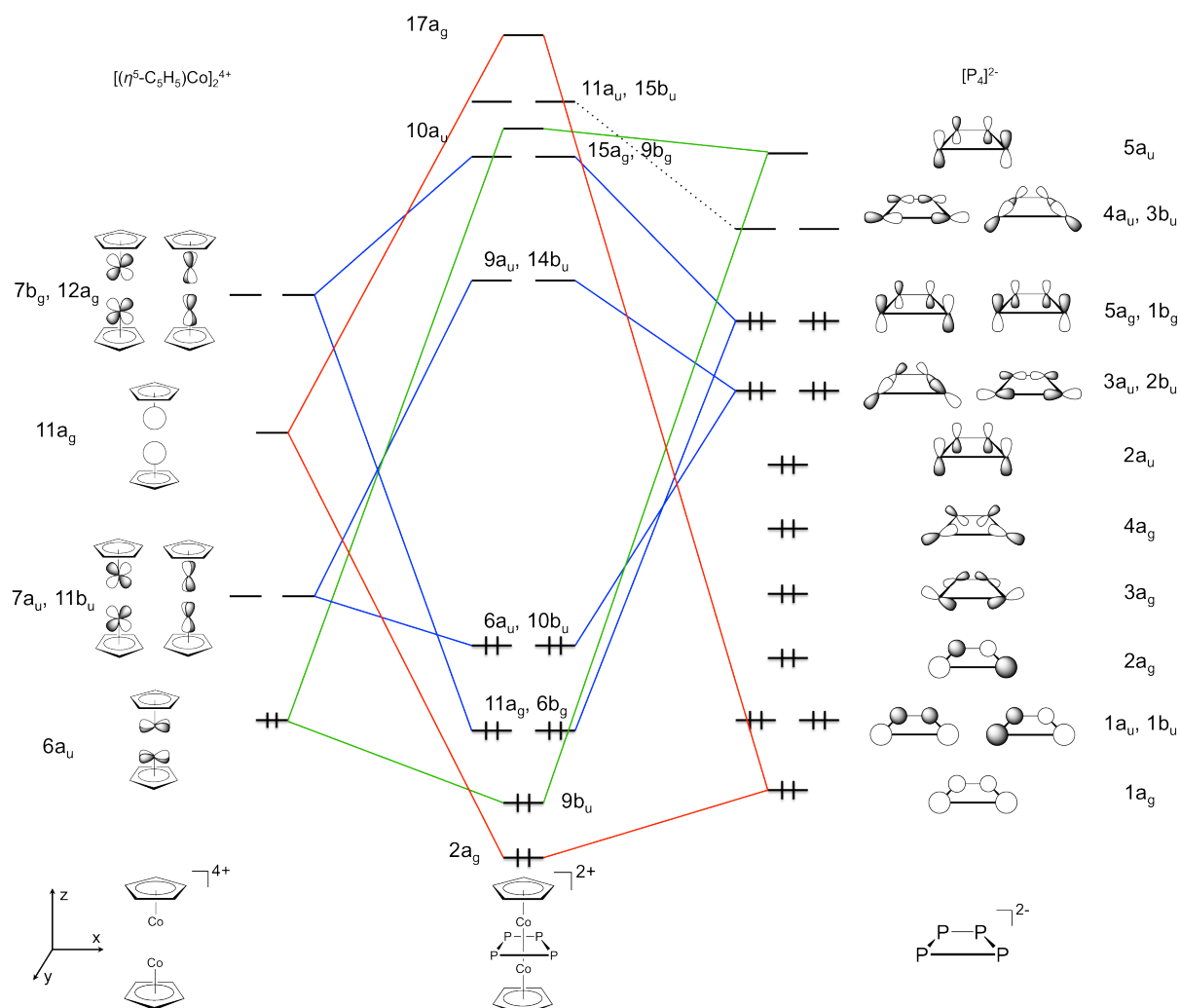


Abbildung 61 - FMO-Diagramm der bindenden Wechselwirkungen zwischen den Fragmenten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]_2^{4+}$ (linke Seite) und cyclo-P_4^{2-} (rechte Seite) im Dikation $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)]_2\}^{2+}$. Zur Vereinfachung der Darstellung wurden auf der Seite des $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]_2^{4+}$ -Fragments nur kobaltzentrierte Orbitale abgebildet, die an der Bindungsbildung zu cyclo-P_4^{2-} beteiligt sind. Rote Verbindungslinien zeigen σ -Wechselwirkungen, blaue π -Bindungen und grüne δ -Bindungen. Geringfügige oder nichtbindende Wechselwirkungen und Orbitale wurden zur Vereinfachung der Darstellung weggelassen. Um die einzelnen Bindungsbeiträge separieren zu können, wurden die Fragmente innerhalb C_{2h} -Symmetrie berechnet. Dadurch treten pseudo-entartete Orbitale mit marginalen Energieunterschieden auf, die in höheren Symmetrien tatsächlich entartet wären.

Abbildung 61 zeigt die wesentlichen Wechselwirkungen zwischen den Komplexfragmenten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]_2^{4+}$ (linke Seite) und cyclo-P_4^{2-} (rechte Seite), die zur Bindungsbildung in $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)]_2\}^{2+}$ beitragen. Die σ -Bindung wird hauptsächlich durch eine Wechselwirkung des besetzten $1a_g$ Orbitals an cyclo-P_4^{2-} mit dem unbesetzten Orbital $11a_g$

an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]_2^{4+}$ gebildet. Beide Fragmentorbitale haben starken s-Charakter, das am Kobalt lokalisierte $11a_g$ besitzt zusätzlich Beimischung eines d_z^2 -Orbitals und kann als sd-Hybridorbital beschrieben werden. π -Wechselwirkungen finden sich zwischen den pseudo-entarteten Orbitalen $7a_u/11b_u$ und $7b_g/12a_g$ am zweikernigen Metallkomplexfragment und den Orbitalpaaren $3a_u/2b_u$ und $1b_g/5a_g$ an $\text{cyclo-}[P_4]^{2-}$. Rückbindung wird über die δ -Wechselwirkung aufgebaut. Hierfür wechselwirkt ein besetztes Orbital $6a_u$ an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]_2^{4+}$ mit einem unbesetzten Orbital an $\text{cyclo-}[P_4]^{2-}$ mit antibindendem p-Charakter ($5a_u$). Insgesamt deuten die Rechenergebnisse darauf hin, dass das $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)]_2\}^{2+}$ Kation eine stabile elektronische Struktur mit einer HOMO-LUMO-Lücke von 1,163 eV besitzen sollte.

Der genauere Blick auf die Molekülorbitale des Dikations offenbart mit dem Orbitalsatz $11a_u/15b_u$ den Mechanismus, der bei Reduktion des Dikations zum neutralen Komplex $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)]_2\}$ für den Bindungsbruch im cyclo-P_4 Liganden verantwortlich sein könnte. Die unbesetzten Molekülorbitale $11a_u/15b_u$ sind größtenteils am P_4 -Liganden lokalisiert und nehmen an keiner Bindungsbildung teil. Auffällig ist jedoch, dass sie beide eine antibindende Kombination von aufeinander gerichteten p-Orbitalen an zwei benachbarten Phosphoratomen der cyclo-P_4 Einheit sind. Durch Besetzung dieser Orbitale mit Elektronen im Zuge einer Reduktion der dikationischen Spezies würde es zu einem Bindungsbruch zwischen benachbarten Phosphoratomen kommen, wodurch der gleichmäßige P_4 -Ring in zwei P_2 -Einheiten gespalten werden würde. Genauere Rechnungen stützen diese Annahme. Was man beobachten kann, ist das Auftreten eines Jahn-Teller-Effekts bei dem Übergang vom Dikation $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)]_2\}^{2+}$ zu $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)]_2\}$. Dieser wird hervorgerufen durch eine aufgehobene Entartung der Molekülorbitale $11a_u/15b_u$, wodurch das nun besetzte, antibindende Orbital $9a_u$ (im neutralen Komplex, zuvor $11a_u$ im Dikation) energetisch absinkt, während das Orbital $15b_u$ (in beiden Komplexen) destabilisiert wird (siehe Abbildung 62).

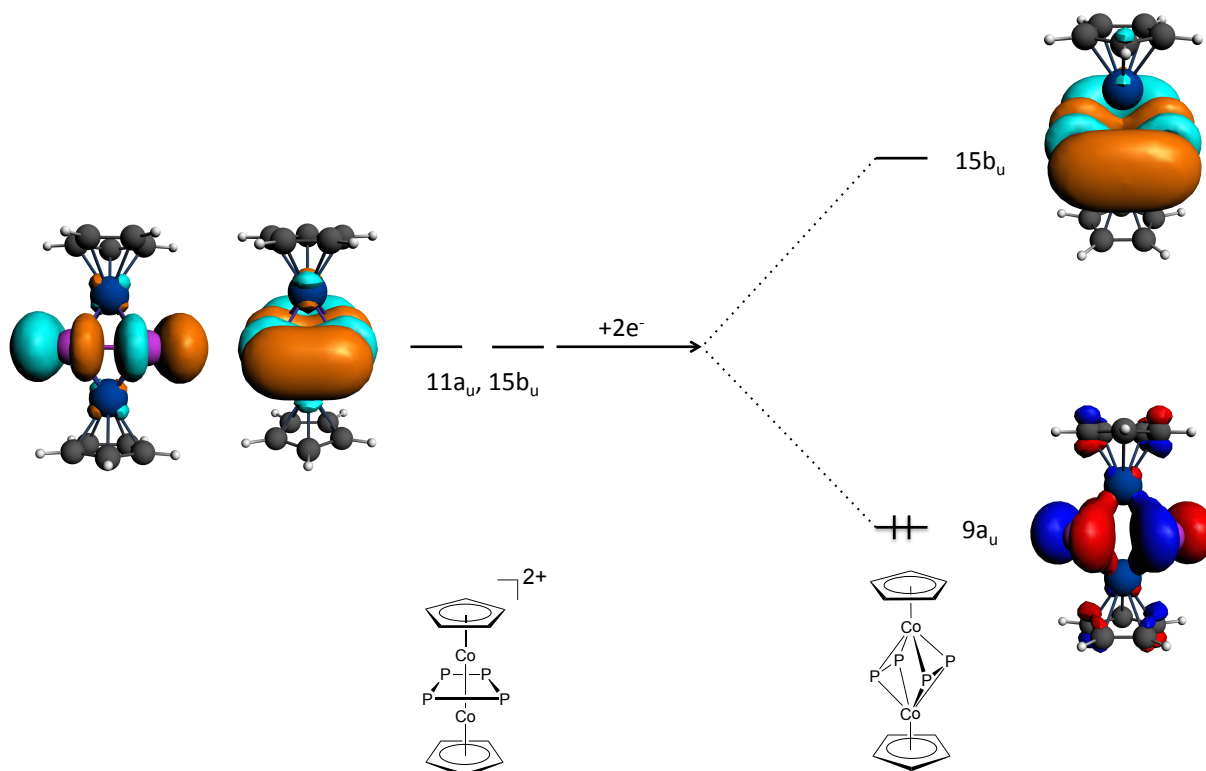


Abbildung 62 - Darstellung des Jahn-Teller-Effekts, der die Entartung der Orbitale $11a_u/15b_u$ aufhebt und zur Spaltung des *cyclo*- P_4 Liganden bei Reduktion des dikationischen Komplexes $[(\eta^5-C_5H_5)Co(\mu,\eta^{2:2}-P_2)]_2^{2+}$ führt.

Somit konnte in dieser Untersuchung der mögliche Mechanismus einer symmetrischen P_4 -Spaltungsreaktion am Halbsandwich-Komplexfragment $[(\eta^5-C_5H_5)Co(L)]$ aufgeklärt werden. Die berechneten Übergangszustände verbinden die experimentell gefundenen Intermediate miteinander und ergänzende instabile Intermediate erklären die Umwandlung des P_4 -Tetraeders zunächst in eine planare, Butadienyl-artige Einheit in $[(\eta^5-C_5H_5)Co^a(\mu,\eta^{4:2}-P_4)(\eta^5-C_5H_5)Co^b(L)]$, um schließlich in zwei P_2 -Hanteln in $[(\eta^5-C_5H_5)Co(\mu,\eta^{2:2}-P_2)]_2$ aufgebrochen zu werden. Die Auffaltung des zunächst tetraedrischen P_4 Liganden zur planaren Struktur erfolgt den Berechnungen zufolge mit einem sehr flachen Verlauf der Potenzialkurve der Reaktion, ohne stabile Zwischenstufen. Triebkraft für diesen Prozess ist eine koordinative Absättigung des Kobaltatoms, an dem die erste Ligandenabspaltung erfolgt.

Die Rechnungen zeigen auch, dass die zwei Abspaltungen der Coliganden L jeweils die essentiellen Schritte des Reaktionsmechanismus einleiten und somit sowohl thermodynamisch, als auch mechanistisch den Ausgang der Reaktion bestimmen. Die jeweiligen Übergangszustände der Ligandenabspaltungen stellen die wesentlichen thermodynamischen Barrieren der Gesamtreaktionen dar. Deutlich sichtbar wurde auch die

Bedeutung der Entropiebilanz im Verlaufe der Reaktion, deren Energiebilanz für beide Liganden L ohne Berücksichtigung der Entropie S der reagierenden Systeme ungünstig ausfallen würde. Darin findet sich auch die Erklärung für den effizienteren Verlauf der Reaktion mit $L = iPr_2Im$, verglichen mit der für $L = CO$. Der Entropiegewinn des Systems, der durch Abspaltung eines Carbenliganden erzielt wird, ist höher, als der einer Abspaltung eines Carbonylliganden und wird durch erhöhte Reaktionstemperatur noch weiter erhöht.

Bindungsanalysen der wichtigsten Intermediate zeigen die Beteiligung der Grenzorbitale am jeweiligen Kobaltkomplex-Fragment an den Co–P-Bindungen und erklären die Vorgänge, die bei zweifacher Oxidation des Produktkomplexes zu seinem Dikation ablaufen. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass im neutralen Produktkomplex die Spaltung des Phosphorliganden in zwei P_2 Hanteln durch Besetzung eines antibindenden Orbitals hervorgerufen wird, das hauptsächlich auf dem Phosphorliganden lokalisiert ist. Die Optimierung der Struktur eines hypothetischen Dikations des Produktes zeigt, dass dort der P_4 Ligand die quadratische Struktur eines π -aromatischen *cyclo*- P_4 Liganden besitzen sollte.

Im Zuge der Vervollständigung des Reaktionsmechanismus wurde ein bisher nicht im Experiment identifiziertes Intermediat gefunden, das für $L = CO$ einen regelmäßig geformten *cyclo*- P_4 -Liganden trägt. Dieser ist für $L = iPr_2Im$ nicht mehr planar und zeigt eine interessante strukturelle Abweichung vom gleichmäßigen *cyclo*- P_4 -Liganden, deren Ursache und Folgen im nächsten Kapitel diskutiert werden.

Kapitel 4 - Cyclo-P₄ als gemeinsames Intermediat
symmetrischer und asymmetrischer P₄-
Spaltungsreaktionen an Eisen-, Kobalt- und Nickel-
Halbsandwichkomplexen

Cyclo-P₄ als Ligand in Übergangsmetallkomplexen

Im letzten Kapitel wurde der Mechanismus der symmetrischen P₄ Spaltung an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]$ (L = CO, *i*Pr₂Im) beschrieben. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Transformation des tetraedrischen P₄ Liganden zur planaren Form innerhalb der Koordinationssphären zweier Kobaltatome durch die Dissoziation eines Coliganden an Kobalt induziert wird. Obwohl in experimentellen Arbeiten als Produkt der ersten Ligandendissoziation das Intermediat $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu, \eta^{4:2}\text{-P}_4)\text{Co}(\text{L})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ isoliert wurde, konnte in den Berechnungen die zusätzliche Zwischenstufe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu, \eta^{4:1}\text{-P}_4)\text{Co}(\text{L})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ identifiziert werden (siehe Abbildung 51).

Das Strukturmotiv eines $\eta^4\text{-cyclo-P}_4$ Liganden aus Umsetzungen weißen Phosphors mit Übergangsmetall-Komplexen ist durchaus in der Literatur beschrieben. Das erste Beispiel eines *cyclo-P*₄ Liganden wurde in einer Pionierarbeit 1989 von Scherer *et al.* publiziert. Dort isolierte die Gruppe den Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me}_2)\text{Nb}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-P}_4)]$ aus dem Produktgemisch einer photochemischen Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me}_2)\text{Nb}(\text{CO})_4]$ mit weißem Phosphor (Abbildung 63-A).^[128] In der Folge wurden ähnliche Komplexe der Metalle Vanadium und Tantal von Scherer *et al.* und Herberhold *et al.* publiziert (Abbildung 63-B).^[129, 130]

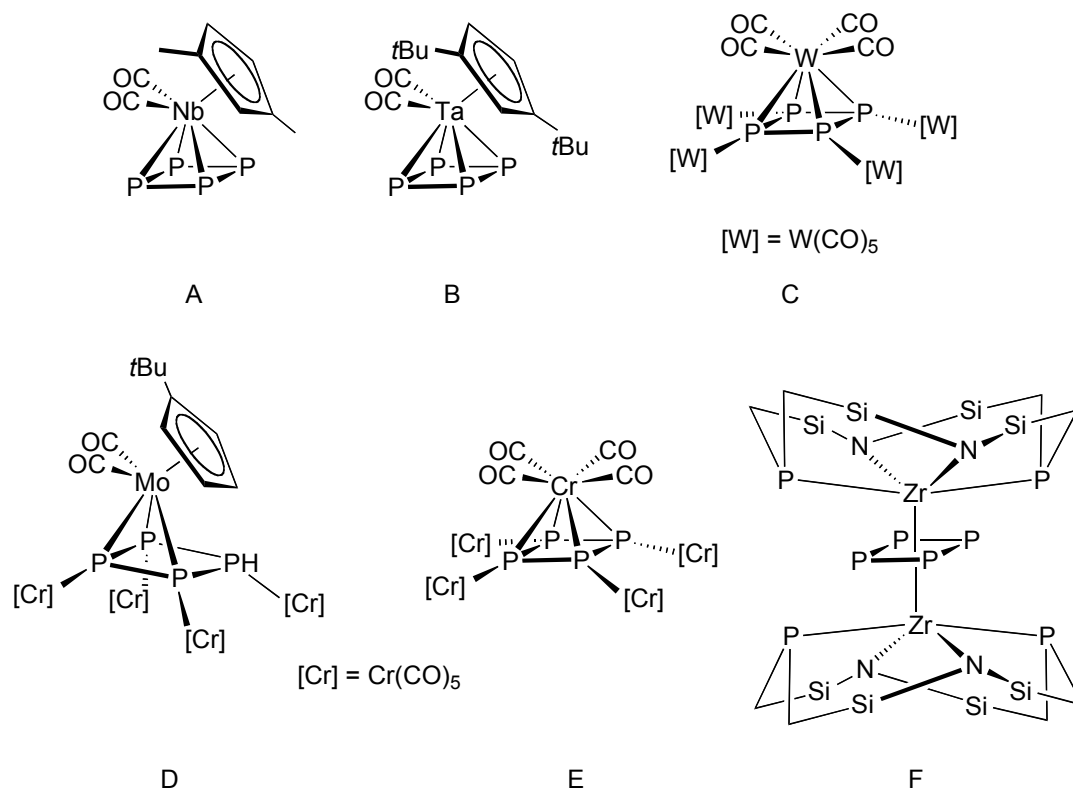


Abbildung 63 – Verschiedene Beispiele für Komplexe d-elektronenarmer Übergangsmetalle mit *cyclo*-P₄ Liganden.

Die photochemische Decarbonylierung von Wolfram(hexacarbonyl) in Gegenwart weißen Phosphors führte zur Isolierung von $[\text{W}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-P}_4)]\{\eta^1\text{-W}(\text{CO})_5\}_4$ (Abbildung 63-C). Mit diesem Komplex veröffentlichten Dahl *et al.* zum ersten Mal einen Wolframkomplex mit einem *cyclo*-P₄ Liganden.^[131] In dieser Verbindung wird weiterhin jedes Phosphoratom des P₄-Ringes durch Wolframpentacarbonyl abgesättigt. $[\text{W}(\text{CO})_5]$ fungiert hier als Lewis-Säure und stabilisiert durch die Koordination den Komplex elektronisch und schirmt gleichzeitig den Phosphorliganden sterisch vor Angriffen ab. Dieses Schema zusätzlicher Koordination elektronenarmer Metallkomplexe an die Phosphoratome des *cyclo*-P₄ Liganden ist ein häufig auftauchendes Motiv in der Chemie von Carbonylkomplexen d-elektronenarmer Übergangsmetalle mit P₄. Während in diesem Beispiel $[\text{W}(\text{CO})_6]$ als Quelle für sowohl das η^4 -koordinierte $[\text{W}(\text{CO})_4]$ als auch für das η^1 -koordinierte $[\text{W}(\text{CO})_5]$ in $[\text{W}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-P}_4)]\{\eta^1\text{-W}(\text{CO})_5\}_4$ dient, wird die η^1 -Absättigung der Phosphoratome in der Regel durch zusätzliche Zugabe einer separaten $[\text{M}(\text{CO})_5]$ -Quelle erzielt. In einer Arbeit von Scheer *et al.* wurde zum Beispiel der Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{tBu})\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-P}_4\text{H})(\eta^1\text{-Cr}(\text{CO})_5)_4]$ (Abbildung 63-D) als Hauptprodukt aus der Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{tBu})\text{Mo}(\text{CO})_2]$ mit weißem Phosphor in Anwesenheit von zusätzlich zur Reaktionsmischung gegebenem

[Cr(CO)₅(THF)] gewonnen.^[132] In diesem Produkt ist, belegt durch ¹H- und ³¹P-NMR-Spektroskopie, eines der Phosphoratome des *cyclo*-P₄ Liganden protoniert und der Ring somit η³ an das Molybdänatom gebunden. Anzumerken ist außerdem, dass außer der Isolierung des Hauptprodukts [(η⁵-C₅H₄tBu)Mo(CO)₂(η³-P₄H)(η¹-Cr(CO)₅)₄] auch die Detektion von [{Cr(CO)₄}(η⁴-P₄){η¹-Cr(CO)₅}] als Nebenprodukt der Reaktion gelang (Abbildung 63-E). In neueren Arbeiten wurde unter anderem die planare *cyclo*-P₄ Struktur von Fryzuk *et al.* in einem Zirkoniumkomplex dargestellt.^[133] Der zweikernige Komplex [{(P₂N₂)Zr}₂(*cyclo*-P₄)] (P₂N₂ = PhP(CH₂SiMe₂NSiMe₂CH₂)₂-PPh) wurde aus der Reaktion von zwei Äquivalenten [ZrCl₂(P₂N₂)] mit P₄ in Toluol unter Zugabe von Kaliumgraphit KC₈ als Reduktionsmittel gewonnen. Die Autoren beschreiben in ihrer Arbeit die Phosphoreinheit in diesem Komplex als einen *cyclo*-P₄⁴⁻-Liganden (Abbildung 63-F).

All diese Beispiele beschreiben *cyclo*-P₄ als Liganden in Komplexen d-elektronenarmer Übergangsmetalle und vor allem als häufiges Produkt von P₄-Spaltungsreaktionen mit Metallcarbonyl- oder Halbsandwichkomplexen. In Komplexen d-elektronenreicher Übergangsmetalle tritt *cyclo*-P₄ typischerweise als Ligand in Halbsandwichkomplexen ebenfalls auf. Besonders häufig wurden Beispiele veröffentlicht, in denen Komplexe des Typs [(η⁵-C₅R₅)M(L)₂] (M = Fe, Co, Ni) mit weißem Phosphor zur Reaktion gebracht wurden und in deren Verlauf *cyclo*-P₄ in der einen oder anderem Form detektiert werden konnte. Diese Beispiele sind für die vorliegende Arbeit von besonderem Interesse.

Halbsandwichkomplexe des Eisens haben sich in der Spaltung weißen Phosphors als nützlich erwiesen. Ähnlich wie im Beispiel der symmetrischen Spaltung durch [(η⁵-C₅H₅)Co(L)], bilden Eisen-Halbsandwichkomplexe bei Umsetzung mit P₄ typischerweise Endprodukte des Typs [{(η⁵-C₅R₅)Fe}₂(μ,η⁴-P₄)] aus. Ein erwähnenswertes Beispiel symmetrischer Spaltung weißen Phosphors wurde von Scherer *et al.* publiziert. Durch Einsatz eines zweikernigen, Cyclopentadienyl-substituierten Komplexes [Cp''Fe(CO)₂]₂ (Cp'' = 1,3-di-*tert*-Butylcyclopentadienyl) in einer photochemischen Reaktion mit weißem Phosphor isolierten Scherer *et al.* eine Reihe von Verbindungen, die Eisenanaloga der im letzten Kapitel diskutierten Kobalt-P₄-Komplexe darstellten.^[134] Bei der Reaktion hin zu [{(η⁵-C₅R₅)Fe}₂(μ,η⁴-P₄)] (vgl. Abbildung 64) konnten drei unterschiedliche Zwischenprodukte festgestellt werden: ein zweikerniger Komplex, in dem zwei [Cp''Fe(CO)₂] Fragmente η¹ an ein an einer Kante geöffnetes P₄ Tetraeder koordinieren, ein decarbonylierter zweikerniger Komplex, in dem ein [Cp''Fe(CO)] Fragment in eine P–P-Bindung des Tetraeders inseriert,

während das zweite noch intakte $[\text{Cp}''\text{Fe}(\text{CO})_2]$ Fragment η^1 an eines der Phosphoratome dieser Bindung koordiniert und schließlich als drittes ein Intermediat mit *cyclo*- P_4 -Einheit $[(\text{Cp}''\text{Fe})\{\text{Cp}''\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu, \eta^{4:1}\text{-P}_4)]$. Der weitere Reaktionsverlauf der von Scherer *et al.* beschriebenen Synthese beinhaltet zwei weitere Abspaltungen von Carbonylliganden und die Bildung des Metallazyklus $[\text{Cp}''\text{Fe}(\mu, \eta^{4:2}\text{-P}_4)\{\text{Fe}(\text{CO})(\text{Cp}'')\}]$ sowie schließlich des Endproduktes $[(\text{Cp}''\text{Fe})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-P}_4)]$. Das Endprodukt weist eine Tetraphospha-Butadienyl-artige P_4 -Kette als verbrückenden Liganden auf. Besonders hervorzuheben ist an diesem Beispiel, dass der Arbeitsgruppe die Isolierung und Charakterisierung des Intermediates $[(\text{Cp}''\text{Fe})\{\text{Cp}''\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu, \eta^{4:1}\text{-P}_4)]$ gelang.

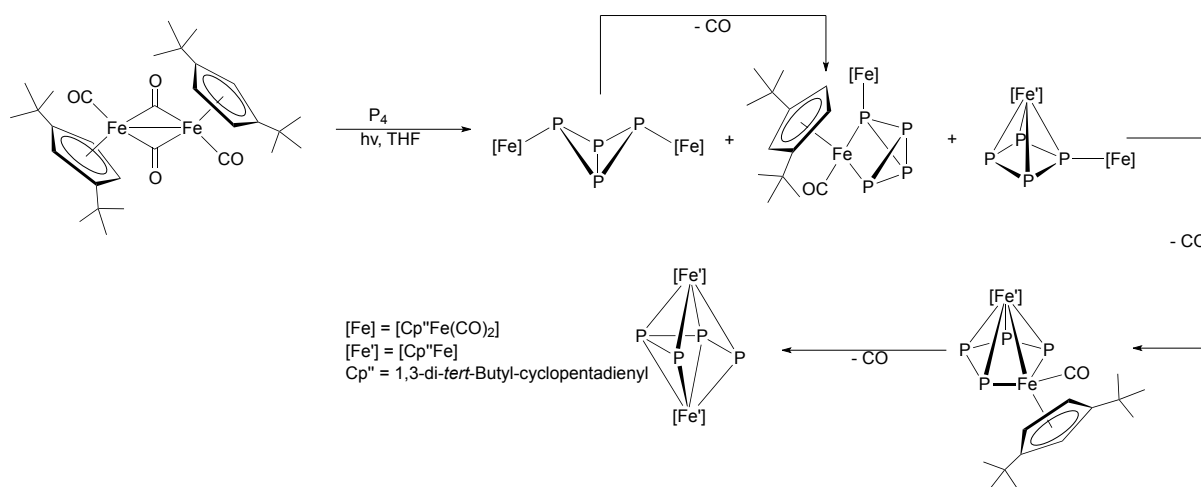


Abbildung 64 - Symmetrische P_4 -Spaltung mit einem zweikernigen Eisenkomplex nach Scherer *et al.* ^[134]

Weitere Beispiele eisenvermittelter P_4 -Abbaureaktionen mit sauberer Charakterisierung definierter Endprodukte sind darüber hinaus rar. Durch Veränderung des eingesetzten Lösungsmittels und des Cyclopentadienylliganden zu Pentamethylcyclopentadienyl konnten Dahl *et al.* unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie Scherer *et al.* ein leicht verändertes Produkt synthetisieren. Dieses besaß an Stelle der Tetraphospha-butadienyl-Einheit zwei getrennte P_2 -Hanteln als verbrückende Liganden. Außerdem zeigten Einkristall-Strukturanalyse des Produktes einen Abstand von 2,59 Å zwischen den Eisenkernen, was als das Vorliegen einer Eisen-Eisen-Bindung interpretiert wurde (vgl. Abbildung 65). ^[116]

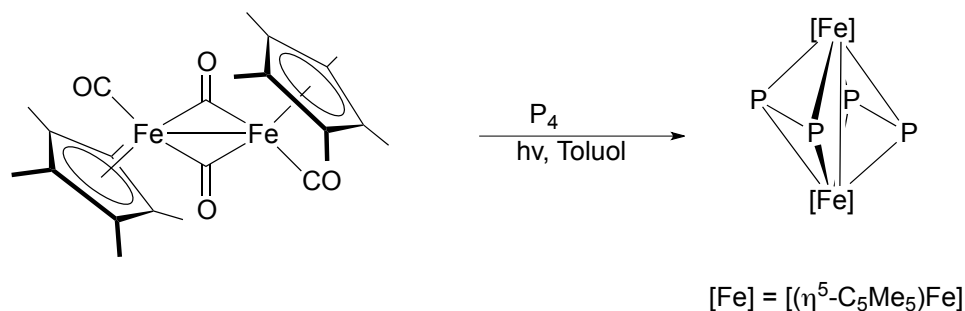


Abbildung 65 - Synthese von $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}]_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)_2\}$ nach Dahl *et al.* ^[116]

Neuere Arbeiten von Wolf *et al.* befassen sich mit dem Einsatz von anionischen Eisen-Halbsandwichkomplexen in der Spaltung von P_4 . Die verwendeten Komplexe besitzen somit 9 statt 8 Elektronen am Eisenatom. Aus diesen Reaktionen konnten jedoch keine sauberen Spaltungsprodukte des P_4 -Moleküls gewonnen werden. Stattdessen führten sie zur Bildung von Polyphosphidstrukturen und mehrkernigen Eisen-Phosphor-Clustern. ^[135, 136]

Bei der Durchsicht der Literatur über Eisenkomplex-vermittelten P_4 -Abbau fällt auf, dass es keine bekannten Beispiele für asymmetrischen Abbau gibt. Außerdem ergeben Reaktionen von Eisenkomplexen des Typs $[\text{CpFe}(\text{L})]$ mit P_4 oft eine Polymerisation der Produkte und die Bildung von Cyclopentaphosphadienylliganden.

Die Chemie von Kobaltkomplexen und weißem Phosphor wurde bereits in der Einleitung des letzten Kapitels vorgestellt. Anzumerken ist, dass für Kobalt sowohl symmetrische als auch asymmetrische Phosphorspaltung bekannt ist. Dahl *et al.* publizierten für beide Fälle Arbeiten, in denen jeweils ein $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}]$ Fragment eingesetzt wurde. Neben der bereits zuvor diskutierten Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\mu\text{-CO})_2]$ mit P_4 , die das typische Endprodukt symmetrischer Spaltungsreaktionen dieser Art $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]_2\}$ ergab, ^[116] berichtete die Arbeitsgruppe bereits 1973 von dem ersten Auftreten eines "nackten" Phosphorliganden in einem Übergangsmetallkomplex. ^[114] Durch Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ mit weißem Phosphor konnte damals als Produkt das formale Tetramer von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CoP}]$, ein kubanartiger Kobalt-Phosphor-Cluster, isoliert werden. ^[114] Dieser weist eine unregelmäßige Würfelstruktur mit verkürzten Co-Co-Bindungslängen auf, in der jedes Kobaltatom jeweils an drei Phosphor-, ein weiteres Kobaltatom und einen Cyclopentadienylliganden koordiniert ist (vgl. Abbildung 66).

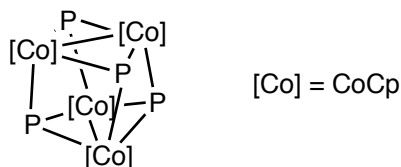


Abbildung 66 - Struktur des kubanartigen Clusters $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CoP}]_4$.^[114]

Die Isolierung eines Komplexes mit *cyclo*-P₄ Liganden durch Scheer wurde ebenfalls schon in der Einleitung des letzten Kapitels erwähnt. Wie bei den vorgestellten Beispielen von Komplexen früher Übergangsmetalle mit *cyclo*-P₄ Liganden, wurde auch von Scheer *et al.* die Stabilisierung dieses Strukturmotivs durch [Cr(CO)₅] für die Isolierung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2)\text{M}(\mu_4, \eta^{4:1:1:1}\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_3]$ (M = Co, Rh) ausgenutzt (siehe Abbildung 67).^[118]

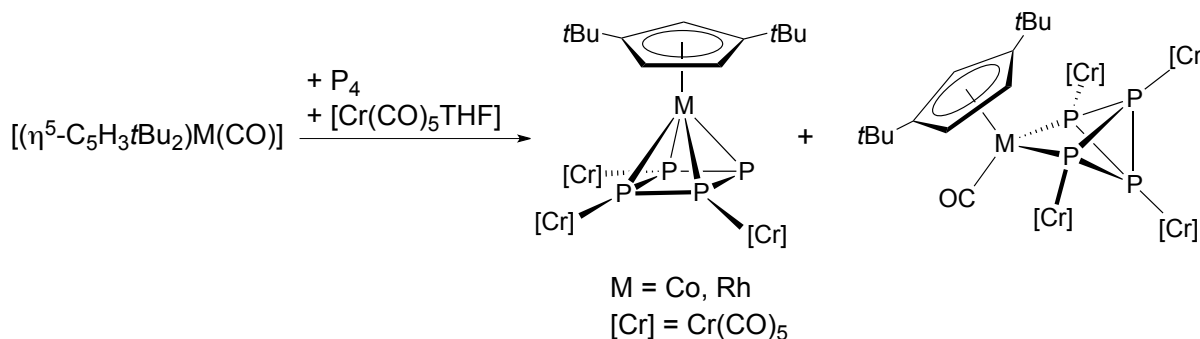


Abbildung 67 - Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2)\text{M}(\mu_4, \eta^{4:1:1:1}\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_3]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2)\text{M}(\text{CO})(\mu_4, \eta^{2:1:1:1}\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]$ (M = Co, Rh) nach Scheer *et al.*^[118]

Für Nickelkomplexe ist vor allem asymmetrischer Abbau von P₄ bekannt. Analog zu den genannten Beispielen für Eisen- und Kobaltkomplexe haben sich auch Nickelkomplexe des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Ni}(\mu\text{-CO})]_2$ als geeignete Quelle für reaktive Halbsandwich-Komplexfragmente erwiesen.

Scheer *et al.* berichteten über die Isolierung zweier unterschiedlicher Produkte aus der asymmetrischen P₄ Spaltung mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}(\mu\text{-CO})]_2$ unter photochemischen Bedingungen und unter Zugabe eines Überschusses an [Cr(CO)₅(THF)].^[137] Diese führte zur Bildung des hochreaktiven und instabilen Produktes $[(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}(\text{P})(\text{Cr}(\text{CO})_5)]$ sowie des stabilen P₃-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)(\text{Cr}(\text{CO})_5)_3]$. In einer Folgereaktion konnte eine Dimerisierung des P₁-Komplexes beobachtet werden (vgl. Abbildung 69, rechts). In dieser Reaktion gelang es durch die Bildung des Adduktes mit [Cr(CO)₅] den instabilen P₁-Komplex zumindest nachweisen zu können. Zuvor berichtete die Arbeitsgruppe von Scherer von der Thermolyse von P₄ mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}(\mu\text{-CO})_2]$ in siedendem Toluol, die zur Bildung von Nickelaphosphakubanen verschiedener Zusammensetzungen führte.^[138] Als Nebenprodukt

dieser Reaktion entstand auch der entsprechende $\eta^3\text{-P}_3$ Komplex. Daraus lässt sich schließen, dass es sich bei den isolierten Kubanen um die Tetramere des $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}(\text{P})]$ handelte.

Scheer *et al.* konnten durch Thermolyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_3\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}(\text{CO})\}]$ unter Abspaltung von CO ebenfalls Kubane erzeugen (vgl. Abbildung 69, links).^[137] Somit war auch bewiesen, dass der *cyclo*- P_4 Ligand (hier unregelmäßig $\eta^3\text{-}\eta^1$ an die beiden Nickelatome gebunden) als Zwischenstufe auch in der asymmetrischen Spaltung von P_4 eine Rolle spielt. Weitere Experimente von Scherer *et al.* an analogen Systemen zur Untersuchung des Einflusses sterisch anspruchsvollerer Gruppen am Cyclopentadienylliganden ergaben veränderte Zusammensetzungen der durch die Reaktionen gebildeten Kubanstrukturen in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der Cp-Ringe (vgl. Abbildung 68 und zum Vergleich Abbildung 69, links).^[138, 139]

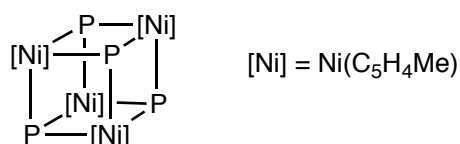


Abbildung 68 - Kubanartiger Nickel-Phosphorcluster nach Scherer *et al.*^[138]

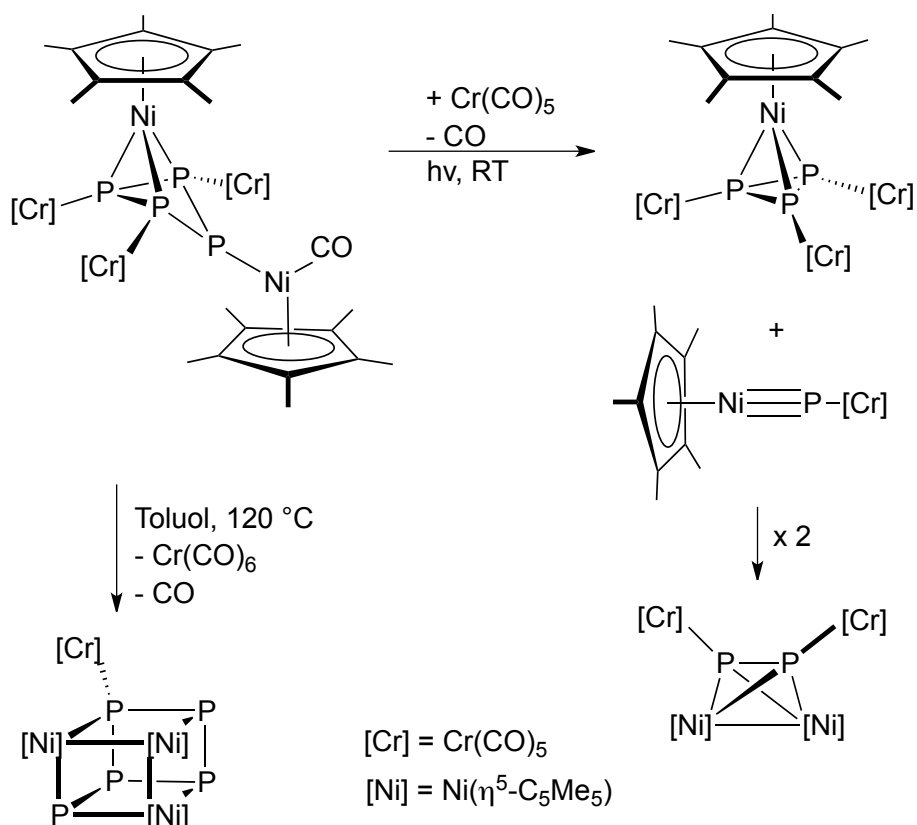


Abbildung 69 - Erzeugung unterschiedlicher Produkte asymmetrischer Spaltung von P_4 , ausgehend von $[(\eta^5-C_5Me_5)Ni(\eta^3-P_4)\{Cr(CO)_5\}_3\{(\eta^5-C_5Me_5)Ni(CO)\}]$ nach Scheer *et al.* ^[137]

Alle vorgestellten P_4 -Abbaureaktionen mit Eisen-, Kobalt- oder Nickelkomplexen setzen ähnliche Halbsandwichkomplexe als aktive Fragmente für die P_4 -Spaltung ein. Darüber hinaus scheinen sowohl symmetrische als auch asymmetrische Abbaureaktionen ähnliche Intermediate zu bilden, obwohl die Endprodukte sich klar voneinander unterscheiden. Sowohl in den hier vorgestellten Beispielen als auch im vorgestellten Reaktionsmechanismus des letzten Kapitels, taucht das Strukturmotiv des *cyclo*- P_4 -Liganden als Intermediat auf, bevor die entscheidenden letzten Schritte zu einer symmetrischen oder asymmetrischen P_4 -Spaltung ablaufen. Somit stellt sich die Frage, inwiefern *cyclo*- P_4 tatsächlich die gemeinsame Vorstufe beider möglicher Reaktionskanäle darstellt. In den folgenden Berechnungen sollte diese Frage für eisen-, kobalt- und nickelvermittelte P_4 -Spaltungen beantwortet werden. Alle Berechnungen wurden zur Vereinfachung der Rechnungen an Systemen mit $\eta^5-C_5H_5$ -Liganden durchgeführt, obwohl im Experiment häufig sterisch anspruchsvollere Cyclopentadienyllderivate eingesetzt werden.

Elektronische Struktur des $cyclo-P_4^{2-}$ und dessen π -Aromatizität

Um Einsicht in Bindungsverhältnisse und mögliche Reaktivitäten des $cyclo-P_4$ -Liganden zu erhalten, wurden zunächst Fragment-Analysen an $[(\eta^5-C_5H_5)M(\eta^4-P_4)]$ ($M = Fe, Co, Ni$) durchgeführt. Ein vollständiges MO-Diagramm inklusive der ersten drei virtuellen Orbitale des $cyclo-P_4^{2-}$ -Liganden ist in Abbildung 70 dargestellt. Durch Berechnung der Struktur in D_{4h} -Symmetrie erhält man im Grenzoritalbereich die entarteten Orbitalpaare $3a_u/2b_u$, $5a_g/1b_g$ und $4a_u/3b_u$, die jeweils bindende und antibindende Kombinationen von p-Orbitalen darstellen.

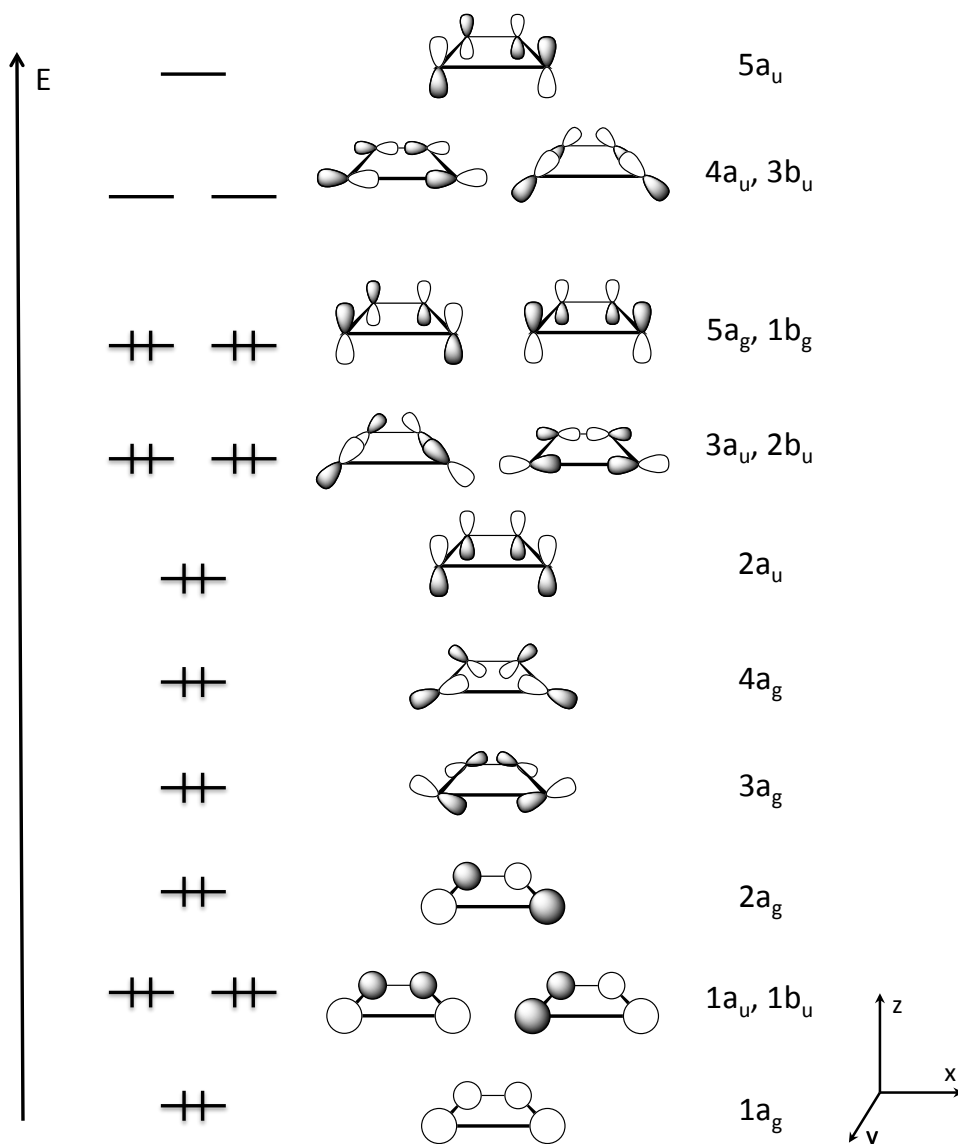


Abbildung 70 - Vollständiges MO-Diagramm von $cyclo-P_4^{2-}$ in D_{4h} -Symmetrie.

Neben den typischen Beispielen für aromatische Systeme in der Chemie wie Benzol C_6H_6 oder das anionische Cyclopentadienyl $C_5H_5^-$, die gut erforscht sind, ^[140, 141] wurde in den letzten Jahren das Konzept der Aromatizität ausgeweitet. ^[142] Aufgrund der Schrägbeziehung

von Phosphor und Kohlenstoff im Periodensystem können auch bestimmte Phosphorstrukturen aromatische Eigenschaften aufweisen. Regelmäßige P_6^- und P_5^- -Ringe wurden schon durch Umsetzungen von Metallkomplexen mit Phosphor erzeugt und als Liganden in den entstehenden Produkten identifiziert. So ist beispielsweise die Bildung von ferrocenanalogen Sandwichkomplexen mit einem P_5^- -Liganden für die Metalle Eisen, Ruthenium und Osmium schon lange bekannt. ^[143-145] *cyclo*- P_6 wurde als Ligand in Doppeldeckersandwichkomplexen von Vanadium, Molybdän und Wolfram isoliert. ^[129, 146, 147] Eine Isolation dieser Phosphorstrukturen als Reinstoff ist aufgrund ihrer extrem hohen Empfindlichkeit gegenüber Hydrolyse und Sauerstoff unmöglich und auch die Metallkomplexe, in denen sie auftreten, sind teilweise ebenso instabil. Charakteristisch für diese Phosphoranaloga von Kohlenstoff-Aromaten sind ihre Verschiebungen im ^{31}P -NMR, die vermuten lassen, dass diese Liganden ebenfalls durch ihre sechs π -Elektronen spezielle Eigenschaften erhalten. ^[148-151]

Für *cyclo*- P_4^{2-} wird eine eigene Art von Aromatizität diskutiert, da nach der Hückel-Regel zur Klassifizierung klassischer aromatischer und antiaromatischer Verbindungen in P_4^{2-} ebenfalls sechs Elektronen in einem π -Gerüst in den Orbitalen $2a_u$ und $5a_g/1b_g$ vorliegen (siehe Abbildung 70). Berechnungen der Elektronen-Lokalisations-Funktion (ELF) durch Korber *et al.* zeigen jedoch eine Besonderheit des Phosphorrings gegenüber herkömmlichen organischen Aromaten wie Benzol. ELF-Analysen von Benzol ergeben, dass die für die Aromatizität verantwortlichen Elektronen in den disynaptischen Regionen zwischen zwei Kohlenstoffatomen lokalisiert sind. Die Varianz der Populationen dieser Regionen spiegelt die Delokalisierung der π -Elektronen im Benzol wider. ^[152] In P_4^{2-} befinden sich die Elektronen des 6π -Gerüsts jedoch laut ELF-Analyse nicht ober- und unterhalb der Ringebene in disynaptischen Basins zwischen zwei Phosphoratomen, sondern sind "außen" in monosynaptischen Regionen um den Ring verteilt, was auch der Ausrichtung der freien Elektronenpaare der Phosphoratome entspricht (vgl. Abbildung 71). ^[153] Trotz dieser ungewöhnlich verteilten Elektronendichte besitzen die Elektronen mit einer ausgeprägten Delokalisierung eindeutig eine Eigenschaft von aromatischen Elektronen, wie sie auch in Benzol zu finden ist. Eine weitere Besonderheit der freien Elektronenpaare in P_4^{2-} , wie auch in P_5^- , ist ihre Form. Die Rechnungen von Korber *et al.* zeigen, dass die ELF-Basins der freien Elektronenpaare um die Ringebene herum gebogen sind und nicht, wie in nichtaromatischen Phosphorverbindungen, in der Ringebene liegen und nach außen zeigen. Für diese Form von

Aromatizität wurde daher der Begriff "Lone-Pair-Aromatizität" vorgeschlagen. Sie tritt auch im Phosphoranalogon zum Cyclopentadienyl auf. Diese Analyse suggeriert, dass die MOs $4a_g$ und $3a_u/2b_u$ (vgl. Abbildung 70) die Elektronen des lone-pair-aromatischen 6π -Gerüsts enthalten.

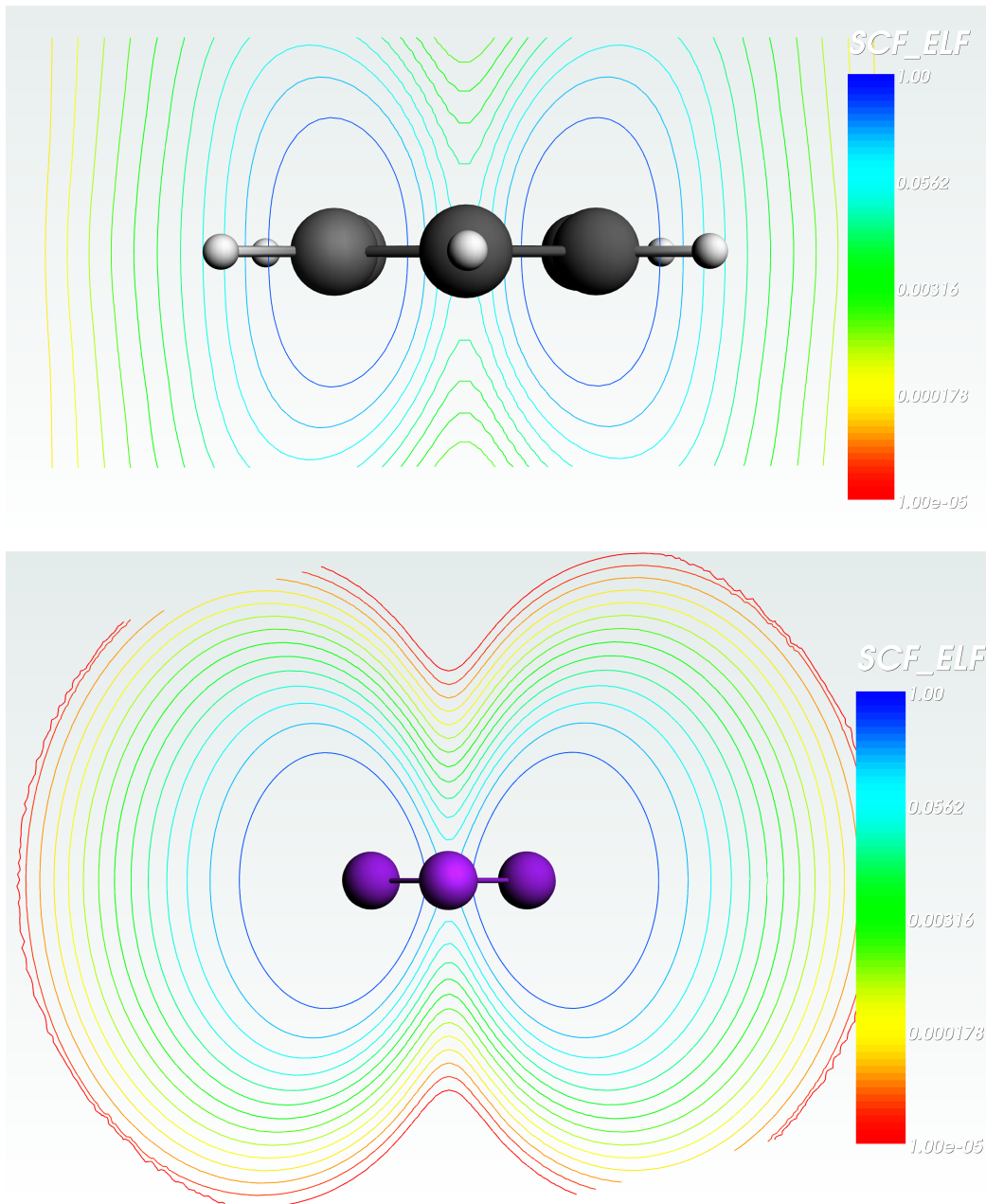


Abbildung 71 - ELF-Plots von Benzol (oben) und P_4^{2-} (unten). Die Konturen stellen die Lokalisierung der Elektronen dar. Deutlich zu sehen ist beim Benzol die Lokalisierung senkrecht zur Ringebene auf den C–C-Bindungsachsen. Beim P_4^{2-} -Molekül sind die Elektronen an den Phosphoratomen, um die Ringebene herum lokalisiert.

Die Autoren Korber und Kraus schlugen wegen der besonderen Form des 6π -Elektronensystems von *cyclo*- P_4^{2-} eine spezielle Schreibweise für die Strukturformel der

Verbindung vor, die verdeutlichen soll, dass sich die aromatischen Elektronen bei P_4^{2-} außerhalb des Ringes befinden, und nicht, wie von Kohlenstoffaromaten gewohnt, ober- und unterhalb der Ringebene (siehe Abbildung 72).

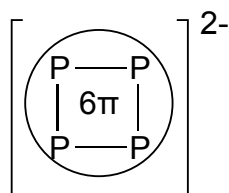


Abbildung 72 - Von Kraus und Korber vorgeschlagene Schreibweise für $cyclo-P_4^{2-}$ zur Verdeutlichung der besonderen Eigenschaften der Verbindung.

Elektronische Struktur und Bindung von $cyclo-P_4^{2-}$ als Ligand in Sandwichkomplexen des Typs $[(\eta^5-C_5H_5)M(\eta^4-P_4)]$ ($M = Fe, Co, Ni$)

In Abbildung 73 ist das FMO-Diagramm eines hypothetischen Sandwichkomplexes $[(\eta^5-C_5H_5)Co(\eta^4-P_4)]$ dargestellt. Um die Bindung zwischen $[(\eta^5-C_5H_5)Co]^{2+}$ und $cyclo-P_4^{2-}$ untersuchen zu können, wurde der Komplex in C_5 -Symmetrie optimiert. An der so erhaltenen Struktur wurde eine Fragmentanalyse durchgeführt. Der $cyclo-P_4^{2-}$ -Ligand ist im Vergleich zu der Darstellung in Abbildung 70 um 45° gedreht um für den Gesamtkomplex die gewünschte Symmetrie zu erhalten. Dessen Orbitale sind auf der rechten Seite des Diagramms dargestellt. Die Orbitale des $[(\eta^5-C_5H_5)Co]^{2+}$ -Fragments befinden sich auf der linken Seite.

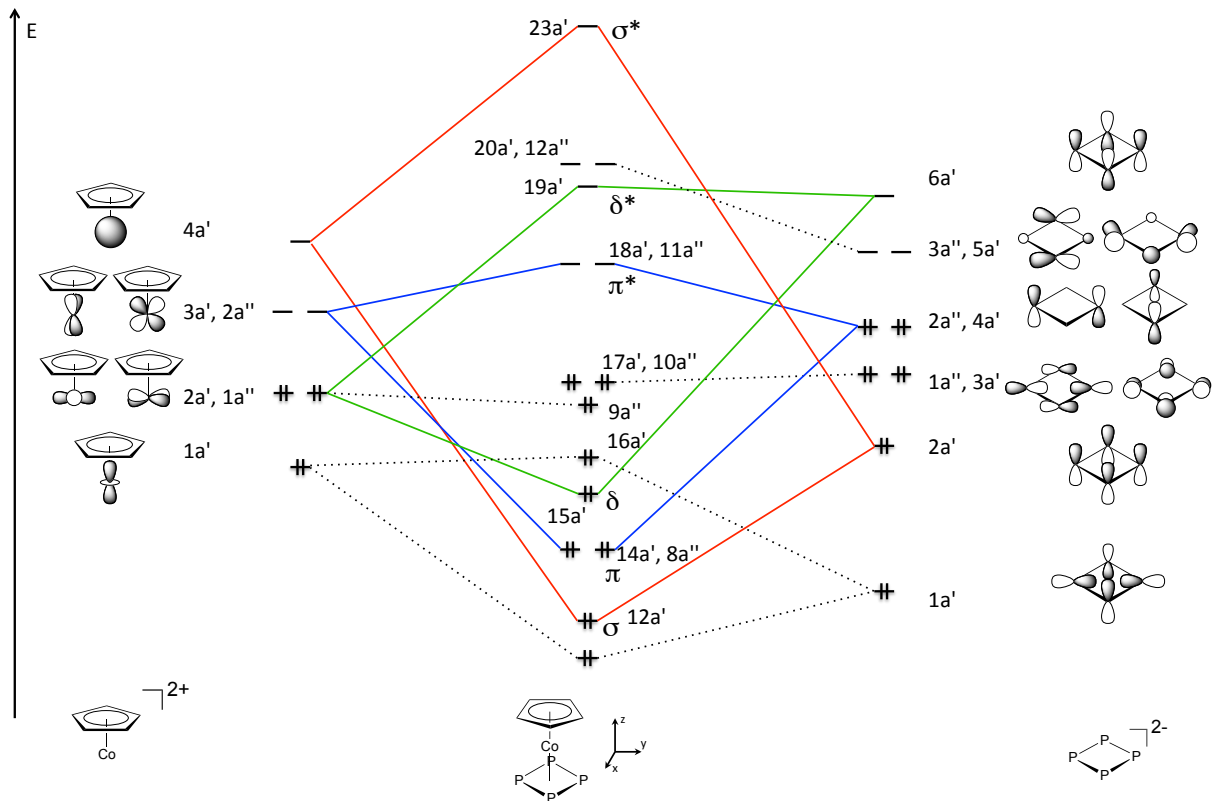


Abbildung 73 - FMO-Diagramm für einen hypothetischen Sandwichkomplex $C_5-[(\eta^5-C_5H_5)Co(\eta^4-P_4)]$. Auf der linken Seite sind die wichtigen, an der Bindungsbildung beteiligten Orbitale des $[(\eta^5-C_5H_5)Co]^{2+}$ -Fragments dargestellt. Zur Vereinfachung der Darstellung wurden die Beiträge des Cyclopentadienylliganden zu den Fragmentorbitalen weggelassen und nur Kobalt-d-Orbitale gezeichnet. Auf der rechten Seite sind die Orbitale von $cyclo-P_4^{2-}$ entsprechend der Ausrichtung des Liganden im zusammengesetzten Komplex dargestellt. Rot eingezeichnet ist die Orbitalwechselwirkung, die zur σ -Bindung führt, blau die π -Bindung und grün die δ -Bindung zwischen den Fragmenten. Das Orbital $1a'$ des $cyclo-P_4^{2-}$ -Liganden in dieser Abbildung entspricht dem Orbital $4a_g$ in Abbildung 70.

Die Fragmentanalyse von $C_5-[(\eta^5-C_5H_5)Co(\eta^4-P_4)]$ zeigt eine σ -Bindung zwischen Orbital $4a'$ an $[(\eta^5-C_5H_5)Co]$ mit hohem s-Charakter am Kobaltatom und der symmetrischen Kombination von p_z -Orbitalen der Phosphoratome von $cyclo-P_4^{2-}$ ($2a'$). Dieses Orbital entspricht dem $2a_u$ -Orbital des $cyclo-P_4^{2-}$ -Liganden in Abbildung 70. Die π -Bindung wird zwischen einem Satz pseudo-entarteter unbesetzter d-Orbitale am Kobaltatom ($3a', 2a''$) und dem passenden entarteten Satz an besetzten p_z -Orbitalen an $cyclo-P_4^{2-}$ ($4a', 2a''$) realisiert. Rückbindung entsteht durch Wechselwirkung eines besetzten $d_{x^2-y^2}$ Orbitals mit a' -Symmetrie ($2a'$) am Kobaltatom und dem virtuellen Orbital $5a_u$ ($6a'$ in C_5) des $cyclo-P_4^{2-}$ Fragments. Aufgrund der niedrigen Symmetrie des Sandwichkomplexes war es nicht möglich, die einzelnen Energiebeiträge der Bindungsarten voneinander zu separieren. Dadurch können keine Angaben über die jeweiligen Wechselwirkungsenergien gemacht

werden. Kobalt besäße in diesem Sandwichkomplex formal die Oxidationsstufe +3 und der Komplex wäre insgesamt eine stabile 18 VE-Spezies.

Um die Molekülorbitalschemata der analogen Eisen- und Nickelkomplexe herleiten zu können, muss zunächst untersucht werden, wie sich die Fragmentorbitalschemata von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}]^{2+}$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}]^{2+}$ von dem von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]^{2+}$ unterscheiden. Dazu wurden diese Fragmente in einer unrestricted Kohn-Sham-Rechnung als Dublettspezies optimiert und die Veränderungen der Orbitalschemata im Vergleich zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]^{2+}$ nachvollzogen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 74 dargestellt.

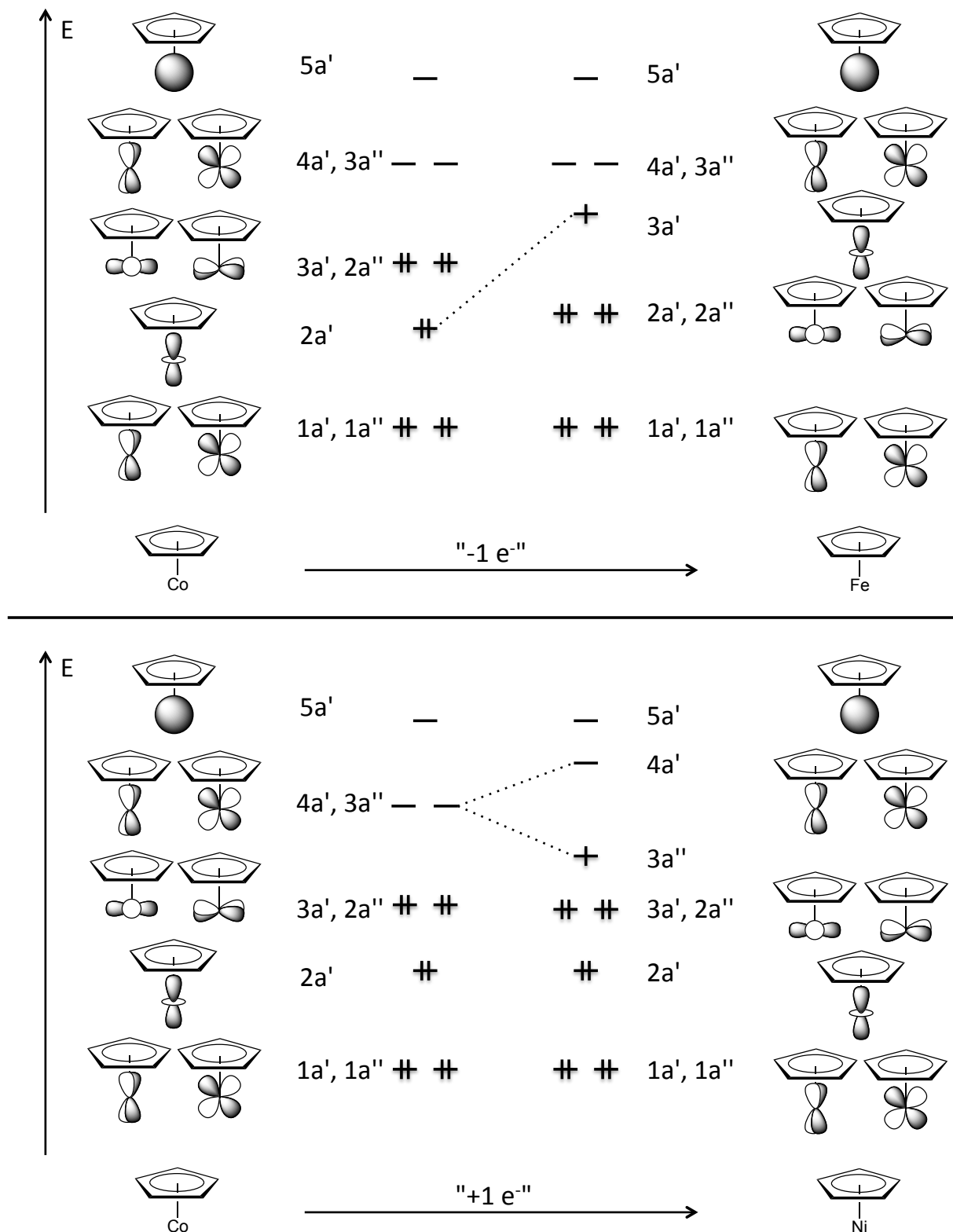


Abbildung 74 - Veränderungen der Fragmentorbitalschemata für die Übergänge von $C_5-[(\eta^5-C_5H_5)Co]^{2+}$ (14 VE) zu $C_5-[(\eta^5-C_5H_5)Fe]^{2+}$ (13 VE) und $C_5-[(\eta^5-C_5H_5)Ni]^{2+}$ (15VE).

Beim Übergang von Kobalt- zum Eisenkomplex entsteht ein Komplex mit einem ungepaarten Elektron, der 13 Valenzelektronen besitzt. Dieses fehlt jedoch nicht im ursprünglichen

HOMO des Komplexes, das hauptsächlich aus entarteten $d_{x^2-y^2}$ - und d_{xy} -Orbitalen am Kobaltatom besteht. Stattdessen wird das darunter liegende d_z^2 -Orbital $2a'$ zum SOMO $3a'$ in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}]^{2+}$ angehoben. Der Übergang von Kobalt als Zentralatom zu Nickel beinhaltet das "Hinzufügen" eines weiteren Elektrons, sodass ein Komplexfragment mit ebenfalls einem ungepaarten Elektron und insgesamt 15 Valenzelektronen entsteht. Die Rechnungen haben ergeben, dass das zusätzliche Elektron in eines der beiden ersten entarteten unbesetzten Fragmentorbitale ($3a''$) einfließt und damit die Entartung dieser beiden Orbitale aufhebt. Dadurch wird das jetzt einfach besetzte d-Orbital am Nickelatom zum SOMO des Komplexfragments, während das andere ($4a'$) zum ersten virtuellen Orbital wird. Diese Veränderungen spiegeln sich direkt in den FMO-Diagrammen der beiden Modellverbindungen $\text{C}_5\text{-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^4\text{-P}_4)]$ und $\text{C}_5\text{-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\eta^4\text{-P}_4)]$ wider.

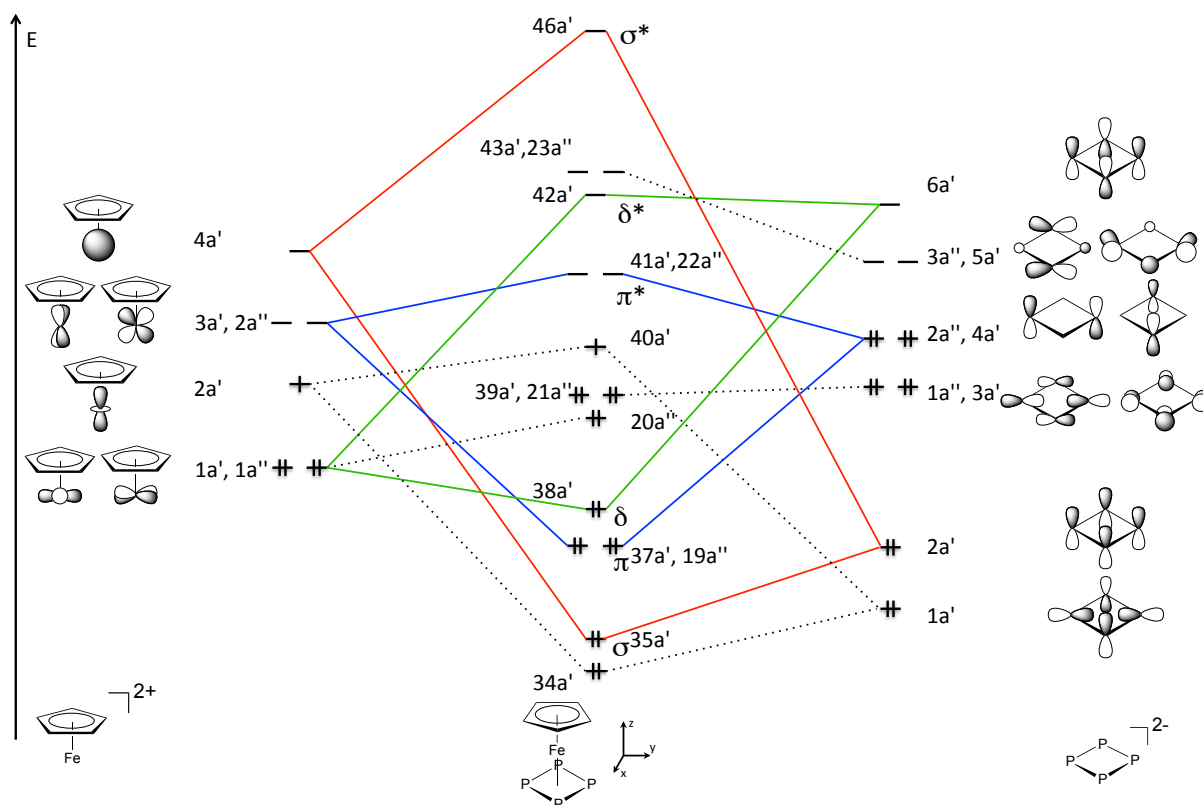


Abbildung 75 - FMO-Diagramm des hypothetischen Komplexes $\text{C}_5\text{-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^4\text{-P}_4)]$. Auf der linken Seite sind die Fragmentorbitale von $\text{C}_5\text{-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}]^{2+}$ abgebildet, auf der rechten Seite die von cyclo-P_4^{2-} . Rot eingezeichnet ist die Orbitalwechselwirkung, die zur σ -Bindung führt, blau die π -Bindung und grün die δ -Bindung zwischen den Fragmenten. Das Orbital $1a'$ des cyclo-P_4^{2-} -Liganden in dieser Abbildung entspricht dem Orbital $4a_g$ in Abbildung 70.

Für den Sandwichkomplex $\text{C}_5\text{-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^4\text{-P}_4)]$ ändert sich durch das nur einfach besetzte d_z^2 -Orbital an Eisen zunächst wenig im MO-Diagramm des Gesamtkomplexes (vgl. Abbildung

75). σ -, π - und δ -Bindungen werden auf dieselbe Art gebildet wie im Beispiel des Kobaltkomplexes. Die Anhebung des d_z^2 -Orbitals in $C_5-[(\eta^5-C_5H_5)Fe]^{2+}$ macht es in $C_5-[(\eta^5-C_5H_5)Fe(\eta^4-P_4)]$ zum höchsten besetzten Orbital (Abbildung 76).

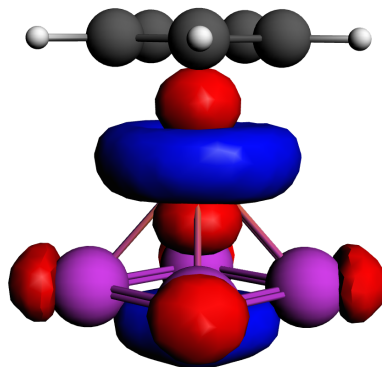


Abbildung 76 - Abbildung des höchsten, einfach besetzten Orbitals von $C_5-[(\eta^5-C_5H_5)Fe(\eta^4-P_4)]$.

Das ungepaarte Elektron des 19-VE-Komplexes $C_5-[(\eta^5-C_5H_5)Ni(\eta^4-P_4)]$ befindet sich in den entarteten Orbitalen $41a'/22a''$. Diese entsprechen dem LUMO des 18-VE-Komplexes $C_5-[(\eta^5-C_5H_5)Co(\eta^4-P_4)]$ und bilden das π^* -Orbital (vgl. Abbildung 77 und Abbildung 78).

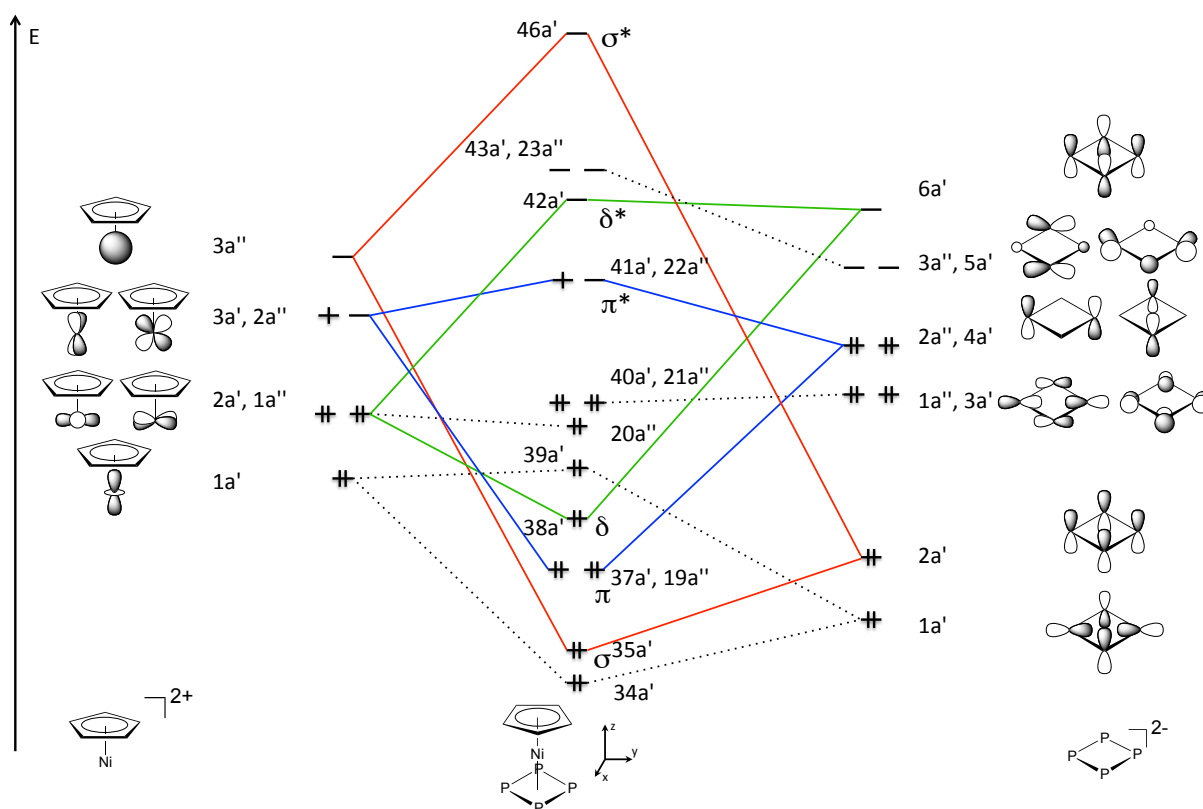


Abbildung 77 - MO-Diagramm des hypothetischen Komplexes $C_5-[(\eta^5-C_5H_5)Ni(\eta^4-P_4)]$. Auf der linken Seite sind die Fragmentorbitale von $[(\eta^5-C_5H_5)Ni]^{2+}$ abgebildet, auf der rechten Seite die von $cyclo-P_4^{2-}$. Rot eingezeichnet ist die Orbitalwechselwirkung, die zur σ -Bindung führt, blau die π -Bindung und grün die δ -Bindung zwischen

den Fragmenten. Das Orbital $1a'$ des $cyclo-P_4^{2-}$ -Liganden in dieser Abbildung entspricht dem Orbital $4a_g$ in
Abbildung 70.

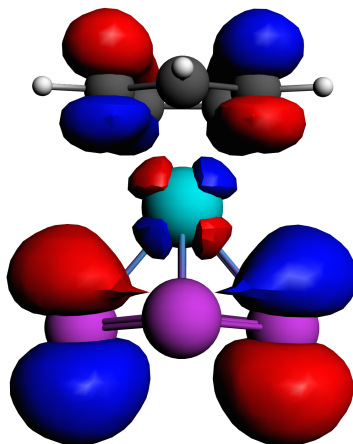


Abbildung 78 - Abbildung des höchsten, einfach besetzten Orbitals von $C_5^{-2}[(\eta^5-C_5H_5)Ni(\eta^4-P_4)]$.

Die Besetzung eines antibindenden Orbitals zwischen dem Nickelkomplex-Fragment und dem $cyclo-P_4$ -Liganden führt zu einer Jahn-Teller-Verzerrung des Komplexes. Dadurch wird die Entartung der Orbitale $41a'/22a''$ aufgehoben. Das Orbital $22a''$ wird zum höchsten, einfach besetzten Orbital des Gesamtkomplexes (vgl. Abbildung 79).

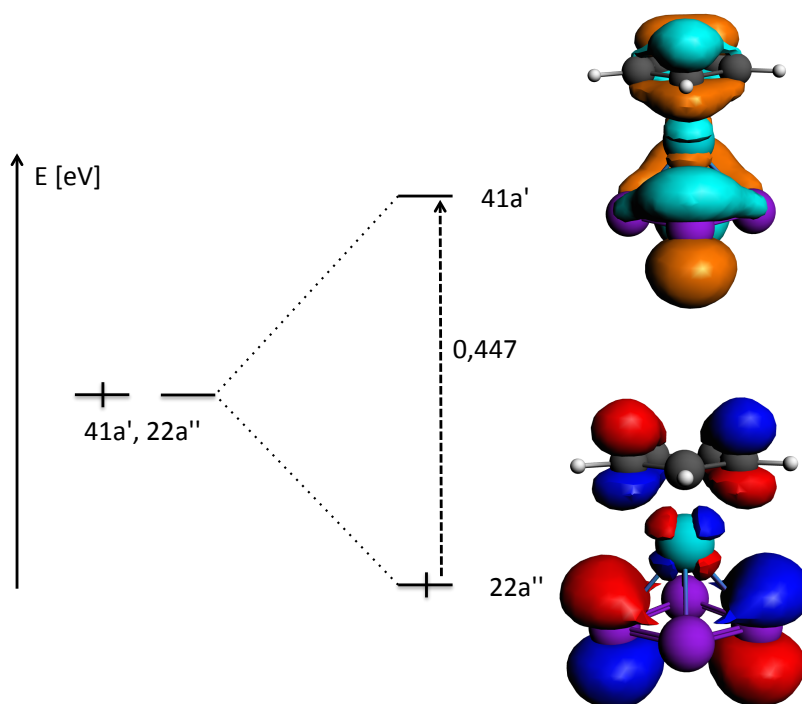


Abbildung 79 - Jahn-Teller-Verzerrung in $C_5^{-2}[(\eta^5-C_5H_5)Ni(\eta^4-P_4)]$.

Strukturell macht sich die aufgehobene Entartung der beiden Orbitale durch eine leichte Verzerrung des $cyclo-P_4^{2-}$ -Liganden bemerkbar. Ein Abknicken des P_4 -Liganden aus der

Planarität heraus auf einen Diederwinkel P-P-P-P von $8,39^\circ$ deutet auf eine Veränderung der Metall- P_4 -Wechselwirkung hin.

Außer dieser leichten Abwinkelung des *cyclo*- P_4 Liganden im Nickelkomplex unterscheiden sich die optimierten Strukturen der drei Komplexe kaum voneinander (vgl. Abbildung 80). In den P-P-Bindungslängen innerhalb des P_4 -Ringes treten nur geringe Unterschiede zwischen den Strukturen auf: In $C_s^{-1}[(\eta^5-C_5H_5)Co(\eta^4-P_4)]$ ist der *cyclo*- P_4 -Ligand vollkommen planar und besitzt regelmäßige P-P-Bindungsabstände von 2,291 Å. In $C_s^{-2}[(\eta^5-C_5H_5)Fe(\eta^4-P_4)]$ ist dieser Abstand mit 2,209 Å geringfügig kleiner. In $C_s^{-2}[(\eta^5-C_5H_5)Ni(\eta^4-P_4)]$ beträgt der berechnete P-P Abstand 2,212 Å.

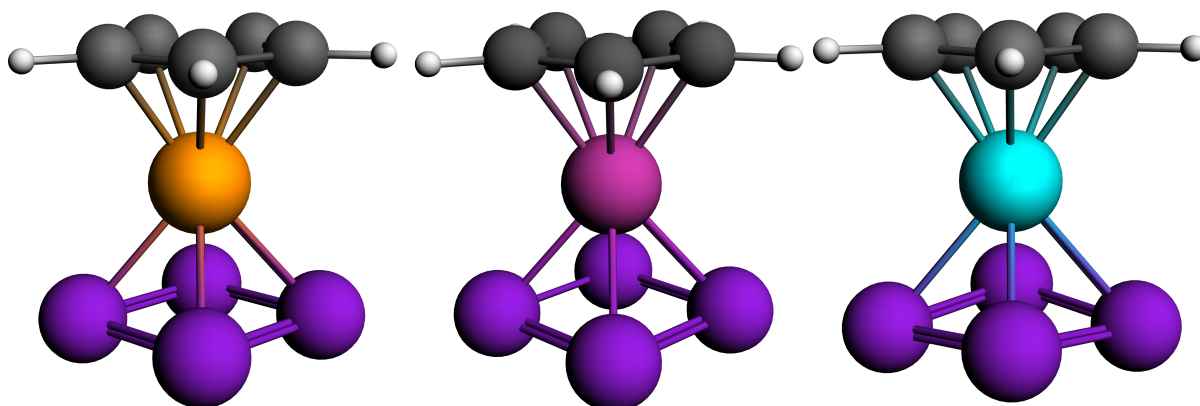


Abbildung 80 - Optimierte Strukturen von (links nach rechts): $C_s^{-2}[(\eta^5-C_5H_5)Fe(\eta^4-P_4)]$ (17 VE), $C_s^{-1}[(\eta^5-C_5H_5)Co(\eta^4-P_4)]$ (18 VE) und $C_s^{-2}[(\eta^5-C_5H_5)Ni(\eta^4-P_4)]$ (19 VE).

In beiden Fällen führt die Veränderung des Metallatoms in den Sandwichkomplexstrukturen zu einer drastischen Verringerung der HOMO-LUMO-Lücke der Komplexe. Während sie in $C_s^{-1}[(\eta^5-C_5H_5)Co(\eta^4-P_4)]$ noch 2,103 eV beträgt, verkleinert sie sich in $C_s^{-2}[(\eta^5-C_5H_5)Fe(\eta^4-P_4)]$ auf 0,413 eV und in $C_s^{-2}[(\eta^5-C_5H_5)Ni(\eta^4-P_4)]$ auf 0,447 eV. Damit sind diese beiden Systeme elektronisch viel instabiler als der Kobaltkomplex.

$[(\eta^5-C_5H_5)M(\mu, \eta^{4:1}-P_4)\{(\eta^5-C_5H_5)M(L)\}]$ als gemeinsames Intermediat in symmetrischen und asymmetrischen P_4 -Abbaureaktionen mit Komplexfragmenten des Typs $[(\eta^5-C_5H_5)M(L)]$

Die diskutierten Sandwichkomplexe bieten am Phosphorliganden Koordinationsstellen für weitere Metallkomplex-Fragmente (siehe Einleitung zur Stabilisierung von *cyclo*- P_4 -Liganden

durch $\text{Cr}(\text{CO})_5$). Durch Koordination eines $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]$ -Komplexfragments an den Sandwichkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-P}_4)]$ erhält man die im vorigen Kapitel diskutierte Zwischenstufe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu, \eta^{4:1}\text{-P}_4)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})\}]$ einer symmetrischen Spaltung von P_4 . Eine Fragmentanalyse der Bindung zwischen den Fragmenten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-P}_4)]$ wurde durch die C_1 -Symmetrie des zusammengesetzten Komplexes erschwert, da ohne höhere Symmetrie der berechneten Struktur viele verschiedene Orbitalbeiträge in die eigentlich interessanten Fragmentwechselwirkungen mischen. Zusätzlich ist eine Quantifizierung einzelner Bindungsenergiebeiträge in diesem Fall unmöglich.

Auf Basis der zuvor berechneten Molekülorbitale der beiden Fragmente war es aber möglich, ein Wechselwirkungsschema (vgl. Abbildung 81) zu erstellen und die aus der Fragmentanalyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu, \eta^{4:1}\text{-P}_4)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})\}]$ gewonnenen Wechselwirkungen klarer zu deuten. Die Analyse wurde für $\text{L} = \text{CO}$ durchgeführt, da in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu, \eta^{4:1}\text{-P}_4)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})\}]$ zunächst die Planarität des P_4 -Liganden erhalten bleibt (vgl. Kapitel 3).

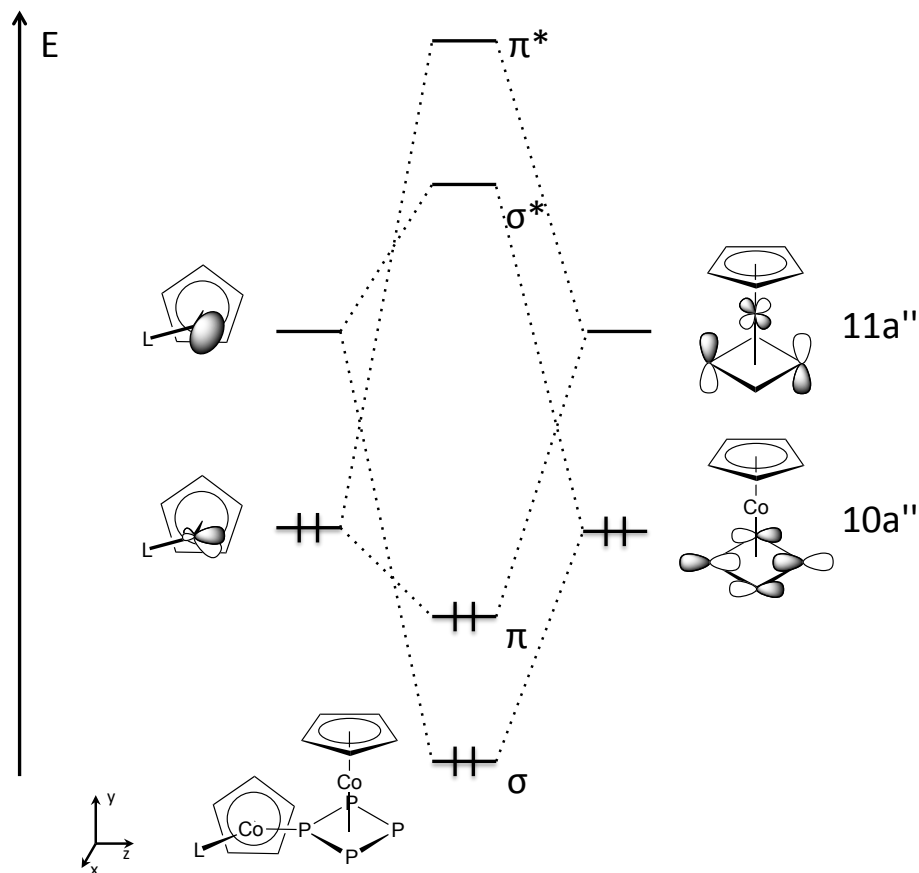


Abbildung 81 - Bindungsmechanismus zwischen den Fragmenten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})]$ (links) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-P}_4)]$ (rechts) in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{4:1}\text{-P}_4)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})\}]$. Benennung der Orbitale von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-P}_4)]$ in Bezug auf das FMO-Schema von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-P}_4)]$ in Abbildung 73.

Die Ausbildung einer σ -Bindung erfolgt durch Wechselwirkung eines, im angeregten Singulettzustand des Fragments $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})]$ unbesetzten, sd-Hybridorbitals an Kobalt mit einem Fragmentorbital an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-P}_4)]$ (10a''), das größtenteils einem nichtbindenden Orbital an cyclo-P_4^{2-} entspricht (siehe Abbildung 73). Die π -Wechselwirkung entsteht durch Kombination des höchsten besetzten, metallzentrierten Orbitals von $^1[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})]$, mit dem LUMO von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-P}_4)]$ (11a''). Dieses ist auch das antibindende Orbital der π -Wechselwirkung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]^{2+}$ mit $[(\eta^4\text{-P}_4)]^{2-}$.

Dieser Bindungsmechanismus lässt sich allgemein auch auf die Eisen- und Nickel-Analoga von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{4:1}\text{-P}_4)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})\}]$ anwenden. In diesen Verbindungen zeigt sich jedoch der Einfluss der ungeraden Elektronenzahlen in beiden Fragmenten deutlicher und führt zu Veränderungen der optimierten Strukturen (siehe Abbildung 82).

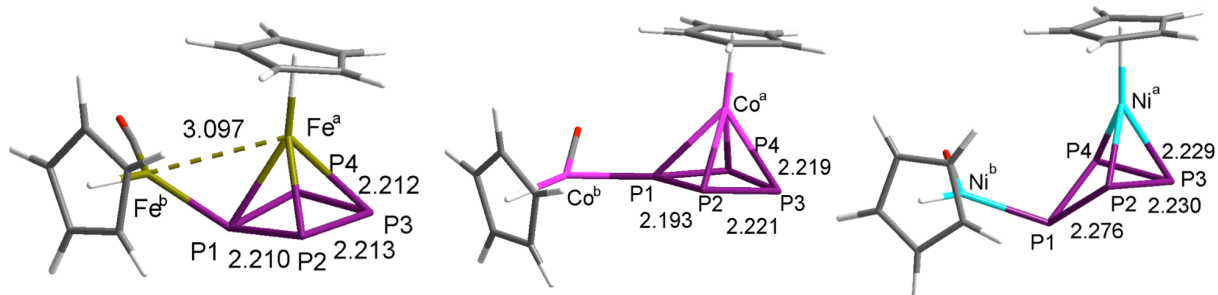


Abbildung 82 - Optimierte Strukturen der Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\mu, \eta^{4:1}\text{-P}_4)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})\}]$ für $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ und Ni . Bindungslängen im *cyclo*- P_4 -Liganden sind jeweils eingetragen.

Eine Fragmentanalyse der Eisen- und Nickelkomplexe wie bei $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu, \eta^{4:1}\text{-P}_4)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})\}]$ war wegen des open-shell-Charakters der Fragmente nicht möglich. Es ist jedoch auch ohne MO-Diagramme klar ersichtlich, dass bei den Eisen- und Nickelkomplexen Effekte auftreten, die einen starken Einfluss auf die optimierten Strukturen haben.

Im Eisenkomplex ist die Annäherung der beiden Eisenatome auf 3,097 Å Abstand ein deutliches Anzeichen dafür, dass Fe^a (zur Notation siehe Abbildung 82), in dessen d_z^2 -Orbital nach den zuvor diskutierten Ergebnissen das ungepaarte Elektron des $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^{4:1}\text{-P}_4)]$ -Komplexfragments lokalisiert ist, durch Wechselwirkung mit Fe^b diese Elektronenlücke zu schließen versucht. Die Planarität des *cyclo*- P_4^{2-} Liganden bleibt erhalten und von dieser Wechselwirkung im Wesentlichen unbeeinflusst.

Im Nickelkomplex tritt deutlich erkennbar ein Haptizitätswechsel des *cyclo*- P_4 -Liganden von η^4 - auf η^3 -Koordination an Ni^a auf. Dadurch entsteht mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_4)]$ ein 18 VE-Komplexfragment. Bei genauerer Analyse der Struktur des Komplexes fällt zudem eine asymmetrische Koordination des $[\text{C}_5\text{H}_5]$ -Liganden an Ni^b auf, die ebenfalls auf einen Haptizitätswechsel von η^5 zu η^3 oder η^2 hindeutet. Die C-Ni^b-Bindungslängen zum $[\text{C}_5\text{H}_5]$ -Liganden betragen 2,298 Å, 2,247 Å, 2,154 Å, 2,307 Å und 2,250 Å.

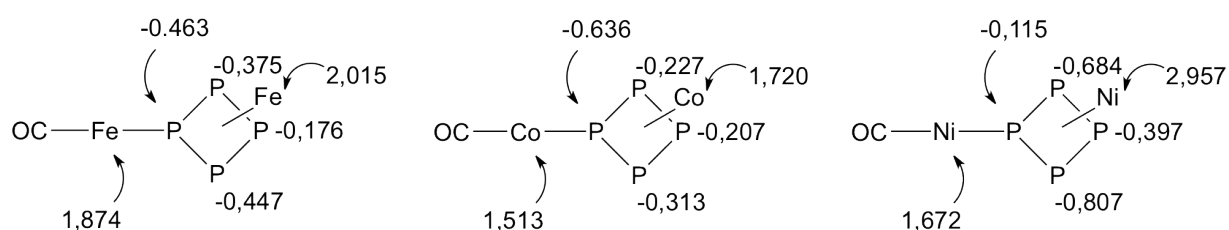


Abbildung 83 - Berechnete MDC-q-Ladungen auf den Metallzentren und den P_4 -Liganden in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu, \eta^{4:1}\text{-P}_4)\text{Co}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$.

Die berechneten Ladungen (siehe Abbildung 83) auf den P_4 -Liganden der drei Verbindungen zeigen, dass diese sich in den jeweiligen Komplexen stark unterscheiden. In den Strukturen

von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\mu,\eta^{4:1}\text{-P}_4)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})\}]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{4:1}\text{-P}_4)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})\}]$ besitzt das Phosphoratom P1 (vgl. Abbildung 82) eine jeweils negativere Ladung als die restlichen drei Phosphoratome des P_4 -Liganden. Der Unterschied fällt beim Kobaltkomplex dabei größer aus. Dort wird für P1 eine Ladung von -0,636 berechnet. Für die restlichen drei Phosphoratome ergeben sich: P2 = -0,313, P3 = -0,207 und P4 = -0,227. Im Eisenkomplex ist P1 auch das Phosphoratom mit der negativsten Ladung. Die direkt benachbarten Phosphoratome haben jedoch auch negative Ladungen von -0,447 und -0,375. Die negative Ladung auf P3 fällt im Vergleich mit -0,176 um gut die Hälfte kleiner aus. In diesen beiden Strukturen scheint die Koordination eines zusätzlichen Metallkomplexfragments negative Ladung unmittelbar auf das verbrückende Phosphoratom P1 und die direkt daran gebundenen P2 und P4 zu übertragen.

Im berechneten Nickelkomplex sind die Ladungen im Phosphorliganden deutlich anders verteilt. Das verbrückende Phosphoratom besitzt hier die am schwächsten ausgeprägte negative Ladung von -0,115. Sehr hohe negative Ladungen finden sich hingegen auf P2 und P4 mit -0,807 und -0,684. Die Ladung auf P3 fällt mit -0,397 wiederum moderat aus. Auffällig ist zudem der große Unterschied zwischen den berechneten Ladungen auf den Nickelatomen. Während diese in den beiden anderen Strukturen ungefähr in gleichen Bereichen liegen, ist die für Ni^{a} berechnete Ladung 2,957 und die auf Ni^{b} nur 1,672. Hier sieht es so aus, als übertrage Ni^{a} Ladung auf die Phosphoratome des *cyclo*- P_4 -Liganden, die nach dem Modell einer η^3 -Koordination daran gebunden sind.

Bei den mechanistischen Untersuchungen zur symmetrischen Spaltung von P_4 in Kapitel 3 fiel beim Vergleich der optimierten Strukturen eine Abweichung des carbensubstituierten Systems von der Struktur des carbonylsubstituierten auf. Der *cyclo*- P_4 -Ligand lag in der optimierten Geometrie von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{4:1}\text{-P}_4)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})\}]$ nicht planar, sondern mit einem Torsionswinkel von $24,07^\circ$ angewinkelt vor (siehe Abbildung 84).

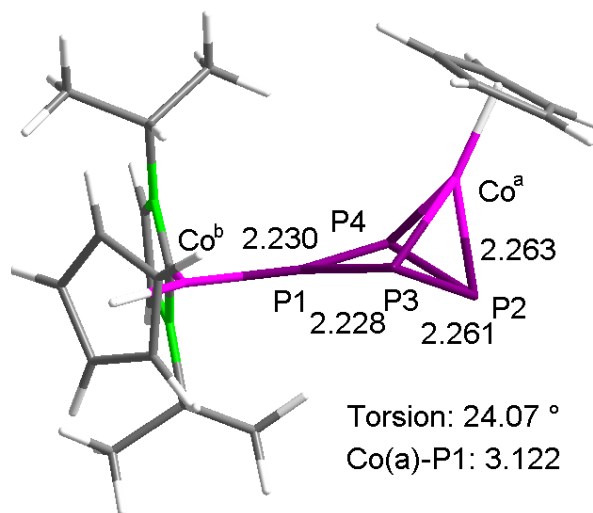


Abbildung 84 - Optimierte Struktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^a(\mu, \eta^{4:1}\text{-P}_4)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^b(i\text{Pr}_2\text{Im})\}]$ mit verzerrtem *cyclo*-P₄-Liganden. Bindungslängen in Å.

Diese Struktur weist Ähnlichkeiten mit der optimierten Struktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\mu, \eta^{4:1}\text{-P}_4)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})\}]$ hinsichtlich des angewinkelten P₄-Ringes auf. Die Verzerrung des Ringes ist im NHC-substituierten Komplex zwar nicht so stark ausgeprägt wie im CO-haltigen Nickelkomplex, dennoch suggeriert dieses Strukturmotiv eine Gemeinsamkeit der beiden Systeme.

Berücksichtigt man das sehr starke σ -Donorvermögen des NHC-Liganden, scheint die Elektronendichte des Metallatoms im Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{L})]$ der bestimmende Faktor dieser Verzerrung des P₄-Ringes zu sein. Dies bedeutet, dass sowohl die durch das NHC erhöhte Elektronendichte am Kobaltatom im $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})]$ -Fragment als auch die natürlich höhere Elektronendichte des Nickelatoms im $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{L})]$ -Fragment für die Verzerrung des *cyclo*-P₄ aus der Planarität sorgen können. Zusätzlich begünstigt die zuvor diskutierte Verzerrung des *cyclo*-P₄-Liganden in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\eta^4\text{-P}_4)]$, die durch eine Jahn-Teller-Verzerrung erster Ordnung hervorgerufen wird (vgl. Abbildung 79), eine Abwinkelung von *cyclo*-P₄ in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\mu, \eta^{4:1}\text{-P}_4)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{L})\}]$. Bei Betrachtung des LUMOs von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu, \eta^{4:1}\text{-P}_4)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})\}]$ zeigt sich zudem, dass bei Besetzung dieses Orbitals eine η^3 -Koordination des *cyclo*-P₄-Liganden an Kobaltatom Co^a begünstigt wird (siehe Abbildung 85).

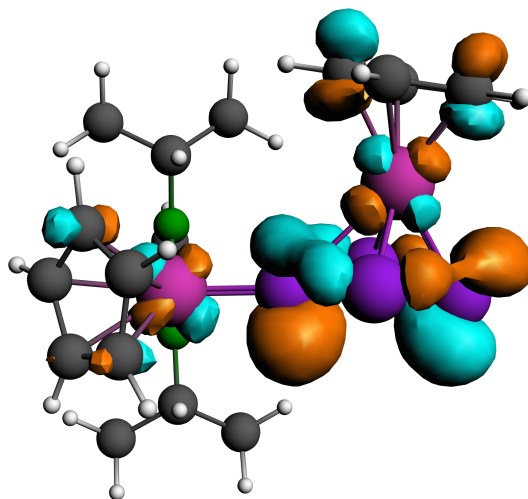


Abbildung 85 - Darstellung des LUMOs von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{4:1}\text{-P}_4)]\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})\}$.

Das Orbital entspricht weitestgehend dem Orbital 11a'' an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-P}_4)]$ und somit dem antibindenden Orbital der Kobalt- $\eta^4\text{-P}_4\text{-}\pi$ -Bindung. Um nachzuvollziehen, ob die Besetzung dieses Orbitals mit Elektronen tatsächlich die Abwinkelung des *cyclo*-P₄-Liganden verursacht, wurden verschiedene Ionen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{4:1}\text{-P}_4)]\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})\}$ optimiert und mit den bisher diskutierten Strukturen verglichen.

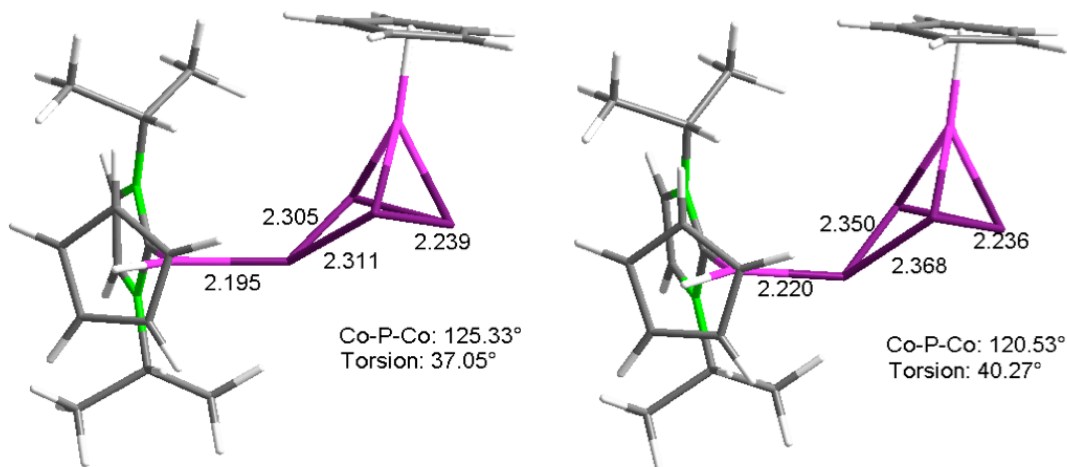


Abbildung 86 - Optimierte Strukturen des Anions (links) und Dianions (rechts) von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{4:1}\text{-P}_4)]\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})\}$. Bindungslängen in Å.

Optimierungen des Anions und Dianions von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{4:1}\text{-P}_4)]\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})\}$ bestätigen die Vermutung (vgl. Abbildung 86). Die Gesamtelektronenzahl des Dianions entspricht der des analogen Nickelkomplexes. Im Gang vom neutralen, CO-substituierten Komplex, über den NHC-substituierten, sein Anion zum Dianion wird die Abwinkelung des *cyclo*-P₄-Liganden immer ausgeprägter. Der größte strukturelle Veränderung findet beim

Übergang vom neutralen NHC-substituierten Komplex zu seinem Anion statt. Die Torsion des *cyclo*-P₄-Liganden erhöht sich beim Anion von 24,07° im neutralen Komplex auf 37,05° und steigt im Dianion leicht weiter auf 40,27°. Im Anion verlängern sich zudem die P–P-Bindungsabstände leicht. Die Bindungen des verbrückenden Phosphoratoms zu seinen Nachbarn erweitern sich von 2,23 Å auf 2,31 Å. Ebenso verlängert sich der Co–P-Abstand an diesem Atom von 2,10 Å auf 2,20 Å. In der Struktur des Dianions sind alle diese Bindungen nochmals um 0,05 Å verlängert.

Optimierungen des Kations und Dikations von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu, \eta^{4:1}\text{-P}_4)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})\}]$ zeigen einen umgekehrten Trend in der Änderung der Geometrie des *cyclo*-P₄-Liganden.

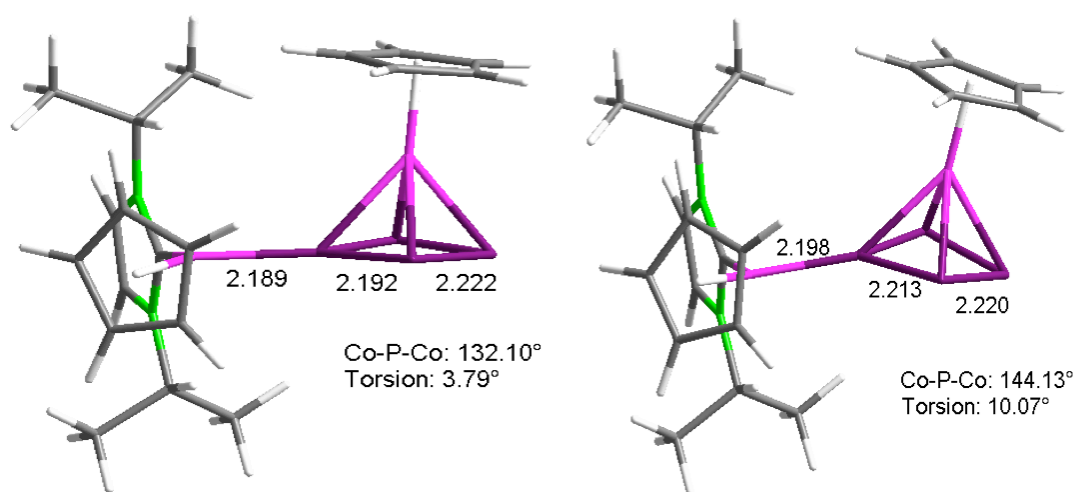


Abbildung 87 - Optimierte Strukturen des Kations (links) und des Dikations (rechts) von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu, \eta^{4:1}\text{-P}_4)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})\}]$.

Das Kation besitzt in der optimierten Struktur einen fast völlig planaren *cyclo*-P₄-Liganden mit einem auf 3,79° verringertem Torsionswinkel und entspricht damit der Struktur des carbonylsubstituierten Komplexes. Beim Übergang zum Dikation erhöht sich die Torsion des Liganden von 3,79° nach 10,07°. Dabei kommt es jedoch nicht zu einer Annäherung der beiden Kobaltatome zueinander, wie es im isoelektronischen Eisenkomplex der Fall ist. Offenbar besteht hier keine anziehende Orbitalwechselwirkung zwischen den Metallzentren. Dieses Ergebnis macht deutlich, welchen starken Einfluss einerseits der NHC-Ligand am Kobaltatom Co^b hat, andererseits bestimmt die Elektronenzahl des Metalls ebenfalls die Struktur des Komplexes. Die strukturelle Veränderung des P₄-Liganden beim Austausch des σ -Donor- und π -Akzeptorliganden CO gegen den starken σ -Donor *iPr*₂Im entspricht fast dem Effekt, den eine Reduktion zum Anion des Komplexes hätte. Es ist weiterhin denkbar, dass

der Austausch des $[\text{C}_5\text{H}_5]$ -Liganden gegen den stärkeren Elektronendonator $[\text{C}_5\text{Me}_5]$ ebenfalls die Struktur des P_4 -Liganden beeinflussen würde.

Wie in der Einleitung dieses Kapitels bereits dargelegt, sind für P_4 -Spaltungsreaktionen mit Eisen-, Kobalt-, und Nickelhalbsandwichkomplexen jeweils charakteristische Reaktionsverläufe bekannt. Halbsandwichkomplexfragmente des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{L})]$ mit $\text{M} = \text{Fe}$ zeigen experimentell ausschließlich symmetrische P_4 -Spaltung. Für $\text{M} = \text{Co}$ sind sowohl symmetrische als auch asymmetrische Spaltung beobachtet worden. Für $\text{M} = \text{Ni}$ existieren zwar Beispiele für P_2 -verbrückte zweikernige Komplexe des Typs $[\{\text{L}_2\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ als Spaltungsprodukte (siehe Kapitel 5), jedoch keine für Doppeldecker-Sandwichkomplexe des Typs $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$. Allgemein scheint die asymmetrische P_4 -Spaltung beim Einsatz von Nickel-Halbsandwichkomplexen häufiger aufzutreten als die symmetrische.

Das hier diskutierte Strukturmotiv kann für jedes der drei Metalle als Intermediat von P_4 -Spaltungsreaktionen experimentell gefunden oder berechnet werden. Auffällig ist zudem der Zusammenhang zwischen der Verzerrung des *cyclo*- P_4 -Liganden in diesen Intermediaten und dem bevorzugten Ausgang der P_4 -Spaltungsreaktionen. Die bisherigen Berechnungen legen die Vermutung nahe, dass $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\mu, \eta^{4:1}\text{-P}_4)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{L})\}]$ tatsächlich ein gemeinsames Intermediat in P_4 -Spaltungsreaktionen mit Übergangsmetallkomplexen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{L})_2]_2$ ist und dass die Struktur dieses Intermediats den weiteren Reaktionsweg - symmetrische oder asymmetrische Spaltung des *cyclo*- P_4 -Liganden - bestimmen könnte. Die zuvor diskutierte Orbitalanalyse des Intermediats offenbart darüber hinaus mehrere Effekte, die zur einer Verzerrung des P_4 -Ringes führen. Zum Einen trägt die Fähigkeit des $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{L})]$ -Fragments, Elektronendichte über die σ -Bindung auf das Sandwichkomplex-Fragment zu übertragen, dazu bei. Zum Anderen kommt es abhängig von der Elektronenzahl der Metallatome zu einer Jahn-Teller-Verzerrung, die die Koordination des *cyclo*- P_4 -Liganden an das Metallatom im $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\textit{cyclo}\text{-P}_4)]$ -Fragment beeinflusst.

Um diese Analyse zu belegen, wurden beide möglichen Reaktionsverläufe der fortgesetzten P_4 -Spaltung, ausgehend von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\mu, \eta^{4:1}\text{-P}_4)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{L})\}]$, für alle drei Metalle Eisen, Kobalt und Nickel berechnet. Um dies jedoch durchführen zu können, musste zuerst ein Reaktionspfad gefunden werden, der zur Bildung typischer Produkte aus asymmetrischer P_4 -Spaltung ($[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\eta^3\text{-P}_3)]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{P})]$) an den hier diskutierten Komplexen führen würde. Die Untersuchung verschiedener möglicher Reaktionspfade ergab, dass eine

Ligandenabspaltung aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\mu,\eta^{4:1}\text{-P}_4)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{L})\}]$ die asymmetrische Spaltung des *cyclo*-P₄-Liganden einläuten könnte.

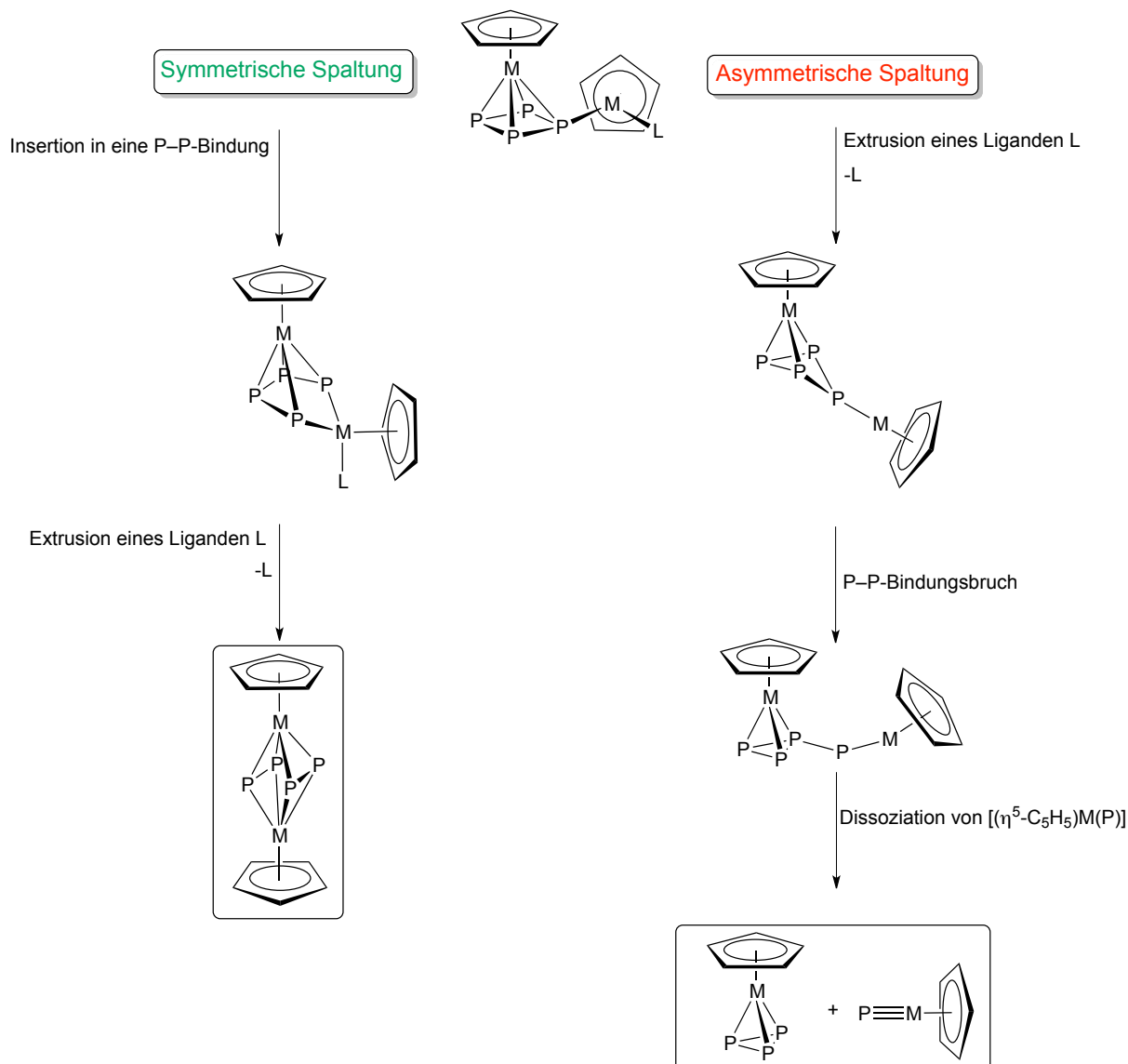


Abbildung 88 - Mögliche Verläufe der symmetrischen (links) und asymmetrischen (rechts) P₄-Spaltung, ausgehend von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\mu,\eta^{4:1}\text{-P}_4)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{L})\}]$.

Der in Abbildung 88 vorgeschlagene Ablauf der asymmetrischen P₄-Spaltung wurde zunächst ausgehend von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\mu,\eta^{3:1}\text{-P}_4)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})\}]$ berechnet. Die vorgeschlagenen Intermediate konnten alle als Minima der berechneten Reaktionskoordinate bestimmt werden. Dazugehörige Übergangszustände wurden ebenfalls berechnet. Der so ermittelte Reaktionsmechanismus stellt in der Form den Weg der von Scheer *et al.* beschriebenen P₄-Spaltungsreaktion, mit Bildung von Ni-P-Heterokubanen als Reaktionsprodukte, dar. Es ergibt sich ein stark endergoner Verlauf der Reaktionsenergie, bei der jeder Reaktionsschritt mit hohen thermodynamischen Barrieren verbunden ist.

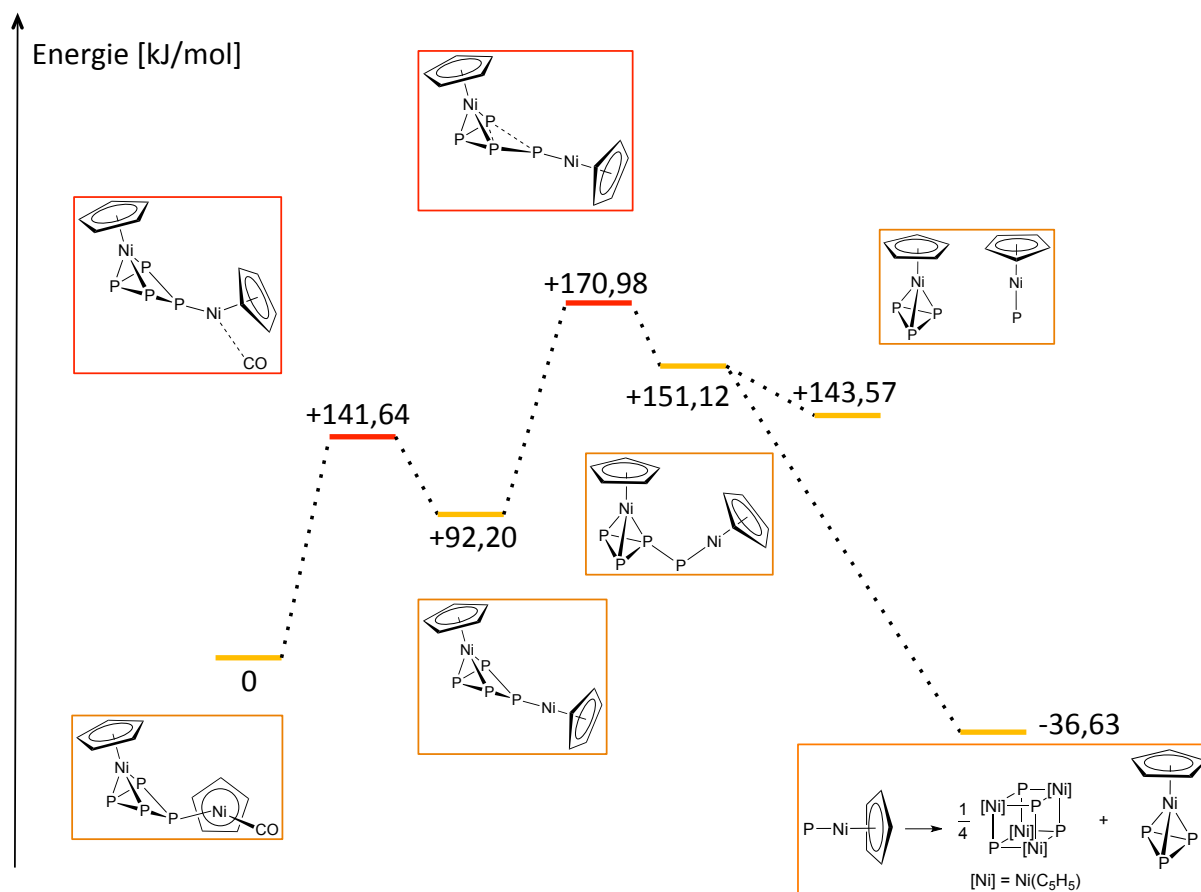


Abbildung 89 - Vorgeschlagerener Mechanismus asymmetrischer P_4 -Spaltung, ausgehend von $[(\eta^5-C_5H_5)Ni(\mu, \eta^{3:1}-P_4)\{(\eta^5-C_5H_5)Ni(CO)\}]$. Dargestellt sind ΔG^{298K} -Energien.

Der erste Decarbonylierungsschritt ist ein stark endergonischer Prozess und ist mit einer Barriere von +141,64 kJ/mol verbunden. Diese Größenordnung ist typisch für diese Art von Ligandenextrusion und wurde schon im vorigen Kapitel für die Decarbonylierungsschritte im symmetrischen P_4 -Abbau gefunden. Bei einem Teil der experimentell durchgeführten asymmetrischen Abbaureaktionen mit Nickelkomplexen wurde die Decarbonylierung durch UV-Bestrahlung eingeleitet, was diesen Reaktionsschritt temperaturunabhängig macht. Die optimierte Struktur des Übergangszustands ist in Abbildung 90 dargestellt. Die Ni^b-CO -Bindung ist auf 3,02 Å verlängert und die imaginäre Schwingungsmoden bei $-81,05 \text{ cm}^{-1}$ entspricht der Streckschwingung dieser Bindung. Das folgende Intermediat ist ein C_s -symmetrisches Molekül, in dem die $\eta^3-\eta^1$ -Koordination der beiden Nickelatome an den P_4 -Liganden beibehalten wird. Es liegt 49,44 kJ/mol niedriger als der Übergangszustand der Decarbonylierung.

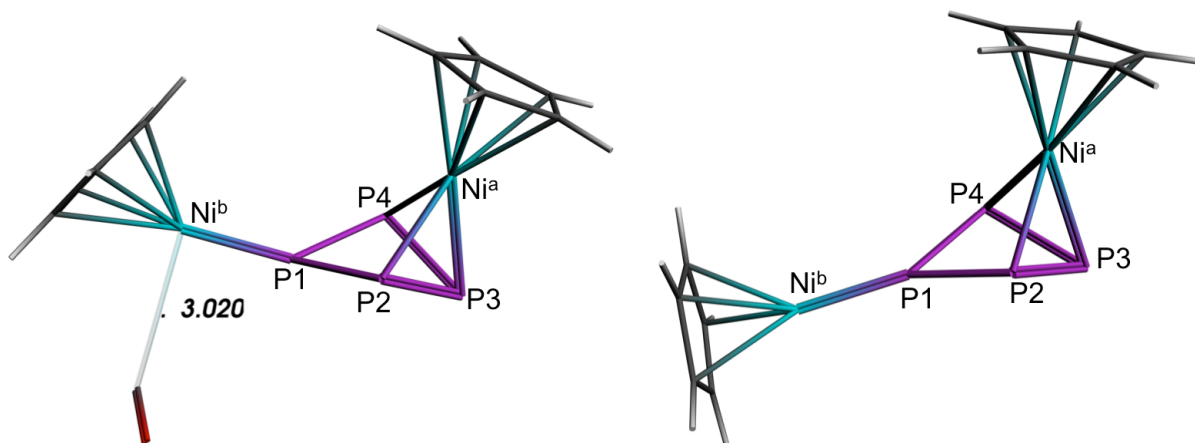


Abbildung 90 - Optimierte Strukturen des Übergangszustandes der Decarbonylierung (links) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\mu,\eta^{3:1}\text{-P}_4)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}\}]$ (rechts).

Die wesentlichen Bindungslängen im optimierten Intermediat $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\mu,\eta^{3:1}\text{-P}_4)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}\}]$ sind: $\text{Ni}^b\text{-P1}$ 2,02 Å; P1-P2 , P1-P4 2,26 Å; P2-P3 , P4-P3 2,23 Å; P2-P4 3,00 Å. Der P_4 -Ligand hat weiterhin die Form eines verzerrten Quadrates, eine η^4 -Koordination an Ni^a kann aber aufgrund der Komplexstruktur eindeutig ausgeschlossen werden.

Der nächste Schritt ist im hier vorgeschlagenen Mechanismus die erste P-P-Bindungsspaltung. Für diesen Schritt konnte ein Übergangszustand berechnet werden, in dem die Bindung P1-P2 auf 2,50 Å verlängert ist und der Abstand zwischen P2 und P4 2,30 Å beträgt (vgl. Abbildung 91). Im Vergleich mit dem vorher auftretendem Intermediat ist hier die neue Bindung zwischen P2 und P4 schon entstanden, während die Bindung zwischen P1 und P2 im Übergangszustand gebrochen wird. Die imaginäre Schwingungsmoden des Übergangszustands liegt bei $-181,2\text{ cm}^{-1}$. Die zugehörige Schwingung ist die Öffnung der P1-P2 -Bindung mit einer leichten Rotation des $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}^a(\eta^3\text{-P}_3)]$ -Fragments. Diese Bindungsspaltung ist mit einer Barriere von +78,78 kJ/mol verbunden. Die Energie des Übergangszustands liegt +170,98 kJ/mol über der des Edukts.

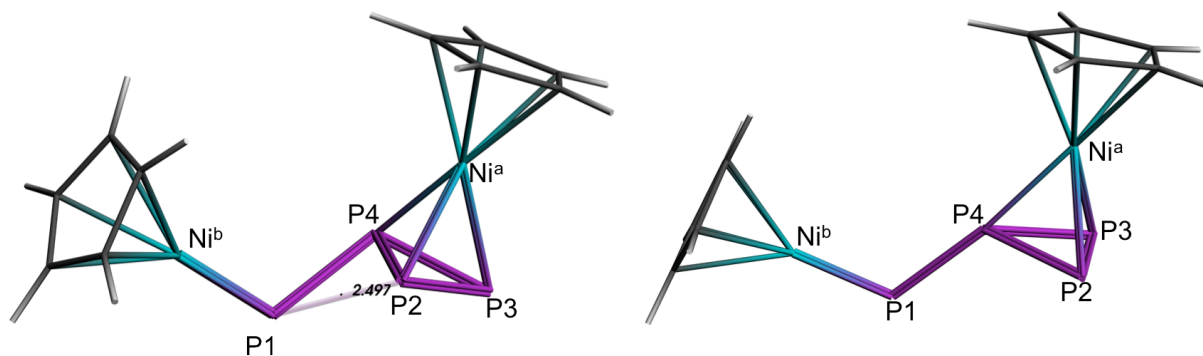


Abbildung 91 - Optimierte Strukturen des Übergangszustandes der ersten P–P-Bindungsspaltung und des darauf folgenden Intermediats $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3\text{-P})\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$.

Für das nächste Intermediat wurde wieder eine C_s -symmetrische Struktur erhalten, in der die Produkte $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{P})]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ bereits erkennbar sind und noch über die P1–P4-Bindung verbunden sind. Der optimierte Komplex ist an P1 abgewinkelt und besitzt einen regelmäßigen P_3 -Ring mit P–P-Bindungslängen von 2,21 Å und 2,18 Å. Die Länge der P1–P4-Bindung beträgt 2,24 Å. Dieses Intermediat liegt wieder nur um den geringen Energiebetrag von 19,86 kJ/mol niedriger auf der Energiehyperfläche der Reaktion als der Übergangszustand.

Für die zweite P–P-Bindungsspaltung konnte kein Übergangszustand gefunden werden. Die Berechnung eines linearen Transits, mit schrittweiser Verlängerung der P1–P4-Bindung von 2,24 Å auf 4,78 Å, bestätigte, dass es sich dabei um eine übergangslose Dissoziation der beiden Komplexfragmente $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{P})]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ unter Bruch der P1–P4-Bindung handelt. Dieser Bruch ist durch den damit verbundenen Entropiegewinn mit -7,55 kJ/mol ein leicht exergoner Prozess. Beide Produkte konnten optimiert werden und sind Minima der Energiehyperfläche (vgl. Abbildung 92). Ihre Bildung ist insgesamt stark endergon; sie liegen bei +143,57 kJ/mol relativ zum Ausgangskomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\mu, \eta^{3:1}\text{-P}_4)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})\}]$. Der Ni–P-Abstand in der optimierten Struktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{P})]$ beträgt genau 2,00 Å. Dieser kurze Abstand entspricht dem Bild einer Metall-Phosphor-Dreifachbindung.^[154] Der P_3 -Ring in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ besitzt regelmäßige P–P-Abstände von 2,20 Å, die Nickel-Phosphor-Abstände betragen hier 2,31 Å.

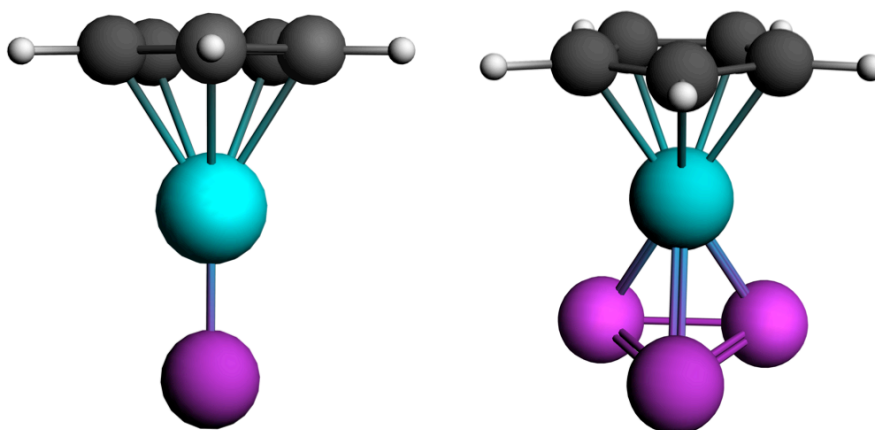


Abbildung 92 - Optimierte Strukturen der Produkte $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{P})]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ aus der asymmetrischen P_4 -Spaltung an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})]$.

Der Hauptgrund für die schlechte Energiebilanz der vorgestellten Reaktion ist die Bildung des höchst instabilen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{P})]$. Dieser Komplex wurde schon in den in der Einleitung vorgestellten experimentellen Arbeiten als sehr kurzlebige Spezies beschrieben und soll im hohen Maße zu Dimerisierung und Tetramerisierung tendieren. Es wurde also ebenfalls die mögliche Tetramerisierung des Komplexes zu einem Ni-P-Heterokuban berechnet (siehe Abbildung 93).

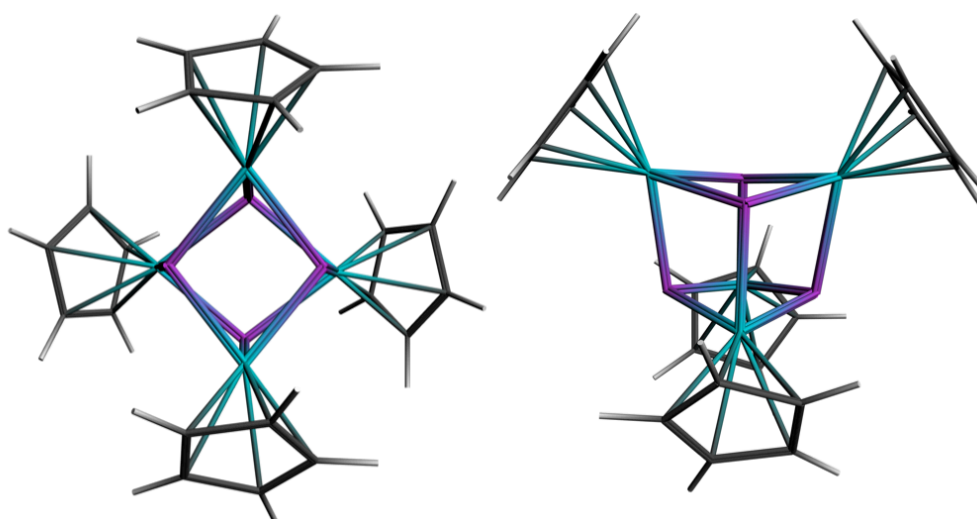
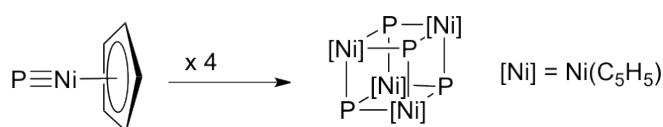


Abbildung 93 - Optimierte Struktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{P})]_4$ aus zwei Perspektiven.

Der Rechnung zufolge führt eine Tetramerisierung von vier $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{P})]$ -Fragmenten zum Heterokuban $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{P})]_4$ zu einer Gesamtstabilisierungsenergie pro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{P})]$ -Fragment von $-180,20$ kJ/mol. Berücksichtigt man diesen Prozess in dem vorgeschlagenen

Reaktionsmechanismus, so wird die Gesamtreaktion, die zur Bildung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{P})]_4$ führt, mit einer Energiebilanz von $\Delta G^{298\text{K}} = -36,63 \text{ kJ/mol}$ exergon.

Mit diesem plausiblen Reaktionsmechanismus für die asymmetrische Spaltung von weißem Phosphor war es nun möglich, für alle drei Metalle die symmetrische und asymmetrische Spaltungsreaktion, ausgehend von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\mu, \eta^{4:1}\text{-P}_4)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{L})\}]$ zu berechnen. Wegen des Umfangs der dazu nötigen Rechnungen wurde auf die Optimierung der Übergangszustände verzichtet und es wurden nur die Intermediate der Spaltungsreaktionen für $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ optimiert um ihre Energien miteinander vergleichen zu können. Die Rechnungen wurden jeweils für $\text{L} = \text{CO}$ und $\text{L} = i\text{Pr}_2\text{Im}$ durchgeführt, die Ergebnisse sind im folgenden Schema zusammengefasst.

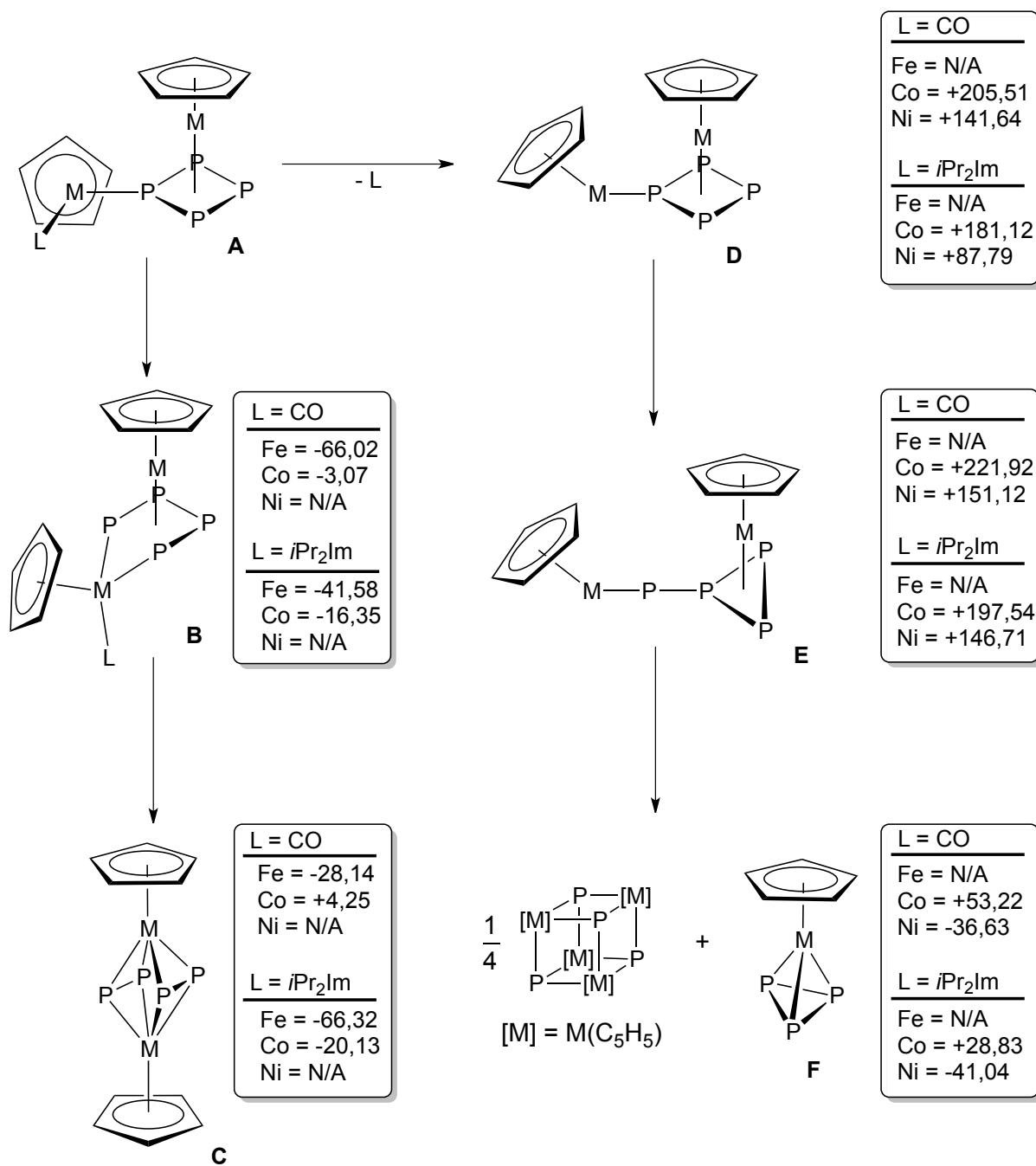


Abbildung 94 - Berechnete Reaktionsenergien für die Intermediate symmetrischer und asymmetrischer Spaltungen von P_4 , ausgehend von einem gemeinsamen Intermediat $[(\eta^5-C_5H_5)M(\mu, \eta^{4:1}-P_4)\{(\eta^5-C_5H_5)M(L)\}]$ (A), für $M = Fe, Co, Ni$ und $L = CO$ und iPr_2Im . ΔG^{298K} -Energien sind in kJ/mol angegeben. Als Referenz dient jeweils die Energie von A.

Die berechneten Energien zeichnen ein klares Bild. Für $M = Eisen$ sind die Strukturen **D**, **E** und **F** keine lokalen Minima. Hier endeten die Strukturoptimierungen alle bei Komplex **C**, oder die Ausgangsstrukturen wichen so weit von einem sinnvollen Minimum ab, dass nicht einmal die Berechnung von Orbitalen gelang. Der Reaktionspfad zu symmetrischer P_4 -Spaltung ist mit $-66,02$ kJ/mol und $-41,58$ kJ/mol für die oxidative Insertion des Eisenatoms

in eine P–P-Bindung hingegen exergon. Diese Beobachtung lässt sich dadurch erklären, dass eine Abspaltung von L aus dem vergleichsweise elektronenärmeren Eisenkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}^a(\mu,\eta^{4:1}\text{-P}_4)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}^b(\text{L})\}]$ nicht möglich ist, da so ein koordinativ und elektronisch ungesättigtes Eisenatom Fe^b entstehen würde. Stattdessen sättigt die Insertion von Fe^b in die P–P-Bindung in Struktur **B** das Eisenatom elektronisch ab und führt zur Stabilisierung des Systems.

Für $M = \text{Kobalt}$ konnten sowohl das Intermediat einer symmetrischen P_4 -Spaltung, als auch die Intermediate der asymmetrischen P_4 -Spaltung als lokale Minima beider Reaktionskoordinaten berechnet werden. Die Ligandenextrusion aus dem gemeinsamen Intermediat **A**, ohne vorherige Insertion des Kobaltatoms in eine P–P-Bindung, ist jedoch ein stark endergoner Prozess, da dadurch ebenfalls ein koordinativ ungesättigtes Kobaltatom entsteht. Das entsprechende Intermediat liegt laut Berechnung $+205,51 \text{ kJ/mol}$ bzw. $+181,12 \text{ kJ/mol}$ über dem Ausgangskomplex. Der darauf folgende erste P–P-Bindungsbruch ist ebenfalls endergon und liegt mit $+221,92 \text{ kJ/mol}$ ($\text{L} = \text{CO}$) und $+197,54 \text{ kJ/mol}$ ($\text{L} = i\text{Pr}_2\text{Im}$) energetisch weit über Komplex **A**. Die Bildung der beiden asymmetrischen Spaltungsprodukte **F** ist für $M = \text{Co}$ mit $+53,22 \text{ kJ/mol}$ und $+28,83 \text{ kJ/mol}$, anders als für $M = \text{Ni}$ zuvor diskutiert, leicht endergon. Die Tetramerisierung des hypothetischen Spaltungsproduktes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CoP}]$ senkt die Energiebilanz der berechneten Produktbildung zwar ab und entsprechende Kubane konnten experimentell ebenfalls schon nachgewiesen werden,^[114] dennoch reicht diese Stabilisierungsenergie nicht aus um diesen Reaktionskanal exergon werden zu lassen. Zudem ist $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^3\text{-P}_3)]$ eine 17-VE-Spezies und damit höchstwahrscheinlich instabil. Der Reaktionspfad symmetrischer P_4 Spaltung **A** \rightarrow **B** \rightarrow **C** ist insgesamt energetisch günstiger und beinhaltet keine instabilen Zwischenstufen. Er wird vermutlich deshalb häufiger im Experiment beobachtet (siehe Kapitel 3).

Für $M = \text{Nickel}$ ist der Ausgangskomplex **A** elektronisch abgesättigt. Dies konnte bereits durch Analyse der $\text{Ni}^b\text{-C}$ -Bindungslängen zum Cyclopentadienylliganden gezeigt werden, die eine Tendenz zu η^2 - oder η^3 -Koordination zeigen. Dementsprechend stellt das Intermediat **B** kein lokales Minimum dar. Der Versuch einer Strukturoptimierung führte zurück zu Struktur **A**. Hier macht die elektronische Absättigung des $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}^b(\text{L})]$ -Fragments die Insertion des Nickelatoms Ni^b in die P–P-Bindung ohne vorherige Dissoziation des Coliganden L unmöglich. Die Abspaltung des Coliganden von Ni^b aus **A** ist jedoch begünstigt, da dabei gleichzeitig die geschwächte η^3/η^2 -Koordination des $[\text{C}_5\text{H}_5]$ -Liganden an Ni^b hin zu η^5 gestärkt wird und das

Nickelatom Ni^b elektronisch gesättigt bleibt. Erfahrungsgemäß ist die Abspaltung des Coliganden ein endergoner Prozess ($L = \text{CO}$: +141,64; siehe auch Abbildung 89, $L = i\text{Pr}_2\text{Im}$: +87,79 kJ/mol). Die darauf folgende P–P-Bindungsspaltung zu **E** ist, wie schon zuvor gezeigt, für $L = \text{CO}$ mit +151,12 kJ/mol gegenüber dem Ausgangskomplex **A** endergon. Für $L = i\text{Pr}_2\text{Im}$ ist die Energiebilanz dieses Reaktionskanals mit +146,71 kJ/mol etwas günstiger als für die Carbonylkomplexe. Schließlich führt die Ausbildung des zuvor vorgestellten Produktpaares $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{P})]_4\}$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ vor allem durch die Stabilität des Heterokubans dazu, dass die asymmetrische P_4 -Spaltung für $M = \text{Ni}$ sowohl für $L = \text{CO}$ und $L = i\text{Pr}_2\text{Im}$ exergon wird.

Diese Ergebnisse spiegeln die Trends wider, die in experimentellen Arbeiten zur P_4 Spaltung an Halbsandwichkomplex-Fragmenten der hier behandelten Metalle beobachtet werden. Offenbar hängt der Ausgang einer P_4 -Spaltungsreaktion mit diesen Übergangsmetallkomplexen hauptsächlich von der Wahl des Zentralmetalls ab und kann durch die Wahl des Coliganden zusätzlich beeinflusst werden. Dabei ist die Elektronenanzahl des Metallatoms und die σ -Donor-Fähigkeit des Coliganden entscheidend. Die elektronenärmeren Eisenkomplexe tendieren den Berechnungen nach stärker dazu, Elektronenmangel an den Eisenatomen durch oxidative Insertion in P–P-Bindungen auszugleichen. Die elektronenreichen Nickelkomplexe sind hingegen elektronisch übersättigt, so dass die Dissoziation des Coliganden aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}^a(\mu, \eta^{3:1}\text{-P}_4)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}^b(\text{L})\}]$ zum günstigsten Reaktionskanal wird. Die hier besprochenen Kobaltkomplexe stellen einen Grenzfall zwischen diesen beiden eindeutigen Tendenzen dar. Durch Variation des σ -Donor-Vermögens des Coliganden kann die Reaktivität von Komplexen des hier diskutierten Typs zusätzlich beeinflusst werden. Anzumerken ist zudem, dass wie schon die in Kapitel 3 vorgestellte symmetrische P_4 -Spaltung, auch die Energiebilanz des Reaktionspfades hin zu asymmetrischer P_4 -Spaltung stark von der Entropie des dissoziierenden Coliganden abhängt, sodass auch hier die Spaltungsreaktionen mit carbenstabilisierten Komplexen energetisch günstiger verlaufen. Vor allem konnte in diesem Kapitel aber gezeigt werden, dass $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\mu, \eta^{4:1}\text{-P}_4)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{L})\}]$ das gemeinsame Schlüsselintermediat sowohl symmetrischer, als auch asymmetrischer P_4 -Spaltungen sein kann. Alle Ergebnisse weisen darauf hin, dass beide Reaktionstypen zunächst gleich verlaufen und zur Ausbildung eines

cyclo-P₄²⁻-Liganden in der Koordinationssphäre zweier Metallkomplexe führen. Dieser kann, abhängig von der Natur der Metalle und der Coliganden, als Lone-Pair-Aromat betrachtet werden, oder aber als verzerrter Ring mit ungleich verteilten Ladungen auf den Phosphoratomen auftreten. Der weitere Verlauf der Spaltungsreaktion hängt dann davon ab, ob zuerst eine P–P-Bindung durch Insertion eines Metallatoms gespalten wird, oder ob die Abspaltung des verbleibenden Coliganden eher begünstigt ist. Für diesen Fall wurde ein plausibler Reaktionsmechanismus der asymmetrischen P₄-Spaltung vorgeschlagen, der zunächst energetisch höchst ungünstig ist. Die mögliche Tetramerisierung des reaktiven Reaktionsprodukts [(η⁵-C₅H₅)M(P)] zu Kubanen senkt die Energiebilanz der Gesamtreaktion jedoch sehr stark herab.

Nach der hier zuletzt vorgestellten asymmetrischen P₄-Spaltung an einem Nickel-Halbsandwichkomplexfragment, soll es im folgenden Kapitel um die Analyse eines zweikernigen Nickel-NHC-Komplexes mit verbrückender P₂-Einheit gehen.

Kapitel 5 - Abbau von P₄ an [(iPr₂Im)₂M]:

Analyse des Metall-Phosphor-Bindungsmechanismus

in Komplexen des Typs [$\{M_2(iPr_2Im)_2\}_2(\mu, \eta^{2:2}-P_2)$]

(M=Ni, Pt)

Spaltung von P₄ mit Metallkomplexfragmenten des Typs [ML₂] (M = Ni, Pt)

Auf die Reaktivität von Nickel-Halbsandwichkomplexen gegenüber P₄ wurde bereits zum Teil in der Einleitung zu Kapitel 4 eingegangen. Neben jenen Komplexen existieren jedoch noch weitere Komplexarten des Nickels, die Reaktivitäten gegenüber P₄ aufweisen, die sich teilweise deutlich von denen der Halbsandwichkomplexe unterscheiden.

So war es Sacconi *et al.* möglich einen Nickelkomplex mit tetraedrischem P₄ Ligand herzustellen, ohne dass dieser einer Spaltung unterläge wäre (siehe Abbildung 95).^[155] Das Produkt [Ni(κ³-P,P,P,N(CH₂CH₂PPh₂)₃(η¹-P₄))] wurde durch Reaktion von P₄ mit [Ni(κ³-P,P,P,N(CH₂CH₂PPh₂)₃)] hergestellt.

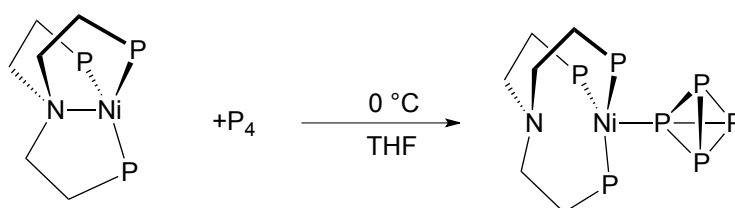


Abbildung 95 - Synthese eines intakten P₄ Tetraeders als η¹-gebundenen Liganden in einem Ni(0)-Komplex.

Der selben Arbeitsgruppe gelang es durch Einsatz zweier Äquivalente eines Komplexfragments mit nullwertigem Nickel [Ni{triphos}] (triphos = 1,1,1-tris(Diphenylphosphinomethyl)ethan) einen *cyclo*-P₃ Ring zwischen zwei Nickel(0)-Zentren einzufangen (siehe Abbildung 96). Um das Produkt [{Ni(κ³-P,P,P-CH₃C(CH₂PPh₂)₃)₂(μ,η^{3:3}-P₃)]²⁺ herzustellen wurde weißer Phosphor unter Zugabe von Triphos mit [Ni(H₂O)₆](BF₄)₂ umgesetzt.^[156]

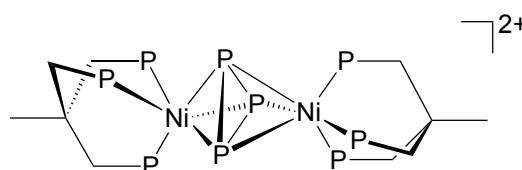


Abbildung 96 - [{Ni(κ³-P,P,P-CH₃C(CH₂PPh₂)₃)₂(μ,η^{3:3}-P₃)]²⁺ nach Sacconi *et al.*^[156]

Bis vor kurzem gab es keine Beispiele für Komplexe des Typs [{L₂Ni}₂(μ,η^{2:2}-P₂)] mit neutralen 2-Elektronen-Donorliganden L und Butterfly-Strukturmotiv des P₂Ni₂ Gerüsts. Einzig Schäfer *et al.* gelang es, dieses Strukturmotiv mit chelatisierenden Phosphinliganden an Nickel zu generieren (siehe Abbildung 97).^[157-159] Dafür setzte die Arbeitsgruppe depe (1,2-bis(Diethylphosphino)ethan), dppe (1,2-bis(Diphenylphosphino)ethan) und dcpe (1,2-bis(Dicyclohexylphosphino)ethan) als zweizählige Liganden L-L ein, um Nickeldichloride [Ni(L-L)Cl₂] mit bis(trimethylsilyl)phosphin PH(SiMe₃)₂ umzusetzen. Durch

Strukturaufklärung des depe-substituierten Produkts $[\{(depe)Ni\}_2(\mu,\eta^{2:2}-P_2)]$ wurde die besagte abgewinkelte Butterfly-Struktur des P_2Ni_2 -Zentrums belegt.

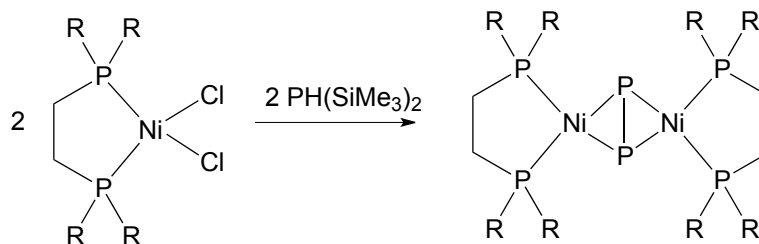


Abbildung 97 - Synthese von $[\{(L-L)Ni\}_2(\mu,\eta^{2:2}-P_2)]$ nach Schäfer *et al.* ^[157-159] R = Ethyl, Phenyl, Cyclohexyl.

Ein Ni–Ni-Abstand von ungefähr 2,9 Å in der Struktur, schließt eine eventuelle Metall-Metall-Bindung aus. Der anschließende Versuch der Isolierung verwandter Bisphosphinkomplexe $[\{Ni(PR_3)_2\}_2(\mu,\eta^{2:2}-P_2)]$ misslang jedoch. Der Komplex konnte zwar in situ hergestellt und durch NMR-Spektroskopie bestätigt werden, zersetzte sich jedoch beim Versuch ihn bei Raumtemperatur aus Lösung zu isolieren.

Scheer *et al.* misslang ebenfalls der Versuch einen Platinkomplex des Typs $[\{Pt(PR_3)_2\}_2(\mu,\eta^{2:2}-P_2)]$ (R = Et, Ph) aus der Umsetzung von $[Pt(PR_3)_2(\eta^2-C_2H_4)]$ mit P_4 zu isolieren, da sich die Verbindung ebenso als instabil erwies und zu dunkelbraunen, zwar löslichen, aber nicht weiter charakterisierbaren Produkten zerfiel. ^[119, 160] Durch Zugabe von $[Cr(CO)_5THF]$ zur Reaktionsmischung lies sich jedoch ein Produkt stabilisieren und als entsprechendes Addukt $[(PPh_3)_2Pt(\mu_3,\eta^{2:1:1}-P_4)\{Cr(CO)_5\}_2]$ isolieren und spektroskopisch untersuchen (siehe Abbildung 98). Das erhaltene Produkt war jedoch kein zweikerniger Komplex mit zwei Pt-Zentren und verbrückendem P_2 -Liganden, sondern war das Produkt einer oxidativen Insertion von Platin in eine P–P-Bindung.

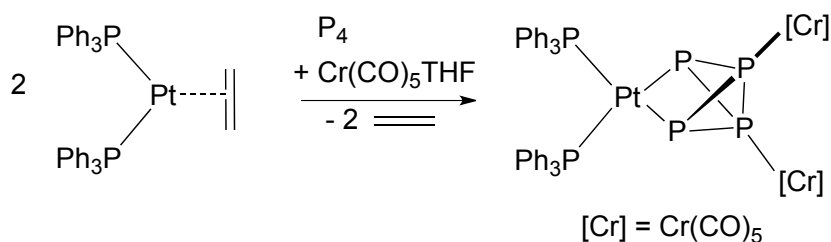


Abbildung 98 - Reaktion von $[Pt(PPh_3)_2(\eta^2-C_2H_4)]$ mit P_4 unter Zugabe von $[Cr(CO)_5THF]$ nach Scheer *et al.* ^[160]

Cummins *et al.* gelang mit $[Pt(PPh_3)_2(\eta^2-C_2H_4)]$ das Einfangen von instabilem $[W(CO)_5(P_2)]$. ^[161] Dabei konnten sie den stabilen zweikernigen Komplex $[\{(PPh_3)_2Pt\}_2(\mu_3,\eta^{2:1:1}-P_2)\{W(CO)_5\}]$ mit Butterfly-Strukturmotiv isolieren (siehe Abbildung 99).

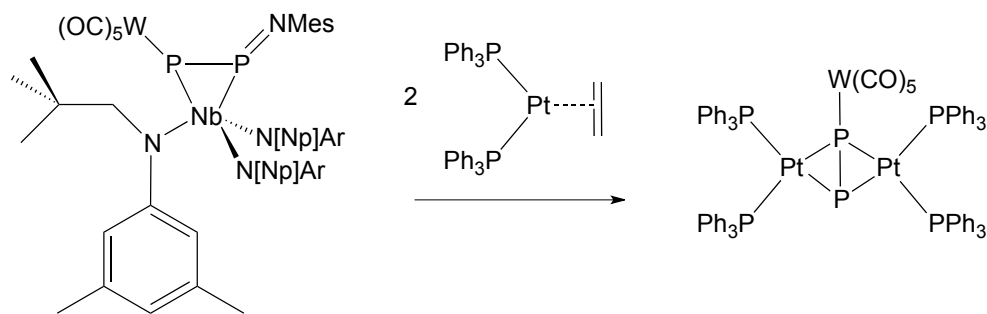


Abbildung 99 - Synthese von $[(PPh_3)_2Pt]_2(\mu_3, \eta^{2:1:1}-P_2)\{W(CO)_5\}]$ durch Abfangen eines an Niob koordinierten $[W(CO)_5(P_2)]$ -Fragments mit $[Pt(PPh_3)_2(\eta^2-C_2H_4)]$ nach Cummins *et al.* ^[161]

Besonders hervorzuheben ist ein relativ aktueller Beitrag von Mézailles *et al.* zur Gruppe der P_4 -Zerlegungsreaktionen mittels eines nullwertigen Platinkomplexes. ^[162] Nachdem die Umsetzung von P_4 mit $[Pt(PCy_3)_2]$ -Komplexfragmenten wie bei allen anderen Umsetzungen mit nichtchelatisierenden Liganden am aktiven Metallzentrum zu einer unkontrollierbaren Reaktion mit nicht charakterisierbaren Produkten geführt hatte, konnten Mézailles *et al.* durch Einsatz eines, mit dppp (1,3-bis(Diphenylphosphino)propan) komplexierten, Platin(0)-Komplexfragments $[Pt(dppp)]$ den zweikernigen Komplex $[(Pt(dppp))_2(\mu, \eta^{2:2}-P_2)]$ synthetisieren und seine Struktur mittels Kristallstrukturanalyse bestimmen (siehe Abbildung 100).

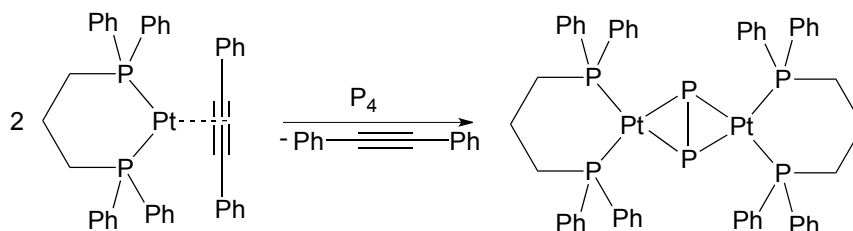


Abbildung 100 - Synthese von $[(Pt(dppp))_2(\mu, \eta^{2:2}-P_2)]$ nach Mézailles *et al.* ^[162]

Experimentelle Vorarbeiten der eigenen Gruppe

In unserer Arbeitsgruppe wurde kürzlich aus der Reaktion von weißem Phosphor mit $[Ni_2(iPr_2Im)_4(COD)]$ bei tiefen Temperaturen nach Aufarbeitung der Komplex $[(Ni_2(iPr_2Im)_2)_2(\mu, \eta^{2:2}-P_2)]$ isoliert. Dieser Komplex stellte das erste Beispiel eines Abbaus von P_4 zu einem Nickelkomplex des Typs $[(L_2Ni)_2(\mu, \eta^{2:2}-P_2)]$ dar und war auch der erste Komplex dieses Typs, der mit einem Metall der 10. Nebengruppe dargestellt wurde, das von zwei nicht chelatisierenden, Zwei-Elektronen-Donor-Liganden stabilisiert wird. Wie typisch für

diese Art von dinuklearen Komplexen (siehe auch $[\{\text{Ni}(\text{depe})\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ von Scherer *et al.* ^[163]), besitzt $[\{\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_2\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ eine verzerrt quadratisch-planare Koordination an den Nickelzentren und ist an der P_2 Hantel abgewinkelt und nicht planar. Dennoch schließt der gemessene Nickel-Nickel Abstand von 3,1171(1) Å in der Kristallstruktur eine Metall-Metall-Bindung für diesen Komplex aus (siehe Abbildung 101).

Der Komplex wurde mit Hilfe von ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-, IR-, und Massenspektroskopie charakterisiert. Außerdem konnte die Struktur mit X-Ray-Kristallographie bestimmt werden und bestätigte die Bildung des $[\{\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_2\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ Komplexes.

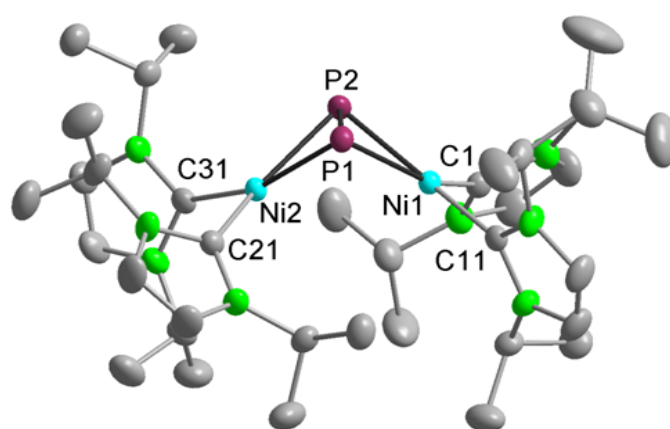


Abbildung 101 - ORTEP Diagramm der Kristallstruktur von $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ (Ellipsoide symbolisieren 50 % Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden für bessere Übersichtlichkeit weggelassen. Bindungslängen (Å) und Winkel (deg): Ni1-P1 2.2594(7), Ni1-P2 2.2386(6), Ni2-P1 2.2354(7), Ni2-P2 2.2648(8), P1-P2 2.0906(8), Ni1-C1 1.893(2), Ni1-C11 1.925(2), Ni2-C21 1.904(2), Ni2-C31 1.926(2); C1-Ni1-P1 151.63(6), C1-Ni1-P2 96.46(6), C1-Ni1-C11 101.20(8), C11-Ni1-P1 106.55(6), C11-Ni1-P2 161.53(6), P1-Ni1-P2 55.39(2), C21-Ni2-P1 94.44(6), C21-Ni2-P2 149.67(6), C31-Ni2-P1 160.02(6), C31-Ni2-P2 107.26(6), C21-Ni2-C31 101.82(8), P1-Ni2-P2 55.36(3), P1-P2-Ni1 62.81(2), P1-P2-Ni2 61.61(2), P2-P1-Ni1 61.80(2), P2-P1-Ni2 63.03(3), Ni1-P1-Ni2 87.81(3), Ni1-P2-Ni2 87.60(3); Torsionswinkel: Ni1/P1/P2//Ni2/P1/P2 77.05(3).

Analyse der Phosphor–Metall-Bindung in $\text{planar-}[\{\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_2\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$

Zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse zwischen den $[\text{L}_2\text{Ni}]$ Einheiten und P_2 in $[\{\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_2\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Mit Hilfe der Fragmentanalyse wurden die Fragmentorbitalwechselwirkungen zwischen den beiden Fragmenten $[(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Ni}]_2$ und $[\text{P}_2]$ untersucht. Anschließend wurde zum Vergleich des Metalleinflusses auf die Natur der M-P_2 -Bindung der Modellkomplex $[\{\text{Pt}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_2\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ ebenfalls berechnet und mit $[\{\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_2\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ verglichen.

Eine vollständige Strukturoptimierung von $[\{\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_2\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ konnte die strukturellen Charakteristika der im X-Ray-Experiment vermessenen Struktur reproduzieren (siehe Abbildung 102). Für den P–P Bindungsabstand ergaben sich 2,119 Å (exp.: 2,0906(8) Å), für die Ni–P Abstände jeweils 2,273 Å und 2,303 Å aufgrund der C_2 Symmetrie des Moleküls (exp.: 2,2354(7) und 2,2648(8) Å). Der Diederwinkel Ni(1)–P(1)–P(2)–Ni(2) jedoch, der für die Abwinkelung des Komplexes an der P_2 Hantel steht, weicht in der optimierten Struktur leicht vom experimentell beobachteten Wert ab und beträgt $111,00^\circ$ (exp.: $102,951^\circ$).

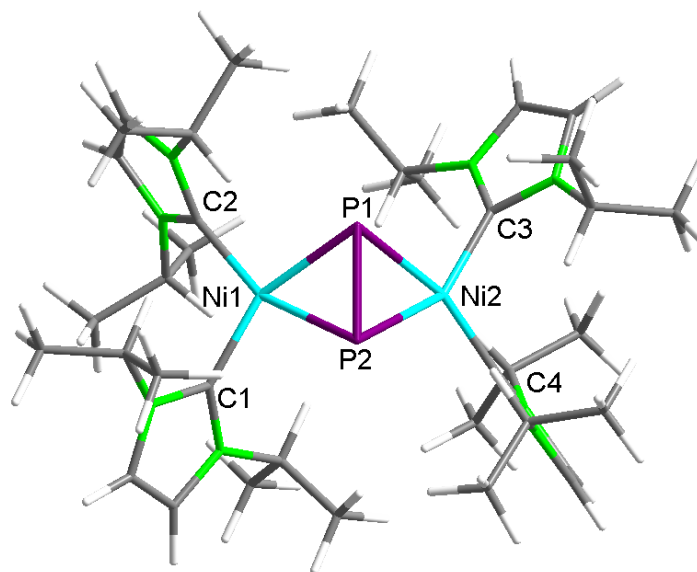


Abbildung 102 - Optimierte Struktur von $[\{\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_2\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$. Bindungslängen und -Winkel: P1–P2 2,119 Å, Ni1–P1, Ni2–P2 2,273 Å, Ni1–P2, Ni2–P1 2,303 Å, C1–Ni1–C2, C3–Ni2–C4 $109,21^\circ$, Ni1–P1–P2–Ni2 $111,00^\circ$

Abbildung 103 zeigt das FMO-Schema, welches durch Fragmentanalyse entwickelt werden konnte. Auf der rechten Seite des Schemas sind die Orbitale des neutralen P_2 Fragments aufgeführt und spiegeln den bekannten Aufbau " $1\sigma_g, 1\sigma_u, 2\sigma_g, 1\pi_u, 1\pi_g, 2\sigma_u$ " neutraler Moleküle des Typs A_2 wider. ^[164, 165] Im Unterschied zum leichteren Homologen N_2 liegt in P_2 allerdings das $2\sigma_g$ Orbital im Verhältnis zu $1\pi_u$ bei niedrigerer Energie. Dies ist hauptsächlich auf den schlechteren Überlapp der p_z Orbitale an den Phosphoratomen zurückzuführen.

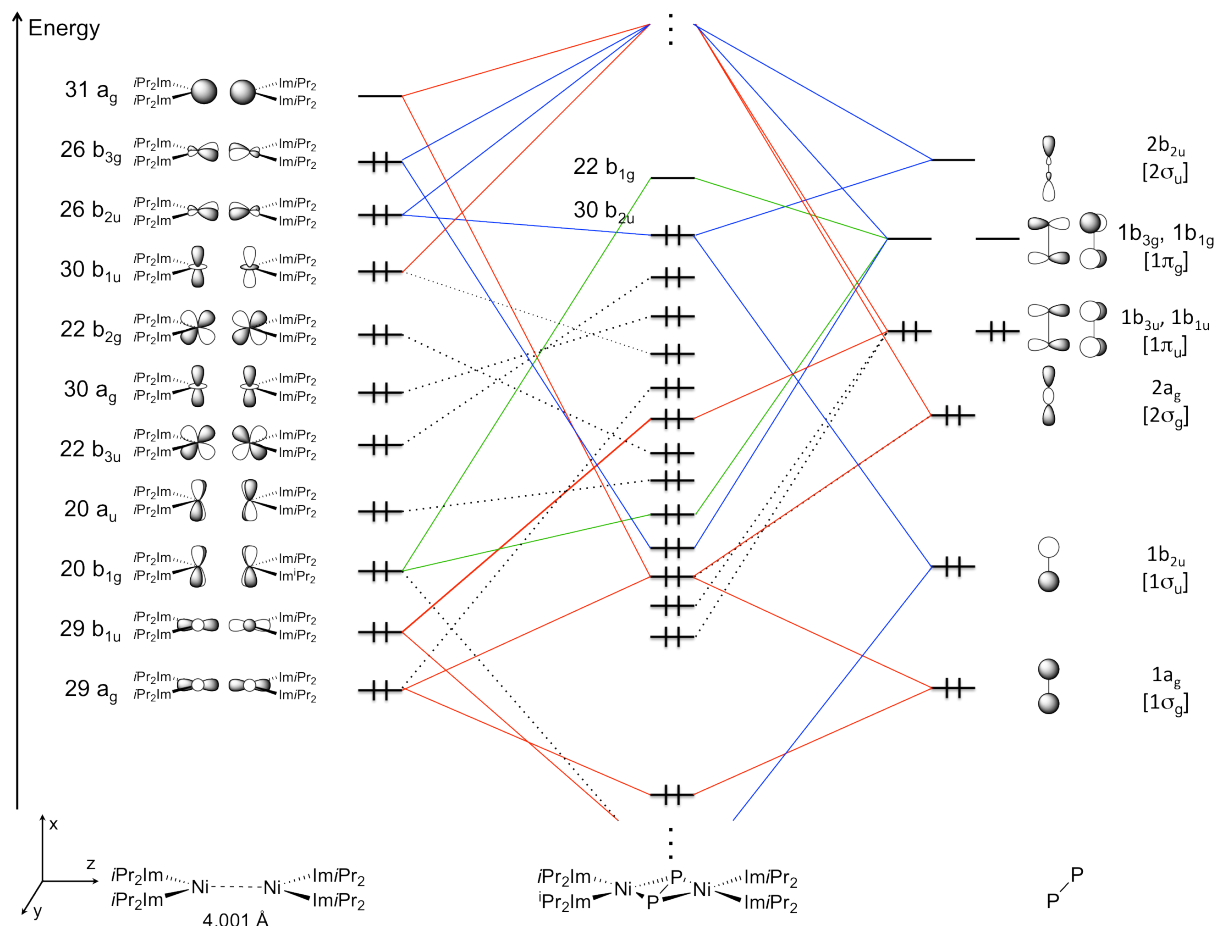


Abbildung 103 - FMO Schema des planaren Modellkomplexes $D_{2h}-\{Ni(iPr_2Im)_2\}_2(\mu,\eta^{2:2}-P_2)$ mit bindungsbildenden Wechselwirkungen zwischen den Molekülfragmenten $D_{2h}-\{Ni(iPr_2Im)_2\}_2$ (linke Seite) und $D_{2h}-P_2$ (rechte Seite). Symmetriebezeichnungen in eckigen Klammern an P_2 entsprechen einer $D_{\infty h}$ -Symmetrie des P_2 Fragments. Die Orbitale an P_2 wurden um 90° gedreht und von oben herab dargestellt. Rote Verbindungslinien stellen die Wechselwirkungen der σ -Bindungen dar, blaue die von π -Bindungen und grüne die δ -Bindungen.

Die Grenzorbitale des $\{Ni(iPr_2Im)_2\}_2$ -Fragments sind auf der linken Seite des Schemas abgebildet. Sie bestehen hauptsächlich aus bindenden und antibindenden Linearkombinationen besetzter d-Orbitale am Nickel in $[Ni(iPr_2Im)_2]$, und spiegeln die Besetzung der beiden Nickelzentren mit jeweils 10 Elektronen gemäß der Oxidationsstufe 0 wider.

Das erste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) von $D_{2h}-\{Ni(iPr_2Im)_2\}_2$ $31a_g$ ist ein Hybridorbital, das hauptsächlich aus großen s und d_z^2 Anteilen an den beiden Nickelzentren besteht. Tiefer liegende Orbitale sind das HOMO $26b_{3g}$ und HOMO-1 $26b_{2u}$, bei denen es sich um besetzte symmetrische und asymmetrische Kombinationen von d_{xz} / p_x Hybridorbitalen an den Nickelatomen handelt.

Die einzelnen Bindungsarten sind im Schema farbig hervorgehoben. Rot eingefärbte σ -Bindungen werden durch eine vier-Orbital-Wechselwirkung hergestellt. Dabei wechselwirken sowohl das LUMO $31a_g$ mit Beimischungen des Orbitals $29a_g$ des Fragments $[\{Ni(iPr_2Im)_2\}_2]$ mit den Orbitalen $1a_g$ und $2a_g$ des P_2 Fragments, als auch das besetzte $1b_{1u}$ Orbital am P_2 Fragment mit $29b_{1u}$, $30b_{1u}$ und höher liegenden, unbesetzten Orbitalen mit hohen p_z -Anteilen am Nickel.

Die blauen Linien veranschaulichen den Mechanismus der π -Bindungsbildung. Hierzu wechselwirken die Orbitale an P_2 mit b_{2u} Symmetrie ($1b_{2u}$ und $2b_{2u}$) mit dem HOMO-1 $26b_{2u}$ an $[\{Ni(iPr_2Im)_2\}_2]$ und das besetzte P_2 Orbital $1b_{3u}$ mit $22b_{3u}$ und höheren Orbitalen passender Symmetrie mit hohen p_x -Anteilen am Metallkomplex-Fragment. π -Rückbindung entsteht durch Kombination des besetzten, metallzentrierten Orbitals $26b_{3g}$ mit $1b_{3g}$ an P_2 .

Weitere Rückbindung entsteht über eine δ -Wechselwirkung des besetzten Orbitales $20b_{1g}$ an $[\{Ni(iPr_2Im)_2\}_2]$ mit dem unbesetzten Orbital $1b_{1g}$ an der Phosphoreinheit. Diese Wechselwirkung ist in der Grafik grün markiert.

Eine "Energy-Decomposition-Analyse" (EDA) ermöglichte es, die Beiträge der einzelnen Bindungstypen zur Stabilisierung des Komplexes und der Gesamtbindungsenergie zu quantifizieren. Aus der Analyse folgte, dass die π -Rückbindung in b_{3g} Symmetrie den größten stabilisierenden Beitrag zur Gesamtbindungsenergie von $-940,68$ kJ/mol mit $-434,59$ kJ/mol leistet. Weitere signifikante Beiträge zur Bindungsenergie erwachsen aus der σ -Bindung (a_g Symmetrie: $-79,76$ kJ/mol, b_{1u} Symmetrie: $-121,37$ kJ/mol, gesamt: $-201,13$ kJ/mol), aus weiteren π -Wechselwirkungen (b_{2u} Symmetrie: $-124,29$ kJ/mol, b_{3u} Symmetrie: $-46,80$ kJ/mol, gesamt: $-171,09$ kJ/mol) und der δ -Bindung (b_{1g} Symmetrie: $-105,88$ kJ/mol). Das HOMO des planarisierten Komplexes $D_{2h}-[\{Ni(iPr_2Im)_2\}_2(\mu,\eta^{2:2}-P_2)]$, Orbital $30b_{2u}$ ist hauptsächlich eine bindende Kombination der Orbitale $26b_{2u}$ (metallzentriert) und der phosphorzentrierten Orbitale $1b_{2u}$ und $2b_{2u}$. Nur $0,709$ eV darüber befindet sich das LUMO des Komplexes, eine antibindende Kombination von $20b_{1g}$ und $1b_{1g}$ mit überwiegendem P_2 π^* -Charakter.

Untersuchung der Abwinkelung des Komplexes $[\{Ni(iPr_2Im)_2\}_2(\mu,\eta^{2:2}-P_2)]$

Durch Abwinkeln des planaren Komplexes $D_{2h}-[\{Ni(iPr_2Im)_2\}_2(\mu,\eta^{2:2}-P_2)]$ an der P_2 Einheit, d.h. Verringerung des Diederwinkels Ni(1)-P(1)-P(2)-Ni(2) von 180° auf 111° , zum

gewinkelten Komplex C_{2v} - $[\{\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ führt zu einer Stabilisierung des Systems, die sich im Anstieg der berechneten Bindungsenergie manifestiert. Der Energiegewinn resultiert hauptsächlich aus der Destabilisierung des LUMO $22b_{1g}$ (in D_{2h} -Symmetrie; $52b_2$ in C_{2v}) und Mischung mit dem höchsten besetzten Orbital $30b_{2u}$ ($51b_2$ in C_{2v}), welches dadurch in seiner Energie abgesenkt wird (vgl. Abbildung 104). Anders ausgedrückt resultiert die energetische Stabilisierung des Komplexes durch seine Abwinkelung aus einem Jahn-Teller-Effekt zweiter Ordnung. Dieser führt zu einer Mischung von s - und p_y -Orbitalbeiträgen in die freien Elektronenpaare des P_2 Fragments, was die Energie des besetzten Orbitals $30b_{2u}$ von $-1,883$ eV auf $-2,354$ eV herabsenkt.

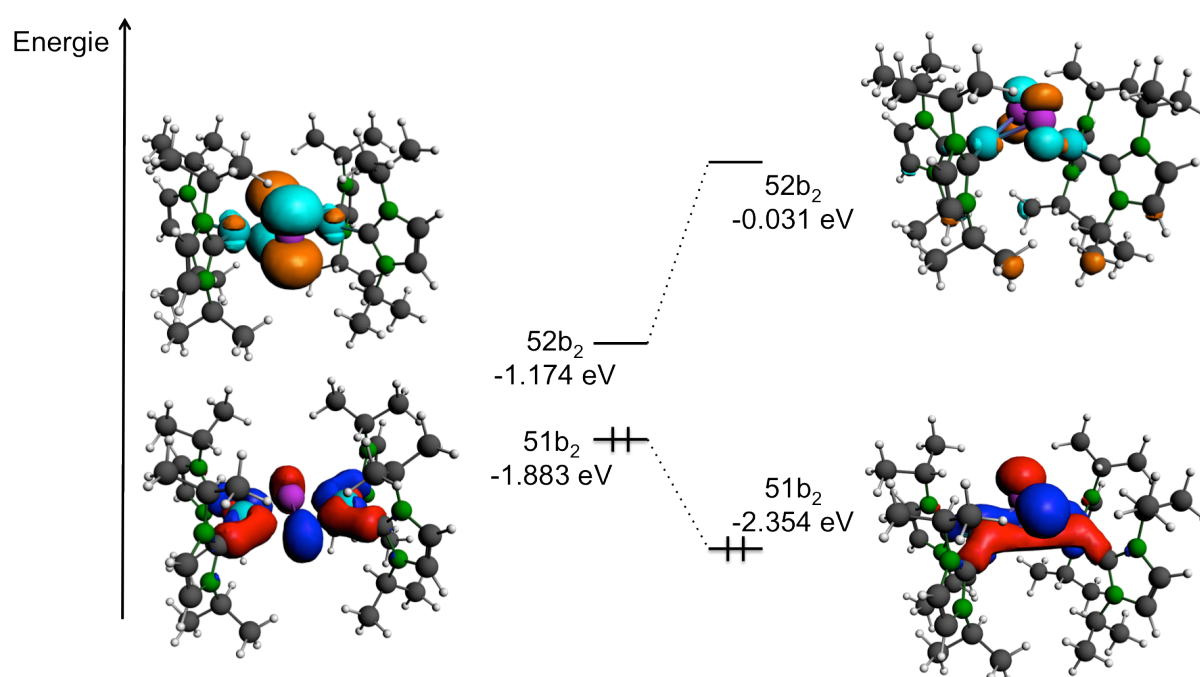


Abbildung 104 - Jahn-Teller-Effekt zweiter Ordnung, der zur Destabilisierung von planarem D_{2h} - $[\{\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ führt und C_{2v} - $[\{\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ stabilisiert.

Gegenüber dem planarisierten Komplex ist die gewinkelte, symmetrisierte Struktur um $99,93$ kJ/mol günstiger. Die vollständige Optimierung der gewinkelten Struktur, ohne Symmetrievorgabe, zeigt jedoch, dass die optimierte Struktur um weitere $44,92$ kJ/mol günstiger ist als das Modellsystem C_{2v} - $[\{\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$. Dies folgt höchstwahrscheinlich aus dem Verkippen der sterisch anspruchsvollen NHC-Liganden gegeneinander. Diese verdrehen sich in der vollen Optimierung schaufelradartig um die sterische Wechselwirkung der Isopropylgruppen zu minimieren.

Durch Analyse der Mulliken-Besetzungen des P_2 Liganden, sowohl im planarisierten als auch im abgewinkelten Komplex, kann die Mischung des virtuellen Orbitales, welche zur

Stabilisierung von MO $51b_2$ führt, veranschaulicht werden. Die Gesamtbesetzung von p-Orbitalen an beiden Phosphoratomen erhöht sich von 9,1109 (planar) auf 9,2646 (gewinkelt) während gleichzeitig die Besetzung der s-Orbitale von 5,8134 im planaren Modell auf 5,7801 im abgewinkelten Molekül absinkt. Diese Veränderung beeinflusst auch die berechneten Mulliken-Ladungen auf den Phosphoratomen, welche sich von -0,0836 auf -0,1805 erhöhen, wenn der planarisierte Komplex in die gewinkelte Form übergeht.

Wie zuvor schon erwähnt, stellten Mézailles et. al. die Stabilisierung eines P_2 Liganden an Platin als dinuklearen Komplex $[(dppp)Pt]_2(\mu, \eta^{2:2}-P_2)$ vor. Dieser Komplex wurde ebenfalls durch die Umsetzung des entsprechenden Platinkomplexes mit weißen Phosphor gewonnen. Durch DFT-Rechnungen (durchgeführt mit Gaussian03, unter Verwendung von B3PW91/6-31G*(H, C, P)/def2-TZVP(Pt) Funktional und Basissätzen) konnte die Forschungsgruppe zeigen, dass die P_2 -Einheit in diesem Komplex formal als P_2^{4-} Ligand angesehen werden kann. Des Weiteren ergaben die Rechnungen von Mézailles *et al.*, dass die fünf höchsten besetzten Molekülorbitale alle zum größten Teil am P_2 -Liganden lokalisiert sind. Angesichts der hier vorgestellten Ergebnisse wurde dieser Platinkomplex mit den in diesem Kapitel verwendeten Methoden neu berechnet und die veröffentlichten Resultate konnten im Wesentlichen reproduziert werden. Daran anknüpfend wurde im Folgenden der direkte Vergleich sowohl des Einflusses des Zentralmetalls Nickel oder Platin, als auch des Coliganden dppp oder NHC auf die Eigenschaften des verbrückenden P_2 Liganden näher untersucht.

Vergleich der Phosphor–Metall-Bindungen in $[(Ni_2(iPr_2Im)_2)]_2(\mu, \eta^{2:2}-P_2)$ und $[(Pt_2(iPr_2Im)_2)]_2(\mu, \eta^{2:2}-P_2)$

Berechnungen von $[(Pt_2(iPr_2Im)_2)]_2(\mu, \eta^{2:2}-P_2)$ zeigten, dass eine Veränderung des Coliganden am gleichen Zentralmetall auf die Lokalisierung der fünf höchsten besetzten Molekülorbitale keinen Einfluss hat, es blieb bei einer Lokalisierung dieser auf dem P_2 Liganden. Ebenso ist die optimierte Struktur von $[(Pt_2(iPr_2Im)_2)]_2(\mu, \eta^{2:2}-P_2)$ in größten Teilen identisch zum analogen Nickelkomplex (siehe Abbildung 105). Die strukturellen Hauptmerkmale sind gleich, mit Ausnahme der verlängerten Metall-Phosphor-Bindungen. Dieser Effekt ist auf den größeren Atomradius der Platinatome zurückzuführen. Auch im Vergleich der berechneten Struktur mit den experimentell gemessenen Daten für $[(dppp)Pt]_2(\mu, \eta^{2:2}-P_2)$ zeigt sich eine große Ähnlichkeit der Komplexe (P–P 2,163 Å (exp.: 2,125(2) Å); Pt–P 2,450 Å / 2.470 Å (exp.:

2,371(1) Å / 2,391(1) Å) mit Ausnahme des zu 109,24° berechneten Diederwinkels Pt-P-P-Pt, der in der vermessenen Struktur 99,39(3)° beträgt.

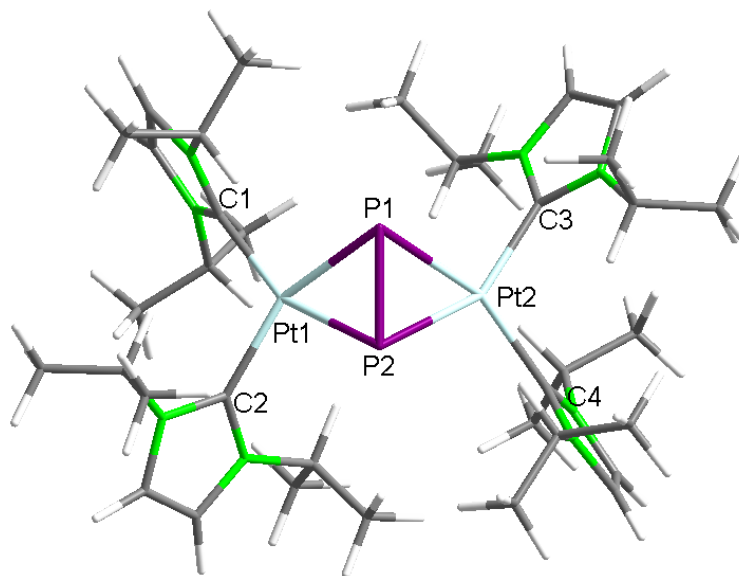


Abbildung 105 - Optimierte Struktur von $[\{\text{Pt}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$. Bindungslängen und -Winkel: P1–P2 2,163 Å, Pt1–P1, Pt2–P2 2,470 Å, Pt1–P2, Pt2–P1 2,450 Å, C1–Pt1–C2, C3–Pt2–C4 107,17°, Pt1–P1–P2–Pt2 109,24°.

Obwohl beide optimierte Komplexe eine gewinkelte Struktur aufweisen, ergab die Untersuchung der Relaxationsenergie für den Übergang von einer planarisierten Struktur der M_2P_2 Einheit zur gewinkelten Struktur eine deutlich höhere Stabilisierung für den Platinkomplex. Wie in Abbildung 106 dargestellt, wurde für $[\{\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ die Barriere für eine Planarisierung mit 99,93 kJ/mol berechnet, während diese bei $[\{\text{Pt}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ 334,78 kJ/mol beträgt.

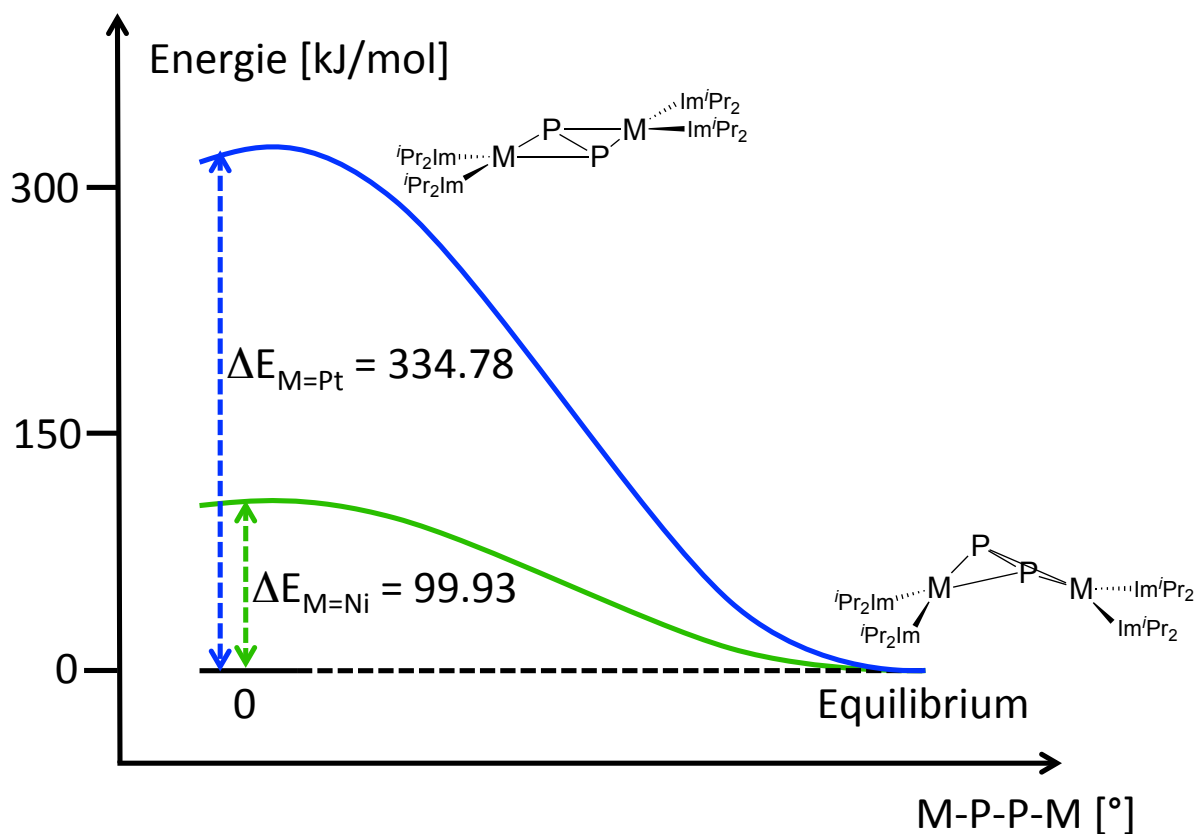


Abbildung 106 - Energiekurven der Abwinkelung der zentralen M_2P_2 Einheit in den Komplexen $\{[M(iPr_2Im)_2]_2(\mu, \eta^{2:2}-P_2)\}$. Die blaue Kurve repräsentiert $M=Pt$, die grüne $M=Ni$.

Der Hauptgrund für diesen großen Unterschied scheint eine Destabilisierung des planaren Platinkomplexes zu sein. Dies belegen Berechnungen der Bindungsenergien zwischen den Fragmenten $\{[M(iPr_2Im)_2]_2\}$ und $[P_2]$. Für den Nickelkomplex wurde diese Energie zu $-539,82$ kJ/mol für die gewinkelte Struktur und zu $-461,69$ kJ/mol für die planarisierte Struktur berechnet. Die gleichen Energien für den Platinkomplex betragen $-610,91$ kJ/mol für die gewinkelte Struktur und $-243,18$ kJ/mol für den planarisierten Komplex C_{2v} - $\{[Pt(iPr_2Im)_2]_2(\mu, \eta^{2:2}-P_2)\}$. Bei beiden planaren Modellkomplexen ist die sterische Abstoßung ungefähr gleich groß (für $M=Ni$: $+478,98$ kJ/mol; für $M=Pt$: $+405,44$ kJ/mol). Die Summe der Orbitalwechselwirkungsenergien ist für $M=Pt$ jedoch deutlich niedriger, als für $M=Ni$ ($-648,62$ kJ/mol und $-940,68$ kJ/mol). Obwohl diese Abschwächung der Wechselwirkungsenergie für den Übergang von Nickel zu Platin für alle Beiträge mit Ausnahme der σ -Bindung aus dem Überlapp von Orbitalen der Symmetrie b_{1u} beobachtet wurde, die von $-121,37$ auf $-163,91$ kJ/mol ansteigt, kann sie auf bestimmte Orbitalwechselwirkungen zurückverfolgt werden. Hauptsächlich dafür verantwortlich sind die Interaktionen der b_{3g} - (Ni: $-434,59$ kJ/mol, Pt: $-298,99$ kJ/mol) und b_{1g} - (Ni: $-105,88$

kJ/mol, Pt: -28,28 kJ/mol) Orbitale. Die Abnahme von Bindungsenergien ist ein bekannter Trend, der für den Übergang von einem 3d zu einem 5d Metall innerhalb einer Gruppe wohlbekannt ist. Die Analyse dieser beiden Modellsysteme zeigt, dass die Abnahme der Bindungswechselwirkung vom Nickel- zum Platinkomplex aus allen Beiträgen mit Ausnahme von Wechselwirkungen in b_{1u} hervorgeht.

Die Fragmentanalyse offenbart ebenfalls höhere Metallfragment- P_2 -Bindungsenergien für die abgewinkelten Strukturen als für die planarisierten Modellsysteme. Die berechnete Gesamtbindungsenergie zwischen den Fragmenten $[Ni(iPr_2Im)_2]_2$ und $[P_2]$ für den planaren Nickelkomplex ist -461,69 kJ/mol, während die vollständig optimierte Struktur für die Bindungsenergie einen Wert von -561,62 kJ/mol ergibt, eine Erhöhung der Bindungsstärke um -99,93 kJ/mol. Führt man die gleiche Analyse für die Platinsysteme durch, erhält man eine Bindungsenergie von -243,18 kJ/mol für den planaren Komplex, welche sich im voll optimierten Komplex bent- $[Pt(iPr_2Im)_2]_2(\mu, \eta^{2:2}-P_2)$ auf -577,96 kJ/mol erhöht. Gleichsam vergrößert sich die HOMO-LUMO Lücke im Platin-Modellsystem von 1,005 eV (planar) auf 2,329 eV (gewinkelt).

Eine Populationsanalyse des planarisierten Platinkomplexes ergibt eine p-Orbitalbesetzung von 9,0156 pro Phosphoratom. Dieser Wert erhöht sich auf 9,2016, wenn die Struktur zur C_{2v} symmetrischen Geometrie abgewinkelt wird. Diese Werte zeigen den gleichen Trend in der Besetzung der Orbitale an der Phosphoreinheit, wie zuvor beim Nickelkomplex. Ebenso verringert sich die Besetzung der s-Orbitale am Phosphor von 5,8400 auf 5,8009. Die Mullikenladungen auf den Phosphoratomen im planaren Komplex betragen jeweils -0,0080. Der Mechanismus, der die Besetzungszahlen der p-Orbitale erhöht, erhöht auch gleichzeitig die negativen Ladungen auf -0,1524 im gewinkelten Komplex.

Die hier beschriebenen Untersuchungen haben den Bindungsmechanismus zwischen Metall und Phosphorbrücke in Bis(diphosphido)-verbrückten Komplexen des Typs *planar*- $[M(iPr_2Im)_2]_2(\mu, \eta^{2:2}-P_2)$ mittels Fragmentanalyse der Komplexe für $M = Ni, Pt$ aufgeklärt. Zerlegung der einzelnen Energiebeiträge der Bindungstypen ergab, dass der stärkste stabilisierende Beitrag aus einer π -Rückbindung vom Metallkomplexfragment in das LUMO des P_2 -Liganden stammt. Die Ursache der charakteristischen Butterfly-Struktur der M_2P_2 -Einheit in dieser Art von Komplexen konnte in einer Jahn-Teller-Verzerrung gefunden werden, die die berechnete gewinkelte Geometrie des Komplexes stabilisiert und zur

Abwinkelung des Komplexes führt. Der Energiebetrag der Destabilisierung durch Planarisierung der Strukturen, konnte für Komplexe mit $M = \text{Ni}$ und $M = \text{Pt}$ berechnet werden und zeigt eine deutlich stärkere Destabilisierung für den Platinkomplex. Diese folgt aus insgesamt schwächeren Orbitalwechselwirkungen des Platinkomplex-Fragments mit der P_2 -Brücke, was vermutlich auf die diffuseren Orbitale am Platin zurückzuführen ist, die schlechter mit den passenden Orbitalen an P_2 überlappen können.

***Kapitel 6* - C–X Bindungsaktivierung mit $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$
an fluorierten Anisolen und Benzonitrilen**

Nickel(0)-vermittelte C–F-Bindungsaktivierungen

Viele moderne Pharmaka und landwirtschaftlich genutzte Chemikalien enthalten heute zunehmend fluorierte funktionelle Gruppen. ^[166-170] Die gezielte Synthese dieser erfolgt meist durch Einsatz einer begrenzten Auswahl an selektiven Fluorierungschemikalien. Die Erweiterung des Portfolios an Stoffen, die für die Herstellung bestimmter gewünschter Fluorverbindungen geeignet wären, stellt eine große chemische Herausforderung dar. Die selektive Knüpfung von C–F-Bindungen für fluorierte organische Verbindungen ist aufgrund der hohen Reaktivität des Fluors in Direktsynthese nicht möglich. Es existiert auch nicht für jeden gewünschten Einsatz eine passende, selektive Fluorierungschemikalie. Die Entwicklung von Übergangsmetallkomplexen, die in der Lage wären selektiv C–F-Bindungen zu knüpfen oder zu brechen, wäre ein erster Schritt zu katalytisch aktiven Systemen für Fluorierungsreaktionen.

Die physikalischen Eigenschaften der C–F-Bindung erschweren jedoch diese Aufgabe. Durch die hohe Bindungsenthalpie von 486 kJ/mol ist sie stärker als andere Bindungen, die typischerweise in Organofluorverbindungen vorliegen (zum Vergleich: C–H = 435 kJ/mol, C–C = 348 kJ/mol). ^[167] Anders als schwerere Halogene ist Fluor aufgrund seines kleinen Ionenradius zudem eine sehr schlechte Abgangsgruppe in nukleophilen Substitutionen und polarisiert die C–F-Bindung zusätzlich durch seine hohe Elektronegativität.

Dennoch ist es durch die richtige Wahl des Übergangsmetallkomplexes möglich, gezielt eine C–F-Bindung trotz Vorhandensein anderer, reaktiverer Bindungen zu spalten. Unter anderem haben sich vor allem Komplexe des Nickels als sehr gute Wahl für selektive C–F-Bindungsaktivierung erwiesen. Erstmals gelang die Spaltung einer C–F-Bindung in Perfluorbenzol 1977 durch Einsatz des Ni⁰-Phosphankomplexes [Ni(PEt₃)₂]. Fahey und Mahan konnten das Insertionsprodukt [Ni(PEt₃)₂(F)(C₆F₅)] in geringen Ausbeuten isolieren. ^[171] Diese Arbeit führte in den Folgejahren zu weiteren Beispielen, die Insertion ähnlicher Nickelkomplexe in die C–F-Bindung von Hexafluorbenzol vorstellten. ^[172-175] Die so entstehenden Metallfluoride können in katalytischen Fluorierungsreaktionen eingesetzt werden. ^[167, 176-184]

Mechanistische Details für die oxidative Addition eines Ni⁰-Komplexfragments in die C–F-Bindung von Perfluorbenzol wurden zum ersten mal 1996 von Pörschke *et al.* vorgestellt. ^[174] Neben weiteren möglichen Reaktionsmechanismen, wie der nukleophilen Addition von Nickelkomplexen an ein fluoriertes Kohlenstoffatom unter Ausbildung eines Meisenheimer-

Komplexes^[185] oder einer radikalischen C–F-Bindungsspaltung unter Verwendung von Komplexen d-elektronenarmer Übergangsmetalle wie Zirkonium und Radikalstartern,^[186] ist der konzertierte Mechanismus der oxidativen Insertion eines Übergangsmetalls in die C–F-Bindung unter Spaltung dieser vor allem für die hier diskutierten Experimente von Bedeutung. Pörschke *et al.* spalteten die Kohlenstoff-Fluor-Bindung in perfluoriertem Benzol mit dem Komplex $[(t\text{Bu}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PtBu}_2)\text{Ni}]_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-C}_6\text{H}_6)$, der als Quelle für das reaktive Komplexfragment $[(t\text{Bu}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PtBu}_2)\text{Ni}]$ diene. Basierend auf den experimentellen Beobachtungen postulierten die Autoren einen Reaktionsablauf, bei dem das aus dem Vorläufer freigesetzte Komplexfragment $[(t\text{Bu}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PtBu}_2)\text{Ni}]$ zunächst intermediär unter Bildung eines η^2 -Arenkomplexes an ein Molekül Perfluorbenzol anlagert, um anschließend in eine C–F-Bindung zu insertieren (siehe Abbildung 107).^[174]

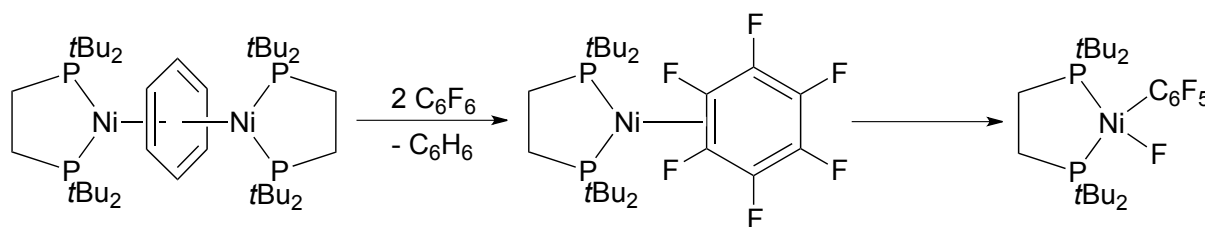
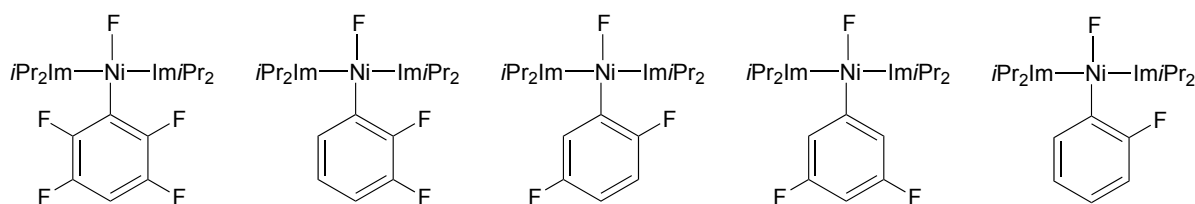


Abbildung 107 - C–F-Bindungsaktivierung an Perfluorbenzol durch oxidative Addition an Nickel nach Pörschke *et al.*^[174]

In früheren Arbeiten unserer Arbeitsgruppe wurde die Reaktivität des NHC-stabilisierten Ni^0 -Komplexfragments $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ gegenüber verschiedenen Kohlenstoff-Element-Bindungen erforscht.^[187-195] Der Komplex erwies sich dabei als geeignet, um C–F-Bindungen in hohen Ausbeuten an verschiedenen Substraten zu aktivieren. Unter anderem konnten Hexafluorbenzol, Octafluortoluol, Trimethyl(pentafluorophenyl)silan und Decafluorodiphenyl regio- und chemoselektiv mit $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ umgesetzt werden. Dabei entstanden jeweils die *trans*-konfigurierten Komplexe *trans*- $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(4\text{-X-C}_6\text{F}_5)]$ (vgl. Abbildung 108).^[193]

teilfluorierte
Benzolderivate



funktionalisierte
Benzolderivate

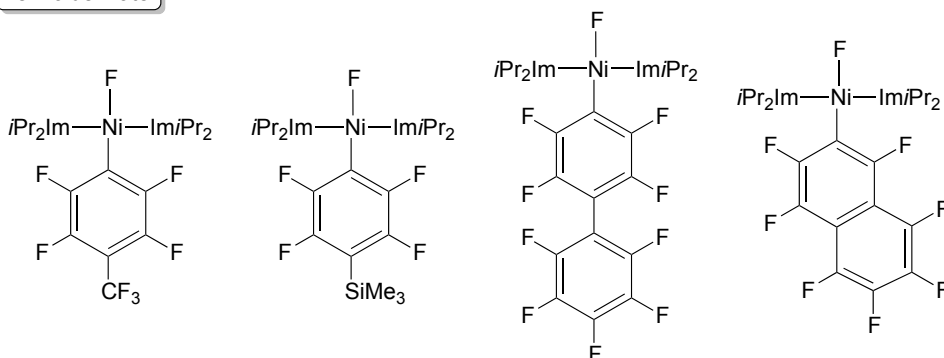


Abbildung 108 - Beispiele für im Arbeitskreis synthetisierte C–F-Aktivierungsprodukte aus Umsetzungen von $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4\text{COD}]$ mit verschiedenen fluorierten Aromaten.

Außer perfluorierten Substraten konnten auch Benzolderivate geringeren Fluorierungsgrades selektiv an C–F-Bindungen aktiviert werden. Durch Detektion von Intermediaten und Untersuchungen der Reaktionskinetik konnten Details des Reaktionsmechanismus der Bindungsaktivierung untersucht werden und bestätigten das von Pörschke *et al.* postulierte Modell der intermediären η^2 -Koordination an das aromatische π -System der Benzolderivate. Aus Reaktionen der alternativen $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ -Quelle $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ mit perfluoriertem Benzol und Naphthalin konnten bei Abbruch der Reaktion bei tiefen Temperaturen die entsprechenden η^2 -vorkoordinierten Vorstufen der oxidativen Addition spektroskopisch untersucht und im Falle des Perfluornaphthalins sogar isoliert werden. ^[193]

Katalytische Umsetzungen konnten mit dem $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ -Fragment ebenfalls durchgeführt werden. In Suzuki-Kreuzkupplungsreaktionen zeigte der Komplex $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ katalytische Aktivität bei der Kupplung von perfluorierten Aromaten mit Boronsäuren. ^[196]

Die Reaktivität des Metallfluorids $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ wurde in einer Reihe von Reaktionen mit silylierten Verbindungen und Organolithium-Substraten erforscht. Dabei konnte das metallgebundene Fluorid durch eine Vielzahl an funktionellen Gruppen ausgetauscht werden, was die chemische Nutzbarkeit dieser Metallfluoride enorm erweitert. Auf diesem

Wege wurden Nickelhalogenide, -trifluormethansulfonat, -cyanid, -organyle, -selenolat, -thiolat und -hydride erzeugt. ^[190, 191]

Um die Selektivität der C–F-Bindungsaktivierung an fluorierten Benzolderivaten in Anwesenheit anderer funktioneller Gruppen am Aromaten weiter zu erforschen, wurden nun penta-, tetra-, tri- und difluorierte Anisole und ausgewählte Benzonitrile mit $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ umgesetzt. Die in diesen Reaktionen gebildeten Produkte und Produktgemische wurden anschließend mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. Zusätzlich wurden DFT-Rechnungen durchgeführt, um die Energieverläufe einiger ausgewählter Reaktionen nachzuvollziehen.

Elektronische Einflüsse von Methoxy- und Nitrilgruppen in Aromaten

In der eigenen Arbeitsgruppe konnte bereits gezeigt werden, dass Substrate des Typs $\text{C}_6\text{F}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{CF}_3, \text{SiMe}_3, \text{C}_6\text{F}_5$) mit $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ selektiv unter Insertion des Nickelkomplex-Fragments in die C–F-Bindung in *para*-Position zum Substituenten X reagieren. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, diese Untersuchungen auch für Anisole und Benzonitrile vorzunehmen. An diesen Substraten sollte erforscht werden, ob der dirigierende Effekt der Substituenten -OMe und -CN die Chemo- und Regioselektivität der Bindungsaktivierung beeinflusst. Nitrilgruppen sind dafür bekannt, einen elektronenziehenden Effekt auf aromatische Systeme zu haben. Methoxygruppen haben wegen des freien Elektronenpaares am Sauerstoffatom den umgekehrten mesomeren Effekt. Sie gelten damit primär als elektronenschiebend. Für die Reaktivität von fluorierten Aromaten gegenüber nukleophilem Angriff elektronenreicher Reagenzien spielen jedoch andere Effekte eine Rolle als es bei Benzolderivaten der Fall ist. Durch den stark negativen induktiven Effekt der elektronegativen Fluoratome sind Fluoraromaten anders polarisiert als Benzole. Die Ladungsdichte verlagert sich aus dem π -System des Aromaten auf die Fluoratome, wodurch der Angriff elektronenreicher Nucleophile auf die Kohlenstoffatome begünstigt wird. Die Regioselektivität solcher Reaktionen wird zusätzlich durch zwei weitere Effekte beeinflusst. Zum einen begünstigen elektronenziehende Substituenten am Fluoraromaten eine nukleophile Substitution des Fluoratoms in *para*- und *ortho*-Position, indem der intermediär gebildete Meisenheimer-Komplex durch Mesomerie stabilisiert wird (vgl. Abbildung 109). ^[197]

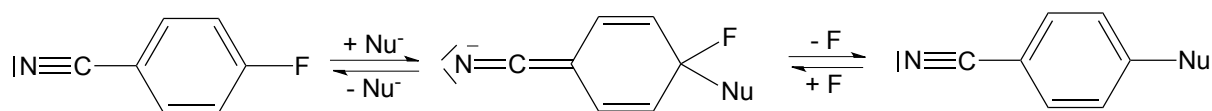


Abbildung 109 - Nucleophile Substitution eines Fluoratoms an Benzolnitril in *para*-Position zur Nitrilfunktion über einen resonanzstabilisierten Meisenheimer-Komplex.

Die hier besprochene Reaktion von $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ mit Fluoraromaten verhält sich weitestgehend wie herkömmliche nucleophile Substitutionsreaktionen mit Reagenzien wie z.B. dem Methanolat-Anion^[198] und gehorcht daher den gleichen dirigierenden Effekten. Zum anderen wird gegenwärtig der sogenannte "*ortho*-Fluor-Effekt"^[199] diskutiert. Dieser begünstigt die nucleophile Substitution von Fluor- oder Wasserstoffatomen an Aromaten, wenn sie in beiden *ortho*-Positionen einen weiteren Fluor-Substituenten besitzen. Beobachtet wurde dieser Effekt unter anderem an der entsprechenden Umlagerung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{Me}_3\text{P})(\text{H})(3,5\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{Me}_3\text{P})(\text{H})(2,4\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)]$ zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{Me}_3\text{P})(\text{H})(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)]$, nachdem zunächst bei der Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{Me}_3\text{P})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ mit 1,3-Difluorbenzol bei niedrigen Temperaturen alle drei Isomere detektiert wurden (vgl. Abbildung 110).^[200]

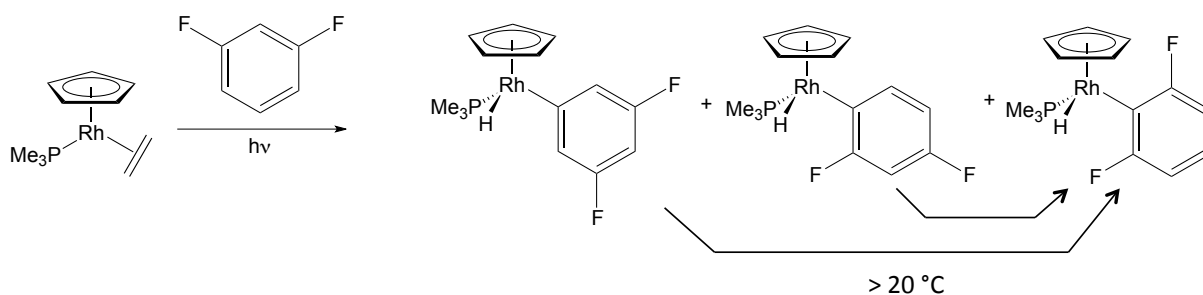


Abbildung 110 - "*Ortho*-Fluor-Effekt" an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{Me}_3\text{P})(\text{H})(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)]$.

Sowohl die dirigierenden Effekte der funktionellen Gruppen -OMe und -CN, als auch der *ortho*-Fluor-Effekt beeinflussen die Regioselektivität einer C-F-Bindungsspaltung an fluorierten Anisolen und Benzolnitrilen. Zusätzlich besteht in diesen Substraten die Möglichkeit einer C-C- oder C-O-Bindungsaktivierung. Insbesondere die C-C-Bindungsspaltung an Nitrilen stellt eine Konkurrenzreaktion zur C-F-Bindungsspaltung mit $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ dar und wurde bereits in verschiedenen Arbeiten der eigenen Gruppe beschrieben.^[192]

Um die Substituenteneffekte für unterschiedlich fluorierte Substrate einschätzen zu können, wurden in allen diskutierten Reaktionen die Reagenzien zunächst bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zusammengegeben und die Reaktionsmischung für 16 Stunden und unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur gerührt. Nach Ablauf der Zeit wurden die jeweiligen Produkte oder Produktgemische isoliert und mittels Elementaranalyse, Infrarot-Spektroskopie und ^1H -, ^{19}F - sowie ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Leider war es häufig nicht möglich, vollständige ^{13}C -NMR-Spektren der Reaktionsprodukte zu erhalten. Vor allem die Resonanzen der Kohlenstoffatome der Aromaten konnten fast nie detektiert werden. Dieses Problem ist für fluorierte Verbindungen bekannt und wurde durch die teilweise schlechte Löslichkeit der Reaktionsprodukte in gängigen deuterierten Lösungsmitteln zusätzlich verstärkt. Ebenso werden Elementaranalysen durch den Fluorgehalt der Produkte gestört und führen in einigen Fällen zu Abweichungen von den erwarteten Werten, auch wenn die gemessenen Proben spektroskopisch rein sind. Dies ist auch schon in früheren Arbeiten der eigenen Gruppe gezeigt worden. Aktuelle Publikationen zu C–F-Bindungsaktivierungs-Reaktionen an Aromaten verzichten deswegen größtenteils auf die Angabe von ^{13}C -NMR-Spektren und Elementaranalysen. ^[201-203]

Zusätzlich wurden die Reaktionen auch bei Raumtemperatur in NMR-Röhrchen durchgeführt um feststellen zu können, ob die höhere Starttemperatur der Reaktion zu anderen Produktverhältnissen führt und ob mögliche Nebenprodukte bei der Aufarbeitung verloren gehen. Es konnte allerdings kein nennenswerter Unterschied in der Produktbildung oder den Produktverhältnissen festgestellt werden. Auf die Ergebnisse dieser Versuche wird deswegen im Weiteren nur eingegangen, wenn sie zusätzliche Erkenntnisse erbracht haben. Durch die geringen Ansatzgrößen konnte es jedoch nicht vermieden werden, dass kleine Mengen der Produkte beim Isolieren und Aufreinigen verloren gingen, was sich negativ auf die erhaltenen Ausbeuten niederschlug.

Reaktion von $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ (**1**) mit fünf- und vierfach fluorierten Anisolen

Die Reaktion von **1** mit Pentafluoranisol im stöchiometrischen Mengenverhältnis (1:2) und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur führte zur Bildung der drei Produkte *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(4\text{-MeOC}_6\text{F}_4)]$ (**2a**), *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(3\text{-MeOC}_6\text{F}_4)]$ (**2b**) und *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2\text{-MeOC}_6\text{F}_4)]$ (**2c**) in den Anteilen 53% : 32% : 15%, die alle laut NMR-

Auswertung C–F-Bindungsaktivierungen aufweisen. Die Reaktion verlief im NMR-Versuch quantitativ und die isolierte Gesamtausbeute lag bei moderaten 52%.

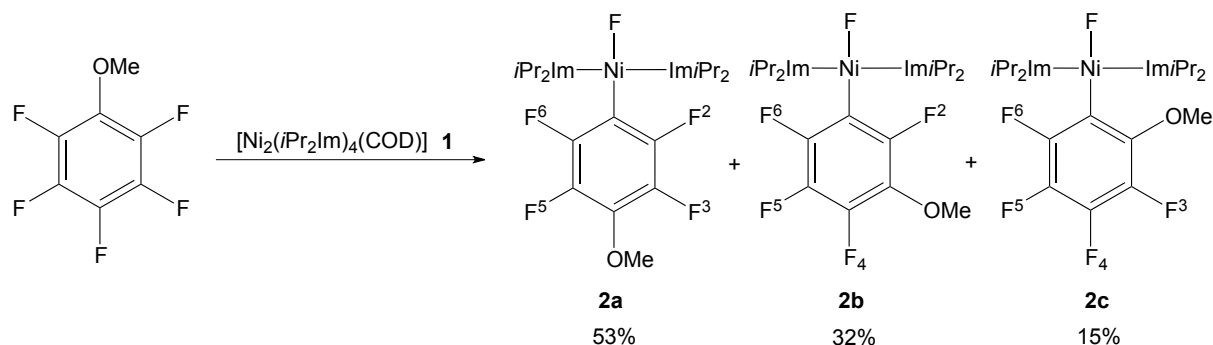


Abbildung 111 - Umsetzung von Pentafluoranisol mit **1**.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Produktgemisches zeigt die *Isopropyl*protonen der NHC-Liganden als verbreiterte Resonanzen zwischen 1,12 und 1,50 ppm, die sich gegenseitig überlagern. Diese Signalform ist bereits aus früheren Arbeiten, z. B. der C–F-Bindungsaktivierung in Perfluorbenzol, bekannt und typisch für diese Verbindungsklasse. Verantwortlich für die Signalverbreiterung ist eine gehinderte Rotation der *Isopropyl*reste der NHC-Liganden. Es ist bekannt, dass in Messungen bei höheren Temperaturen die Signale der CH_3 -Gruppen ein scharfes Dublett mit Kopplung zum *Isopropyl*-Methin-Proton bilden. Für alle drei Produkte konnten die Resonanzen der Protonen des Methoxysubstituenten detektiert werden. Sie liegen bei 3,49 ppm (**2a**), 3,52 ppm (**2b**) und 3,40 ppm (**2c**). Die Resonanzen der Protonen im Rückgrat der NHC-Liganden erscheinen für alle drei Produkte im Bereich von 6,23 - 6,27 ppm als scharfe Signale ohne Kopplungen. Ebenso konnten für **2a** und **2b** die charakteristischen Septettsignale der Methinprotonen der *Isopropyl*gruppen bei 6,62 und 6,58 ppm detektiert werden. Im ^1H -entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum traten die Kohlenstoffkernsignale der CH_3 -Gruppen der *Isopropyl*gruppen für **2a** und **2b** bei 22,5 - 24,4 ppm auf, die Methin-Kohlenstoffsignale bei 52,1 und 52,0 ppm und die Kohlenstoffkerne des NHC-Rückgrats bei ca. 116 ppm. Die Detektion der schwachen Signale der Carbenkohlenstoffatome gelang nur für **2a** und **2b** bei 174,8 ppm. Eine vollständige Auswertung der NMR-Spektren von **2c** war wegen Überlagerungen mit Signalen höherer Intensitäten und teilweise auch zu schlechtem Signal-Rausch-Verhältnis nicht möglich.

Das protonenentkoppelte ^{19}F -NMR-Spektrum des Produktgemisches zeigt die drei ins Hochfeld verschobenen Signale der nickelgebundenen Fluoroliganden für drei C–F-Bindungsaktivierungs-Produkte bei -364,2 ppm für **2a**, -363,7 ppm für **2b** und bei -360,0 ppm für **2c**.

Für das Hauptprodukt **2a** werden außerdem zwei Multipletts mit komplexen Kopplungen bei -117,4 ($F_{2,6}$) und -159,8 ppm ($F_{3,5}$) mit gleichen Intensitäten erhalten. Diese Signale lassen darauf schließen, dass es sich bei **2a** um das Produkt einer Substitution des Fluoratoms in *para*-Position zur Methoxy-Gruppe handelt.

Das Nebenprodukt **2b** erzeugt im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für die vier spektroskopisch unterscheidbaren Fluoratome vier Multipletts bei jeweils -109,8 ppm (F_6), -117,2 ppm (F_2), -160,0 ppm (F_5) und -166,4 (F_4) ppm die alle die gleiche Intensität besitzen. Nebenprodukt **2c** erzeugt vier Multipletts bei -117,4 ppm (F_6), -157,5 ppm (F_3), -158,3 ppm (F_5) und -164,4 ppm (F_4). Aufgrund komplexer Kopplungsmuster der Multipletts war es nicht möglich Kopplungskonstanten zu bestimmen.

Um einen Einblick in die Thermodynamik der ablaufenden Reaktion zu erhalten, wurden die drei möglichen η^2 -Koordinationsprodukte, die drei Übergangszustände für eine Insertion des Nickelatoms in eine C–F-Bindung und die daraus resultierenden drei Reaktionsprodukte optimiert. Aus den so erhaltenen Gibbs-Energien konnten die relativen energetischen Lagen der optimierten Strukturen analysiert werden (siehe Abbildung 112).

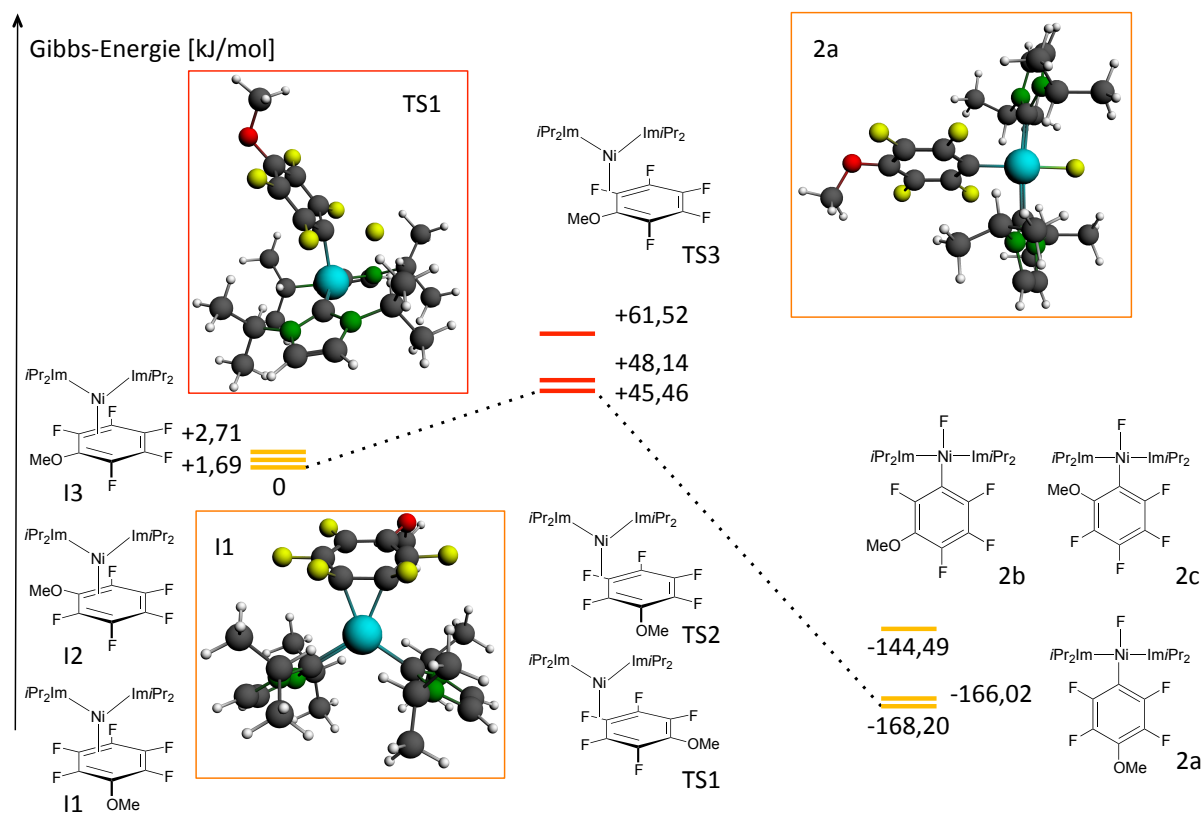


Abbildung 112 - Berechnete Gibbs-Energien der möglichen η^2 -Koordinationsprodukte, Übergangszustände und Produkte der Umsetzung von Pentafluoranisol mit **1**. Alle Energien sind relativ zum günstigsten η^2 -Koordinationsprodukt I1 angegeben. Der thermodynamisch günstigste Reaktionsverlauf ist mit einer gepunkteten Linie eingezeichnet. Die energetisch günstigsten Strukturen sind jeweils in Kästen abgebildet, alle

weiteren Strukturen sind schematisch dargestellt und gemäß ihrer energetischen Lagen aufsteigend nummeriert.

Die Rechnungen zeigen, dass die drei möglichen Intermediate einer η^2 -Koordination von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ bei etwa gleichen Energien liegen. Das energetisch günstigste Intermediat I1 liegt nur um 2,71 kJ/mol niedriger als das Ungünstigste I3. Der niedrigste Übergangszustand, über den die Reaktion verlaufen kann, ist der einer Insertion des Nickelkomplex-Fragments in die C–F-Bindung in *para*-Position zur Methoxygruppe und liegt bei +45,46 kJ/mol relativ zu I1. Das daraus gebildete Insertionsprodukt **2a** stellt gleichzeitig auch das energetisch günstigste der drei möglichen Produkte dar ($\Delta G^{298\text{K}} = -168,20$ kJ/mol). Dieses Ergebnis reproduziert sehr gut die im Experiment beobachtete Bildung von **2a** als Hauptprodukt der Umsetzung. Auch die Bildung der charakterisierten Nebenprodukte **2b** und **2c** entspricht den Ergebnissen der Berechnungen, denen zufolge **2b** nach **2a** das günstigste Produkt wäre ($\Delta G^{298\text{K}} = -166,02$ kJ/mol). Besonders auffällig ist, dass die berechneten Übergangszustände alle bei nur +45 - +62 kJ/mol liegen. Aus Rechnungen an fluorierten Benzolderivaten^[204] und hier im weiteren Verlauf diskutierten fluorierten Benzonitrilen gehen wesentlich höhere Energien für die entsprechenden Übergangszustände der C–F-Bindungsspaltungen von rund +80 - +100 kJ/mol hervor. Offenbar besitzt die Methoxygruppe einen Einfluss, der die Übergangszustände stabilisiert und energetisch absenkt.

Die Bildung dreier Produkte bei dieser Reaktion ist angesichts der ansonsten bekannten *para*-Selektivität des nukleophilen Angriffs an substituierten Fluorbenzolen eine neue Beobachtung. Die Rechnungen zeigen, dass der Einfluss der Methoxygruppe zwar den Angriff von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ in *para*-Position leicht begünstigt, aber auch ein Angriff in *meta*-Position nur um wenige kJ/mol ungünstiger sein sollte. Der Unterschied von $\Delta\Delta G = 2,7$ kJ/mol zwischen den Übergangszuständen TS1 und TS2 lässt bei kinetischer Kontrolle der Reaktion nach $\frac{A}{B} = e^{\left(-\frac{\Delta\Delta G}{RT}\right)}$ ein Produktbildungs-Verhältnis zwischen **2a** und **2b** von ungefähr 67 : 33 erwarten. Im Experiment wurde zwischen den beiden Produkten ein Verhältnis von 60 : 40 gefunden. Die Bildung des dritten Produkts **2c** mit höher liegendem Übergangszustand führt hier nur zu einer kleinen Abweichung des tatsächlich gefundenen Produktverhältnisses 2a/2b vom berechneten Wert.

Um zu untersuchen, wie sich die Selektivität der Reaktion verändert, wenn die *para*-Position zur Methoxygruppe einer C–F-Aktivierung gegenüber "gesperrt" ist, wurde 2,3,5,6-Tetrafluoranisol mit **1** umgesetzt.

Die Reaktion von **1** mit 2,3,5,6-Tetrafluoranisol bei tiefen Temperaturen führte zur Bildung zweier C–F-Bindungsaktivierungs-Produkte *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(2-MeOC₆F₃H)] (**3a**) und *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(3-MeOC₆F₃H)] (**3b**). Das Verhältnis der beiden Produkte im Produktgemisch betrug 87% zu 13%, die isolierte Ausbeute 71%. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Beobachtung aus früheren Arbeiten der Gruppe (Dissertation T. Schaub, Karlsruhe 2006), wo bei Reaktionsführung bei Raumtemperatur in Toluol die selektive Bildung von *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(2-MeOC₆F₃H)] festgestellt wurde.

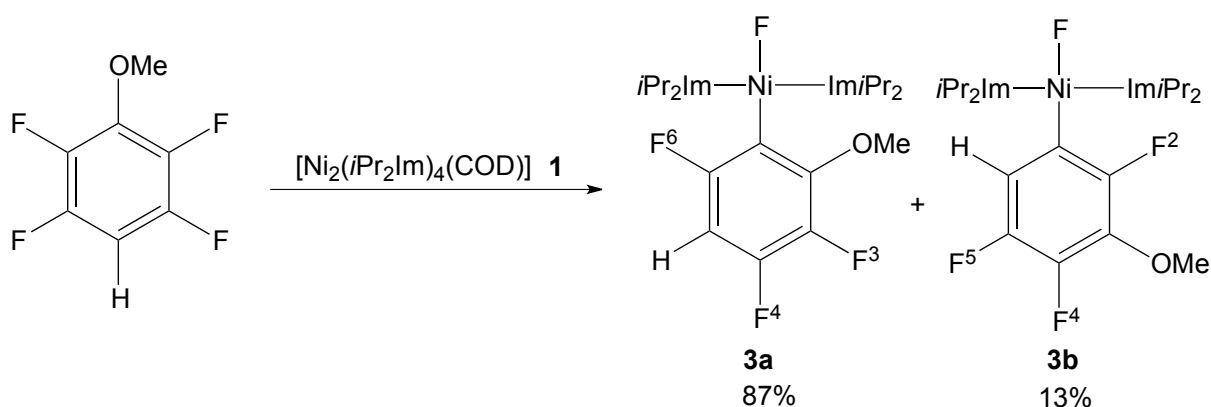


Abbildung 113 - Umsetzung von 2,3,5,6-Tetrafluoranisol mit **1**.

Wegen des geringen Anteils von **3b** im Produktgemisch war die Detektion der ¹³C-NMR-Signale dieses Isomers nicht möglich. Die Resonanzen der Protonen des Methoxy-Substituenten der beiden Isomere treten bei 3,70 und 3,66 ppm auf. Das ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale im Hochfeldbereich bei -354,5 ppm für **3a** und -357,6 ppm für **3b**. Des Weiteren waren die beiden Produkte über die restlichen Fluorverschiebungen identifizierbar. Das ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum von **3a** zeigt für das Fluoratom in *ortho*-Position zum Nickelatom (F₆) ein Dublett von Dubletts bei -110,9 ppm. Die Kopplungskonstanten betragen ⁵J_{FF} = 14,9 Hz zum gegenüberliegenden Fluoratom F₃ und ⁴J_{FF} = 5,7 Hz zum Fluoratom F₄. Das Fluoratom in *meta*-Position zum Nickelatom (F₃) wurde bei -145,4 ppm, ebenfalls als Dublett von Dubletts detektiert. Das Signal zeigt eine ⁵J_{FF} Kopplung von 14,9 Hz zum gegenüberliegenden Fluoratom F₆ und eine ³J_{FF}-Kopplung von 20,2 Hz zum benachbarten Fluoratom F₄. Dessen Resonanz bei -162,0 ppm (*para*-Position zu Nickel) besitzt jedoch nur eine Aufspaltung zum Dublett mit einer ³J_{FF}-Kopplung von 20,2 Hz zum

direkten Nachbarn F_3 . Die zu erwartende ${}^4J_{FF}$ -Kopplung von 5,7 Hz konnte nicht detektiert werden.

Für **3b** liegen die restlichen drei Fluorsignale als Dublett von Dubletts bei -89,4 ppm (${}^5J_{FF}$ -Kopplung von 12,2 Hz und ${}^4J_{FF}$ -Kopplung von 7,4 Hz) für das Fluoratom in *ortho*-Position zum Nickel (F_2), als Dublett bei -117,3 ppm mit einer ${}^3J_{FF}$ -Kopplung von 23,2 Hz für das in *meta*-Position (F_5) und als Dublett bei -159,4 ppm mit der gleichen ${}^3J_{FF}$ -Kopplung von 23,2 Hz für das Fluoratom F_4 in *para*-Position zum Nickelatom.

Bei dieser Umsetzung wurde wieder die Bildung beider möglicher C–F-Insertionsprodukte beobachtet, wobei das Produkt der C–F-Bindungsspaltung in *ortho*-Position zur Methoxygruppe mit Abstand das Hauptprodukt der Reaktion darstellt. Diese Tatsache entspricht der begünstigten Insertion des elektronenreichen Nickelkomplexes in C–F-Bindungen, die an ihren *ortho*-Positionen von elektronenziehenden Substituenten umgeben sind. Die Methoxygruppe besitzt zwar einen +M-Effekt (elektronenschiebend durch Mesomerie), aber aufgrund des elektronegativen Sauerstoffatoms auch einen -I-Effekt (negativer induktiver Effekt) und wirkt dadurch auf Atome in unmittelbarer Nähe elektronenziehend. Unter diesem Aspekt ist die *ortho*-Position zur Methoxygruppe die günstigste Stelle für eine Bindungsspaltung in 2,3,5,6-Tetrafluoranisol, da sich dort an beiden direkt benachbarten Kohlenstoffatomen elektronenziehende Gruppen befinden. Die zweite günstige Position, die in Anbetracht des *ortho*-Fluor-Effekts die reaktivste Stelle für eine nukleophile Substitution an 2,3,5,6-Tetrafluoranisol darstellt, wäre die C–H-Bindung in *para*-Position zur Methoxygruppe. C–H-Bindungen werden von Nickel(0)-Komplexen zwar gespalten, da die dabei gebildeten Hydridokomplexe energetisch aber weitaus ungünstiger sind als Komplexe mit Fluoro-Liganden am Nickelatom, lagern diese sehr rasch zum Fluorkomplex um. ^[204] In der hier besprochenen Umsetzung wurde jedoch keine C–H-Bindungsspaltung beobachtet.

Reaktion von **1** mit dreifach fluorierten Anisolen

Aus den vorherigen Untersuchungen der Arbeitsgruppe war bekannt, dass Aromaten mit abnehmendem Fluorierungsgrad immer geringere Reaktivität gegenüber dem Angriff von $[Ni(iPr_2Im)_2]$ aufweisen. Um dies auch für Anisole zu überprüfen wurden auch drei- und zweifach fluorierte Anisole in die Untersuchung einbezogen.

Die Reaktion von **1** mit 2,3,4-Trifluoranisol führte nur zur Bildung von zweien der drei möglichen C–F-Aktivierungsprodukte (siehe Abbildung 114). Die beiden Verbindungen *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(3-MeO-C₆F₂H₂)] (**4a**) und *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(2-MeO-C₆F₂H₂)] (**4b**) wurden in einem Verhältnis von 62% zu 38% im Produktgemisch identifiziert. Es wurde kein Reaktionsprodukt gefunden, das einer C–F-Bindungsspaltung in *para*-Position zum Substituenten entspräche. Die Gesamtausbeute der Reaktion betrug 58%.

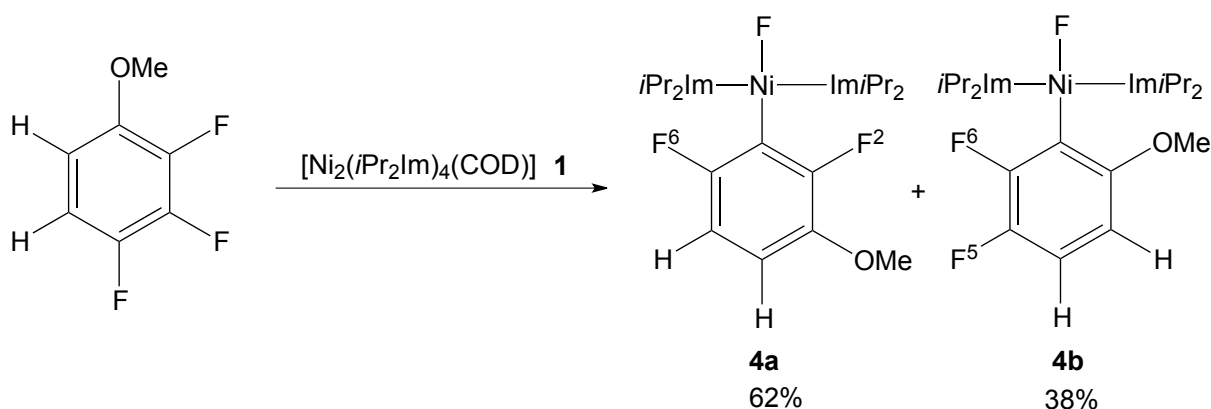


Abbildung 114 - Umsetzung von 2,3,4-Trifluoranisol mit **1**.

Die Signale der Protonen der Methoxygruppen wurden bei 3,29 ppm für **4a** und bei 3,32 ppm für **4b** detektiert. Die Identifikation der beiden Produkte gelang über die Analyse der ¹⁹F-NMR-Spektren. Dort wurden bei höherem Feld zwei Signale bei -363,7 (**4a**) und -357,5 ppm (**4b**) gefunden. Das restliche ¹⁹F-NMR-Spektrum von **4a** weist bei -97,4 ppm ein Signal für das Fluoratom F₆ in *ortho*-Position zum Nickelatom und ein Signal bei -107,4 ppm für das Fluoratom F₂, ebenfalls in *ortho*-Position zum Nickelatom, auf.

Für **4b** wurden neben dem Signal des Nickel-gebundenen Fluor-Liganden noch zwei weitere Signale bei -116,0 ppm (F₆) und -162,5 ppm (F₅) detektiert, die beide jeweils eine ³J_{FF}-Kopplung zueinander von 28,9 Hz besitzen. Im protonengekoppelten ¹⁹F-NMR-Spektrum spaltet das Signal bei -162,5 ppm zu einem Dublett von Dubletts mit einer zusätzlichen ³J_{FH}-Kopplungskonstante von 7,0 Hz auf.

Auch in diesem Beispiel entsprechen die charakterisierten Produkte denen, die durch DFT-Rechnungen als die thermodynamisch und kinetisch günstigsten bestimmt werden (siehe Abbildung 115). Der Vergleich von Gibbs-Energien der sechs möglichen η²-Koordinationsprodukte zeigt erwartungsgemäß, dass die Koordination des elektronenreichen Nickelkomplex-Fragments an den aromatischen Ring dort günstiger ist, wo die C–C-Bindungen durch elektronenziehende Substituenten elektronenarm sind. Die Übergangszustände, die zur Bildung der beiden isolierten Produkte **4a** und **4b** führen, liegen

beide relativ zu I1 bei fast gleichen Energiewerten (TS1: +61,71 kJ/mol; TS2: +62,15 kJ/mol). Der Übergangszustand, der zu [4c] führt, liegt bei +70,67 kJ/mol. Das dazugehörige Produkt ist von den drei berechneten ebenfalls das energetisch ungünstigste und liegt bei -130,15 kJ/mol. Durch die gleiche Lage der Übergangszustände TS1 und TS2 werden im Experiment beide zugehörige Produkte gebildet, wobei **4b** in der Rechnung um 14,68 kJ/mol höher als **4a** liegt.

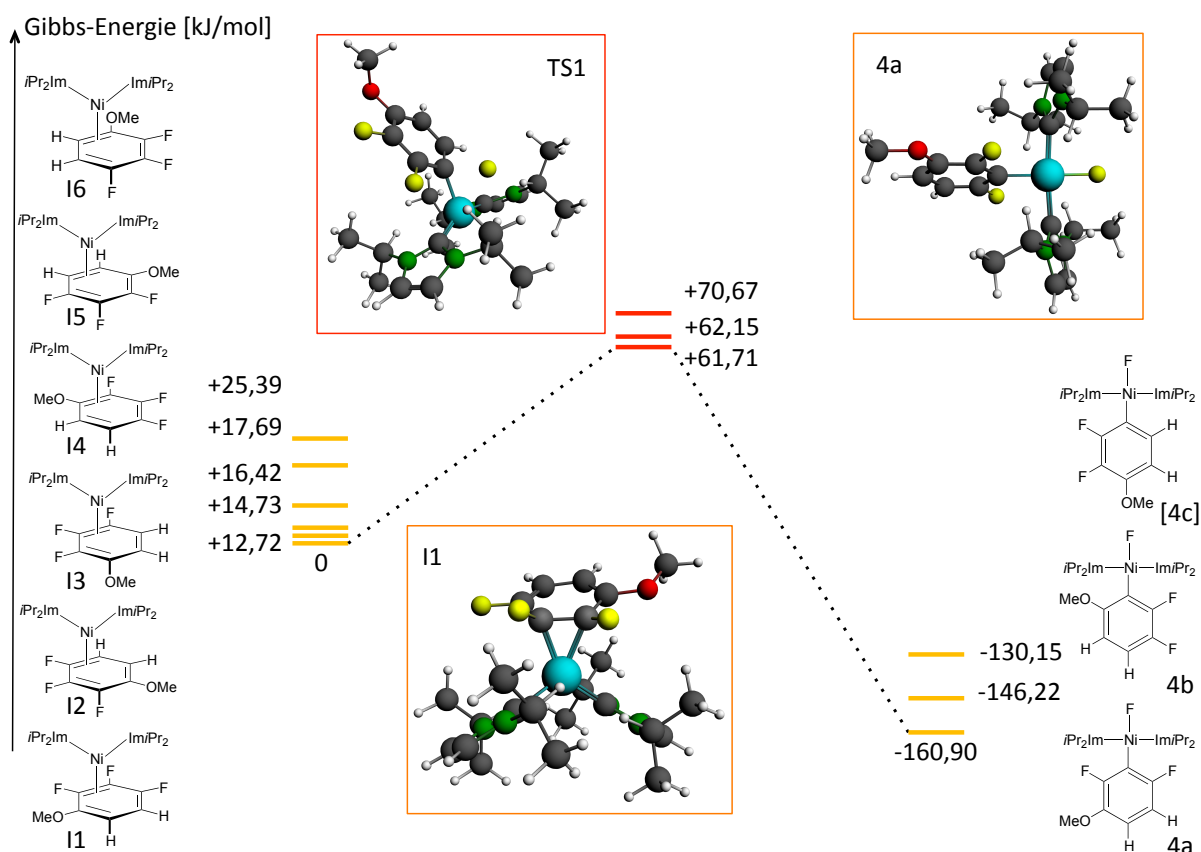


Abbildung 115 - Berechnete Gibbs-Energien der möglichen η^2 -Koordinationsprodukte, Übergangszustände und Produkte der Umsetzung von 2,3,4-Trifluoranisol mit **1**. Alle Energien sind relativ zum günstigsten η^2 -Koordinationsprodukt I1 angegeben. Der thermodynamisch günstigste Reaktionsverlauf ist mit einer gepunkteten Linie eingezeichnet. Die energetisch günstigsten Strukturen sind jeweils in Kästen abgebildet, alle weiteren Strukturen sind schematisch dargestellt und gemäß ihrer energetischen Lagen aufsteigend nummeriert. Berechnete, aber nicht im Experiment beobachtete Reaktionsprodukte sind in eckigen Klammern bezeichnet.

Als nächstes teilfluoriertes Substrat wurde das symmetrisch fluorierte 2,4,6-Trifluoranisol mit $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ umgesetzt. In diesem Fall konnte bei einer Reaktionsführung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ein Nebenprodukt gefunden werden, das zu 7% im Produktgemisch vorlag. Die isolierte Gesamtausbeute betrug nur 38%. Bei einer Reaktionsführung bei Raumtemperatur wurde *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2\text{-MeOC}_6\text{F}_2\text{H}_2)]$ (**5**) als einziges C–F-Bindungsspaltungs-Produkt in

der Auswertung der NMR-Spektren gefunden. Das Nebenprodukt konnte zwar nicht vollständig spektroskopisch identifiziert werden, da das 2,4,6-Trifluoranisol aber symmetrisch fluoriert ist, kommt für das Nebenprodukt nur eine Insertion des Nickelkomplex-Fragments in die C–F-Bindung in *para*-Position zur Methoxygruppe in Frage (siehe Abbildung 116).

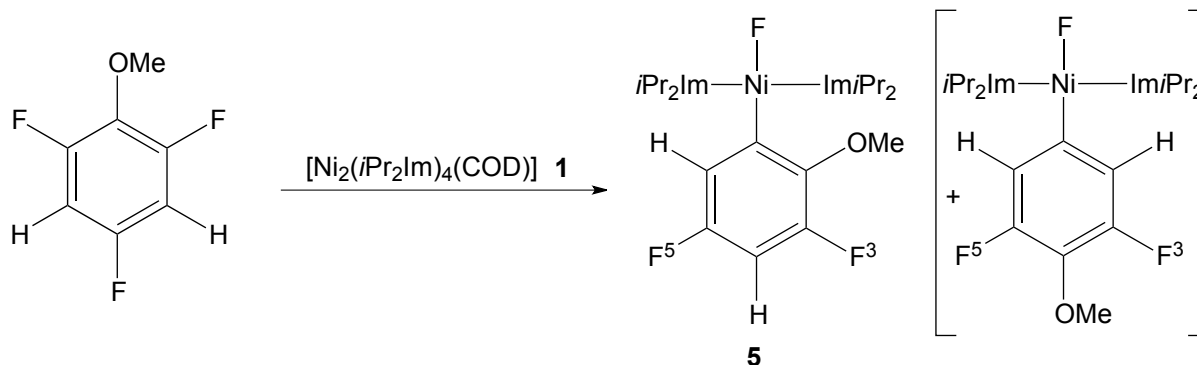


Abbildung 116 - Umsetzung von 2,4,6-Trifluoranisol mit **1**.

Produkt **5** konnte mittels NMR-Spektroskopie identifiziert werden. Die Resonanz der Protonen der Methoxygruppe wurde bei 3,43 ppm detektiert. Interessanterweise zeigte es eine Aufspaltung zum Dublett mit einer Kopplungskonstante von 2,1 Hz. Möglicherweise handelt es sich dabei um eine $^5J_{\text{HF}}$ -Kopplung. Diese wurde jedoch in keinem anderen der hier diskutierten Spektren beobachtet.

Das $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum enthält im Hochfeldbereich bei -354,3 ppm ein Signal für den Fluoro-Liganden in **5** und bei Durchführung der Reaktion bei tiefen Temperaturen auch ein Signal mit sehr schwacher Intensität bei -354,2 ppm, das vom vermuteten Nebenprodukt stammt. Die übrigen Fluoratome von **5** ergeben zwei weitere Signale gleicher Intensität bei -121,9 ppm (F_5) und -123,1 ppm (F_3). Beide Signale treten als Singulett auf und zeigen keine Kopplung zueinander.

Bei beiden untersuchten dreifach fluorierten Anisolen wurde eine geringere Reaktivität gegenüber dem $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ -Komplexfragment festgestellt, was sich vor allem in der Reaktion von 2,4,6-Trifluoranisol mit **1** in einer geringeren Ausbeute niederschlug. Anhand der bis hierhin beobachteten Regioselektivitäten der C–F-Bindungsspaltungs-Reaktionen lässt sich ableiten, dass die Methoxygruppe vor allem als elektronenziehender Substituent eine Rolle spielt, dessen Effekt zwar geringer ist als stark elektronegativer

Fluorsubstituenten, aber dennoch eine Insertion von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ in direkt benachbarte C–F-Bindungen leicht begünstigt.

Reaktion von **1** mit zweifach fluorierten Anisolen

Aus der Umsetzung von 3,4-Difluoranisol mit **1** wurde nur eines der beiden möglichen Reaktionsprodukte isoliert. Es handelte sich dabei um *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(3\text{-MeOC}_6\text{FH}_3)]$ (**6**) (siehe Abbildung 117). Die Ausbeute dieser Umsetzung betrug 74%.

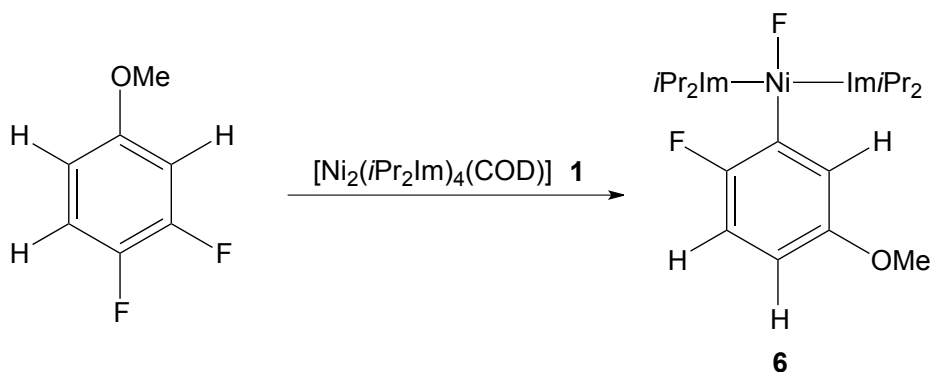
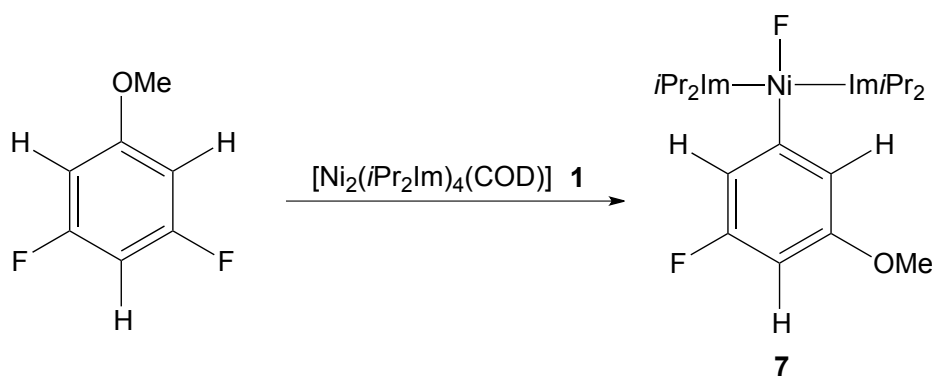


Abbildung 117 - Umsetzung von 3,4-Difluoranisol mit **1**.

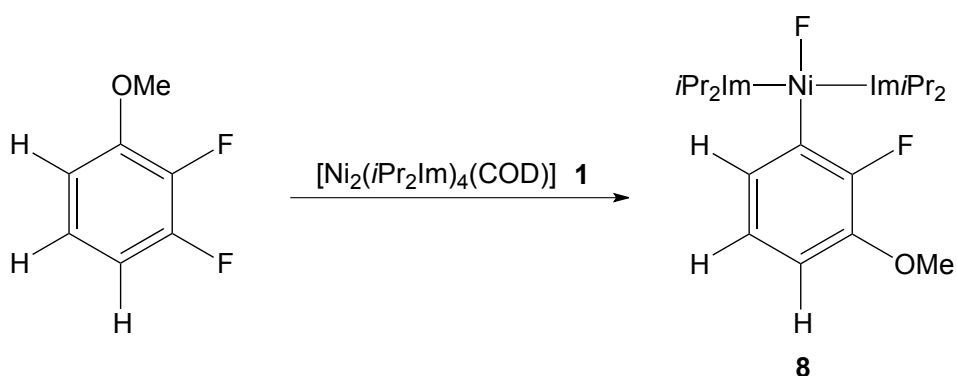
Die Resonanz der Protonen der Methoxygruppe wurde bei 3,36 ppm im ^1H -NMR-Spektrum detektiert. Das Signal des nickelgebundenen Fluoro-Liganden erscheint im Fluor-NMR-Spektrum bei -353,4 ppm und das des verbleibenden Fluoratoms in *ortho*-Position zum Nickelatom bei -101,2 ppm.

Die Umsetzung des symmetrisch fluorierten 3,5-Difluoranisols mit **1** führte bei -78 °C zu keiner Produktbildung. Erst nach Erhitzen der Reaktionsmischung auf 60 °C über weitere 15 Stunden konnte die Bildung von *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(3\text{-MeOC}_6\text{FH}_3)]$ (**7**) beobachtet werden (siehe Abbildung 118). Die Ausbeute betrug 59%. Das $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum des Produkts enthält ein Signal bei -345,3 ppm und eines bei -117,2 ppm.

Abbildung 118 - Umsetzung von 3,5-Difluoranisol mit **1**.

Die Reaktion des symmetrisch fluorierten 2,6-Difluoranisols mit **1** erbrachte sowohl unter Reaktionsführung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, als auch trotz Erhitzens der Reaktionsmischung auf $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ über mehrere Tage keine Umsetzung. Gemäß *ortho*-Fluor-Effekt wäre in diesem Substrat die C–O-Bindung des Methoxysubstituenten die günstigste Stelle für einen nukleophilen Angriff. Die Tatsache, dass hier kein solcher Angriff beobachtet werden konnte, ist darauf zurückzuführen, dass das so gebildete Produkt mit einem Methanolat-Liganden am Nickelatom ebenso wie ein Hydridokomplex energetisch sehr ungünstig wäre.

In der Umsetzung von 2,3-Difluoranisol mit **1** wurde die selektive C–F-Bindungsspaltung in *meta*-Position zur Methoxygruppe unter Bildung von *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(3-OMe-C₆FH₃)] (**8**) beobachtet (siehe Abbildung 119). Die Fluorsignale des Komplexes wurden im ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum bei $-332,8$ und $-127,2$ ppm detektiert.

Abbildung 119 - Umsetzung von 2,3-Difluoranisol mit **1**.

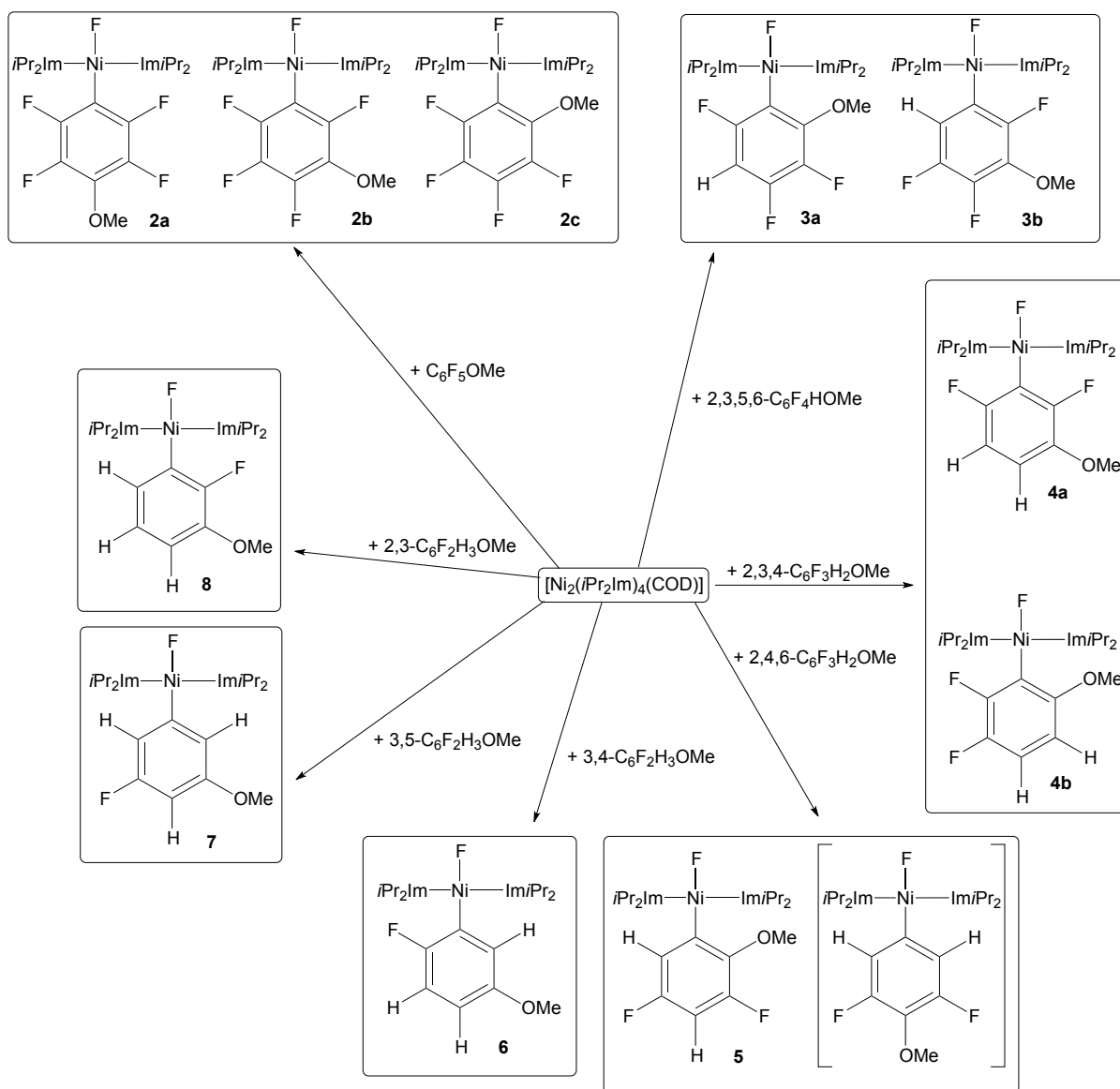


Abbildung 120 - Zusammenfassung aller detektierten Produkte aus der Umsetzung von Anisolen mit **1**.

Aus den durchgeführten Reaktionen und DFT-Rechnungen lassen sich für die Chemo- und Regioselektivitäten von Bindungsaktivierungs-Reaktionen an fluorierten Anisolen mit $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ mehrere Schlüsse ziehen. Zum einen konnten keine Insertionen des elektronenreichen Nickelkomplex-Fragments in C–H- oder C–O-Bindungen beobachtet werden, obwohl diese anhand der entsprechenden Verschiebungen der Signale der Hydrido- bzw. Methanolato-Liganden mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie leicht zu detektieren wären. Zum anderen zeigt sich, dass in dieser Art von Reaktion der negative induktive Effekt der Methoxygruppe die Regioselektivität der Bindungsaktivierung beeinflusst. Wie schon an entsprechender Stelle diskutiert, begünstigt die elektronenziehende Methoxygruppe C–F-Bindungsspaltungen an benachbarten Positionen. Dieser Effekt ist zwar nicht so ausgeprägt wie bei Fluorsubstituenten, beeinflusst jedoch zumindest die bevorzugte Bildung

entsprechender Nebenprodukte (vgl. Abbildung 120). Auch eine genauere Analyse der chemischen Verschiebungen im ^{19}F -NMR zeigt, dass die Methoxygruppe einen ähnlichen Einfluss auf die Verschiebungen benachbarter Fluoratome hat, wie es weitere Fluoratome hätten (siehe Tabelle 3). Eine ähnliche Analyse für fluorierter Benzolderivate ist in der Dissertation von Dr. Peter Fischer (Würzburg, 2012) zu finden. Der Autor beschreibt dort den Einfluss benachbarter Atome auf die chemische Verschiebung des betrachteten Fluoratoms. Dabei sind eindeutige Trends feststellbar: Signale von Fluoratomen, die von zwei weiteren Fluoratomen umgeben sind, erfahren eine Verschiebung ins Hochfeld. Typische ppm-Werte dafür liegen im Bereich -165 - -155 ppm. Am Beispiel von Verbindung **2b** lässt sich dieser Trend hier auch beobachten, obwohl das Fluoratom in *para*-Position zum Nickelatom von einem Fluoratom und der Methoxygruppe umgeben ist. Seine Verschiebung tritt bei -160,0 ppm auf. Das Fluoratom in *meta*-Position mit zwei benachbarten Fluorsubstituenten erfährt eine leicht höhere Verschiebung ins Hochfeld und wird bei -166,4 ppm detektiert.

Tabelle 3 - ^{19}F -NMR-Verschiebungen der untersuchten C-F-Bindungsaktivierungs-Produkte aus Umsetzungen fluorierter Anisole mit **1**. Angaben in ppm, $i\text{Pr}_2\text{Im}$ wurde als L abgekürzt. Positionen der Fluoratome relativ zum Nickelatom angegeben.

	Fluoro-Ligand	<i>ortho</i> -Fluoratom	<i>meta</i> -Fluoratom	<i>para</i> -Fluoratom
[NiL₂(F)(4-MeOC₆F₄)] 2a	-364,2	-117,4	-159,8	/
[NiL₂(F)(3-MeOC₆F₄)] 2b	-363,7	F ² : -117,2 F ⁶ : -109,8	-166,4	-160,0
[NiL₂(F)(2-MeOC₆F₄)] 2c	-360,0	-117,4	F ³ : -157,5 F ⁵ : -158,3	-164,4
[NiL₂(F)(2-MeOC₆F₃H)] 3a	-354,5	-110,9	-145,4	-162,0
[NiL₂(F)(3-MeOC₆F₃H)] 3b	-357,6	-89,4	-117,3	-159,4
[NiL₂(F)(3-MeOC₆F₂H₂)] 4a	-363,7	F ² : -107,4 F ⁶ : -97,4	/	/
[NiL₂(F)(2-MeOC₆F₂H₂)] 4b	-357,5	-116,0	-162,5	/
[NiL₂(F)(2-MeOC₆F₂H₂)] 5	-354,3	/	F ³ : -121,9 F ⁵ : -123,1	/
[NiL₂(F)(3-MeOC₆FH₃)] 6	-353,4	-101,2	/	/
[NiL₂(F)(3-MeOC₆FH₃)] 7	-345,3	/	-117,2	/
[NiL₂(F)(3-MeOC₆FH₃)] 8	-332,8	-127,2	/	/

Der Einfluss einer einzelnen Methoxygruppe, ohne zweiten elektronenziehenden Substituenten in direkter Nachbarschaft des betrachteten Fluoratoms, führt zu einer Resonanz im Bereich von -127 - -121 ppm bei **5** und **8**. Im Vergleich dazu erfährt ein Fluoratom in *ortho*-Position zum Nickelatom, das ein Wasserstoffatom als zweiten Nachbarn besitzt, eine um rund 20 ppm geringere Hochfeld-Verschiebung in **6**.

Dieser Effekt zeigt sich auch in den unterstützenden Rechnungen deutlich. Dort sind zu -OMe benachbarte Positionen sowohl für die Bildung von η^2 -Koordinationsprodukten günstiger, als auch die entsprechenden Übergangszustände energetisch niedriger als solche, die in direkter Nachbarschaft von C–H-Bindungen liegen.

Reaktion von 1 mit fluorierten Benzonitrilen

Bei Umsetzungen von fluorierten Benzonitrilen mit **1** ergaben sich für einige Substrate Schwierigkeiten bei der Identifizierung der Reaktionsprodukte. Offenbar fanden dort konkurrierende Neben- und Zerfallsreaktionen statt, die zu nicht näher identifizierbaren Reaktionsgemischen führten. Es wurde daher nur eine Auswahl an umgesetzten Reaktionen in die Diskussion aufgenommen, anhand derer der Einfluss der Nitrilgruppe auf die Regioselektivität der Bindungsaktivierung durch $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ diskutiert werden kann.

Zusätzlich zu der Möglichkeit einer schnellen Präkoordination des aktiven Metallkomplexes an das aromatische π -System des Benzolringes steht in Benzonitrilen zusätzlich die C–N-Dreifachbindung als Koordinationsstelle für das Nickel(0)-Komplexfragment zur Verfügung. Die Ausbildung des entsprechenden Koordinationsproduktes kann während der Reaktion durch eine Rotfärbung der Lösung beobachtet werden, die mit weiterem Verlauf der Umsetzung zur gelben Farbe der C–F- oder C–C-Bindungsaktivierungs-Produkte umschlägt.

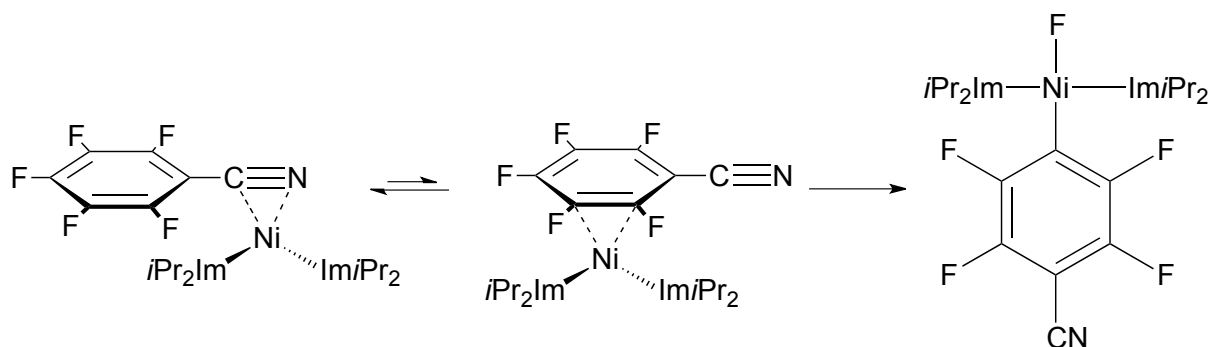


Abbildung 121 - Gleichgewicht von präkoordiniertem $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ an die C–N-Dreifachbindung und das π -System des Aromaten. Insertion des Metallkomplex-Fragments in eine C–F-Bindung geschieht aus der Präkoordination an das π -System heraus.

Die Umsetzung von Pentafluorbenzonitril mit **1** führte selektiv zur Bildung des C–F-Bindungsaktivierungs-Produkts in *para*-Position zur Nitrilfunktion. Das Produkt *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(4\text{-CN-C}_6\text{F}_4)]$ (**9**) konnte NMR-spektroskopisch identifiziert werden und entstand mit einer guten Ausbeute von 80%.

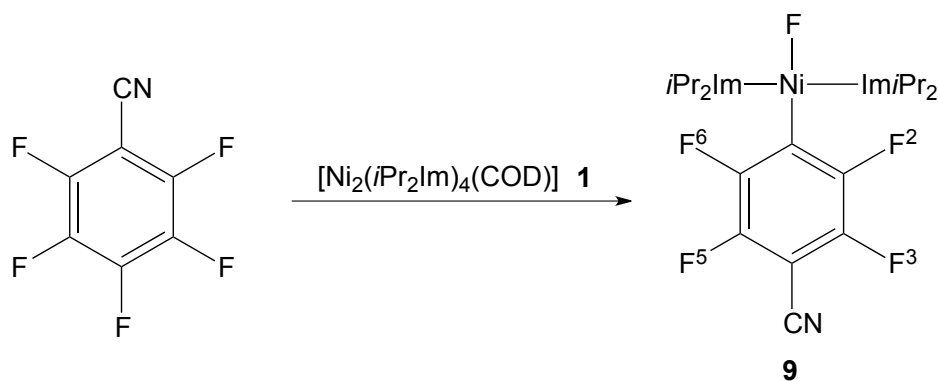


Abbildung 122 - Umsetzung von Pentafluorbenzonitril mit **1**.

Das protonenentkoppelte ^{19}F -NMR-Spektrum von **9** enthält aufgrund der symmetrischen Fluorierung des Aromaten für die beiden Paare äquivalenter Fluoratome je ein Signal. Eines wurde bei $-114,7$ ppm für die Fluoratome $\text{F}_{2,6}$ und eines bei $-139,0$ ppm für die Fluoratome $\text{F}_{3,5}$ als jeweils Dubletts von Dubletts mit Kopplungskonstanten von $6,9$ Hz ($^4J_{\text{FF}}$) und $16,9$ Hz ($^3J_{\text{FF}}$) detektiert. Das Signal des nickelgebundenen Fluoratoms erscheint im Hochfeldbereich des Spektrums bei $-367,1$ ppm.

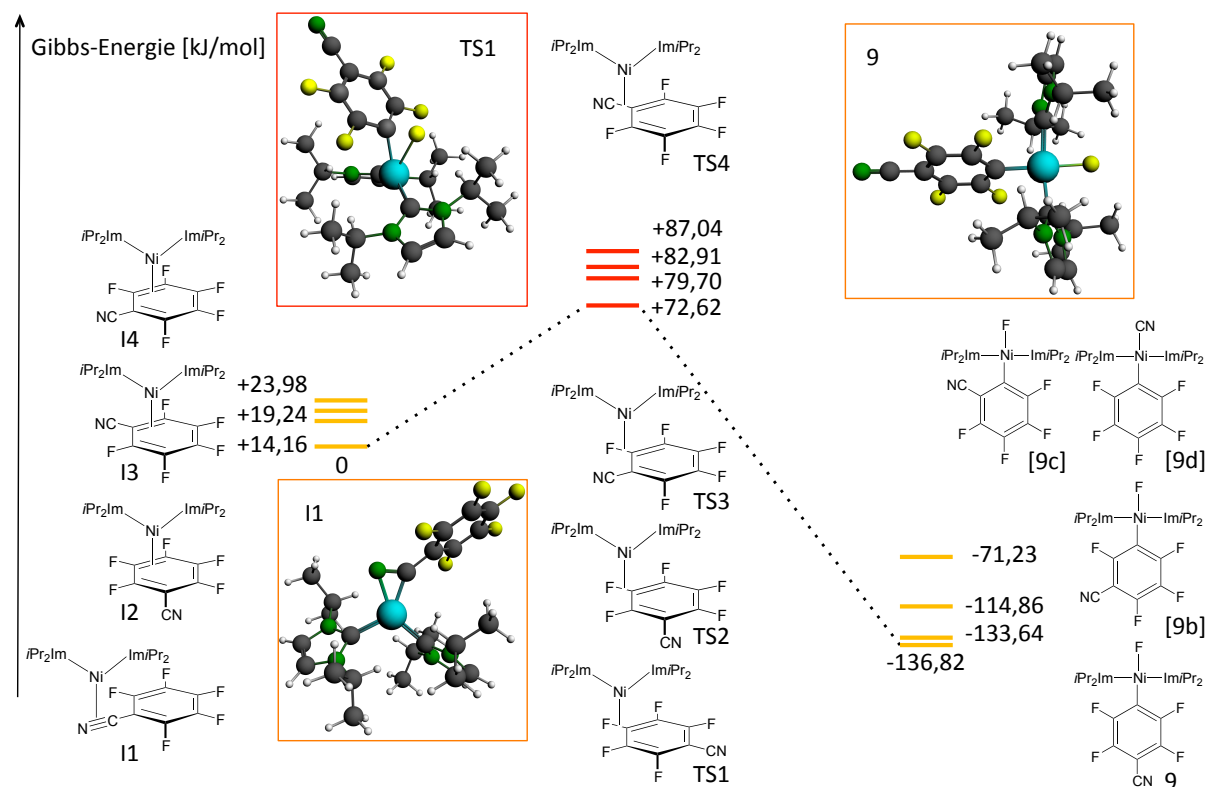


Abbildung 123 - Berechnete Gibbs-Energien der möglichen η^2 -Koordinationsprodukte, Übergangszustände und Produkte der Umsetzung von Pentafluorbenzonitril mit **1**. Alle Energien sind relativ zum günstigsten η^2 -Kordinationsprodukt **I1** angegeben. Der energetisch günstigste Reaktionsverlauf ist mit einer gepunkteten Linie eingezeichnet. Die dazugehörigen Strukturen sind in Kästen abgebildet, alle weiteren Strukturen sind schematisch dargestellt und gemäß ihrer energetischen Lagen aufsteigend nummeriert. Berechnete, aber nicht im Experiment beobachtete Reaktionsprodukte sind in eckigen Klammern bezeichnet.

An diesem Beispiel zeigt sich deutlich der Einfluss der Nitrilgruppe am Aromaten. Das perfluorierte Benzonitril reagiert gemäß der Erwartung selektiv zu einem Produkt, während das perfluorierte Anisol an allen drei möglichen Stellen aktiviert wurde. Diese Regioselektivität entstammt dem Zusammenwirken der beiden eingangs in diesem Kapitel genannten Effekte. Durch Mesomerie stabilisiert die Nitrilgruppe die Meisenheimer-Komplex-artigen Übergangszustände in den *ortho*- und *para*-Positionen. Gleichzeitig begünstigt der *ortho*-Fluor-Effekt den nukleophilen Angriff von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ an den Positionen 1 (*ipso*-Position) und 4 (*para*-Position) von Pentafluorbenzonitril. Entscheidend für die selektive Bildung von **9** ist schließlich die höhere Stabilität des C–F-Insertionsprodukts gegenüber dem NC–C-Insertionsprodukt. Die zu dieser Reaktion durchgeführten Rechnungen (siehe Abbildung 123) bestätigen ebenfalls die begünstigte Bildung von **9** als thermodynamisch und kinetisch günstigstes Produkt. Zwar wäre den Ergebnissen zufolge auch eine Insertion des Nickelkomplexes in meta-Position zum Nitrilsubstituenten

thermodynamisch günstig ($\Delta G^{298K} = -133,64$ kJ/mol), der dazugehörige Übergangszustand TS2 liegt jedoch 7,12 kJ/mol höher als TS1. Erwartungsgemäß stellt die C–C-Bindungsspaltung an der Nitrilfunktion den energetisch ungünstigsten Verlauf der Reaktion dar. Sowohl der Übergangszustand TS4 (+87,04 kJ/mol), als auch das Reaktionsprodukt [9d] (-71,23 kJ/mol) liegen höher als die alternativ möglichen Strukturen.

Besonderes Augenmerk galt auch der Umsetzung von 2,6-Difluorbenzonitril mit dem Nickelkomplex, da die Reaktion des analogen Anisols zu keinem Aktivierungsprodukt geführt hatte und dem dirigierenden Einfluss der Fluoratome entsprechend eine Insertion des Nickelkomplex-Fragments in die C–C-Bindung zu erwarten wäre.

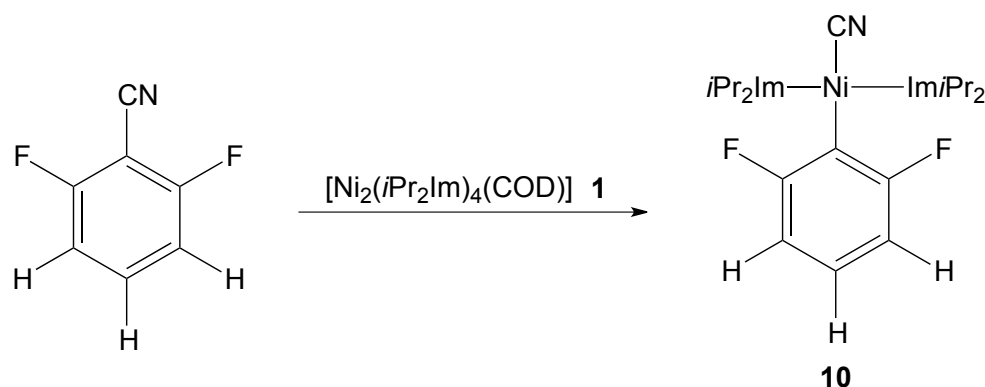


Abbildung 124 - Umsetzung von 2,6-Difluorbenzonitril mit 1.

Das Produkt der Umsetzung zeigte keine Signale im Hochfeldbereich des ^{19}F -Spektrums und nur eine Resonanz bei -87,3 ppm. Dies lässt nur den Schluss zu, dass die Insertion des Nickelkomplex-Fragments entweder an der C–C-Bindung der Nitrilgruppe oder an dem Proton in *para*-Position erfolgt sein musste. Das charakteristische Signal eines metallgebundenen Wasserstoffatoms konnte im Protonenspektrum nicht gefunden werden. Die Verschiebung der Fluorsignale entspricht darüber hinaus dem Wert, der für Fluoratome in direkter Nachbarschaft zu einem Nickelatom zu erwarten wäre. Somit muss es sich bei dem Produkt um *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(CN)(C₆F₂H₃)] handeln. Dies entspricht auch dem Ergebnis, das aufgrund des *ortho*-Fluor-Effekts zu erwarten wäre. Das Signal des nickelgebundenen Kohlenstoffatoms der Nitrilfunktion wurde im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 141,9 ppm detektiert.

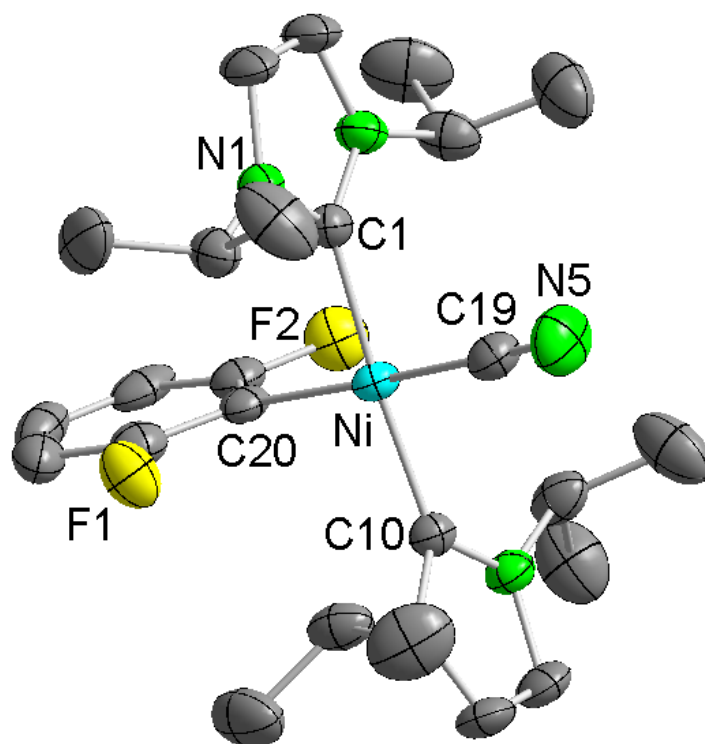


Abbildung 125 - ORTEP Diagramm der Molekülstruktur von **10** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–Ni 1,8900(31); C10–Ni 1,9035(32); C20–Ni 1,9371(21); C19–Ni 1,8778(21); C19–N5 1,1425(30); F1–Ni 3,0974(14); F2–Ni 3,1999(16); C20–Ni–C10 93,948(112); C10–Ni–C19 88,655(115); C19–Ni–C1 87,935(116); Ni–C19–N5 176,516(225); C20–C1–C19–C10 4,705(114).

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von Verbindung **10** konnten aus einer gesättigten Lösung in Benzol bei -30 °C gewonnen werden. Das Produkt der C–C-Bindungsspaltung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ zusammen mit einem Benzolmolekül. Das Nickelatom ist quadratisch planar koordiniert (siehe Abbildung 125).

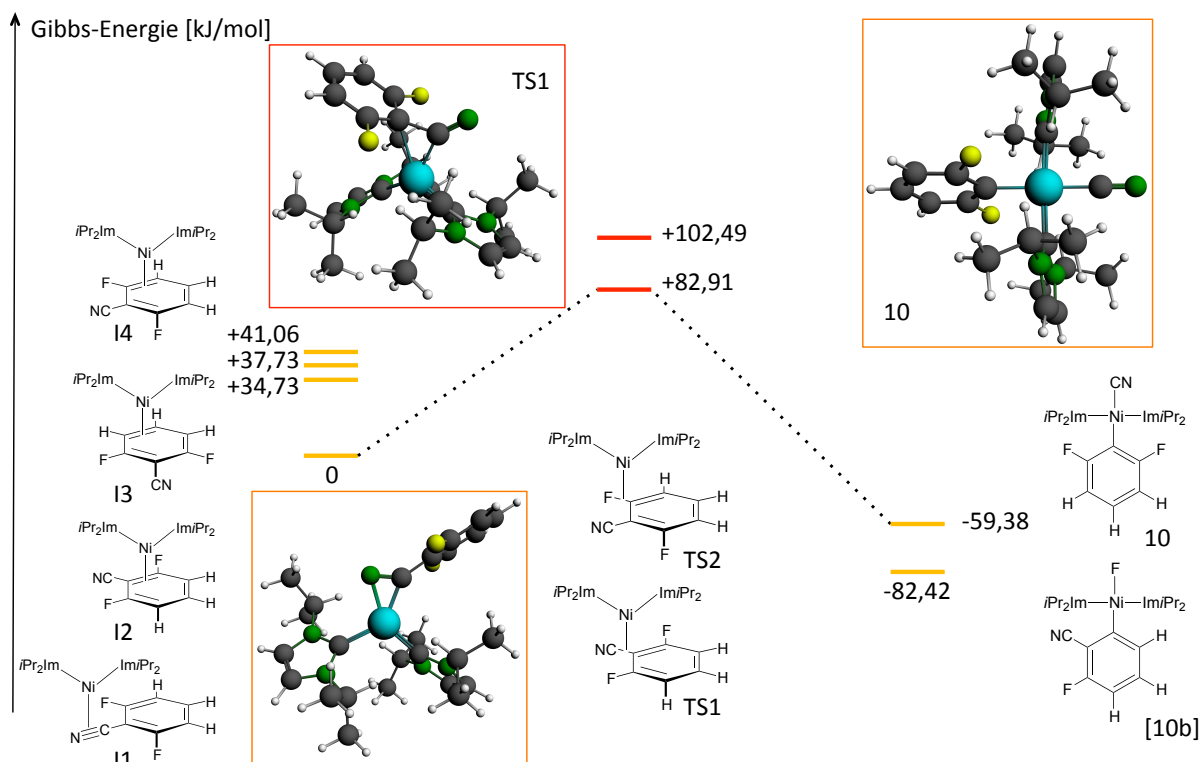


Abbildung 126 - Berechnete Gibbs-Energien der möglichen η^2 -Koordinationsprodukte, Übergangszustände und Produkte der Umsetzung von 2,6-Difluorbenzonnitril mit **1**. Alle Energien sind relativ zum günstigsten η^2 -Koordinationsprodukt **11** angegeben. Der experimentell beobachtete Reaktionsverlauf ist mit einer gepunkteten Linie eingezeichnet. Die dazugehörigen Strukturen sind in Kästen abgebildet, alle weiteren Strukturen sind schematisch dargestellt und gemäß ihrer energetischen Lagen aufsteigend nummeriert. Berechnete, aber nicht im Experiment beobachtete Reaktionsprodukte sind in eckigen Klammern bezeichnet.

DFT-Rechnungen bestätigen, dass die beobachtete C–C-Bindungsspaltung den Reaktionspfad mit der niedrigeren thermodynamischen Barriere darstellt (+82,91 kJ/mol, siehe Abbildung 126). Zudem begünstigt die stabile η^2 -Koordination von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ an die C–N-Dreifachbindung in **11** diesen Reaktionspfad zusätzlich. Obwohl das alternative Produkt **[10b]** insgesamt um 23,04 kJ/mol günstiger ist als **10**, ist der dazugehörige Übergangszustand energetisch höher (+102,49 kJ/mol) als der der C–C-Bindungsspaltung.

Isolierung eines η^2 -CN-Koordinationsproduktes

Die Umsetzung von **1** mit einem Äquivalent 3,5-Difluorbenzonnitril führte bei Reaktion bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ nicht zu einer C–F-Aktivierung innerhalb von 16 h. Stattdessen konnte aus dem Reaktionsgemisch nach dieser Zeit ein roter, luft- und hydrolyseempfindlicher Stoff isoliert werden, bei dem es sich um das Koordinationsprodukt des Nickelkomplexfragments an die C–N-Dreifachbindung der Nitrilfunktion handelte.

Dieses wandelte sich bei Lagerung in Lösung in das C–F-Aktivierungsprodukt um. Der Prozess konnte durch Erhitzen der Lösung auf 60 °C beschleunigt werden, so dass die Umwandlung innerhalb von zehn Stunden vollständig ablief und das Produkt der C–F-Bindungsspaltung *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(3-CN-C₆FH₃)] entstand (siehe Abbildung 127).

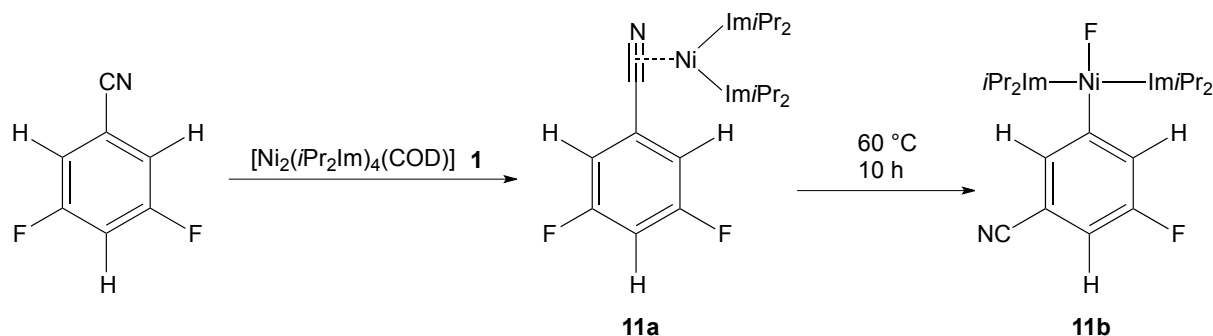


Abbildung 127 - Umsetzung von 3,5-Difluorbenzonitril mit **1**.

Die Charakterisierung des CN-Koordinationsproduktes gelang durch Messung eines IR-Spektrums des Pulvers als KBr-Pressling, durch ¹H- und ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektroskopie und durch Elementaranalyse. Die C–N-Streckschwingung wurde im Infrarotspektrum bei stark rotverschobenen 1708 cm⁻¹ detektiert. Zum Vergleich liegt die C–N-Streckschwingung beim aus **11a** gebildeten C–F-Aktivierungsprodukt **11b** bei 2100 cm⁻¹.

Im ¹H-NMR-Spektrum wurden alle Protonenresonanzen des η²-Koordinationsproduktes detektiert (siehe Abbildung 128). Die Resonanzen der Methylgruppen von *i*Pr₂Im liefern in **11a** zwei scharfe Signale mit Aufspaltung zu Dubletts. Die ³J_{HH}-Kopplungskonstanten betragen jeweils 6,8 Hz. In früheren Arbeiten der eigenen Gruppe wurde bereits an einem anderen η²-Koordinationsprodukten von [Ni(*i*Pr₂Im)₂] beobachtet, ^[193] dass diese Resonanzen in dieser Art von Komplexen nicht als verbreiterte Singulett-Signale detektiert werden, da die Rotation der *Isopropyl*-Reste der Carbene nicht gehindert ist. Der Komplex erzeugt weiterhin zwei Signale mit Aufspaltung zum Septett bei 5,34 und 5,51 ppm mit Kopplungskonstanten von jeweils 6,8 Hz für die Methin-Protonen der *Isopropyl*reste und ebenfalls zwei scharfe Signale für die Protonen im Rückgrat der Carbene bei 6,41 und 6,51 ppm. Nach erfolgreicher Umlagerung zu **11b** bleiben die Signale der Methylprotonen weiterhin scharfe Dubletts und zeigen keine Verbreiterung. Die Resonanzen der nun chemisch äquivalenten Methinprotonen und der Protonen im Rückgrat der Carbene erscheinen als jeweils ein Signalsatz bei 5,80 bzw. 6,22 ppm (siehe Abbildung 129).

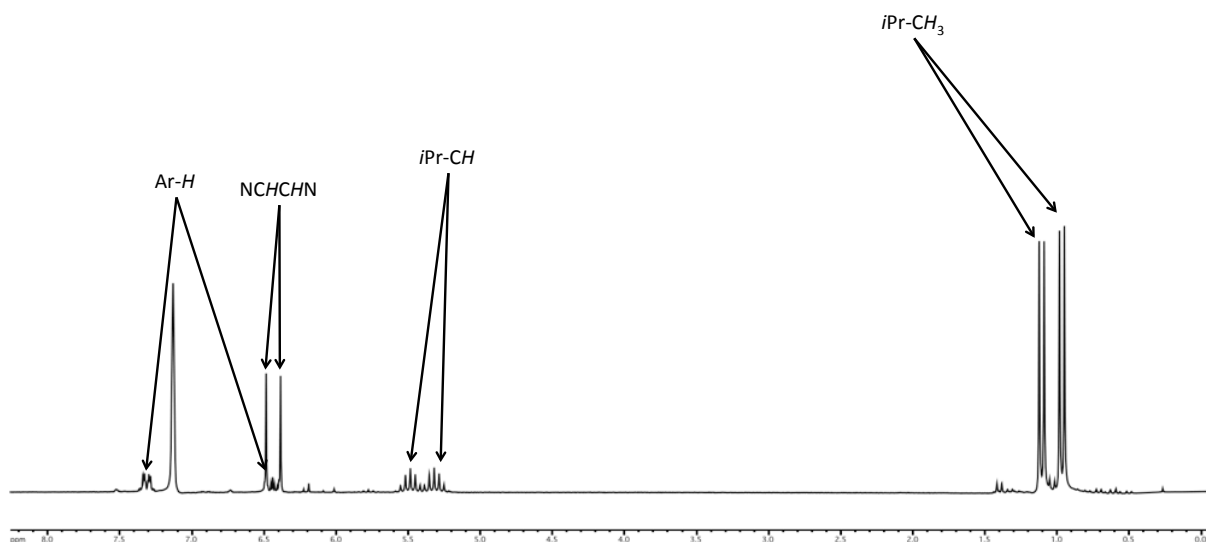


Abbildung 128 - ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-CN})(\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3)]$ **11a**.

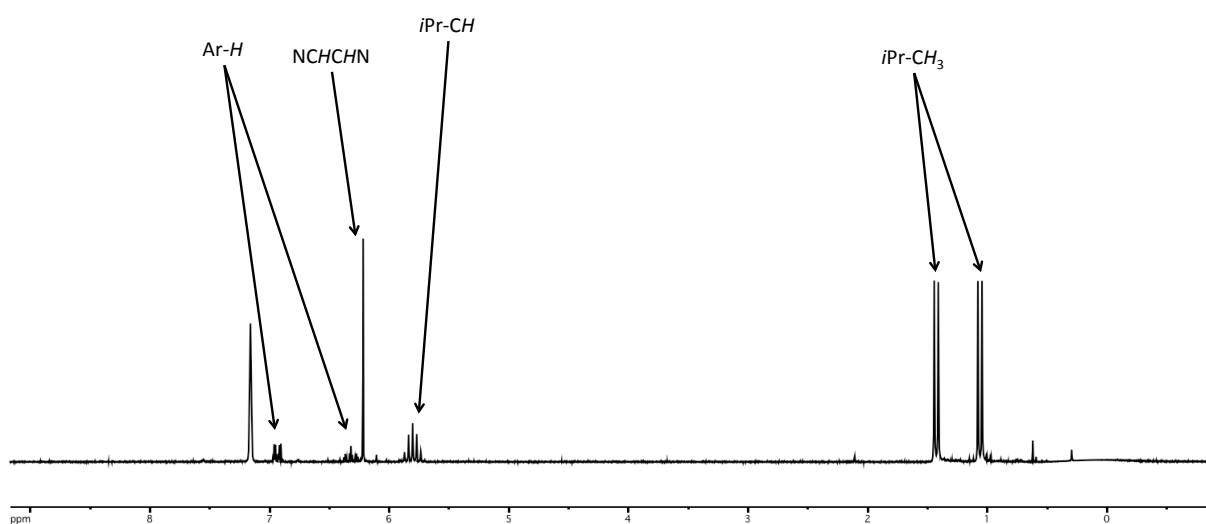


Abbildung 129 - ^1H -NMR-Spektrum von $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(3\text{-CN-C}_6\text{FH}_3)]$ **11b**.

Die Stabilität des η^2 -Koordinationsproduktes ist hier zum einen auf den geringen Fluorierungsgrad des Aromaten zurückzuführen, zum anderen spielt auch die Position der Fluoratome am Aromaten eine Rolle. Im Beispiel von 2,6-Difluorbenzonnitril führen die Fluorsubstituenten in beiden *ortho*-Positionen der Nitrilgruppe zu einer bevorzugten Bildung des C–CN-Aktivierungsproduktes. In der typischerweise bevorzugten *para*-Position zur CN-Funktion in 3,5-Difluorbenzonnitril befindet sich zwischen beiden Fluoratomen nur ein Proton, dessen C–H-Bindungsaktivierung durch das Nickelkomplexfragment trotz der Nachbarschaft zu beiden Fluoratomen thermodynamisch ungünstig ist. Somit ist für das System zunächst die Koordination des Nickelatoms an die C–N-Dreifachbindung der thermodynamisch günstigste Zustand, bevor durch Erhitzen der Lösung von **11a** die Barriere einer Insertion in die C–F-Bindung in *meta*-Position zur Nitrilfunktion überwunden werden kann.

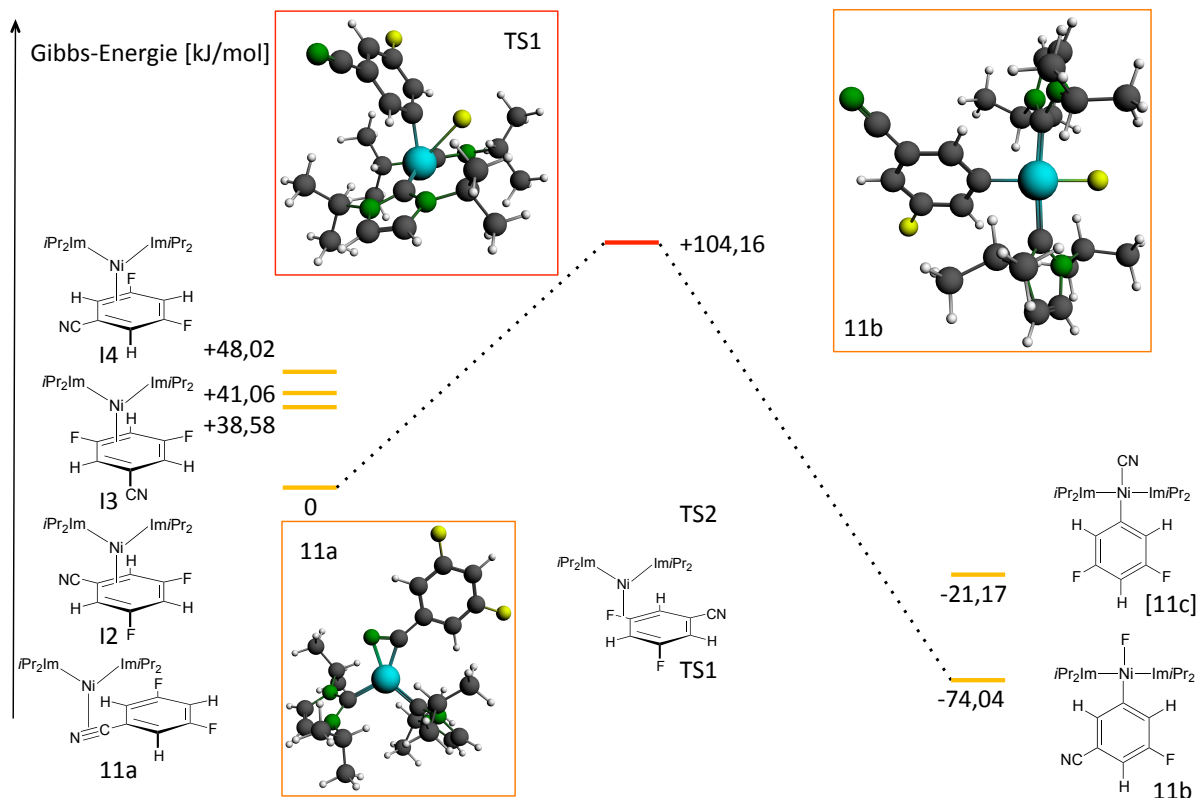


Abbildung 130 - Berechnete Gibbs-Energien der möglichen η^2 -Koordinationsprodukte, Übergangszustände und Produkte der Umsetzung von 3,5-Difluorbenzonnitril mit **1**. Alle Energien sind relativ zum günstigsten η^2 -Koordinationsprodukt **11a** angegeben. Der experimentell beobachtete Reaktionsverlauf ist mit einer gepunkteten Linie eingezeichnet. Die dazugehörigen Strukturen sind in Kästen abgebildet, alle weiteren Strukturen sind schematisch dargestellt und gemäß ihrer energetischen Lagen aufsteigend nummeriert. Berechnete, aber nicht im Experiment beobachtete Reaktionsprodukte sind in eckigen Klammern bezeichnet.

Aus den berechneten Gibbs-Energien der unterschiedlichen η^2 -Koordinationsprodukte **11-14** geht klar hervor, dass eine Koordination des Nickelkomplex-Fragments an die Nitrilgruppe zum deutlich stabilsten Komplex führt. Der nächste energetisch höhere Komplex liegt +38,58 kJ/mol über **11**. Die Energiebarriere zur C–F-Bindungsspaltung beträgt hohe +104,16 kJ/mol und erklärt den langsamen Ablauf der Umlagerung von **11a** zu **11b**. Ein Übergangszustand für die Insertion des Nickelatoms in die C–C-Bindung an der Nitrilfunktion konnte nicht gefunden werden.

Experimentaltteil

Arbeitstechnik

Alle Synthesen wurden, soweit aufgrund der Empfindlichkeit der eingesetzten Chemikalien erforderlich, mit Schlenkmethoden unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Als Inertgas wurde Argon ohne weitere Trocknung oder Reinigung verwendet. Glasapparaturen wurden beim Zusammensetzen mittels Silikonfett abgedichtet und vor Beginn der Arbeiten mehrmals im Ölpumpenvakuum evakuiert und mit Inertgas befüllt. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Chemikalien wurden in Gloveboxen der Firmen Braun und PureLab unter nachgereinigter Argonatmosphäre aufbewahrt. Eingesetzte Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden getrocknet und ebenfalls unter Argonatmosphäre in Schlenkgefäßen aufbewahrt.

Analytik

Elementaranalysen wurden im Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg auf einem "Elementar Vario Micro Cube" durch Verbrennungsanalyse bestimmt. Gehaltsangaben sind jeweils in Gewichtsprozent angeführt.

Spektroskopie

Kernresonanzspektren wurden im Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg auf den Hauseigenen Geräten Avance 400, Avance 200 und DRX-300 der Firma Bruker gemessen. Angaben der chemischen Verschiebung δ erfolgen in ppm und sind auf Trimethylsilan (^1H , ^{13}C) und CFCl_3 (^{19}F) als externen Standard geeicht. Als interner Standard dienen die Protonen-Signale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel (^1H : C_6D_6 7,15 ppm, CDCl_3 7,26 ppm, Toluol- d_8 2,10 ppm, THF- d_8 1,73 ppm) bzw. die Resonanzen des natürlich auftretenden ^{13}C -Isotops (^{13}C : C_6D_6 128,7 ppm, CDCl_3 77,2 ppm, Toluol- d_8 20,5 ppm, THF- d_8 67,5 ppm). Kopplungskonstanten sind in Hertz ohne Berücksichtigung des Vorzeichens angegeben.

Die Multiplizität der einzelnen Signale wird durch Abkürzungen angegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept = Septett, m = Multiplett, br = breit. Zur Zuordnung der NMR-Signale werden folgende Abkürzungen verwendet: Ar = Aromatisches Proton oder Kohlenstoffatom, NCCN bzw. NCHCHN = Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffatom im Rückgrat des Carben-Liganden, NCN = Carben-Kohlenstoffatom.

Chemikalien

Die eingesetzten Fluorchemikalien wurden von der Firma ABCR bezogen und ohne weitere Reinigung oder Trocknung verwendet.

Versuchsvorschriften

Aufgrund geringer Anteile in Produktgemischen konnten nicht von allen gebildeten Reaktionsprodukten vollständige NMR-Spektren aufgenommen werden. Die Existenz dieser Verbindungen wurde vor allem an den Resonanzen der Fluoroligandne festgelegt und ihre Anteile durch Integration der Signale der Protonen der zugehörigen Methoxygruppen bestimmt.

Die Ergebnisse der Elementaranalysen wurden durch den hohen Fluorgehalt der Verbindungen teilweise beeinträchtigt.

Allgemeine Versuchsvorschrift für Reaktionen im NMR-Maßstab

Reaktionen in C_6D_6 wurden in einem an einen Schlenkstutzen angesetzten NMR-Röhrchen durchgeführt. Dazu wurden zunächst Maßlösungen der zu verwendeten Chemikalien in C_6D_6 hergestellt und dann in stöchiometrischen Mengen in einem angesetzten NMR-Röhrchen zusammengegeben. Nach Auffüllen der Reaktionsmischung auf 0,6 ml Gesamtvolumen mit C_6D_6 wurde die Mischung in flüssigem Stickstoff eingefroren und das NMR-Rohr anschließend evakuiert. Um das NMR-Röhrchen gasdicht zu verschließen wurde es mittels eines Gasbrenners am oberen Ende zugeschmolzen und damit auch vom Schlenkstutzen getrennt. Nach Auftauen der gefrorenen Reaktionsmischung in einem Wasserbad, konnten so nach Ablauf der gewünschten Reaktionsdauer NMR-Spektren der Reaktionsmischung aufgenommen werden.

Synthese von Ausgangsverbindungen

Synthese von 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazol-2-yliden (*iPr*₂Im) nach Literaturvorschrift ^[189, 205]

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 298K): δ = 1.27 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, *iPr-CH*₃), 4.40 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, *iPr-CH*), 6.80 (s, 2H, NCHCHN).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₆D₆, 298K): δ = 24.3 (*iPr-CH*₃), 52.1 (*iPr-CH*), 115.7 (NCCN), 211.9 (NCN)

Synthese von *trans*-[Ni(*iPr*₂Im)₂Br₂]

Der Komplex wurde nach der Reaktionsvorschrift hergestellt, wie sie in der Dissertation von Dr. Peter Fischer (2012, Würzburg) veröffentlicht wurde.

In einem Rundkolben wurden 1.18 g (20.0 mmol) Nickel-Pulver eingewogen und mit 25 ml DME versetzt. Die Suspension wurde auf 0 °C gekühlt, unter starkem Rühren tropfenweise mit 1.02 ml (3.20 g, 20.0 mmol) Brom versetzt. Anschließend wurde, weiterhin unter Eiskühlung, eine Lösung von 6.08 ml (6.08 g, 40.0 mmol) *iPr*₂Im in 25 ml DME sehr langsam zugetropft und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Der ausgefallene Niederschlag wurde über eine Fritte abgetrennt und mit jeweils 10 ml THF und Diethylether gewaschen. Anschließend wurde das Rohprodukt in Dichlormethan gelöst und bis zur Kristallisation eingeeengt. Nach Filtration und waschen mit 10 ml kaltem Diethylether erhielt man einen dunkelroten, kristallinen Feststoff.

Ausbeute: 8.20 g (16.0 mmol, 80 %), dunkelroter Kristalle.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 298K): δ = 1.52 (d, 24 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, *iPr-CH*₃), 6.26 (s, 4 H, NCHCHN), 6.94 (sept, 4 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, *iPr-CH*).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₆D₆, 298K): δ = 23.9 (*iPr-CH*₃), 53.1 (*iPr-CH*), 117.3 (NCCN), 171.2 (NCN).

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

Elementaranalyse gemessen (berechnet): C 41.15 (41.34), H 6.08 (6.17), N 10.68 (10.71).

Synthese von $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ (1)

Der reaktive Nickelkomplex wurde auf der Syntheseroute über eine Reduktion von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$ mit Natriumsand hergestellt, wie sie in der Dissertation von Dr. Peter Fischer (2012, Würzburg) veröffentlicht wurde.

In einem Schlenkrohr wurden 3,50 g (6,69 mmol) *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Br}_2]$ und 1,50 g (65,5 mmol) Natriumsand eingewogen und mit 70 ml THF versetzt. Anschließend wurden der Mischung 920 μl (810 mg, 7,48 mmol) 1,5-Cyclooctadien zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde ein schwarzer Rückstand über Kieselgur abfiltriert und vom Filtrat alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der so erhaltene Rückstand wurde in 20 ml Hexan suspendiert, filtriert, einmal mit 10 ml Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

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

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 298K): δ = 1.19 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, *iPr-CH₃*), 1.24 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, *iPr-CH₃*), 2.21 (br m, 4 H, COD-CH₂), 2.54 (br d, 4 H, COD-CH₂), 2.89 (br d, 4 H, COD-CH), 5.50 (sept, 8 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, *iPr-CH*), 6.50 (s, 8 H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6 , 298K): δ = 23.8 (*iPr-CH₃*), 24.0 (*iPr-CH₃*), 33.5 (COD-CH₂), 38.5 (COD-CH₂), 50.6 (*iPr-CH*), 54.6 (COD-CH), 113.9 (NCCN), 205.3 (NCN).

Elementaranalyse gemessen (berechnet) C: 63.91 (63.33), H: 9.31 (9.18), N: 12.04 (13.43).

Als Nebenprodukt ließ sich zudem zu rund 20 mol-% die mononukleare Verbindung $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{COD})]$ detektieren:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta = 1.17$ (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, *iPr-CH₃*), 2.42 (br m, 8 H, COD-CH₂), 4.40 (br m, 4 H, COD-CH₂), 5.39 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, *iPr-CH*), 6.47 (s, 4 H, NCHCHN).

Reaktion von **1** mit Pentafluoranisol

220 mg [$\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})$] (0,25 mmol) wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt und in 20 ml Toluol suspendiert. Nach Abkühlen der Suspension auf -78 °C in einem Isopropanol-Trockeneisbad wurden 71 μl (99 mg, 0,5 mmol) Pentafluoranisol hinzugefügt. Nach 15 h unter Rühren und langsamen Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wurde daraufhin in 30 ml Hexan suspendiert, über eine Schlenkfritte filtriert, mit weiteren 10 ml Hexan gespült und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 145 mg (52 %) eines gelben Pulvers.

Produktverteilung

isoliert: **2a** - 53%; **2b** - 32%; **2c** - 15%

Reaktion in C_6D_6 bei Raumtemperatur: **2a** - 52%; **2b** - 33%; **2c** - 15%

2a *trans*-[Ni(*iPr*₂Im)₂(F)(4-MeOC₆F₄)]:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta = 1.12$ (br s, 12H, *iPr-CH₃*), 1.42 (br s, 12H, *iPr-CH₃*), 3.49 (s, 3H, O-CH₃), 6.26 (s, 4H, NCHCHN), 6.62 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, *iPr-CH*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta = 22.5$ (*iPr-CH₃*), 24.4 (*iPr-CH₃*), 52.1 (*iPr-CH*), 61.8 (O-CH₃), 116.05 (NCCN), 174.8 (NCN).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -117.4$ (m, 2F, Ar-F_{2,6}), -159.8 (m, 2F, Ar-F_{3,5}), -364.2 (s, 1F, Ar-Ni-F).

2b *trans*-[Ni(*iPr*₂Im)₂(F)(3-MeOC₆F₄)]:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta = 1.24$ (br s, 12H, *iPr-CH*₃), 1.50 (br s, 12H, *iPr-CH*₃), 3.52 (s, 3H, O-CH₃), 6.27 (s, 4H, NCHCHN), 6.58 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, *iPr-CH*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta = 23.2$ (*iPr-CH*₃), 24.1 (*iPr-CH*₃), 52.0 (*iPr-CH*), 61.4 (O-CH₃), 116.0 (NCCN), 174.8 (NCN).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (188 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -109.8$ (m, 1F, Ar-*F*₆), -117.4 (m, 1F, Ar-*F*₂), -160.01 (m, 1F, Ar-*F*₅), -166.35 (m, 1F, Ar-*F*₄), -363.7 (s, 1F, Ar-Ni-*F*).

2c *trans*-[Ni(*iPr*₂Im)₂(F)(3-MeOC₆F₄)]:

Ein vollständiges Spektrum dieser Verbindung konnte nur für die ^{19}F -Kerne gemessen werden. Die ^1H - und ^{13}C -Spektren waren aufgrund niedriger Intensitäten der Signale und Überlagerungen mit Signalen stärkerer Intensitäten nicht vollständig.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta = 3.40$ (s, 3H, O-CH₃), 6.23 (s, 4H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta = 61.4$ (O-CH₃), 115.9 (NCCN)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (188 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -117.4$ (m, 1F, Ar-*F*₆), -157.5 (m, 1F, Ar-*F*₃), -158.3 (m, 1F, Ar-*F*₄), -164.4 (m, 1F, Ar-*F*₅), -360.0 (s, 1F, Ar-Ni-*F*).

Elementaranalyse gemessen (berechnet) C: 53.80% (53.50%), H: 6.31% (6.29%), N: 9.52% (9.98%)

Reaktion von 1 mit 2,3,5,6-Tetrafluoranisol

220 mg [Ni₂(*iPr*₂Im)₄(COD)] (0,25 mmol) wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt und in 20 ml Toluol suspendiert. Nach Abkühlen der Suspension auf -78 °C in einem Isopropanol-Trockeneisbad wurden 70 μl (91 mg, 0,5 mmol) 2,3,5,6-Tetrafluoranisol hinzugefügt. Nach 15 h unter Rühren und langsamen Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wurde daraufhin in 30 ml Hexan suspendiert, über eine Schlenkfritte filtriert, mit weiteren 10 ml Hexan gespült und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 193 mg (71%) eines gelb-bräunlichen Pulvers.

Produktverteilung

isoliert: **3a** - 87%; **3b** - 13%

Reaktion in C₆D₆ bei Raumtemperatur: **3a** - 88%; **3b** - 12%

3a *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(2-MeOC₆F₃H)]:

¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, 298K): δ = 1.34 (br s, 24H, *i*Pr-CH₃), 3.70 (s, 3H, O-CH₃), 6.36 (s, 4H, NCHCHN), 6.33 (s, 1H, Ar-H), 6.57 (sept, 4H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, *i*Pr-CH)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 23.3 (*i*Pr-CH₃), 24.0 (*i*Pr-CH₃), 51.9 (*i*Pr-CH), 61.9 (O-CH₃), 115.8 (NCCN), 179.6 (NCN).

¹⁹F{¹H}-NMR (188 MHz, C₆D₆, 298K): δ = -110.9 (dd, 1F, ⁵J_{FF} = 14.9 Hz, ⁴J_{FF} = 5.7 Hz, Ar-F₆), -145.4 (dd, 1F, ³J_{FF} = 20.2 Hz, ⁵J_{FF} = 14.9, Ar-F₃), -162.0 (d, 1F, ³J_{FF} = 20.3, 1F, Ar-F₄), -354.5 (s, 1F, Ar-Ni-F)

3b *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(3-MeOC₆F₃H)]:

Anhand der Integration des Resonanzen der Protonen der Methoxygruppe konnte der Anteil dieser Verbindung an der Gesamtproduktmenge zu 13% bestimmt werden. Die Detektion der ¹³C-Signale war aufgrund zu geringer Intensitäten nicht möglich.

¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, 298K): δ = 1.30 (br s, 12H, *i*Pr-CH₃), 1.60 (br s, 12H, *i*Pr-CH₃), 3.66 (s, 3H, O-CH₃), 6.23 (s, 1H, Ar-H), 6.32 (s, 4H, NCHCHN), 6.83 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, *i*Pr-CH).

¹⁹F{¹H}-NMR (188 MHz, C₆D₆, 298K): δ = -89.4 (dd, 1F, ⁵J_{FF} = 12.2 Hz, ⁴J_{FF} = 7.4 Hz, Ar-F₂), -117.3 (d, 1F, ³J_{FF} = 23.2 Hz, Ar-F₄), -159.4 (d, 1F, ³J_{FF} = 23.2 Hz, Ar-F₅), -357.6 (s, 1F, Ar-Ni-F).

Elementaranalyse gemessen (berechnet) C: 51.90% (55.27%), H: 6.98% (6.68%), N: 9.19% (10.31%)

Reaktion von 1 mit 2,3,4-Trifluoranisol

220 mg [$\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})$] (0,25 mmol) wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt und in 20 ml Toluol suspendiert. Nach Abkühlen der Suspension auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Isopropanol-Trockeneisbad wurden 60 μl (81 mg, 0,5 mmol) 2,3,4-Trifluoranisol hinzugefügt. Nach 15 h unter Rühren und langsamen Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wurde daraufhin in 30 ml Hexan suspendiert, über eine Schlenkfritte filtriert, mit weiteren 10 ml Hexan gespült und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 157 mg (58%) eines hellgelben Pulvers.

Produktverhältnisse

isoliert: **4a** - 62%; **4b** - 38%

Reaktion in C_6D_6 bei Raumtemperatur: **4a** - 60%; **4b** - 40%

4a trans-[Ni(iPr₂Im)₂(F)(3-MeO-C₆F₂H₂)]:

¹H-NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298K): δ = 1.17 (br s, 12H, *iPr-CH*₃), 1.49 (br s, 12H, *iPr-CH*₃), 3.29 (s, 3H, O-*CH*₃), 6.28 (s, 4H, NCHCHN), 6.36 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 1H, Ar-*H*) 6.69 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 4H, *iPr-CH*), 7.01 (d, ³J_{HH} = 6,8 Hz, 1H, Ar-*H*).

¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, C_6D_6 , 298K): δ = 22.6 (*iPr-CH*₃), 24.5 (*iPr-CH*₃), 51.9 (*iPr-CH*), 55.7 (O-*CH*₃), 106.9 (d, ²J_{CF} = 32.7 Hz, Ar-C), 107.7 (d, ³J_{CF} = 11.3 Hz, Ar-C), 115.7 (NCCN), 176.9 (NCN).

¹⁹F-NMR (188 MHz, C_6D_6 , 298K): δ = -97.4 (m, 1F, Ar-*F*₆), -107.4 (m, 1F, Ar-*F*₂), -363,7 (s, 1F, Ar-Ni-*F*).

4b trans-[Ni(iPr₂Im)₂(F)(2-MeO-C₆F₂H₂)]:

¹H-NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298K): δ = 1.21 (br s, 12H, *iPr-CH*₃), 1.53 (br s, 12H, *iPr-CH*₃), 3.32 (s, 3H, O-*CH*₃), 6.29 (s, 4H, NCHCHN), 6.50 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 4H, *iPr-CH*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta = 23.3$ (*iPr-CH₃*), 24.1 (*iPr-CH₃*), 51.7 (*iPr-CH*), 56.5 (O-CH₃), 115.8 (NCCN), 179.2 (NCN).

^{19}F -NMR (188 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta = -116.0$ (d, 1F, $^3J_{\text{FF}} = 28.9$ Hz, Ar-F₆), -162.5 (dd, 1F, $^3J_{\text{FF}} = 28.9$ Hz, $^3J_{\text{FH}} = 7.0$ Hz, Ar-F₅), -357.5 (s, 1F, Ar-Ni-F).

Elementaranalyse gemessen (berechnet) C: 54.28% (57.16%), H: 7.07% (7.10%), N: 9.66% (10.67%)

Reaktion von **1** mit **2,4,6-Trifluoranol**

220 mg [$\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})$] (0,25 mmol) wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt und in 20 ml Toluol suspendiert. Nach Abkühlen der Suspension auf -78 °C in einem Isopropanol-Trockeneisbad wurden 60 μl (81 mg, 0,5 mmol) 2,4,6-Trifluoranol hinzugefügt. Nach 15 h unter Rühren und langsamen Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wurde daraufhin in 30 ml Hexan suspendiert, über eine Schlenkfritte filtriert, mit weiteren 10 ml Hexan gespült und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 103 mg (38%) eines hellgelben Pulvers.

Produktverhältnisse

isoliert: **5a** - 93%; **5b** - 7%

Reaktion in C_6D_6 bei Raumtemperatur: **5a** - 100%

5a trans-[Ni(iPr₂Im)₂(F)(2-MeO-C₆F₂H₂)]:

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta = 1.15$ (br s, 12H, *iPr-CH₃*), 1.35 (br s, 12H, *iPr-CH₃*), 3.43 (d, 3H, $^5J_{\text{HF}} = 2.1$ Hz, O-CH₃), 6.27 (s, 4H, NCHCHN), 6.40 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 4H, *iPr-CH*), 7.31 (d, $^4J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 1H, Ar-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta = 23.2$ (*iPr*- CH_3), 24.2 (*iPr*- CH_3), 51.8 (*iPr*-CH), 59.4 (d, $^4J_{\text{CF}} = 8.1$ Hz, O- CH_3), 97.5 (d, $^2J_{\text{CF}} = 24.0$ Hz, Ar-C), 97.9 (d, $^2J_{\text{CF}} = 24.1$ Hz, Ar-C), 115.8 (NCCN), 179.2 (NCN).

^{19}F -NMR (188 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta = -121.9$ (t, 1F, $^3J_{\text{HF}} = 8.4$ Hz, Ar- F_5), -123.1 (d, 1F, $^3J_{\text{HF}} = 12.0$ Hz, Ar- F_3), -354.3 (s, 1F, Ar-Ni-F).

5b *trans*-[Ni(*iPr*₂Im)₂(F)(4-MeO-C₆F₂H₂)]:

Anhand der Integration des ^1H -Methoxysignals konnte der Anteil dieser Verbindung an der Gesamtproduktmenge zu 7% bestimmt werden. Aufgrund der geringen Menge konnten keine vollständigen NMR-Spektren dieser Verbindung aufgenommen werden.

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta = 2.91$ (s, 3H, O- CH_3), 6.25 (s, 4H, NCHCHN) 6.57 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 4H, *iPr*-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta = 21.9$ (*iPr*- CH_3), 22.8 (*iPr*- CH_3), 51.5 (*iPr*-CH), 115.9 (NCCN), 179.3 (NCN).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta = -354.2$ ppm (s, 1F, Ar-Ni-F).

Elementaranalyse gemessen (berechnet) C: 56.51% (57.16%), H: 7.40% (7.10%), N: 10.75% (10.67%).

Reaktion von 1 mit 3,4-Difluoranisol

220 mg $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ (0,25 mmol) wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt und in 20 ml Toluol suspendiert. Nach Abkühlen der Suspension auf -78 °C in einem Isopropanol-Trockeneisbad wurden 60 μl (72,1 mg, 0,5 mmol) 3,4-Difluoranisol hinzugefügt. Nach 15 h unter Rühren und langsamen Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wurde daraufhin in 30 ml Hexan suspendiert, über eine Schlenkfritte filtriert, mit weiteren 10 ml Hexan gespült und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 188 mg (74%) eines gelben Pulvers.

Produktverhältnisse

isoliert: **6** - 100%Reaktion in C₆D₆ bei Raumtemperatur: **6** - 100%**6 trans-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(3-MeOC₆FH₃)]:**

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 298K): δ = 1.20 (br s, 12H, *i*Pr-CH₃), 1.45 (br s, 12H, *i*Pr-CH₃), 3.36 (s, 3H, O-CH₃), 6.16 (dd, ³J_{HH} = 8.5, ⁴J_{HH} = 3.0 Hz, 1H, Ar-H), 6.31 (s, 4H, NCHCHN), 6.47 (m, 1H, Ar-H), 6.61 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 4H, *i*Pr-CH), 7.21 (d, ⁴J_{HH} = 3.0 Hz, 1H).

¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, C₆D₆, 298K): δ = 23.3 (*i*Pr-CH₃), 24.1 (*i*Pr-CH₃), 51.7 (*i*Pr-CH), 54.9 (*i*Pr-CH), 106.3 (d, ³J_{CF} = 8.5 Hz, Ar-C), 111.1 (d, ²J_{CF} = 33.37 Hz, Ar-C), 115.7 (NCCN), 126.5 (d, ²J_{CF} = 19.3 Hz, Ar-C), 180.4 (NCN).

¹⁹F-NMR (188 MHz, C₆D₆, 298K): δ = -353.4 (s, 1F, Ar-Ni-F), -101.2 (br m, 1F, Ar-F₆)

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 703 (m), 725 (m), 789 (w), 869 (w), 999 (vw), 1029 (m), 1039 (w), 1108 (w), 1132 (w), 1167 (m), 1213 (s), 1244 (w), 1303 (w), 1368 (m), 1392 (m), 1411 (m), 1428 (m), 1457 (m), 1472 (w), 1564 (w), 1586 (vw), 2831 (vw), 2871 (w), 2938 (m), 2971 (m), 3061 (w), 3115 (vw), 3125 (vw).

Elementaranalyse gemessen (berechnet) C: 59.01% (59.19%), H: 7.61% (7.55%), N: 10.62% (11.04%).

Reaktion von 1 mit 3,5-Difluoranisol

220 mg [Ni₂(*i*Pr₂Im)₄(COD)] (0,25 mmol) wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt und in 20 ml Toluol suspendiert. Nach Abkühlen der Suspension auf -78 °C in einem Isopropanol-Trockeneisbad wurden 60 µl (72,1 mg, 0,5 mmol) 3,5-Difluoranisol hinzugefügt. Nach 15 h unter Rühren und langsamen Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurde

der Ansatz weitere 15 h unter Rühren auf 60 °C erwärmt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wurde daraufhin in 30 ml Hexan suspendiert, über eine Schlenkfritte filtriert, mit weiteren 10 ml Hexan gespült und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 147 mg (59%) eines farblosen Pulvers.

Produktverhältnisse

isoliert: **7** - 100%

Reaktion in C₆D₆ bei Raumtemperatur: **7** - 100%

Umsatz der Reaktion: 60%

Neben dem Produkt **7** wurden Zersetzungsprodukte von **1** und unbekannte Nebenprodukte der Reaktion im Produktgemisch gefunden. Die Resonanzen der Protonen am Aromaten wurde daher durch andere Signale überlagert, die im selben Bereich auftraten.

7 trans-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(3-MeOC₆FH₃)]:

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 298K): δ = 1.19-1.55 (br s, 24H, *i*Pr-CH₃), 3.24 (s, 3H, O-CH₃), 6.24 (s, 4H, NCHCHN,) 6.43 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 4H, *i*Pr-CH).

¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, C₆D₆, 298K): δ = 22.8 (*i*Pr-CH₃), 24.1 (*i*Pr-CH₃), 51.8 (*i*Pr-CH), 54.3 (*i*Pr-CH), 115.5 (NCCN).

¹⁹F{¹H}-NMR (188 MHz, C₆D₆, 298K): δ = -117.2 ppm (s, 1F, Ar-F₅), -345.3 ppm (s, 1F, Ar-Ni-F).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 705 (m), 735 (w), 776 (m), 829 (m), 882 (vw), 951 (m), 1028 (vw), 1051 (m), 1089 (s), 1115 (w), 1126 (w), 1182 (vw), 1217 (s), 1244 (m), 1302 (m), 1339 (vw), 1370 (m), 1389 (m), 1407 (m), 1425 (m), 1457 (m), 1471 (vw), 1507 (w), 1521 (vw), 1564 (w), 1593 (w), 1629 (vw), 2937 (w), 2968 (m), 3040 (vw), 3146 (w), 3174 (vw).

Elementaranalyse gemessen (berechnet) C: 57.97% (59.19%), H: 7.69% (7.55%), N: 10.64% (11.04%).

Reaktion von 1 mit 2,3-Difluoranisol

220 mg [$\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})$] (0,25 mmol) wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt und in 20 ml Toluol suspendiert. Nach Abkühlen der Suspension auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Isopropanol-Trockeneisbad wurden 60 μl (72,1 mg, 0,5 mmol) 2,3-Difluoranisol hinzugefügt. Nach 15 h unter Rühren und langsamen Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wurde daraufhin in 30 ml Hexan suspendiert, über eine Schlenkfritte filtriert, mit weiteren 10 ml Hexan gespült und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 125 mg (50%) eines blass gelben Pulvers.

Produktverhältnisse

isoliert: **8** - 100%

Reaktion in C_6D_6 bei Raumtemperatur: **8** - 100%

8 *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(3-OMe-C₆FH₃)]:

¹H-NMR (300 MHz, C_6D_6 , 298K): δ = 1.13 (br s, 12H, *i*Pr-CH₃), 1.47 (br s, 12H, *i*Pr-CH₃), 3.39 (s, 3H, OCH₃), 5.94 (m, 1H, Ar-H), 6.26 (s, 4H, NCHCHN), 6.48 (m, 1H, Ar-H), 6.59 (sept, 4H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, *i*Pr-CH), 7.54 (m, 1H, Ar-H).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , 298K): δ = 51.5 (*i*Pr-CH), 55.0 (*i*Pr-CH), 115.4 (NCCN).

¹⁹F{¹H}-NMR (188 MHz, C_6D_6 , 296K): δ = -332.8 (s, Ar-Ni-F), -127.2 (s, Ar-F₂).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 705 (m), 723 (m), 740 (vw), 785 (m), 861 (m), 1026 (w), 1042 (w), 1132 (vw), 1108 (w), 1163 (m), 1215 (s), 1303 (w), 1369 (m), 1391 (m), 1411 (m), 1428 (m), 1454 (m), 1472 (w), 1563 (w), 1585 (vw), 2825 (vw), 2873 (br m), 2936 (br m), 2978 (br m), 3052 (br w), 3070 (br w), 3135 (br vw), 3164 (br vw), 3680 (vw).

Elementaranalyse gemessen (berechnet) C: 56.14% (59.19%), H: 7.69% (7.55%), N: 10.41% (11.04%).

Reaktion von 1 mit Pentafluorbenzonitril

220 mg $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ (0,25 mmol) wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt und in 20 ml Toluol suspendiert. Nach Abkühlen der Suspension auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Isopropanol-Trockeneisbad wurden 64 μl (98,0 mg, 0,5 mmol) Pentafluorbenzonitril hinzugefügt. Nach 15 h unter Rühren und langsamen Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wurde daraufhin in 30 ml Hexan suspendiert, über eine Schlenkfritte filtriert, mit weiteren 10 ml Hexan gespült und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 222 mg (80%) eines gelben Pulvers.

Produktverhältnisse

isoliert: **9** - 100%

Reaktion in C_6D_6 bei Raumtemperatur: **9** - 100%

9 *trans*-[Ni(*iPr*₂Im)₂(F)(4-NC-C₆F₄)]:

¹H-NMR (200 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta = 1.04$ (br s, 12H, *iPr*-CH₃), 1.37 (br s, 12H, *iPr*-CH₃), 6.23 (s, 4H, NCHCHN), 6.40 (sept, 4H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, *iPr*-CH)

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta = 22.3$ (*iPr*-CH₃), 24.4 (*iPr*-CH₃), 52.2 (*iPr*-CH), 109.6 (CN), 116.3 (NCCN), 173.3 (NCN).

¹⁹F{¹H}-NMR (188 MHz, C_6D_6 , 297K): $\delta = -114.7$ (dd, 2F, Ar-F_{2,6}, ⁴J_{FF} = 6.9 Hz, ⁵J_{FF} = 16.9 Hz), -139.0 ppm (dd, 2F, Ar-F_{3,5}, ⁴J_{FF} = 6.9 Hz, ⁵J_{FF} = 16.9 Hz), -367.1 ppm (s, 1F, Ar-Ni-F).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 709 (w), 734 (w), 949 (s), 1132 (w), 1175 (m), 1216 (s), 1257 (w), 1304 (w), 1334 (m), 1373 (m), 1395 (m), 1443 (s), 1472 (s), 1495 (s), 1557 (w), 1628 (m), 2230 (m, CN), 2877 (w), 2939 (w), 2979 (m), 3073 (w), 3172 (w).

Elementaranalyse gemessen (berechnet): C: 53.96% (53.98%), H: 5.85% (5.80%), N: 12.14% (12.59%)

Reaktion von 1 mit 2,6-Difluorbenzonnitril

220 mg $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ (0,25 mmol) wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt und in 20 ml Toluol suspendiert. Nach Abkühlen der Suspension auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Isopropanol-Trockeneisbad wurden 100 mg (0,7 mmol) 2,6-Difluorbenzonnitril hinzugefügt. Nach 15 h unter Rühren und langsamen Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wurde daraufhin in 30 ml Hexan suspendiert, über eine Schlenkfritte filtriert, mit weiteren 10 ml Hexan gespült und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 141 mg (56%) eines blassgelben Pulvers.

10 *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{CN})(\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3)]$:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta = 1.16$ (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, *iPr-CH*₃), 1.52 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, *iPr-CH*₃), 6.10 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, *iPr-CH*), 6.26 (s, 4H, NCHCHN), 6.55 (m, 3H, Ar-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta = 22.4$ (*iPr-CH*₃), 23.7 (*iPr-CH*₃), 52.1 (*iPr-CH*), 116.7 (NCCN), 141.9 (Ni-CN), 177.5 (NCN).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta = -87.3$ ppm (s, 2F, Ar-F).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 734 (w), 770 (vw), 950 (m), 998 (vw), 1028 (w), 1130 (m), 1169 (w), 1193 (m), 1213 (s), 1303 (w), 1373 (m), 1394 (m), 1428 (m), 1456 (w), 1464 (w), 1472 (w), 1564 (vw), 2107 (m, $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$), 2873 (w), 2938 (m), 2976 (m), 3101 (vw), 3164 (vw), 3168 (vw).

Elementaranalyse gemessen (berechnet): C: 56.32% (59.78%), H: 7.19% (7.02%), N: 12.87% (13.94%)

Reaktion von 1 mit 3,5-Difluorbenzonnitril

220 mg $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ (0,25 mmol) wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt und in 20 ml Toluol suspendiert. Nach Abkühlen der Suspension auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Isopropanol-Trockeneisbad wurden 100 mg (0,7 mmol) 3,5-Difluorbenzonnitril hinzugefügt. Nach 15 h

unter Rühren und langsamen Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wurde daraufhin in 30 ml Hexan suspendiert, über eine Schlenkfritte filtriert, mit weiteren 10 ml Hexan gespült und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 45 mg (18%) eines dunkelroten, luft- und hydrolyseempfindlichen Pulvers.

Das Produkt lagerte in Lösung in C₆D₆ bei 60 °C nach 10 h zum C–F-Aktivierungsprodukt **11b** um.

11a [Ni(*i*Pr₂Im)₂(η²-CN)(C₆F₂H₃)]:

¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, 298K): δ = 1.00 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12 H, *i*Pr-CH₃), 1.14 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H, *i*Pr-CH₃), 5.34 (sept, ³J_{HH} = 6.82 Hz, 2H, *i*Pr-CH), 5.51 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, *i*Pr-CH), 6.41 (s, 2H, NCHCHN), 6.47 (m, 1H, Ar-H₄), 6.51 (s, 2H, NCHCHN), 7.34 (m, 2H, Ar-H_{3,5}).

¹⁹F{¹H}-NMR (188 MHz, C₆D₆, 298K): δ = -111.2 (s, 2 F, Ar-F).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 704 (w), 740 (m), 796 (m), 841 (s), 974 (w), 1017 (s), 1130 (s), 1261 (s), 1284 (w), 1293 (w), 1400 (m), 1410 (m), 1583 (w), 1630 (w), 1708 (w, $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$), 2970 (s), 3078 (w).

Elementaranalyse gemessen (berechnet): C: 57.42% (59.78%), H: 7.54% (7.02%), N: 12.87% (13.94%)

Durch Erhitzen einer Lösung von **11a** in C₆D₆ auf 60 °C erhielt man nach 10 h das C–F-Aktivierungsprodukt **11b**.

11b *trans*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(F)(3-CN-C₆FH₃)]

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298K): δ = 1.06 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H, *i*Pr-CH₃), 1.43 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 12H, *i*Pr-CH₃), 5.80 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 4H, *i*Pr-CH), 6.22 (s, 4H, NCHCHN), 6.32 (m, J_{FH} = 9.42 Hz, 2.42 Hz, 1H, Ar-H), 6.93 (m, 1H + 1H, 2 Ar-H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆, 298K): δ = 20.1 (*i*Pr-CH₃), 23.3 (*i*Pr-CH₃), 51.5 (*i*Pr-CH), 116.8 (NCCN).

¹⁹F-NMR (188 MHz, C₆D₆, 298K): δ = -115.6 (m, 1F, J_{FH} = 9.1 Hz, 1.8 Hz, Ar-F), -339.0 (s, 1 F, Ar-Ni-F).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 702 (w), 724 (m), 738 (s), 748 (m), 798 (w), 806 (w), 831 (w), 844 (w), 964 (m), 1027 (w), 1100 (m), 1133 (m), 1213 (s), 1241 (w), 1303 (w), 1372 (m), 1393 (m), 1426 (m), 1472 (w), 1660 (w), 1665 (w), 2100 (m, $\tilde{\nu}_{CN}$), 2878 (w), 2932 (w), 2975 (m), 3128 (w).

Kristallographische Daten

Allgemeine Bemerkungen

Die Kristall-Strukturanalyse wurde im eigenen Arbeitskreis von Dr. Max Würtemberger auf einem Diffraktometer des Instituts durchgeführt. Bei der Anlage handelte es sich um ein BRUKER Smart Apex-I CCD (ausgestattet mit einem CCD-Detektor und einer nicht kommerziell erhältlichen Kühleinheit). Als Strahlungsquelle diente eine Mo-Röntgenröhre (Mo-Ka-Strahlung mit $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, 2θ -Bereich: $1,6 - 32,0^\circ$) mit nachgeschaltetem Graphit-Monochromator. Die Kristalle wurden mit Perfluoretheröl an einem Glasfaden auf dem Goniometerkopf befestigt.

Einkristall-Strukturanalysen

Das Verfahren zur Einkristall-Strukturanalyse unterteilt sich in vier Schritte:

1. Zunächst wird die Orientierungsmatrix und die Gitterkonstanten anhand der Orientierungsparameter bestimmt
 - a) von 25-30 Reflexen mit $10^\circ < 2\theta < 25^\circ$
 - b) von 500-1500 Reflexen im gesamten Messbereich aus mehreren Aufnahmen des Kristalls bei verschiedenen Drehwinkeln ϕ .
2. Anschließend erfolgt die Bestimmung der Reflexintensitäten durch Anpassen der Integrationsbedingungen an das gemittelte Reflexprofil und anschließendes Auslesen aller Aufnahmen.
3. Die so erhaltenen Reflexintensitäten werden dann zur Datenreduktion durch Anwenden einer Lorentz- bzw. Polarisationskorrektur umgerechnet.
4. Schließlich wird erfolgt die Strukturlösung und -verfeinerung mit Hilfe des Programmpakets SHELXTL-97.

Die Lösung der Kristallstruktur erfolgte mit Hilfe von direkten Methoden und anschließender Differenzfouriersynthese. Die Atomparameter wurden nach der Methode der kleinsten

Fehlerquadrate gegen F_0^2 für die gesamte Matrix verfeinert. Dabei wurde folgende Gewichtung verwendet:

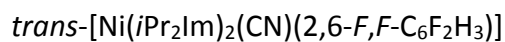
$$\frac{1}{w} = \sigma^2 F_0^2 + (aP)^2 + bP \quad \text{mit} \quad P = \frac{\max(F_0^2, 0) + 2F_0^1}{3}$$

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

$$R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}; \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w (F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w (F_c^2)^2}}; \quad Goof = \sqrt{\frac{\sum w (F_0^2 - F_c^2)^2}{(m - n)}}$$

mit m = Zahl der Reflexe und n = Zahl der Parameter.

Alle Atome außer Wasserstoff wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatomen wurden idealisierte Positionen zugewiesen.



Summenformel	$\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{F}_2\text{N}_5\text{Ni} * \text{C}_6\text{H}_6$
Molare Masse	541.34
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 8.8075(18) \text{ \AA}$
	$b = 9.248(2) \text{ \AA}$
	$c = 19.147(4) \text{ \AA}$
	$\alpha = 95.616(3)^\circ$
	$\beta = 100.028(3)^\circ$
	$\gamma = 110.085(3)^\circ$
Volumen	$1421.3(5) \text{ \AA}^3$
Z	2
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	1.265
Absorption Koeffizient [mm^{-1}]	0.720
F(000)	574
Messbereich	2.52° bis 26.13°
Gemessene Reflexe	5621
Unabhängige Reflexe	5621 [$R_{\text{int}} = 0.0492$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	4478
Daten / restraints / Parameter	5621 / 0 / 333
GooF	1.014
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0414$, $wR_2 = 0.0885$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0596$, $wR_2 = 0.0967$
Restelektronendichte	0.384 und $-0.232 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$
Diffraktometer	Bruker Smart APEX-I

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation behandelt zum einen die mechanistischen Details von Bindungsaktivierungs-Reaktionen an Disauerstoff und weißem Phosphor mit den Komplexfragmenten $^1[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ und $^3[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]$ und zum anderen die Regioselektivität von oxidativen Insertionsreaktionen des $^1[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ -Komplexfragments in C–X-Bindungen substituierter Fluoraromaten (X = F, OCH₃, CN, H).

Beide Komplexfragmente werden schon seit einigen Jahren in der eigenen Gruppe experimentell in den unterschiedlichsten stöchiometrischen und katalytischen Bindungsaktivierungs-Reaktionen eingesetzt. Die mechanistischen Untersuchungen mit Methoden der Dichtefunktional-Theorie in dieser Arbeit dienen hauptsächlich der Aufklärung von Abläufen in bereits experimentell durchgeführten Reaktionen.

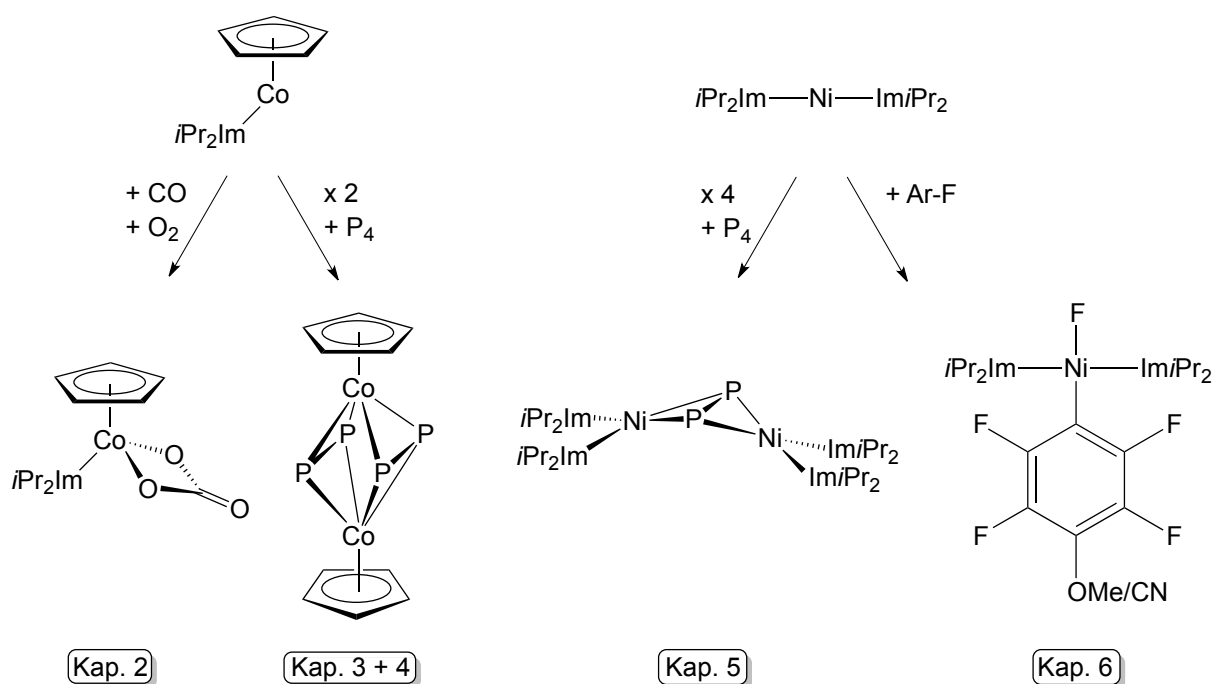


Abbildung 131 - Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Reaktionen

Der theoretische Themenblock befasst sich hauptsächlich mit der Aufklärung von Reaktionsmechanismen und der Untersuchung von Metall–Ligand-Bindungsmechanismen in Intermediaten und Produkten der untersuchten Reaktionen.

Im ersten Teilprojekt wurde die Bindungsaktivierung in Disauerstoff mit dem Komplexfragment $^3[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]$ behandelt. Aus experimentellen Vorarbeiten der Gruppe war hervorgegangen, dass der Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{CO})]$ bei Zufuhr von

Luftsauerstoff zum Carbonatkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\kappa^2\text{-CO}_3)]$ reagiert. Dabei muss die O–O-Bindung des Disauerstoffes gebrochen werden, damit der Produktkomplex entstehen kann (siehe Abbildung 132).

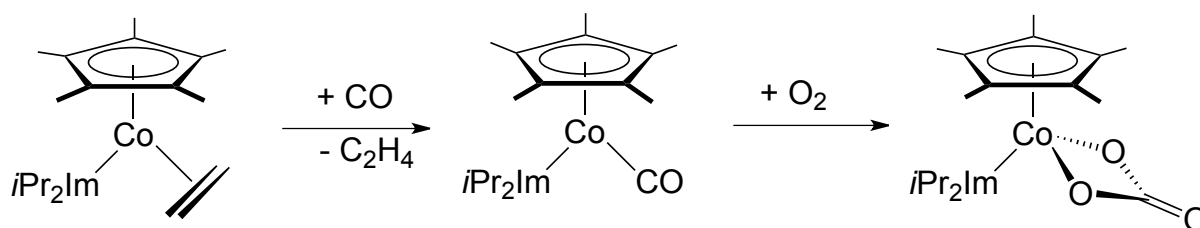


Abbildung 132 - Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ mit CO zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{CO})]$ mit anschließender Oxidation mit Luftsauerstoff zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\kappa^2\text{-CO}_3)]$.

Der Reaktionsmechanismus der Umsetzung zum Carbonatkomplex konnte experimentell durch den extrem schnellen Ablauf der Reaktion des Carbonylkomplexes mit Luftsauerstoff nicht hinreichend untersucht werden. Aus Stopped-Flow-Messungen eines UV/Vis-Spektrums konnte einzig das charakteristische Signal eines auftretenden aber unbekanntes Intermediates detektiert werden.

Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus mit Methoden der theoretischen Chemie ergab einen mehrstufigen Verlauf der Reaktion. Es konnte gezeigt werden, dass nach *end-on*-Koordination des Sauerstoffmoleküls ein intramolekularer Ringschluss zu einem Peroxoacyl-Intermediat $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\kappa^2\text{-C,O-C(O)OO})]$ stattfindet, welches unter Bruch der O–O-Bindung und Umlagerung des entstehenden CO_2 -Liganden schließlich zum Carbonatkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\kappa^2\text{-CO}_3)]$ reagiert (siehe Abbildung 133).

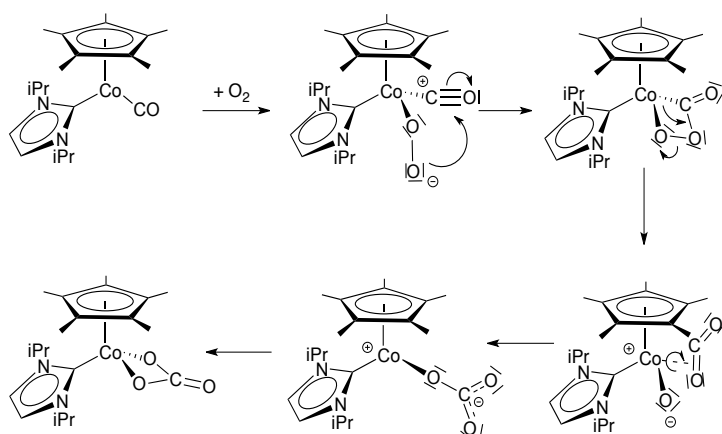


Abbildung 133 - Reaktionsmechanismus der Disauerstoffaktivierung an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})(\text{iPr}_2\text{Im})]$.

Um zu überprüfen, ob der berechnete Reaktionspfad mit dem experimentellen Verlauf der Reaktion übereinstimmt, wurden UV/Vis-Spektren u. a. des Peroxoacyl-Intermediates simuliert und mit den experimentell gemessenen verglichen. Das simulierte Spektrum prognostizierte eine

charakteristische Bande bei 613 nm für die Anregung eines Elektrons aus dem HOMO von

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\kappa^2\text{-C,O-C}\{\text{O}\}\text{OO})]$ in dessen LUMO. Diese entspricht im Rahmen der Ungenauigkeit der verwendeten Methoden gut der im Experiment gemessenen Bande des unbekanntem Intermediats, die ein Maximum bei 589 nm aufwies. Der vorgeschlagene Mechanismus wurde dadurch zumindest teilweise bestätigt. Außerdem zeigte die berechnete Energiebilanz der Reaktion einen extrem exothermen Verlauf des Zerfalls des Peroxacyl-Komplexes zum Produkt. Der Energieunterschied zwischen beiden Strukturen wurde zu $-340,8 \text{ kJ/mol}$ berechnet, was den sehr schnellen Verlauf der Umsetzung, wie er im Experiment beobachtet wurde, erklärt.

Das zweite Teilprojekt widmete sich der quantenchemischen Untersuchung von Bindungsaktivierung an P–P-Bindungen und dem symmetrischen und asymmetrischen Abbau des P_4 -Tetraeders von weißem Phosphor. Motiviert wurde diese Themenwahl durch die bisher kaum untersuchten Reaktionsmechanismen von P_4 -Spaltungsreaktionen und experimentelle Vorarbeiten der Arbeitsgruppe.

Zu Beginn wurde der Reaktionsmechanismus eines symmetrischen Abbaus von weißem Phosphor an $^3[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})]$ und $^3[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})]$ aufgeklärt. Dabei wurde auch untersucht, inwiefern Coliganden am Metallatom des Komplexfragments einen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion haben. Hierzu wurden die Energieverläufe der beiden Reaktionen miteinander verglichen.

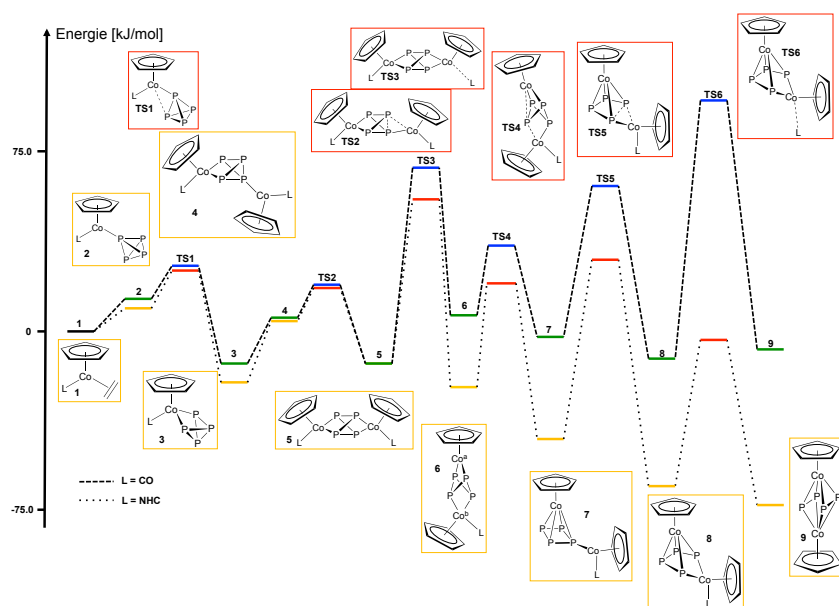


Abbildung 134 - Energieprofile der Reaktionen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(i\text{Pr}_2\text{Im})]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{CO})]$ mit P_4 .

Es konnte ein lückenloser Reaktionsmechanismus für den symmetrischen Abbau von P_4 an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]$ entwickelt werden (siehe Abbildung 134). In diesem konnte gezeigt werden, dass die thermischen oder photochemischen Abspaltungen der beiden Coliganden L aus dem zunächst gebildeten

zweikernigen Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_4)$ die entscheidenden geschwindigkeitsbestimmenden Hürden der Gesamtreaktion darstellen und damit den Verlauf der Umsetzung maßgeblich bestimmen. Des Weiteren konnte anhand der Energieprofile der Reaktionen gezeigt werden, wie entscheidend der entropische Effekt der abgespaltenen Coliganden für die Energiebilanzen der Spaltungsreaktionen ist. Deutlich sichtbar wurde der stärker exergone Verlauf der Reaktion bei Koordination eines *i*Pr₂Im-Liganden an das Kobaltatom des Komplexfragments. Dies konnte auf die höhere Entropie des frei werdenden Carbens zurückgeführt werden. Neben der mechanistischen Untersuchung der P₄-Spaltung wurden an ausgewählten wichtigen Intermediaten der Reaktion die Metall–Phosphor-Bindungsmechanismen detailliert beleuchtet.

Ergebnisse dieser Arbeit suggerierten, dass das Intermediat $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu,\eta^{4:1}\text{-P}_4)\text{Co}(\text{L})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (siehe Abbildung 135) eine Schlüsselrolle für den Reaktionsverlauf der P₄-Spaltung spielen könnte. Dieser Fragestellung wurde in der Folge nachgegangen. Dazu wurden die Reaktionsverläufe von P₄-Spaltungen mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})]$ -Komplexfragmenten (M = Fe, Co, Ni) berechnet und verglichen. Aus der Literatur war bekannt, dass Eisenkomplexe des untersuchten Typs ausschließlich zu symmetrischer Spaltung von P₄ in zwei P₂-Einheiten führen, während Nickelkomplexe hauptsächlich zu Produktgemischen aus asymmetrischer Spaltung führen.

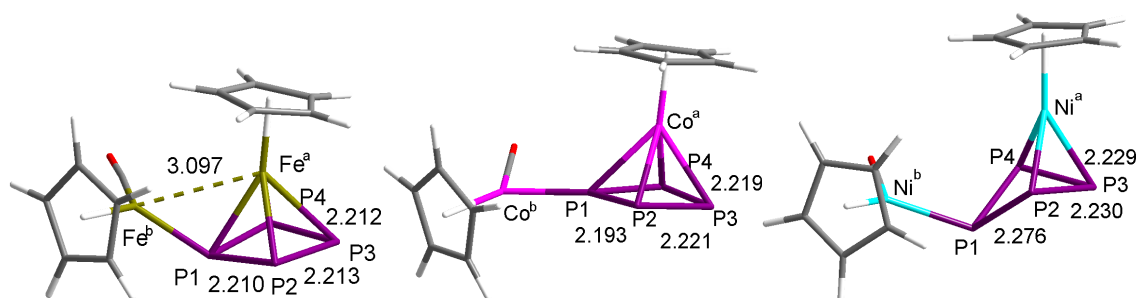


Abbildung 135 - Optimierte Strukturen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\mu,\eta^{4:1}\text{-P}_4)\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})]$ (M = Fe, Co, Ni).

Die Untersuchungen bestätigten die Vermutung des gemeinsamen Intermediates $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\mu,\eta^{4:1}\text{-P}_4)\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})]$ in P₄-Abbaureaktionen für die Metallzentren M = Fe, Co, Ni. Dieses konnte für alle drei Metalle erfolgreich optimiert werden (Abbildung 135). Die strukturellen Unterschiede der *cyclo*-P₄ Liganden in den drei optimierten Strukturen konnten auf eine Abhängigkeit von der Elektronenzahl der koordinierten Metallatome zurückgeführt werden. Anschließend konnte gezeigt werden, dass die Einheit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\eta^4\text{-P}_4)]$ eine zentrale Rolle in Abbaureaktionen weißen Phosphors einnimmt und der symmetrische oder

asymmetrische Spaltungsverlauf maßgeblich vom σ -Donor-Vermögen des Metallatoms und seiner Elektronenanzahl im koordinierenden Fragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})(\eta^1\text{-P}_4)]$ abhängt. Um die postulierten Trends zu belegen, wurden für die drei Metalle Eisen, Kobalt und Nickel jeweils ausgehend von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\mu,\eta^{4:1}\text{-P}_4)\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})]$ die weiteren Reaktionsverläufe von sowohl symmetrischer als auch asymmetrischer P_4 -Spaltung berechnet. Hierzu wurde zunächst ein möglicher Reaktionsmechanismus für die asymmetrische Spaltung entwickelt (siehe Abbildung 136).

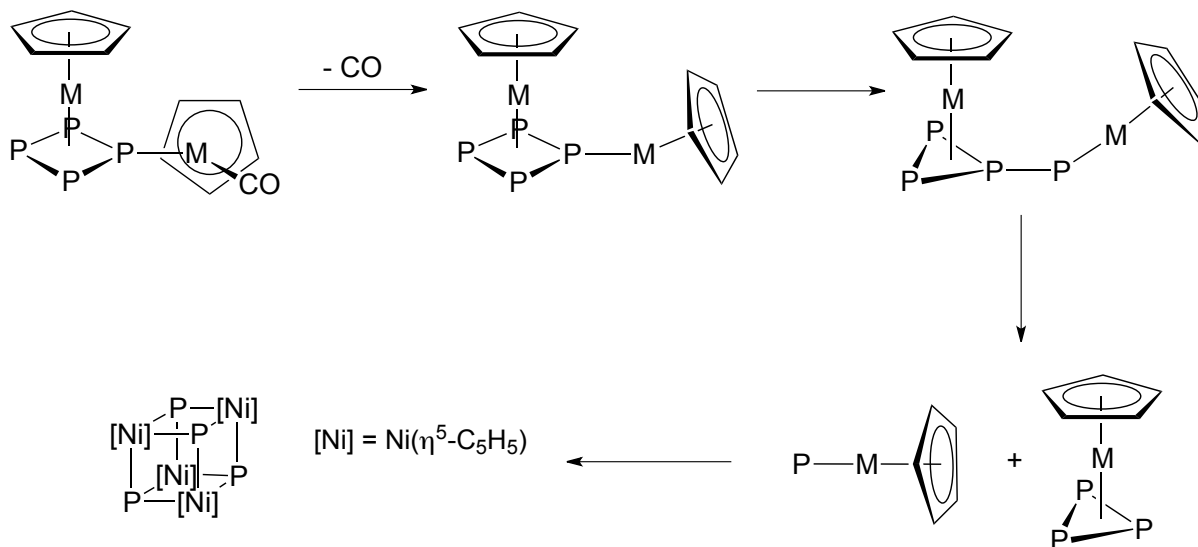


Abbildung 136 - Vorgeschlagener Ablauf der asymmetrischen Spaltung von P_4 , ausgehend von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\mu,\eta^{4:1}\text{-P}_4)\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})]$.

Die Rechnungen bestätigten die Existenz eines Trends von bevorzugt symmetrischer zu bevorzugt asymmetrischer Spaltung in der Reihe Eisen-Kobalt-Nickel.

In einem letzten Teilprojekt zur P_4 -Spaltung wurde als Ergänzung einer experimentellen Arbeit zur P_4 -Spaltung an $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ der Metall-Phosphor-Bindungsmechanismus in Komplexen des Typs $[\text{M}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$) näher untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass die Abwinkelung in Komplexen dieser Art von einem Jahn-Teller-Effekt zweiter Ordnung herrührt, der einen hypothetischen planaren Komplex destabilisiert. Der Vergleich zweier möglicher Komplexe mit Nickel- und Platinatomen zeigte eine weitaus höhere Destabilisierung des planarisierten Platinkomplexes, was auf eine allgemein schlechtere Überlappung der an der Bindung beteiligten Orbitale an den Platinatomen mit den Orbitalen des Phosphorliganden zurückgeht.

Der letzte Teil der Arbeit bestand aus einer umfassenden experimentellen Untersuchung zur Selektivität von Bindungsaktivierungen an substituierten Fluorbenzolderivaten mit dem Nickel(0)-Komplex $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$. Aus experimentellen Vorarbeiten der Arbeitsgruppe erwies sich dieser Komplex als befähigt, reaktionsträge Bindungen wie die Kohlenstoff-Fluor-Bindung selektiv, auch in Anwesenheit anderer C–X-Bindungen im Substrat zu aktivieren.

Ziel dieses Projektes war es, den Einfluss von Methoxy- und Nitrilgruppen in Fluorbenzolderivaten auf die Chemo- und Regioselektivität der Bindungsaktivierungs-Reaktion zu untersuchen. Dazu wurde eine Reihe unterschiedlich substituierter Fluoranisole und -benzonitrile mit dem Nickelkomplex unter gleichbleibenden, inerten Bedingungen zur Reaktion gebracht und das entstehende Reaktionsprodukt mit Hilfe von ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F -NMR, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert.

Dabei zeigte sich, dass die Methoxygruppe vor allem durch ihren negativen induktiven Effekt die Regioselektivität der durchgeführten Reaktionen beeinflusst. Zum Vergleich wurden einige fluorierte Benzonitrile ebenfalls mit $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ umgesetzt. Dort zeigte sich am Beispiel des Pentafluoranisols die bereits aus früheren Arbeiten bekannte bevorzugte Aktivierung substituiertes Fluorbenzole in *para*-Position zur funktionellen Gruppe und am Beispiel von 2,6-Difluorbenzonitril die Möglichkeit einer C–C-Bindungsspaltung mit $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ bei Anwesenheit zweier elektronenziehender Fluoratome in beiden *ortho*-Positionen der Nitrilgruppe (vgl. Abbildung 137).

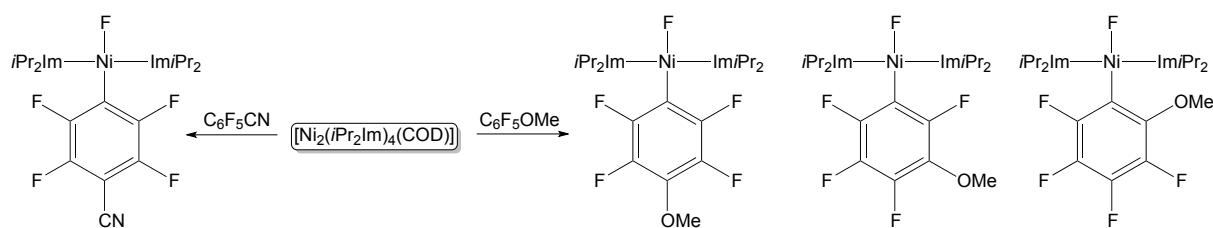


Abbildung 137 - Produkte der Umsetzungen von Pentafluoranisol und -benzonitril mit $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$.

Die experimentellen Arbeiten wurden mit unterstützenden DFT-Rechnungen zu ausgewählten Reaktionen erweitert. Für die Umsetzungen von Pentafluoranisol und -benzonitril, 2,3,4-Trifluoranisol, 2,6- und 3,5-Difluorbenzonitril konnten die Verläufe der verschiedenen möglichen C–F- und im Falle der Benzonitrile auch C–C-Bindungsspaltungs-Reaktionen berechnet werden. Die so erhaltenen Gibbs-Energien der verschiedenen Strukturen reproduzierten die experimentell beobachteten Selektivitäten. Vergleiche der Stabilität unterschiedlicher η^2 -Koordinations-Intermediate des $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ -Fragments an Benzonitrilen konnten darüber hinaus zeigen, dass die Koordination des

Nickelkomplex-Fragments an die C–N-Dreifachbindung einer Koordination an das aromatische System gegenüber bevorzugt ist. Zudem bestätigten die Rechnungen, dass das CN-Koordinationsintermediat beim zweifach fluorierten 3,5-Difluorbenzonitril besonders stabil ist und deswegen isoliert werden konnte (vgl. Abbildung 138).

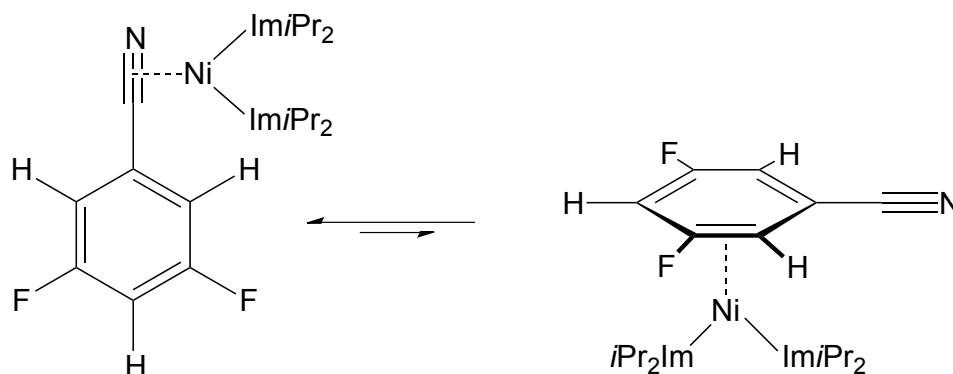


Abbildung 138 - Gleichgewicht zwischen η^2 -Kordinationsprodukten des [Ni(*i*Pr₂Im)₂]-Fragments an 3,5-Difluorbenzonitril. Das C–N-Koordinationsprodukt ist um 52,7 kJ/mol stabiler als die Koordination an das aromatische System.

Summary

The presented thesis deals with the mechanistic details of bond activation reactions of the oxygen molecule and white phosphorus at the reactive complex fragments $^1[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ and $^3[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]$ and with the regioselectivity of oxidative insertion reactions of the $^1[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ -fragment into C–X-bonds of functionalized fluorinated derivatives of benzene.

Both complex fragments have been used by our group in a wide variety of stoichiometric and catalytic bond-activation reactions for many years. The mechanistic investigations, which were conducted with methods of density functional theory, that are reported in this thesis thus mainly deal with reactions and processes that have been explored experimentally before (see Fig. 139).

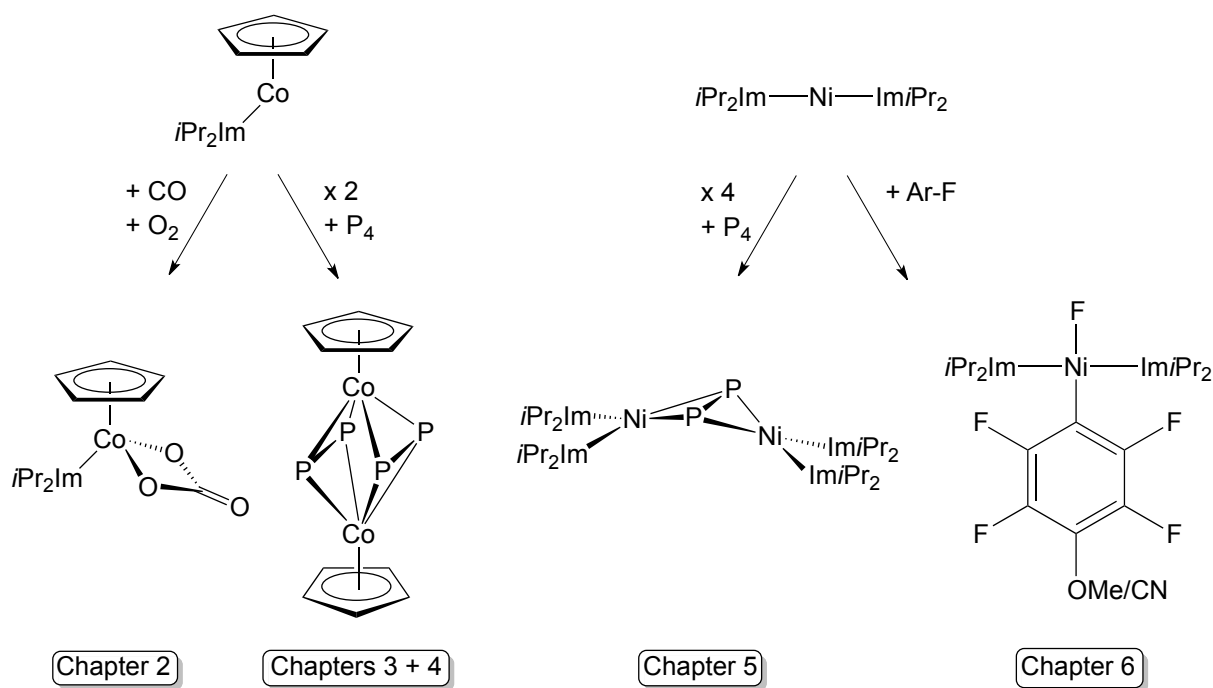


Abbildung 139 - The different reactions that were investigated in this thesis.

The main focus of the theoretical investigations was the construction of plausible reaction mechanisms. Furthermore, the bonding mechanisms of metal–phosphorus bonds in selected important intermediates and products of those reactions were examined.

The first of two investigated reactions of the $^3[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]$ fragment was the oxygen–oxygen bond-activation of the oxygen molecule. It was known from experimental findings that the complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{CO})]$ would react readily with O_2 to give the carbonato-complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\kappa^2\text{-CO}_3)]$ upon exposure to air. To form this

product, the O–O-bond in O₂ had to be cleaved by the reactive metal complex fragment (see Fig 140).

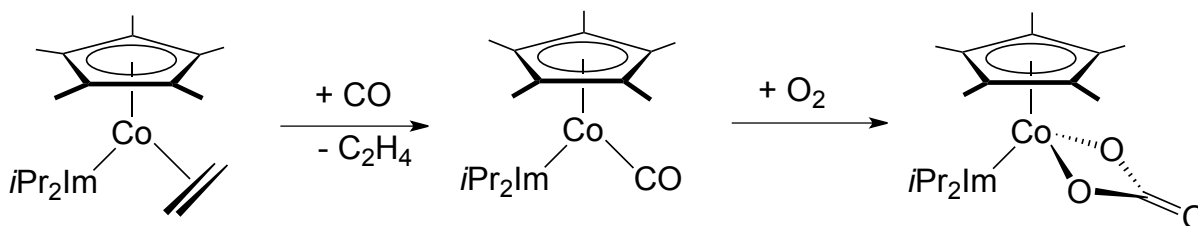


Abbildung 140 - Reaction of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ with CO, yielding $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})]$ with subsequent oxidation with oxygen to give $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\kappa^2\text{-CO}_3)]$.

The reaction mechanism of this transformation could not be examined experimentally due to an extremely fast progress of the reaction of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})]$ with O₂. Only stopped-flow measurements of a UV/Vis-spectrum were able to provide hints towards an unknown intermediate species that was formed during the reaction and showed a characteristic absorption.

It was possible to construct a plausible multi-step reaction mechanism for the oxidation of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})]$ with methods of theoretical chemistry. The mechanism revealed that after end-on coordination of the O₂ molecule to the reactive $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})]$ fragment, the reaction would proceed via an intramolecular ring closure to give a peroxyacyclic species $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\kappa^2\text{-C,O-C}\{\text{O}\}\text{OO})]$. This compound then rearranges after cleavage of the O–O-bond and reorientation of metal-bound CO₂ to the product compound $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\kappa^2\text{-CO}_3)]$ (see Fig. 141).

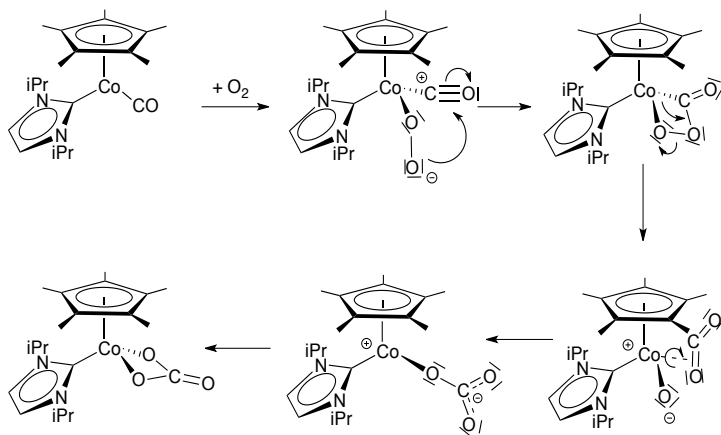


Abbildung 141 - Reaction mechanism of the functionalization of O₂ at $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})(i\text{Pr}_2\text{Im})]$.

To provide evidence for the proposed mechanism, UV/Vis spectra were simulated for the postulated intermediates. This made it possible to compare the calculated reaction path with the experimental findings of a specific intermediate that occurred during the stopped-flow measurements.

The simulated spectrum of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\kappa^2\text{-C,O-C(O)OO})]$ showed a characteristic absorption at 613 nm. The absorption corresponded to an excitation of one electron from the HOMO of the intermediate to its LUMO. Within the limits of the employed methods, this result reproduces the experimental finding of the absorption of an unknown intermediate with a maximum at 598 nm. This partly validated the proposed reaction mechanism. Additionally, the calculated energy balance of the reaction mechanism revealed a strongly exothermic progress of the rearrangement of the peroxyacyclic intermediate to the product compound where the product was lower in energy by -340,8 kJ/mol and the transformation could progress without significant thermodynamic barriers. These findings provide an explanation for the rapid progress of the reaction, as it was observed in the experiment.

The second reaction of $^3[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})]$, that was presented in this work, was the symmetrical cleavage of white phosphorus with activation of the P–P bond of tetrahedral P_4 . This project was motivated by the fact that reaction mechanisms of P_4 cleavage reactions are not well known and by experimental investigations that were done in this field by our own group.

This work presents the reaction mechanisms of symmetric P_4 degradation at $^3[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})]$ and $^3[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})]$. The work includes an investigation of the influence of cobalt-bound co-ligands $i\text{Pr}_2\text{Im}$ and CO on the overall reaction progress through

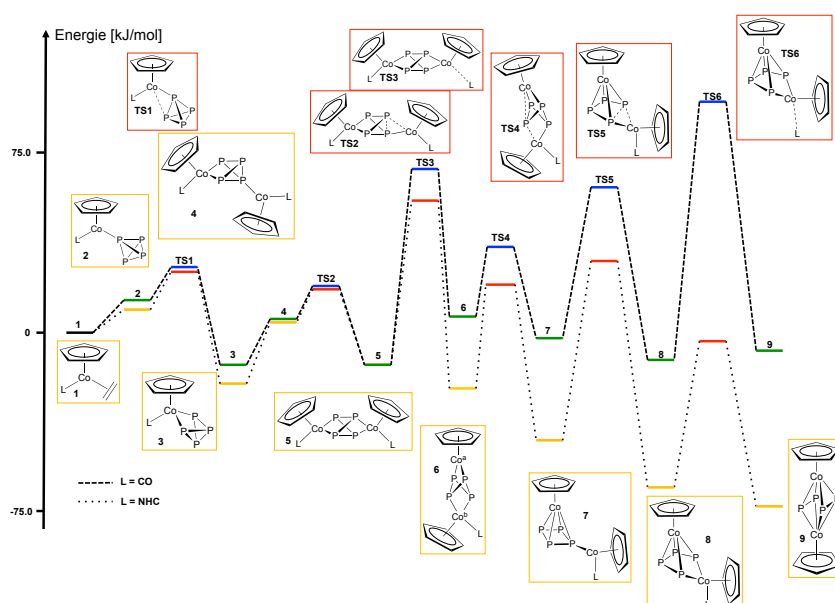


Abbildung 142 - Energy profiles of the reactions of *triplet*- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})]$ and *triplet*- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})]$ with P_4 .

comparison of the energy profiles of both reactions.

It was possible to develop a complete reaction mechanism for the degradation of P_4 at the active complex fragments $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]$ (see Fig.

142). It reveals that the thermic or

photochemical extrusions of both co-ligands L from the dinuclear intermediates $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_4)$ represent the decisive rate-determining barriers of the overall reactions and thus strongly influence the reaction's outcome. Analysis of the energy profiles further showed the importance of the entropic effect of the dissociating co-ligands on the reactions' energy balances. The stronger entropic effect of the *iPr*₂Im ligand was shown to make the overall reaction path of symmetric P₄ cleavage at $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})]$ more exergonic compared to the CO-stabilized system's reaction.

Apart from the development of both reaction mechanisms, also the metal–phosphorus bonding mechanisms of selected important intermediates and products were presented in detail.

Results of this work suggested that the intermediate compound $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu, \eta^{4:1}\text{-P}_4)\text{Co}(\text{L})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ could play an important key role in the reactions of P₄ degradation. This aspect was then further investigated by calculation and comparison of P₄ degradation reactions with $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})]$ -complex-fragments for the metal atoms M = Fe, Co and Ni. For iron-complexes of this type, only symmetrical P₄ degradation is reported in the literature, whereas nickel-complexes usually are known to react via the asymmetrical pathway.

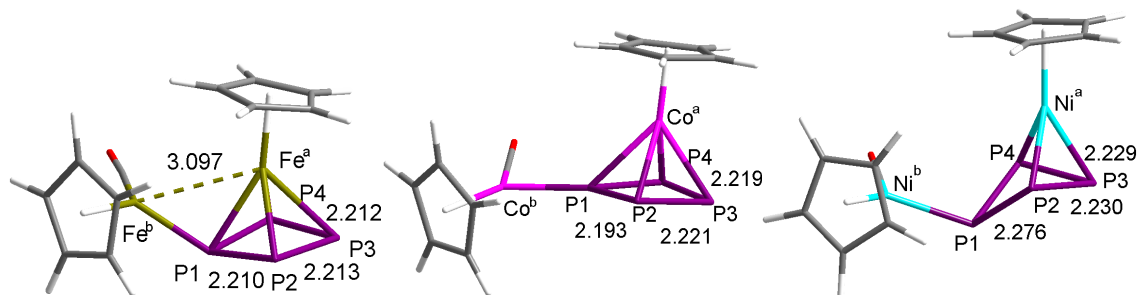


Abbildung 143 - Optimized structures of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\mu, \eta^{4:1}\text{-P}_4)\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})]$ (M = Fe, Co, Ni).

The investigations confirm the existence of the common intermediate $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\mu, \eta^{4:1}\text{-P}_4)\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})]$ in P₄ degradation reactions for all three metal-centers M = Fe, Co and Ni. It was successfully optimized for all three metals and showed remarkable structural differences of the central *cyclo*-P₄ ligand, depending on the electron-count of the coordinating metal atoms (see Fig. 143). These structural features were linked to the general trends of the respective complexes to continue reacting via symmetrical or asymmetrical P₄ degradation paths. The results explained the importance of the $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\eta^4\text{-P}_4)]$ -fragment in P₄ degradation reactions and that the further progress of a symmetrical or asymmetrical

degradation reaction from $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\mu,\eta^{4:1}\text{-P}_4)\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})]$ depends on the metal center of the coordinating fragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\eta^1\text{-P}_4)(\text{CO})]$.

To provide evidence for the postulated trends, the continued reactions from $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\mu,\eta^{4:1}\text{-P}_4)\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})]$ were calculated for all three metals iron, cobalt and nickel. To accomplish this, first a plausible mechanism for the asymmetrical degradation of P_4 had to be developed (see Fig. 144).

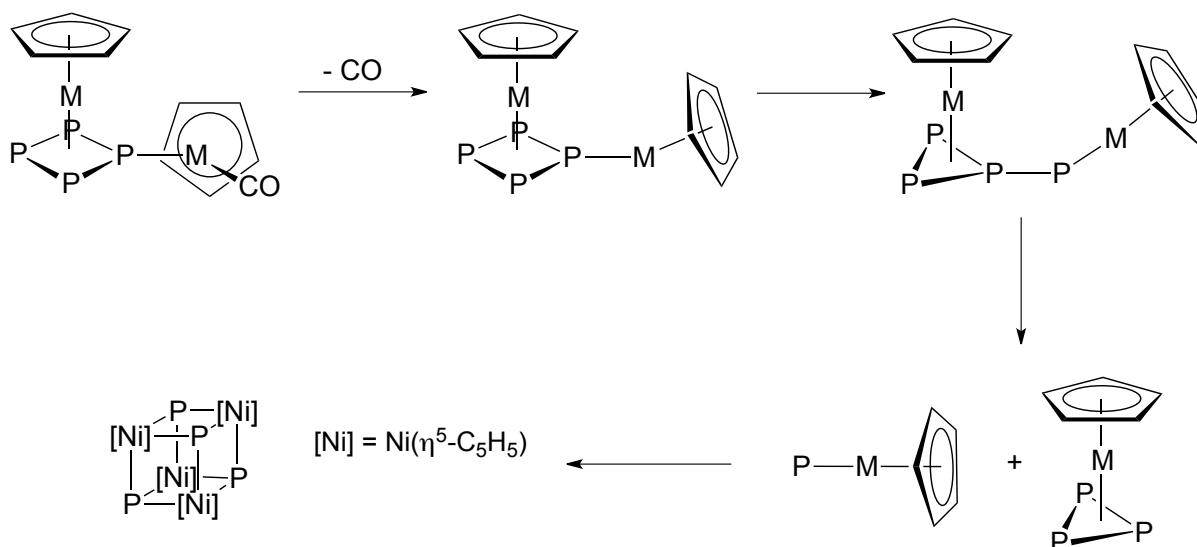


Abbildung 144 - Proposed progress of asymmetrical cleavage of P_4 , starting from $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\mu,\eta^{4:1}\text{-P}_4)\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})]$.

The calculations confirm the existence of a trend in which the preferred reaction pathway changes from symmetrical to asymmetrical degradation, going from $\text{M} = \text{Fe}$ through $\text{M} = \text{Co}$ to $\text{M} = \text{Ni}$.

The last part of investigations on the matter of transition metal complex mediated P_4 degradation were conducted on a dinuclear nickel-phosphorus-complex that had been isolated from the reaction of $[\text{Ni}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ with white phosphorus. To support a publication of the experimental results, the mechanism of bonding between the P_2 -Ligand and the metal centers in complexes of the type $[\text{M}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$) was examined. Along with providing detailed insight into the bonding interactions in these complexes, it was also possible to find an explanation for the typical bent structure of the metal-phosphorus core in $[\text{M}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$. A second-order Jahn-Teller-Effect was found to be the cause for destabilization of a hypothetical planar structure of these complexes. This effect was proven to be stronger in a platinum model complex, due to an

overall weaker interaction between the diffuse d-orbitals at platinum with the available P₂ orbitals on the bridging ligand.

The experimental section of this thesis provides an extended screening of the selectivity of bond-activation reactions in fluorinated benzonitriles and anisoles with the nickel(0)-complex [Ni₂(iPr₂Im)₄(COD)]. The complex has proven its capability to activate the relatively inert carbon–fluorine bond selectively in previous work of the group.

The goal of this project was to examine the influence of methoxy and nitrile functional groups in fluorinated derivatives of benzene on the chemo- and regioselectivity of the bond-activating reaction. To accomplish this, a group of differently fluorinated anisoles and benzonitriles was chosen and brought to reaction with [Ni₂(iPr₂Im)₄(COD)] under defined and inert reaction conditions. The products of these reactions were then isolated and characterized through ¹H-, ¹³C- and ¹⁹F-NMR spectroscopy and CHN-analysis.

The electron donating effect of the methoxy group led to an increased reactivity of the fluorinated anisoles towards the [Ni(iPr₂Im)₂]-fragment when compared to previously performed reactions of this type with other fluorinated derivatives of benzene, carrying functional groups with neutral or electron withdrawing effects. The directing influence of the methoxy group was mainly resulting from its negative inductive effect, leading to a reactivity of the studied anisoles that resembles that of previously studied fluorinated benzenes. The activation of several fluorinated benzonitriles reproduced the already familiar selectivity of the bond-activation with preferred insertion into the para-positioned C–F bond, in respect to the nitrile function (see Fig. 145).

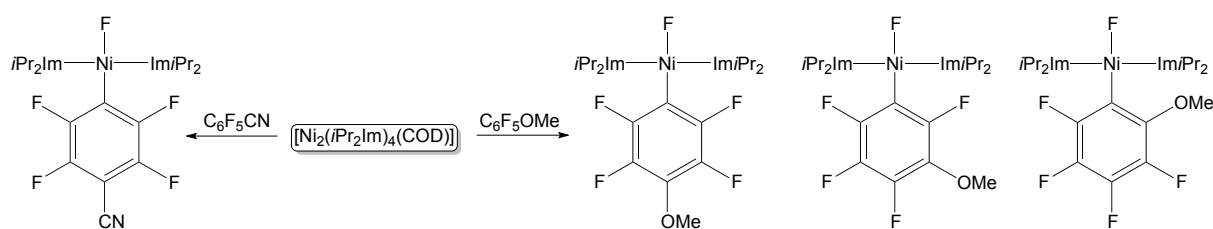


Abbildung 145 - The products of the reactions of pentafluorobenzonitrile and -anisole with [Ni₂(iPr₂Im)₄(COD)].

Supporting DFT-calculations were conducted to enhance the experimental work. By optimizing possible products of C–X-bond-activation reactions in the selected substrates and comparing the resulting Gibbs-energies of the calculations it was possible to reproduce and identify the formation of all products of the actual reactions. Additional calculations of different intermediates with η²-coordination of the nickel-complex-fragment to

benzonitriles revealed that coordination of the fragment to the C–N-triple bond of the nitrile functional group is preferred over coordination to the aromatic system in all examined cases. The results also show that CN-coordination becomes even more preferred with lowering the grade of fluorination of the aromatic compound, providing an explanation for the isolation of the η^2 -CN-coordination product from the reaction of $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ with 3,5-difluorobenzonitrile (see Fig. 146).

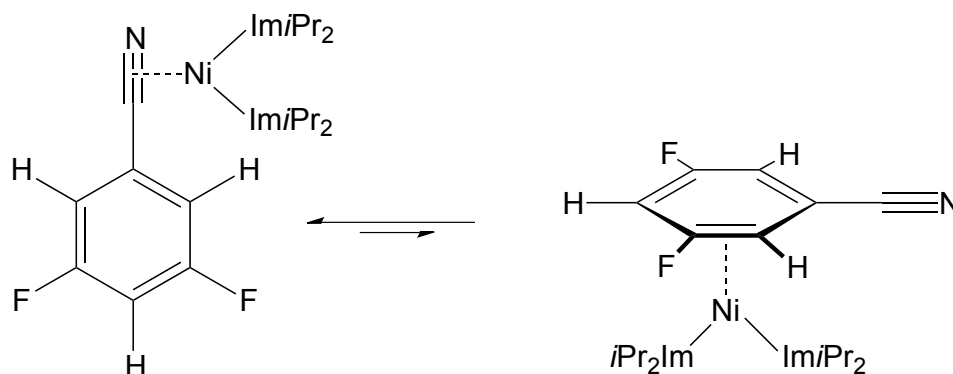


Abbildung 146 - The equilibrium of η^2 -coordination products, in which the $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ -fragment coordinates to 3,5-difluorobenzonitrile. The C–N-coordination product is 52,7 kJ/mol lower in energy than a coordination of $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ to a C–C-bond of the aromatic ring.

Verzeichnis der Verbindungen

$[\text{Ni}_2(\textit{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$	1
$\textit{trans}\text{-}[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(4\text{-MeOC}_6\text{F}_4)]$	2a
$\textit{trans}\text{-}[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2\text{-MeOC}_6\text{F}_4)]$	2b
$\textit{trans}\text{-}[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(3\text{-MeOC}_6\text{F}_4)]$	2c
$\textit{trans}\text{-}[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2\text{-MeOC}_6\text{F}_3\text{H})]$	3a
$\textit{trans}\text{-}[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(3\text{-MeOC}_6\text{F}_3\text{H})]$	3b
$\textit{trans}\text{-}[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(3\text{-MeO-C}_6\text{F}_2\text{H}_2)]$	4a
$\textit{trans}\text{-}[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2\text{-MeO-C}_6\text{F}_2\text{H}_2)]$	4b
$\textit{trans}\text{-}[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2\text{-MeO-C}_6\text{F}_2\text{H}_2)]$	5a
$\textit{trans}\text{-}[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(4\text{-MeO-C}_6\text{F}_2\text{H}_2)]$	5b
$\textit{trans}\text{-}[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(3\text{-MeOC}_6\text{FH}_3)]$	6
$\textit{trans}\text{-}[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(3\text{-MeOC}_6\text{FH}_3)]$	7
$\textit{trans}\text{-}[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(2\text{-OMe-C}_6\text{FH}_3)]$	8
$\textit{trans}\text{-}[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(4\text{-NC-C}_6\text{F}_4)]$	9
$\textit{trans}\text{-}[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\text{CN})(\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3)]$	10
$[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-CN})(\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3)]$	11a
$\textit{trans}\text{-}[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(3\text{-CN-C}_6\text{FH}_3)]$	11b

Details der verwendeten Theoriemethoden

RI-Näherung

Bei den quantenchemischen Rechnungen dieser Arbeit, die mit dem Programmpaket TURBOMOLE durchgeführt wurden, wurde zur Beschleunigung der Rechnungen das *ridft* Modul, anstelle des *dscf* Moduls verwendet. Während dieses zur Lösung der Fock-Matrix das Standardverfahren der DFT anwendet, wird im Modul *ridft* das Coulomb-Potenzial V_{ee} des Energieterms $E[\rho] = T[\rho] + V_{Ke}[\rho] + V_{ee}[\rho]$ durch eine RI-Näherung (Resolution of the identity) vereinfacht. Das normale Verfahren zur Berechnung des Coulomb-Potenzials in der DFT beinhaltet eine Integration über die Elektronendichten von jeweils zwei wechselwirkenden Atomen. Diese werden wiederum durch die Summation über die Basisfunktionen i und j der Elektronen der Atome konstruiert. Somit beinhaltet die Integration vier Variablen (die Indizes der Basisfunktionen der beiden Atome i, j und k, l). Der Rechenaufwand der Integration skaliert somit mit N^4 .

Durch Einführen einer Hilfsbasis, die die Elektronendichte ρ in der Berechnung des Coulomb-Potenzials annähert, wird die Anzahl der bei der Integration auftretenden Variablen reduziert. Dadurch skaliert der Rechenaufwand im RI-DFT-Verfahren nur noch mit N^3 , wodurch die Rechenzeit für große Systeme und solche mit schweren Atomen signifikant reduziert wird.

Der Großteil der DFT-Rechnungen in dieser Arbeit wurde mit dem Programmpaket ADF 2012 der Firma SCM durchgeführt. ^[206-208] Anders als andere gängige Software zur Anwendung für quantenchemische Berechnungen besitzt ADF eine Reihe an einzigartigen Funktionen und Funktionsweisen, die im Folgenden kurz erläutert werden sollen.

Slaterorbitalfunktionen

ADF nutzt Slater-type Basisfunktionen (STOs), anders als die meisten anderen gängigen Programmpakete für theoretische Chemie, die Gaussfunktionen (GTOs) einsetzen um Molekülorbitale zu beschreiben. In ADF sind STOs Kugelfunktionen der Form $f(r) = Y_{lm}(\Omega)r^n e^{-\alpha r}$. Y_{lm} ist die Kugelflächenfunktion, der Exponent α bestimmt die Abnahme der Funktion bei steigender Entfernung r vom Atomkern.

Die Vorteile von STOs gegenüber GTOs sind ihr korrektes Verhalten am Atomkern (Abfall auf null, "cusp" genannt) und der korrekte Abfall der Funktion gegen null bei steigender Distanz zum Kern. Ihr größter Nachteil ist jedoch der vergrößerte Rechenaufwand bei Integrationen. Während GTOs sehr einfach zu integrieren sind, gestaltet sich analytische Integration bei der Anwendung von STOs sehr schwierig und ist in manchen Fällen sogar unmöglich, wodurch in solchen Fällen aufwendige Fits eingesetzt werden müssen. Dies führt unter anderem dazu, dass die Verwendung von Hybridfunktionalen, bei denen dem Austausch-Korrelationsfunktional ein bestimmter Anteil an exaktem Hartree-Fock-Austausch beigemischt wird, in ADF um ein Vielfaches komplizierter ausfällt und die Rechnungen teurer sind als z.B. in Turbomole.

Fragment-Ansatz

In ADF werden Moleküle prinzipiell immer aus Fragmenten aufgebaut.^[208] Dies können vom Benutzer definierte Fragmente sein, die aus ganzen Molekülregionen bestehen (funktionelle Gruppen, Liganden etc.), oder, wenn keine Angabe diesbezüglich gemacht wird, einzelne Atome. ADF betrachtet somit das Gesamtsystem, welches berechnet wird, immer zunächst in der fragmentierten Form und legt pro Fragment während der Berechnung intern eigene Dateien an, die einzeln verarbeitet werden. Diese Dateien werden von der Software dann im Anschluss benutzt, um das Gesamtsystem aufzubauen. Dann werden die zuvor berechneten Fragmentorbitale (FMOs) als Basisfunktionen eingesetzt um die Molekülorbitale (MOs) des ganzen Moleküls zu berechnen. Dabei wird keine Verkleinerung des ursprünglich vom Benutzer gewählten Basissatzes vorgenommen, da die FMOs inklusive aller berechneter virtueller Orbitale in die Gesamtrechnung einfließen.

Wird ein symmetrisches System mit mehreren äquivalenten Fragmenten berechnet, so erzeugt ADF aus einem einzelnen Fragment die symmetrischen Entsprechungen der anderen äquivalenten Fragmente, sogenannte symmetrisierte Fragmentorbitale (SFOs). Diese transformieren in den irreduziblen Darstellungen der Symmetrie des Gesamtmoleküls. Diese Eigenschaft erleichtert z.B. Bindungsanalysen auf Basis von Orbitalwechselwirkungen, da die Fragmentorbitale selbst schon symmetrisiert sind und es dadurch zu weniger Beimischungen verschiedener Atomorbitalanteile beim Aufbau der Fragmentorbitale kommt. Dies ist neben einigen technischen Vorteilen, wie genauerer numerischer Integration bei der Berechnung von Energien, einer der größten Vorteile für praxisorientierte Nutzer von ADF.

Werden keine Fragmente für eine Rechnung vordefiniert, so benutzt ADF die sogenannten "basic atoms"-Bausteine als Fragmente. Dabei handelt es sich um sphärisch symmetrische Atomfragmente mit festem Spin.

Energy Decomposition Analyse

Die Verwendung des Fragment-Ansatzes in ADF ermöglicht eine Zerlegung der Wechselwirkungsenergie zweier oder mehrerer Fragmente miteinander in ihre Einzelkomponenten. Da die Bausteine eines Moleküls innerhalb der Rechnung jedes für sich einzeln berechnet und erst anschließend zusammengesetzt werden, kann diese Zusammensetzung in einzelne Schritte mit jeweils eigenen Energiebeiträgen zur Gesamtwechselwirkung zerlegt werden. Dabei wird eine Energiezerlegungsmethodik nach Morokuma angewandt. ^[209-212]

Die komplette Wechselwirkungsenergie zweier Fragmente ΔE wird in zwei Hauptkomponenten zerlegt:

- einen Anteil ΔE_{prep} : die Energie die benötigt wird um die beiden separierten Fragmente aus ihren Grundzustandssymmetrien in die Strukturen zu verformen, die sie im zusammengesetzten Molekül annehmen werden ($\Delta E_{prep, geo}$) und die benötigt wird um sie unter Umständen aus ihrem elektronischen Grundzustand in die entsprechende Valenzelektronenkonfiguration anzuregen ($\Delta E_{prep, el}$).
- Einen Anteil ΔE_{int} , der alle Energiebeiträge enthält, sowohl stabilisierende als auch destabilisierende, die bei der Zusammensetzung der Fragmente aus deren Wechselwirkung miteinander erwachsen.

Für die gesamte Wechselwirkungsenergie der Fragmente ΔE ergibt sich daraus:

$$\Delta E = \Delta E_{prep} + \Delta E_{int} = \Delta E_{prep, geo} + \Delta E_{prep, el} + \Delta E_{int}$$

Die Energiebeiträge in ΔE_{int} können ebenfalls separiert betrachtet werden. Dabei erhält man drei physikalisch sinnvolle Energien, die ΔE_{int} ausmachen und die auch am Ende einer ADF-Rechnung ausgegeben werden:

- ΔV_{elst} ist das klassische Potenzial elektrostatischer Wechselwirkung zwischen den zusammengeführten Fragmenten.
- ΔE_{Pauli} ist die Abstoßung zwischen Elektronen oder genauer die Energie die aufgebracht wird um für die zusammengesetzten Elektronendichten $\rho_A + \rho_B$ eine neue Wellenfunktion $\Psi^0 = N_A[\Psi_A \Psi_B]$ zu erhalten die korrekt dem Pauli-Prinzip

entspricht. Diese Energie kann auch als sterische Abstoßung der Fragmente interpretiert werden.^[213]

- ΔE_{oi} ist schließlich der Energieunterschied zwischen der "rohen" Wellenfunktion Ψ^0 und der relaxierten Ψ und somit die Stabilisierung oder Destabilisierung des Systems durch Kombination der besetzten und virtuellen Fragmentorbitale miteinander.

Insgesamt ist ΔE_{int} also

$$\Delta E_{int} = \Delta V_{elst} + \Delta E_{pauli} + \Delta E_{oi}$$

Da man für eine Fragmentanalyse üblicherweise eine bereits optimierte Struktur des zu berechnenden Moleküls in die entsprechenden gewünschten Fragmente zerlegt, werden diese bereits in der deformierten Struktur berücksichtigt, wodurch $\Delta E_{prep, geo}$ in diesem Fall entfällt. In manchen Fällen kann es aber durchaus interessant sein, diese Energie auch zu berechnen, z.B. wenn man vollständige Energiebilanzen mehrkomponentiger Reaktionen berechnen möchte, bei deren Berechnung von den einzelnen Eduktmolekülen der Reaktion ausgegangen wird.

$\Delta E_{prep, el}$ spielt in den Fällen eine Rolle, in denen das freie Fragment einen anderen elektronischen Zustand hat, als als Reaktionspartner in der Zusammensetzung der gewählten Fragmente (siehe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co(L)}]$ in Kap. 1). Für den einfachsten Fall, dass $\Delta E_{prep, geo}$ und $\Delta E_{prep, el}$ beide null sind, ist

$$\Delta E = \Delta E_{int} = \Delta V_{elst} + \Delta E_{pauli} + \Delta E_{oi}$$

Die Orbitalwechselwirkungsenergie kann nach dem ETS-Verfahren (extended transition state) von Ziegler und Rauk noch weiter in die einzelnen Beiträge aus den irreduziblen Darstellungen Γ der jeweiligen Symmetriegruppe des berechneten Moleküls zerlegt werden:

$$\Delta E_{oi} = \sum_{\Gamma} \Delta E_{\Gamma}$$

Bei Molekülen höherer Symmetrie lassen sich so vollständige Bindungsanalysen durchführen, wenn die verschiedenen Bindungsarten σ , π und δ in unterschiedlichen irreduziblen Darstellungen der Molekülsymmetrie transformieren. Da man nach den ETS-Verfahren für jede irreduzible Darstellung des Moleküls einen eigenen ΔE_{oi} -Wert erhält, lassen sich so die einzelnen Beiträge der Bindungsarten zur Gesamtbindungsenergie quantifizieren.

Voronoi-Deformation-Density-Methode

Zum Teil wurde zur Analyse von Teilladungen in Molekülen in dieser Arbeit die Voronoi-Deformation-Density-Methode (VDD) angewendet. ^[214, 215] Um die Besonderheit dieser Methode gegenüber anderen Methoden zur Berechnung von Atomladungen erklären zu können, muss zunächst auf die Definition der Voronoi-Zelle eingegangen werden.

Als Voronoi-Zelle eines Atoms wird der dreidimensionale Raum bezeichnet, der das Atom umgibt und dessen jeder Punkt diesem Atom näher ist als einem benachbarten. Voronoi-Zellen werden durch Grenzen voneinander getrennt, auf denen die Abstände zwischen benachbarten Zentren, in diesem Fall Atomen, gleich sind. Im chemischen Sinne kann eine Voronoi-Zelle auch als der Teil des Raumes um ein Atom definiert werden, der von Ebenen auf, und senkrecht zu allen Bindungsachsen zwischen dem Atom und allen seinen benachbarten Kernen eingeschlossen wird. In der Kristallographie sind analog dazu Wigner-Seitz-Zellen bekannt. ^[216, 217]

Die VDD-Ladung wird berechnet, indem das numerische Integral der Verformungsdichte

$$\Delta\rho(r) = \rho(r) - \sum_B \rho_B(r)$$

über den Raum der Voronoi-Zelle eines Atoms berechnet wird. Diese Verformungsdichte entsteht aus der Zusammensetzung des Gesamtmoleküls aus seinen Atomen, bzw. aus der Verformung der Voronoi-Zellen dieser. Das Integral hat die Form:

$$Q_A = - \int_{\text{Voronoi-Zelle A}} \left[\rho(r) - \sum_B \rho_B(r) \right] dr$$

Hier ist $\rho(r)$ die Elektronendichte des Moleküls und $\sum_B \rho_B(r)$ die Überlagerung aller atomaren Dichten ρ_B eines hypothetischen Moleküls ohne chemische Wechselwirkungen, in dem alle Atome neutral sind.

Die VDD-Ladungen sind somit eine sehr anschauliche Größe. Bildlich gesprochen geben sie einen Ladungsfluss aus der Voronoi-Zelle eines Atoms ($Q_A > 0$) oder in die Zelle ($Q_A < 0$) wider.

Zu Kapitel 2

Alle Geometrieoptimierungen und TD-DFT-Rechnungen wurden auf dem RIDFT/SVP/BP86 Theorielevel durchgeführt. Energien wurden durch Rechnungen auf dem TZVP/B3-LYP Theorielevel erhalten. Minimum-, sowie Übergangszustandsstrukturen wurden durch Frequenzrechnungen bestätigt. Alle Rechnungen wurden mit TURBOMOLE 5.10 und 6.2 durchgeführt.^[218-220]

Zu den Kapiteln 1, 3, 4 und 5

Alle Rechnungen in Kapitel 3 wurden mit ADF 2012^[206] durchgeführt. Bei allen Berechnungen wurde das general gradient approximation (GGA)-Funktional BLYP eingesetzt. Als Basissatz wurde für alle Atome mit TZ2P ein unkontrahierter Satz an Slater-Orbitalen verwendet. Für Elektronen in Kernnähe wurde die Frozen-Core (FC)-Näherung mit der in ADF implementierten Einstellung "medium" eingesetzt. Relativistische Effekte wurden durch skalare Näherung nullter Ordnung (ZORA = zeroth order regular approximation) explizit berücksichtigt. Die Effektivität des genutzten Theorieniveaus ist durch groß angelegte Benchmarks belegt, die zeigen, dass die Kombination aus ZORA-BLYP und TZ2P zu Ergebnissen führt, die in guter Näherung mit Coupled-Cluster-Rechnungen übereinstimmen.^[221-225] Für optimierte Strukturen wurden die Schwingungsspektren simuliert um sicherzustellen, dass es sich bei den Geometrien um Minima auf der Potentialhyperfläche handelt. Übergangszustände wurden ebenfalls durch analytische Berechnungen der Schwingungsmoden verifiziert. Bei open-shell Systemen mit ungepaarten Elektronen wurde das unrestricted Khon-Sham Framework zur Berechnung genutzt. Eine Erklärung der angewandten Energy Decomposition und Fragment-Analyse befindet sich im Anhang "Details der verwendeten Theoriemethoden".

Literaturverzeichnis

- [1] J. B. P. Dumas, E., *Ann. Chim. Phys.* **1835**, *58*, 5-74.
- [2] W. v. E. Doering und A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6162-6165.
- [3] E. O. Fischer und A. Maasboel, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645.
- [4] H. W. Wanzlick und E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494-494.
- [5] H.-W. Wanzlick und E. Schikora, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2389-2393.
- [6] D. M. Lemal, R. A. Lovald und K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2518-2519.
- [7] Y. Liu, P. E. Lindner und D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10626-10627.
- [8] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, V. D. Le und R. Frohlich, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 541-544.
- [9] H. J. Schoenherr und H. W. Wanzlick, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1037-1046.
- [10] H. J. Schoenherr und H. W. Wanzlick, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *731*, 176-179.
- [11] A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow und M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [12] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow und M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530-5534.
- [13] A. J. Arduengo, J. R. Goerlich und W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027-11028.
- [14] A. J. Arduengo, J. R. Goerlich und W. J. Marshall, *Liebigs Annalen* **1997**, *1997*, 365-374.
- [15] R. W. Alder, C. P. Butts und A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11526-11527.
- [16] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray und A. G. Orpen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 1121-1123.
- [17] V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller und G. Bertrand, *Science* **2006**, *312*, 722-724.
- [18] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2003**.
- [19] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaie und G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-91.
- [20] J. P. H. Collman, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G., *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, **1987**.
- [21] Y. Chauvin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3741-3747.
- [22] R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760-3765.
- [23] R. R. Schrock, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748-3759.
- [24] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs und J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974-3975.

-
- [25] P. Schwab, R. H. Grubbs und J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100-110.
- [26] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee und R. H. Grubbs, *Organic Letters* **1999**, *1*, 953-956.
- [27] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher und G. R. J. Artus, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 2371-2374.
- [28] W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger und M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 93-96.
- [29] U. Radius und F. M. Bickelhaupt, *Organometallics* **2008**, *27*, 3410-3414.
- [30] U. Radius und F. M. Bickelhaupt, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 678-686.
- [31] J. P. Lomont, S. C. Nguyen, J. P. Schlegel, M. C. Zoerb, A. D. Hill und C. B. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3120-3126.
- [32] J. J. Carroll, K. L. Haug, J. C. Weisshaar, M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn und M. Svensson, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13955-13969.
- [33] M. Besora, J.-L. Carreon-Macedo, A. J. Cowan, M. W. George, J. N. Harvey, P. Portius, K. L. Ronayne, X.-Z. Sun und M. Towrie, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3583-3592.
- [34] P. Portius, J. Yang, X.-Z. Sun, D. C. Grills, P. Matousek, A. W. Parker, M. Towrie und M. W. George, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10713-10720.
- [35] K. T. Kotz, H. Yang, P. T. Snee, C. K. Payne und C. B. Harris, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 183-192.
- [36] H. Yang, M. C. Asplund, K. T. Kotz, M. J. Wilkens, H. Frei und C. B. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10154-10165.
- [37] H. Yang, K. T. Kotz, M. C. Asplund und C. B. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9564-9565.
- [38] A. A. Dahy und N. Koga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 781-791.
- [39] A. A. Dahy, C. H. Suresh und N. Koga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 792-803.
- [40] V. Gandon, N. Agenet, K. P. C. Vollhardt, M. Malacria und C. Aubert, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8509-8520.
- [41] N. Agenet, V. Gandon, K. P. C. Vollhardt, M. Malacria und C. Aubert, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8860-8871.
- [42] J. P. Lomont, S. C. Nguyen, M. C. Zoerb, A. D. Hill, J. P. Schlegel und C. B. Harris, *Organometallics* **2012**, *31*, 3582-3587.
- [43] D. Schroder, S. Shaik und H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 139-145.
- [44] D. A. Plattner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 82-86.

-
- [45] S. Shaik, V. S. P. de, F. Ogliaro, H. Schwarz und D. Schroeder, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2002**, *6*, 556-567.
- [46] R. Poli, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4291-4304.
- [47] A. R. Pinhas in *Tetracarbonylnickel, Vol.* John Wiley & Sons, Ltd, **2001**.
- [48] A. Nafady, P. J. Costa, M. J. Calhorda und W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16587-16599.
- [49] S. Dürr, B. Zarzycki, D. Ertler, I. Ivanović-Burmazović und U. Radius, *Organometallics* **2012**, *31*, 1730-1742.
- [50] M. Haruta, *Catal. Today* **1997**, *36*, 153-166.
- [51] T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, B. Hvolbaek, H. Falsig, C. H. Christensen, T. Bligaard und J. K. Nørskov, *Top. Catal.* **2007**, *44*, 15-26.
- [52] V. Aguilar-Guerrero und B. C. Gates, *Catal. Lett.* **2009**, *130*, 108-120.
- [53] J. C. Fierro-Gonzalez und B. C. Gates, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2127-2134.
- [54] H. J. Freund, *Chem.--Eur. J.* **2010**, *16*, 9384-9397.
- [55] B. K. Min und C. M. Friend, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2709-2724.
- [56] N. Nilius, T. Risse, S. Schauer mann, S. Shaikhutdinov, M. Sterrer und H. J. Freund, *Top. Catal.* **2011**, *54*, 4-12.
- [57] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi und S. Iijima, *J. Catal.* **1989**, *115*, 301-309.
- [58] J. L. Margitfalvi, I. Borbath, M. Hegedus, E. Tfirst, S. Gobolos und K. Lazar, *J. Catal.* **2000**, *196*, 200-204.
- [59] D. L. Trimm und Z. I. Onsan, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **2001**, *43*, 31-84.
- [60] B. Qiao, L. Liu, J. Zhang und Y. Deng, *J. Catal.* **2009**, *261*, 241-244.
- [61] X. Xie, Y. Li, Z.-Q. Liu, M. Haruta und W. Shen, *Nature* **2009**, *458*, 746-749.
- [62] Y. Shen, G. Lu, Y. Guo und Y. Wang, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8433-8435.
- [63] C. Jones, S. H. Taylor, A. Burrows, M. J. Crudace, C. J. Kiely und G. J. Hutchings, *Chem. Commun.* **2008**, 1707-1709.
- [64] L. J. Young und W. S. Caughey, *Biochemistry* **1986**, *25*, 152-161.
- [65] R. Timkovich und J. S. Thrasher, *Biochemistry* **1988**, *27*, 5383-5388.
- [66] C. E. Cooper und G. C. Brown, *J. Bioenerg. Biomembr.* **2008**, *40*, 533-539.
- [67] J. Kiji und J. Furukawa, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 977-978.
- [68] G. D. Mercer, J. S. Shu, T. B. Rauchfuss und D. M. Roundhill, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1967-1968.

-
- [69] G. D. Mercer, W. B. Beaulieu und D. M. Roundhill, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6551-6554.
- [70] J. S. Valentine, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 235-245.
- [71] H. J. Lawson und J. D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6223-6227.
- [72] M. D. Curtis und K. R. Han, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 378-382.
- [73] M. Kubota, F. S. Rosenberg und M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4558-4559.
- [74] H. Huber, D. McIntosh und G. A. Ozin, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 975-979.
- [75] A. Zecchina, G. Spoto, S. Coluccia und E. Guglielminotti, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1984**, *80*, 1875-1889.
- [76] P. F. Fu, M. A. Khan und K. M. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6579-6580.
- [77] E. Poverenov, I. Efremenko, A. I. Frenkel, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, G. Leitus, L. Konstantinovski, J. M. L. Martin und D. Milstein, *Nature* **2008**, *455*, 1093-1096.
- [78] I. Efremenko, E. Poverenov, J. M. L. Martin und D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14886-14900.
- [79] D. A. Palmer und E. R. Van, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 651-731.
- [80] D. H. Gibson, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2063-2095.
- [81] W. Leitner, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 257-284.
- [82] D. H. Gibson in *Vol. 1* (Ed. J. A. McCleverty), Elsevier Ltd., Oxford, UK, **2004**, pp. 595-602.
- [83] C. Elschenbroich, *Organometallics*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2006**.
- [84] J. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Sausalito, CA, **2010**.
- [85] M. O. Albers und N. J. Coville, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *53*, 227-259.
- [86] Y. Iwashita und A. Hayata, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2525-2528.
- [87] B. R. Flynn und L. Vaska, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5081-5083.
- [88] W. O. Siegl, S. J. Lapporte und J. P. Collman, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2158-2165.
- [89] D. M. Roundhill, G. H. Allen, R. A. Bechtold und W. B. Beaulieu, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *54*, L99-L100.
- [90] W. I. Dzik, J. M. M. Smits, J. N. H. Reek und B. B. de, *Organometallics* **2009**, *28*, 1631-1643.
- [91] W. I. Dzik, C. Creusen, G. R. de, T. P. J. Peters, J. M. M. Smits und B. B. de, *Organometallics* **2010**, *29*, 1629-1641.
- [92] K. R. Laing und W. R. Roper, *Chem. Commun.* **1968**, 1568-1569.

-
- [93] W. O. Siegl, S. J. Lapporte und J. P. Collman, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 674-677.
- [94] J. B. Letts, T. J. Mazanec und D. W. Meek, *Organometallics* **1983**, *2*, 695-704.
- [95] M. Ogasawara, F. Maseras, N. Gallego-Planas, K. Kawamura, K. Ito, K. Toyota, W. E. Streib, S. Komiya, O. Eisenstein und K. G. Caulton, *Organometallics* **1997**, *16*, 1979-1993.
- [96] P. W. Blosser, J. C. Gallucci und A. Wojcicki, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *224*, 133-144.
- [97] G. R. Clark, K. R. Laing, W. R. Roper und A. H. Wright, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1767-1772.
- [98] C. E. Ellul, O. Saker, M. F. Mahon, D. C. Apperley und M. K. Whittlesey, *Organometallics* **2008**, *27*, 100-108.
- [99] P. J. Hayward, D. M. Blake, G. Wilkinson und C. J. Nyman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5873-5878.
- [100] W. M. Rees, M. R. Churchill, Y. J. Li und J. D. Atwood, *Organometallics* **1985**, *4*, 1162-1167.
- [101] H. J. Lawson und J. D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3680-3682.
- [102] M. A. Ciriano, J. A. Lopez, L. A. Oro, J. J. Perez-Torrente, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio und C. M. Tiripicchio, *Organometallics* **1995**, *14*, 4764-4775.
- [103] C. L. Velez, P. R. L. Markwick, R. L. Holland, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold und J. M. O'Connor, *Organometallics* **2010**, *29*, 6695-6702.
- [104] M. Scheer, G. Balazs und A. Seitz, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4236-4256.
- [105] N. A. Giffin und J. D. Masuda, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1342-1359.
- [106] B. M. Cossairt, N. A. Piro und C. C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4164-4177.
- [107] M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin und M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4178-4235.
- [108] J. S. Figueroa und C. C. Cummins, *Dalton Trans.* **2006**, 2161-2168.
- [109] C. C. Cummins, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 862-870.
- [110] M. Peruzzini, L. Gonsalvi und A. Romerosa, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1038-1047.
- [111] M. Peruzzini, R. R. Abdreimova, Y. Budnikova, A. Romerosa, O. J. Scherer und H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4319-4331.
- [112] M. Ehses, A. Romerosa und M. Peruzzini, *Top. Curr. Chem.* **2002**, *220*, 107-140.
- [113] F. H. Stephens, M. J. A. Johnson, C. C. Cummins, O. P. Kryatova, S. V. Kryatov, E. V. Rybak-Akimova, J. E. McDonough und C. D. Hoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15191-15200.
- [114] G. L. Simon und L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2175-2183.

-
- [115] A. Bjarnason, R. E. DesEnfants, II, M. E. Barr und L. F. Dahl, *Organometallics* **1990**, *9*, 657-661.
- [116] M. E. Barr und L. F. Dahl, *Organometallics* **1991**, *10*, 3991-3996.
- [117] O. J. Scherer, M. Swarowsky und G. Wolmershaeuser, *Organometallics* **1989**, *8*, 841-842.
- [118] M. Scheer, U. Becker, J. C. Huffman und M. H. Chisholm, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, C1-C3.
- [119] M. Scheer, M. Dargatz und A. Rufinska, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *440*, 327-333.
- [120] M. Scheer und U. Becker, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *93-94*, 391-392.
- [121] M. Scheer, U. Becker, M. H. Chisholm, J. C. Huffman, F. Lemoigno und O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3117-3119.
- [122] M. Scheer und U. Becker, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545-546*, 451-460.
- [123] O. J. Scherer, G. Berg und G. Wolmershaeuser, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 53-58.
- [124] F. Dielmann, M. Sierka, A. V. Virovets und M. Scheer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6860-6864.
- [125] S. Duerr, D. Ertler und U. Radius, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3904-3909.
- [126] W. W. Schoeller, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 22-29.
- [127] R. F. Winter und W. E. Geiger, *Organometallics* **2003**, *22*, 1948-1952.
- [128] O. J. Scherer, J. Vondung und G. Wolmershaeuser, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1395-1397.
- [129] M. Herberhold, G. Frohmader und W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *522*, 185-196.
- [130] O. J. Scherer, R. Winter und G. Wolmershaeuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 827-835.
- [131] M. E. Barr, S. K. Smith, B. Spencer und L. F. Dahl, *Organometallics* **1991**, *10*, 3983-3991.
- [132] M. Scheer, U. Becker und J. Magull, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1983-1989.
- [133] W. W. Seidel, O. T. Summerscales, B. O. Patrick und M. D. Fryzuk, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 115-117.
- [134] O. J. Scherer, G. Schwarz und G. Wolmershaeuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 951-957.
- [135] E.-M. Schnoeckelborg, J. J. Weigand und R. Wolf, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 6657-6660.
- [136] R. Wolf und E.-M. Schnoeckelborg, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2832-2834.

-
- [137] M. Scheer und U. Becker, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1307-1310.
- [138] O. J. Scherer, J. Braun und G. Wolmershaeuser, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 471-475.
- [139] O. J. Scherer, T. Dave, J. Braun und G. Wolmershaeuser, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *350*, C20-C24.
- [140] J. A. Gomes und R. B. Mallion, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1349-1383.
- [141] R. V. Williams, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1185-1204.
- [142] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1-66.
- [143] J. Bai, A. V. Virovets und M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781-783.
- [144] O. J. Scherer, *Nachr. Chem., Tech. Lab.* **1987**, *35*, 1140-1144.
- [145] O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershaeuser, W. Kaim und R. Gross, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 349-350.
- [146] O. J. Scherer, J. Schwalb, H. Swarowsky, G. Wolmershaeuser, W. Kaim und R. Gross, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 443-449.
- [147] O. J. Scherer, H. Sitzmann und G. Wolmershaeuser, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 358-359.
- [148] M. Baudler, S. Akpapoglou, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz und H. Muenster, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 288-289.
- [149] M. Baudler, D. Duester und D. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *544*, 87-94.
- [150] M. Baudler und T. Etzbach, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1159-1160.
- [151] M. Baudler und D. Ouzounis, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1989**, *44*, 381-382.
- [152] S. Noury, F. Colonna, A. Savin und B. Silvi, *J. Mol. Struct.* **1998**, *450*, 59-68.
- [153] F. Kraus und N. Korber, *Chem.--Eur. J.* **2005**, *11*, 5945-5959.
- [154] B. P. Johnson, G. Balazs und M. Scheer, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1178-1195.
- [155] P. Dapporto, S. Midollini und L. Sacconi, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 510.
- [156] M. Di Vaira, C. A. Ghilardi, S. Midollini und L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2550-2551.
- [157] H. Schaefer, D. Binder und D. Fenske, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 523-525.
- [158] H. Schaefer und D. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *546*, 55-78.
- [159] H. Schaefer und D. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *560*, 65-79.
- [160] M. Scheer und E. Herrmann, *Z. Chem.* **1990**, *30*, 41-55.
- [161] N. A. Piro und C. C. Cummins, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7387-7393.
- [162] M. Demange, X.-F. Le Goff, P. Le Floch und N. Mezaillies, *Chem.--Eur. J.* **2010**, *16*, 12064-12068.

-
- [163] O. J. Scherer, J. Braun, P. Walther, G. Heckmann und G. Wolmershaeuser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 861-863.
- [164] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, A. W. Ehlers, N. Goldberg und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1080-1090.
- [165] D. B. Boyd und W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 910-919.
- [166] T. Hiyama, *Organofluorine Compounds: Chemistry and Applications*, Springer, Berlin, Germany, **2000**.
- [167] P. Kirsch, *Modern Fluoroorganic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [168] R. D. Chambers, *Fluorine in Organic Chemistry*, Blackwell, Oxford, U. K., **2004**.
- [169] K. Uneyama, *Organofluorine Chemistry*, Blackwell, Oxford, U.K., **2006**.
- [170] K. Müller, C. Faeh und F. Diederich, *Science* **2007**, *317*, 1881-1886.
- [171] D. R. Fahey und J. E. Mahan, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2501-2508.
- [172] P. Hofmann und G. Unfried, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 659-661.
- [173] S. T. Belt, M. Helliwell, W. D. Jones, M. G. Partridge und R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1429-1440.
- [174] I. Bach, K.-R. Poerschke, R. Goddard, C. Kopsike, C. Krueger, A. Rufinska und K. Seevogel, *Organometallics* **1996**, *15*, 4959-4966.
- [175] L. Cronin, C. L. Higgitt, R. Karch und R. N. Perutz, *Organometallics* **1997**, *16*, 4920-4928.
- [176] J. Burdeniuc, B. Jedlicka und R. H. Crabtree, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 145-154.
- [177] J. L. Kiplinger, T. G. Richmond und C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373-431.
- [178] U. Mazurek und H. Schwarz, *Chem. Commun.* **2003**, 1321-1326.
- [179] T. Braun und R. N. Perutz, *Chem. Commun.* **2002**, 2749-2757.
- [180] W. D. Jones, *Dalton Trans.* **2003**, 3991-3995.
- [181] N. M. Doherty und N. W. Hoffmann, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 553-573.
- [182] E. F. Murphy, R. Murugavel und H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3425-3468.
- [183] T. Braun, R. N. Perutz und M. I. Sladek, *Chem. Commun.* **2001**, 2254-2255.
- [184] A. Steffen, M. I. Sladek, T. Braun, B. Neumann und H.-G. Stammer, *Organometallics* **2005**, *24*, 4057-4064.
- [185] B. M. Kraft und W. D. Jones, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *658*, 132-140.
- [186] B. L. Edelbach, B. M. Kraft und W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10327-10331.
- [187] T. Schaub, M. Backes, O. Plietzsch und U. Radius, *Dalton Trans.* **2009**, 7071-7079.
- [188] T. Schaub, M. Backes und U. Radius, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15964-15965.

-
- [189] T. Schaub, M. Backes und U. Radius, *Organometallics* **2006**, *25*, 4196-4206.
- [190] T. Schaub, M. Backes und U. Radius, *Chem. Commun.* **2007**, 2037-2039.
- [191] T. Schaub, M. Backes und U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2680-2690.
- [192] T. Schaub, C. Doering und U. Radius, *Dalton Trans.* **2007**, 1993-2002.
- [193] T. Schaub, P. Fischer, A. Steffen, T. Braun, U. Radius und A. Mix, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9304-9317.
- [194] T. Schaub und U. Radius, *Chem.--Eur. J.* **2005**, *11*, 5024-5030.
- [195] T. Schaub und U. Radius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 981-984.
- [196] T. Zell, P. Fischer, D. Schmidt und U. Radius, *Organometallics* **2012**, *31*, 5065-5073.
- [197] P. Kirsch, *Modern Fluoroorganic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2004**.
- [198] R. Bolton und J. P. B. Sandall, *Journal of Fluorine Chemistry* **1982**, *21*, 459-467.
- [199] E. Clot, O. Eisenstein, N. Jasim, S. A. MacGregor, J. E. McGrady und R. N. Perutz, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 333-348.
- [200] A. D. Selmecky, W. D. Jones, M. G. Partridge und R. N. Perutz, *Organometallics* **1994**, *13*, 522-532.
- [201] D. Breyer, T. Braun und A. Penner, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7513-7520.
- [202] S. A. Johnson, N. M. Mroz, R. Valdizon und S. Murray, *Organometallics* **2011**, *30*, 441-457.
- [203] T. A. Dransfield, R. Nazir, R. N. Perutz und A. C. Whitwood, *Journal of Fluorine Chemistry* **2010**, *131*, 1213-1217.
- [204] P. Fischer, K. Goetz, A. Eichhorn und U. Radius, *Organometallics* **2012**, *31*, 1374-1383.
- [205] U. Radius, T. Schaub, A. Brucks, M. P. Coules, M. T. Olsen, T. B. Rauchfuss in *Carbene Ligands and Complexes, Vol. 35* John Wiley & Sons, Inc., **2010**, pp. 78-83.
- [206] E. J. Baerends, J. Autschbach, D. Bashford, A. Bércecs, F. M. Bickelhaupt, C. Bo, P. M. Boerrigter, L. Cavallo, D. P. Chong, L. Deng, R. M. Dickson, D. E. Ellis, M. van Faassen, L. Fan, T. H. Fischer, C. Fonseca Guerra, A. Ghysels, A. Giammona, S. J. A. van Gisbergen, A. W. Götz, J. A. Groeneveld, O. V. Gritsenko, M. Grüning, S. Gusarov, F. E. Harris, P. van den Hoek, C. R. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, J. W. Kaminski, G. van Kessel, F. Kootstra, A. Kovalenko, M. V. Krykunov, E. van Lenthe, D. A. McCormack, A. Michalak, M. Mitoraj, J. Neugebauer, V. P. Nicu, L. Noodleman, V. P. Osinga, S. Patchkovskii, P. H. T. Philipsen, D. Post, C. C. Pye, W. Ravenek, J. I. Rodríguez, P. Ros, P. R. T. Schipper, G. Schreckenbach, J. S. Seldenthuis, M.

Seth, J. G. Snijders, M. Solà, M. Swart, D. Swerhone, G. te Velde, P. Vernooijs, L. Versluis, L. Visscher, O. Visser, F. Wang, T.A. Wesolowski, E. M. van Wezenbeek, G. Wiesenekker, S. K. Wolff, T. K. Woo, A. L. Yakovlev in *ADF2012, SCM, Theoretical Chemistry*, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands.

[207] C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde und E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391-403.

[208] G. Te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, G. C. Fonseca, S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders und T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931-967.

[209] T. Ziegler und A. Rauk, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1558-1565.

[210] T. Ziegler und A. Rauk, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1755-1759.

[211] K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236-1244.

[212] K. Kitaura und K. Morokuma, *Int. J. Quantum Chem.* **1976**, *10*, 325-340.

[213] T. Ziegler und A. Rauk, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1-10.

[214] C. Fonseca Guerra, J.-W. Handgraaf, E. J. Baerends und F. M. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 189-210.

[215] F. M. Bickelhaupt, N. J. R. van Eikema Hommes, C. Fonseca Guerra und E. J. Baerends, *Organometallics* **1996**, *15*, 2923-2931.

[216] G. F. Voronoi in *Nouvelles applications des paramètres continus à la théorie des formes quadratiques. Deuxième mémoire. Recherches sur les paralléloèdres primitifs, Vol. 1908* **1908**, p. 198.

[217] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York, **1986**.

[218] R. Ahlrichs, M. Baer, M. Haeser, H. Horn und C. Koelmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165-169.

[219] O. Treutler und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346-354.

[220] M. Von Arnim und R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1746-1757.

[221] G. T. de Jong und F. M. Bickelhaupt, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9685-9699.

[222] G. T. de Jong und F. M. Bickelhaupt, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 322-335.

[223] G. T. de Jong, D. P. Geerke, A. Diefenbach und B. F. Matthias, *Chem. Phys.* **2005**, *313*, 261-270.

[224] G. T. de Jong, D. P. Geerke, A. Diefenbach, M. Sola und F. M. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 1006-1020.

[225] G. T. de Jong, M. Sola, L. Visscher und F. M. Bickelhaupt, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 9982-9992.

Danksagungen

Ich möchte mich bei allen bedanken, die mich auf dem Weg bis hierher begleitet und unterstützt haben. Ohne euch alle wäre das hier nicht möglich gewesen.

Besonderer Dank gebührt meinen Mentoren **Prof. Udo Radius**, **Prof. Matthias Bickelhaupt** und **Prof. Martin Kaupp**. Meinem Doktorvater **Prof. Udo Radius** danke ich für die einmalige Gelegenheit meine Dissertation in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen. Obwohl ich als Theoretiker in einer experimentellen Gruppe manchmal wie das schwarze Schaf aus der Herde herausstach, war es eine sehr interessante Herausforderung die Chemie im Kolben mit den Zahlen aus dem Computer zu erklären. Vielen Dank für das schier unendliche Vertrauen in meine Arbeitsmoral und die stets konstruktive Kritik, die meinen Arbeiten immer den richtigen Schliff verpasst hat.

Prof. Matthias Bickelhaupt bin ich für die besten drei Monate meiner letzten 10 Lebensjahre dankbar, die ich in seiner Arbeitsgruppe in Amsterdam verbringen durfte. Die Arbeitsatmosphäre, die Betreuung und Unterstützung die ich erhalten habe, hat einen großen Teil dieser Arbeit erst möglich gemacht.

Nicht zuletzt bin ich **Prof. Martin Kaupp** dankbar dafür, dass er in mir die Faszination für Theoretische Chemie geweckt hat und mich auch bis zum Ende meiner Doktorarbeit ständig begleitet hat.

Ich hoffe, dass wir unsere wunderbare Zusammenarbeit fortsetzen können.

Dr. Peter Fischer bin ich unendlich dankbar für die Zeit als Laborkollege und Freund, mit feinsten musikalischer Untermalung und Hilfe bei der experimentellen Arbeit und die Korrekturen an meiner Dissertation, ohne die ich mir wahrscheinlich jetzt noch den Kopf über NMR-Spektren zerbrechen würde.

Die ganze Gang im AK Radius: **Max, Johannes, Daniel, David, Heidi, Flo, Toni, Ulli** und **Sabrina**. Ich weiß, dass ich für euch vielleicht meistens der komischer Kauz am Rechner war, der nie da ist. Trotzdem fand ich die Zeit mit euch echt gut.

Johannes Berthel danke ich ganz besonders für die Hilfe und den Beistand im Endspurt der Arbeit. Du bist echt super!

Meinem Praktikanten **Federico Koch** danke ich für seinen Beitrag zu dieser Arbeit.

Dr. Krzysztof Radacki möchte ich besonders dafür danken, dass er trotz voller Auslastung immer dafür gesorgt hat, dass der Rechencluster der AC für meine Rechnungen zur Verfügung stand.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei **Dr. Rüdiger Bertermann** und **Marie-Luise Schäfer** für die NMR-Messungen und bei **Sabine Timmroth** und **Liselotte Michels** für das Anfertigen meiner Elementaranalysen.

Berthold Fertig bin ich sowohl dankbar für die Reparaturen meiner kaputten Glasgeräte und das Anfertigen von Spezialbestellungen, als auch für die langen und ehrlichen Gespräche die wir leider immer seltener führen konnten.

Weiterhin gilt mein Dank der ganzen Belegschaft der Werkstätten des Instituts und **Alfred Schertzer**, die alle jeden Tag dafür sorgen, dass der Laden läuft.

I also want to thank all my dearest friends in Amsterdam. **Dr. Abel de Cozar** and **Mirko Franchini**, you are the best friends I could hope to find. I want to thank you for all the days at the office, our coffee breaks and great evenings we spent together at Uilenstede, listening to Abel playing his guitar like a god. Besides that, thank you Mirko for your never ending patience in explaining to me how ADF works, even though I don't understand math.

And all of my colleagues and friends at the VU, **Hester, André, Jos, Karin, Rosa** and **Lando**: thank you for all the great evenings we had at our weekly dinners and the great and friendly atmosphere every day at the VU. From the first day on I never felt like a stranger in Amsterdam and that's thanks to you all.

Außerdem möchte ich mich bei meinen besten Freunden aus der alten Zeit bedanken. **Max**, mit dir war das Studium ein Genuss. Die Zeit im PSW werde ich bis an mein Lebensende nicht vergessen.

Philipp, obwohl wir uns seit dem Abi im Schnitt nur noch zwei mal im Jahr sehen, wirst du für immer mein Bro sein (während ich das hier schreibe, läuft dein Weihnachtsgeschenk im Plattenspieler).

Raphael, danke für alle Abende in deiner alten Bude in Höchberg und deine Geduld mit mir als Mitbewohner.

Ganz besonders danke ich dir, **Flora**. Deine Geduld und Unterstützung während meiner endlosen Schreiberei hat mir Kraft gegeben, um das hier zu Ende zu bringen.

Na zakończenie dziękuję serdecznie mojej całej rodzinie, moim rodzicom **Sylwia** i **Janusz** i dziadkom **Janina** i **Zenon** za wsparcie w każdej cieszkiej chwili i za nakierowanie mnie na dobrą drogę. Widzicie co z tego wyszło i największą moją zasługą jest że możecie być ze mnie dumni. Mam nadzieje że tak będzie nadal.

"What do you think, how long would it take to train a monkey to do my job?"

– Abel de Cozar