



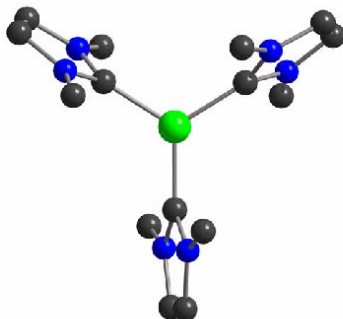
Thomas Schaub (Autor)  
**Neuartige Nickel-Carbenkomplexe und deren  
Anwendung in Element-Element-  
Aktivierungsreaktionen**

Thomas Schaub

---

Neuartige Nickel-Carbenkomplexe  
und deren Anwendung in  
Element-Element-Aktivierungsreaktionen

---



Cuvillier Verlag Göttingen

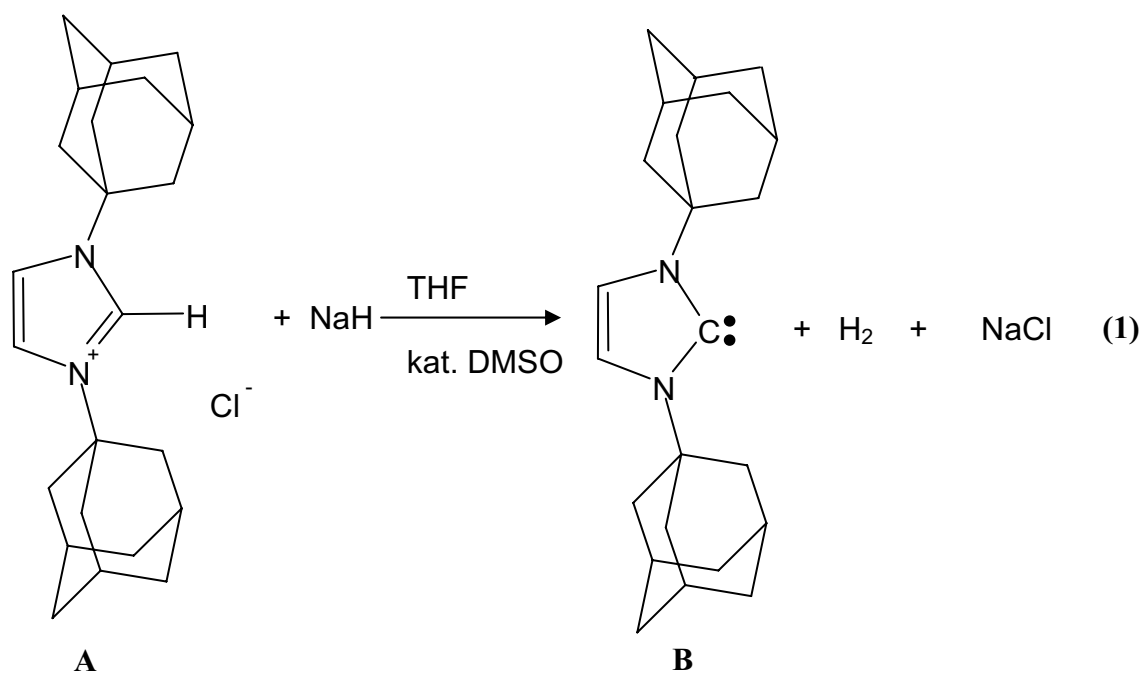
<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1920>

Copyright:  
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany  
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

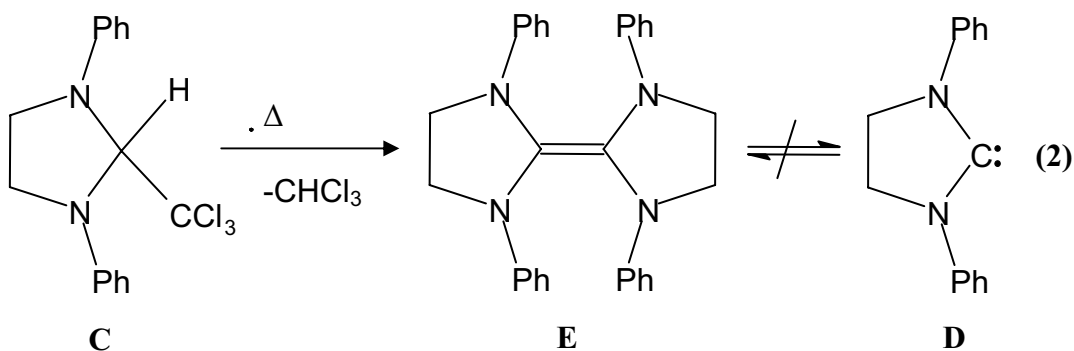
# 1 Einleitung

## 1.1 N-Heterocyclische Carbene

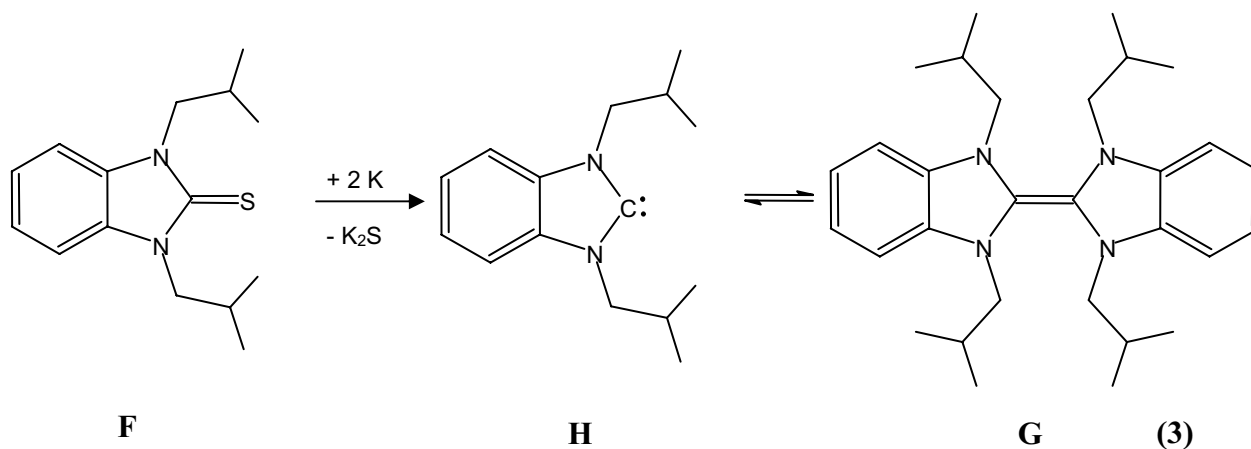
N-Heterocyclische Carbene (NHC) finden heutzutage, bedingt durch ihre einzigartigen Eigenschaften, eine breite Anwendung sowohl in der organischen als auch in der anorganischen Chemie <sup>[1]</sup>. Die erstmalige Darstellung eines stabilen und kristallinen Carbens gelangten *Arduengo et al.* im Jahre 1991 <sup>[2a]</sup>. Dabei wurde früher, aufgrund zahlreicher fehlgeschlagener Versuche zur Darstellung freier Carbene, allgemein die Meinung vertreten, dass diese Verbindungsklasse nicht stabil sei <sup>[3]</sup>. Die Darstellung dieses Carbens, 1,3-Di(adamantyl)-imidazol-2-yliden **B**, gelang gemäß Gleichung 1 durch die Deprotonierung des Imidazoliumsalzes 1,3-Di(adamantyl)imidazolhydrochlorid **A** mit Natriumhydrid in Gegenwart katalytischer Mengen DMSO als Phasentransferkatalysator. Bei **B** handelt es sich um einen thermisch erstaunlich stabilen Feststoff, der erst bei 240-242°C schmilzt.



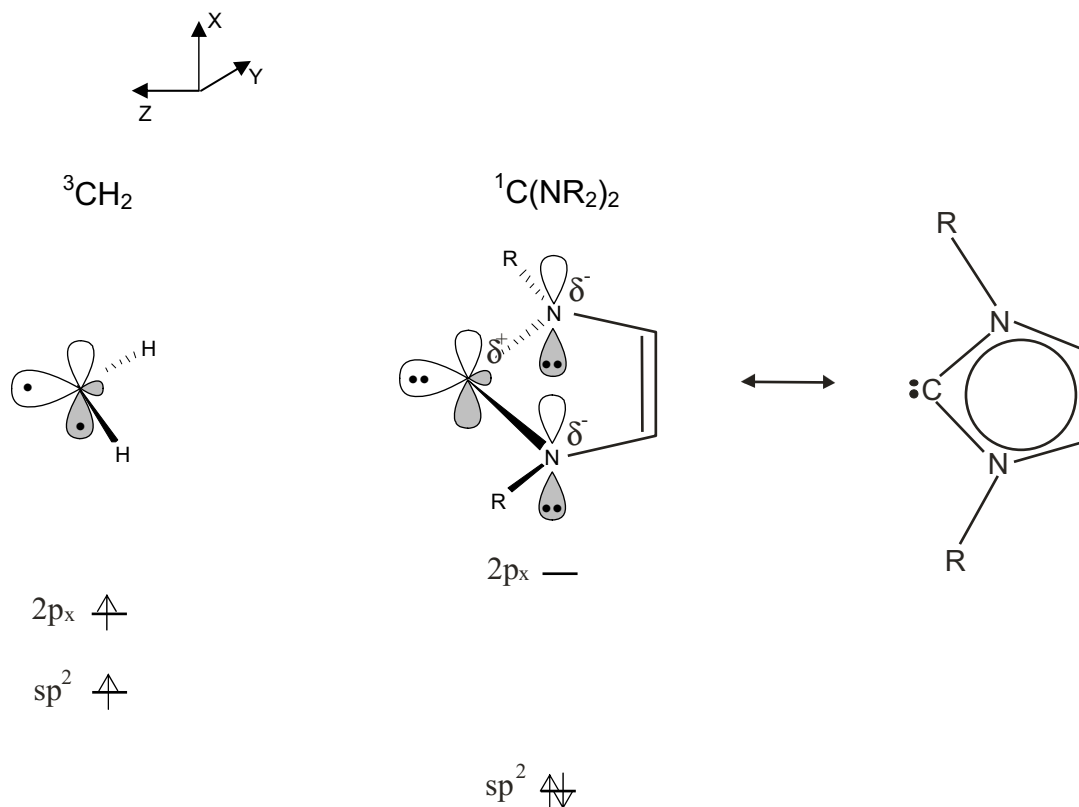
Schon in den 1960er Jahren wurden von *Wanzlick et al.* die Eigenschaften von gesättigten und ungesättigten heterocyclischen Carbenen untersucht, wobei die Isolierung und Charakterisierung eines freien Carbens nicht gelang <sup>[4]</sup>. Sie wurden damals als Intermediate bei der Synthese elektronenreicher Tetraaminoethylene postuliert. So erhielt man beim Erhitzen von **C** unter Abspaltung von Chloroform nicht das gewünschte N-Heterocyclische Carben **D**, sondern das Dimere **E**, ein elektronenreiches Olefin (siehe Gleichung 2).



Von *Wanzlick* wurde angenommen, dass zwischen dem Olefin **E** und dem Carben **D** ein Gleichgewicht vorliegt („Wanzlick-Gleichgewicht“), was im Falle der gesättigten N-Heterocyclischen Carbene jedoch durch Kreuzkupplungsexperimente später widerlegt wurde <sup>[5]</sup>. In den letzten Jahren konnte jedoch, unter Verwendung bestimmter Dibenzotetraazafulvalene, die Existenz des „Wanzlick-Gleichgewichts“ zwischen Carben und Olefin nachgewiesen werden <sup>[6]</sup>. Dabei wurde durch Reduktion des Thions **F** mit Na/K das Dibenzotetraazafulvalen **G** gebildet, welches in Lösung im Gleichgewicht mit dem stabilen Carben **H** vorliegt (siehe Gleichung 3).



Nach der Entdeckung des ersten stabilen Carbens durch *Arduengo et al.* setzte eine rasante Entwicklung ein, die zur Synthese weiterer isolierbarer Carbene führte <sup>[7,8]</sup>. Die N-Heterocyclischen Carbene werden vor allem durch ihre elektronische Struktur, aber zum Teil auch durch die sterische Hinderung entsprechend großer Stickstoffsubstituenten stabilisiert. So liegt das divalente Carbenkohlenstoffatom mit seinem Elektronensextett in den NHCs im Singulett-Grundzustand vor. Die Reaktivität von Carbenen wird maßgeblich durch die Spinnmultiplizität bestimmt. Dieser Grundzustand wird durch die Separation der beiden Grenzorbitale  $sp^2$  und  $2p_x$  bestimmt (siehe Abbildung 1), welche nicht in die C-R-Bindungen involviert sind. Die Geometrie und Spinnmultiplizität ist dabei abhängig von den Substituenten am Carben-Kohlenstoffatom <sup>[9]</sup>.



**Abbildung 1:** Bindungsverhältnisse in Methylen ( $\text{CH}_2$ ) und in N-Heterocyclischen Carbenen.

So liegt das einfachste Carben, Methylen ( $\text{CH}_2$ ), aufgrund des geringen energetischen Unterschieds zwischen dem  $\text{sp}^2$ - und  $2\text{p}_x$ -Orbital, der kleiner ist als die nötige Spinpaarungsenergie, im Triplett-Grundzustand vor <sup>[7b,10]</sup>. Die Singulett/Triplett-Aufspaltung ( $\Delta E_{\text{S-T}}$ ) im Methylen beträgt -19.5 kcal/mol.

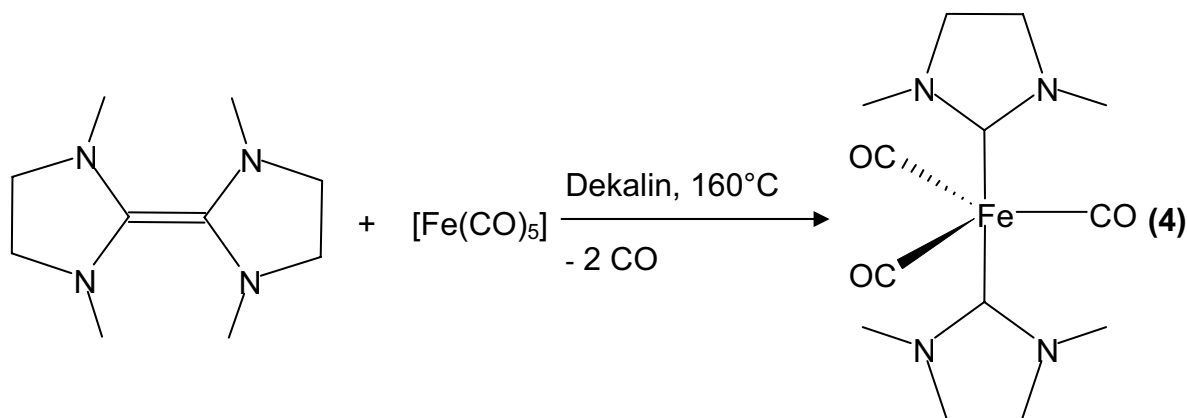
In N-Heterocyclischen Carbenen wird das Kohlenstoffatom durch die höhere Elektronegativität der Stickstoffatome polarisiert, wodurch der p-Charakter der Bindungen zu den Substituenten hin zunimmt und somit der s-Charakter des nichtbindenden  $\text{sp}^2$ -Hybridorbitals erhöht und energetisch abgesenkt wird. Zum anderen wirken die Stickstoffatome als  $\pi$ -Elektronendonoren, wobei die Elektronenpaare der  $2\text{p}_x$ -Orbitale der Stickstoffatome Elektronendichte in das leere  $2\text{p}_x$ -Atomorbital des Kohlenstoffatoms abgeben. Durch diese Wechselwirkung wird das Orbital mit vornehmlichem  $2\text{p}_x$  (C)-Charakter energetisch angehoben. Beide Effekte,  $\sigma$ -Polarisation und  $\pi$ -Resonanz, führen dazu, dass der Singulett-Grundzustand stabilisiert wird. Zusätzlich werden vom Imidazol abgeleitete NHCs durch die Doppelbindung im Rückgrat mesomeriestabilisiert. So beträgt der berechnete Energieunterschied zwischen dem Singulett- und Triplett-Zustand im 1,3-Di(isopropyl)-imidazol-2-yliden 82.7 kcal/mol <sup>[11]</sup>.

Mittlerweile sind auch N-Heterocyclische Carbene bekannt, die sich vom 1,3-disubstituierten 4,5-Dihydroimidazol ableiten (deren Isolierung *Wanzlick et. al.* nicht gelang). 1996 wurde sogar

das erste acyclische isolierbare Carben mit einem NCN-System synthetisiert <sup>[12]</sup> sowie 2004 ein im kristallinen Zustand bei Raumtemperatur stabiles Carben mit einem acyclischen NCC-System <sup>[13]</sup>. Auch vom Triazol und Thiazol abgeleitete Carbene sind bekannt <sup>[7,14,15]</sup>.

## 1.2 Carbenkomplexe

Die erste Synthese eines Übergangsmetall-Carben-Komplexes gelang *E.O. Fischer* im Jahre 1964 <sup>[16]</sup>. Bei Übergangsmetall-Carben-Komplexen handelt es sich um Verbindungen, die Ligandensysteme mit divalenten Kohlenstoffatomen CRR' in der Koordinationssphäre enthalten. Diese Verbindungen sind zu einer wichtigen Substanzklasse der metallorganischen Chemie geworden und durch ihre bedeutende Rolle in einer Vielzahl von Reaktionen, beispielsweise in der homogenkatalytischen Alkenmetathese, von großer Aktualität. So wurde im Jahre 2005 der Nobelpreis an *Chauvin* <sup>[17]</sup>, *Grubbs* <sup>[18]</sup> und *Schrock* <sup>[19]</sup> für ihre Arbeiten auf dem Gebiet der Alkenmetathese mit Hilfe von Übergangsmetall-Carben-Komplexen verliehen. Beginnend in den 1970er Jahren konnte in der Gruppe von *Lappert* durch die homolytische Spaltung von Entetraminen (elektronenreichen Olefinen) mit Übergangsmetallkomplexen, gemäß Gleichung 4, schon viele NHC-Metallkomplexe dargestellt werden, ohne das zuvor das freie Carben isoliert werden musste <sup>[20]</sup>.



Seit durch die Arbeiten von *Arduengo et al.* in den 1990er Jahren freie N-Heterocyclische Carbene zugänglich sind, wurde deren Verwendung als Liganden in Metallkomplexen stark vorangetrieben, wobei mittlerweile von nahezu allen Metallen Komplexe mit N-Heterocyclischen Carbenen als Liganden bekannt sind. Im Gegensatz zu den typischen „Fischer“- und „Schrock“-Carbenkomplexen <sup>[21]</sup> wirken NHCs, bedingt durch das freie Elektronenpaar im sp<sup>2</sup>-Hybridorbital des Carbenkohlenstoffatoms, hauptsächlich als starke σ-Donorliganden. Durch die starke N→C<sub>Carben</sub> π-Donation im freien Carben, welche maßgeblich für dessen Stabilität verantwortlich ist, wird das p(π)-Orbital am Carben-Kohlenstoffatom

stabilisiert, wodurch im Vergleich zu typischen „Fischer“- oder „Schrock“-Carbenkomplexen nur eine vernachlässigbar kleine bzw. sehr schwache <sup>[22,23]</sup>  $R_2C \leftarrow ML_n$   $\pi$ -Rückbindung vorliegt. Deshalb besteht eine bemerkenswerte Ähnlichkeit zwischen N-Heterocyclischen Carbenen und Organophosphan-Liganden. Wie in eigenen Arbeiten <sup>[24]</sup> und in den Gruppen von *Nolan* <sup>[25]</sup> und *Herrmann* <sup>[26]</sup> gezeigt wurde, handelt es sich aber bei N-Heterocyclischen Carbenen um generell bessere Donor-Liganden als die besten Phosphan-Donorliganden. Zudem lässt sich der sterische Anspruch der N-Heterocyclischen Carbene durch die Wahl verschiedener Substituenten an den beiden Stickstoffatomen bzw. den beiden Kohlenstoffatomen im Rückgrat des Carbens variieren. Auch Chelat-Carbenliganden mit zwei und drei N-Heterocyclischen Carben-Gruppen sind bekannt und erweitern dadurch das Anwendungsspektrum dieses Ligandensystems.

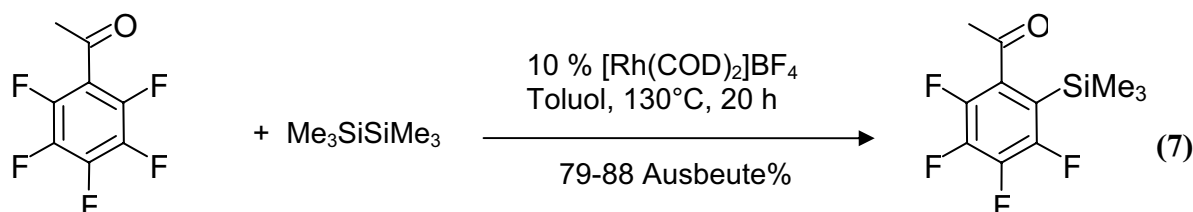
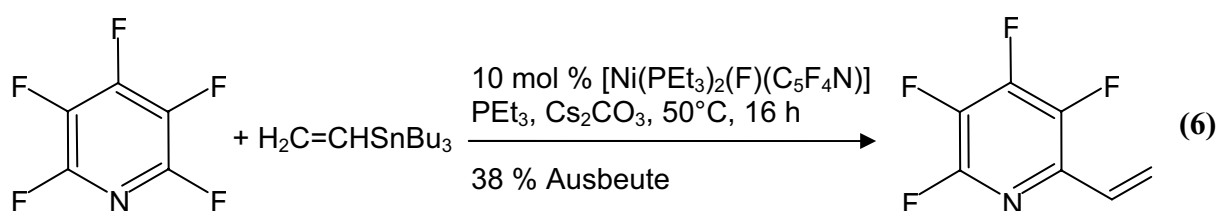
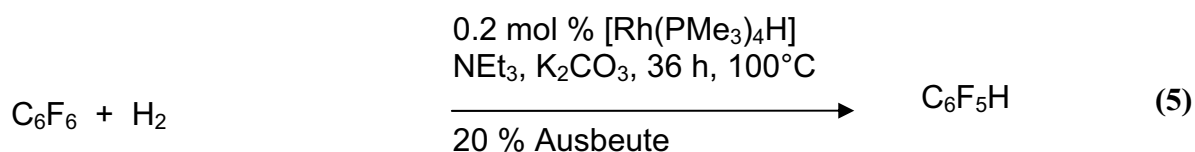
Aus diesen Gründen werden N-Heterocyclische Carbene zunehmend als Coliganden, sogenannte „spectator ligands“, in der Organometallchemie verwendet. Auch viele Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen sind bekannt, bei welchen die katalytisch aktive Spezies N-Heterocyclische Carbene als Liganden enthält, wie beispielsweise in Heck-, Suzuki-, Sonogashira-, Stille- und Kumada-Kupplungen, Arylaminierungs- und Hydrosilylierungs-Reaktionen, Hydrierungen, Hydroformulierungen, Cyclopropanierungen und Olefinmetathesen <sup>[14]</sup>. Besonders hervorzuheben sind die von *Herrmann et al.* entwickelten, sehr aktiven Olefinmetathese-Katalysatoren, bei denen das aktive Metallzentrum von N-Heterocyclischen Carbenen koordiniert ist <sup>[14]</sup>.

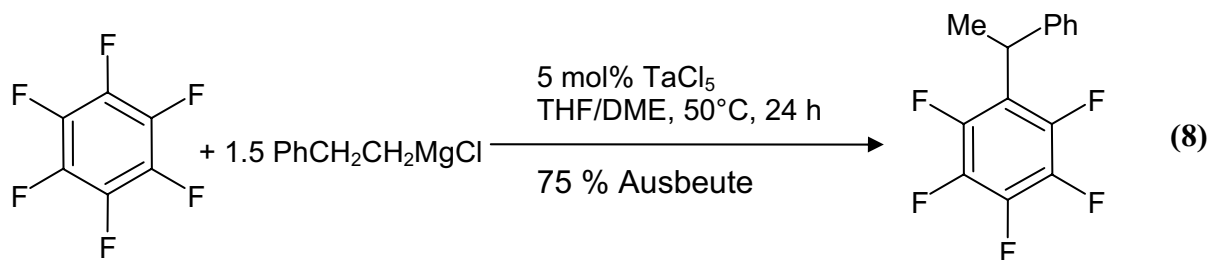
### 1.3 C-F-Aktivierung durch Übergangsmetallkomplexe

Fluororganische Verbindungen zeichnen sich durch außergewöhnliche chemische und physikalische Eigenschaften aus. So ist die C-F-Bindungsenthalpie sehr hoch (C-F: 116 kcal/mol; C-H: 104 kcal/mol; C-C: 83 kcal/mol) <sup>[27]</sup>, das Fluoratom besitzt einen kleinen van der Waals-Radius und das an die Fluoratome gebundene Kohlenstoffatom wird gegenüber Nucleophilen abgeschirmt. Fluororganische Verbindungen sind in der Regel gegenüber Hydrolyse und oxidativem Abbau inert. Zudem weist die C-F-Bindung ein starkes Dipolmoment auf, wobei jedoch in perfluorierten organischen Verbindungen nur sehr schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen auftreten. So werden perfluorierte organische Verbindungen als hochresistente Polymere (Polytetrafluorethen, Polytrichlortrifluorethen, perfluorierte Polyether), Schmierstoffe (langkettige Perfluorkohlenwasserstoffe, Perfluorpolyether) und Lösungsmittel (Perfluorocycloalkane) eingesetzt. Fluorhaltige organische Verbindungen werden aufgrund der Inhibition durch die hohe C-F-Bindungsenergie und die daraus folgende metabolische

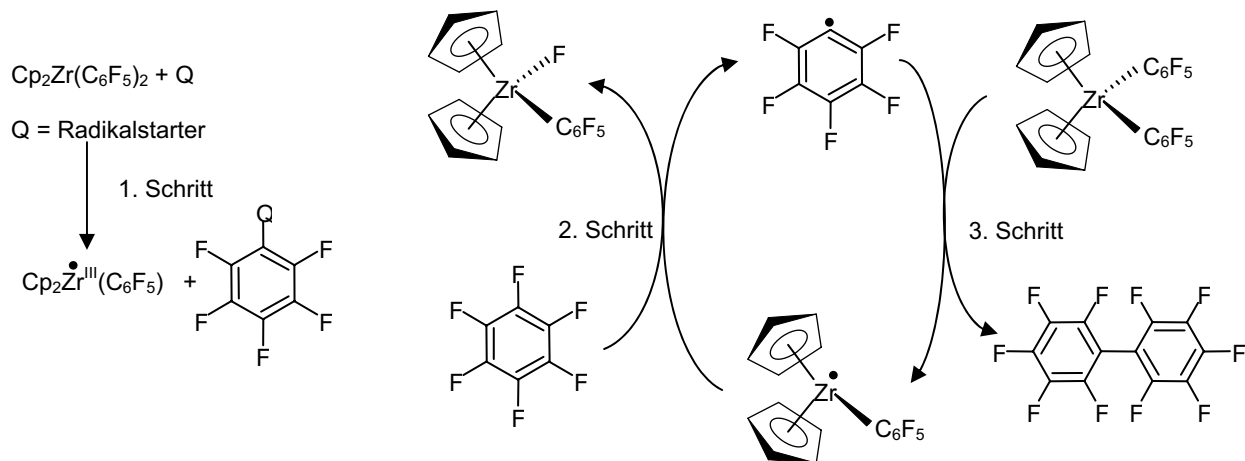
Stabilisierung, der Erhöhung der Lipophilie und der „orthogonalen Reaktivität“ von Fluor und Wasserstoff auch immer häufiger als Pharmazeutika verwendet. Auch die Verwendung von fluororganischen Verbindungen in Flüssigkristall-Bildschirmen wurde in den letzten Jahren stark vorangetrieben <sup>[27]</sup>.

In Anbetracht der besonderen Eigenschaften dieser Verbindungen wurden in den letzten Jahren vermehrt Arbeiten auf dem Gebiet der intra- und intermolekularen Übergangsmetall-vermittelten Spaltung von aromatischen, olefinischen und aliphatischen C-F-Bindungen in homogenen Medien durchgeführt <sup>[28,29,33]</sup>. Durch solche C-F-Aktivierungsreaktionen werden häufig Metallfluoride gebildet, welche potenziell funktionalisiert werden können, um bestimmte Katalysen durchzuführen. Bislang sind jedoch nur sehr wenige Beispiele für solche katalytischen Umsetzungen bekannt <sup>[31,30,32,33a]</sup>. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Reaktionen an niedrig fluorierten Alkyl- und Arylverbindungen wie Kreuzkupplungen mit Grignard-Reagenzien <sup>[30,31b,e,c,35]</sup> und Aryl-Boronsäuren <sup>[31a,h,i]</sup> sowie Aminierungsreaktionen <sup>[100]</sup>. An perfluorierten Aromaten sind nur die Rhodium-vermittelte Hydrodefluorierung von Hexafluorbenzol (Gl. 5) <sup>[32]</sup>, die Nickel-katalysierte Kreuzkupplung des Pentafluorpyridins mit Vinyl-tri-*n*butyl-Stannan (Gl. 6) <sup>[33a]</sup>, die Silylierung von Pentafluoracetophenon (Gl. 7) <sup>[34]</sup> und die Kreuzkupplung von Hexafluorbenzol mit 2-Phenylethylmagnesiumchlorid (Gl. 8) <sup>[35]</sup> bekannt.





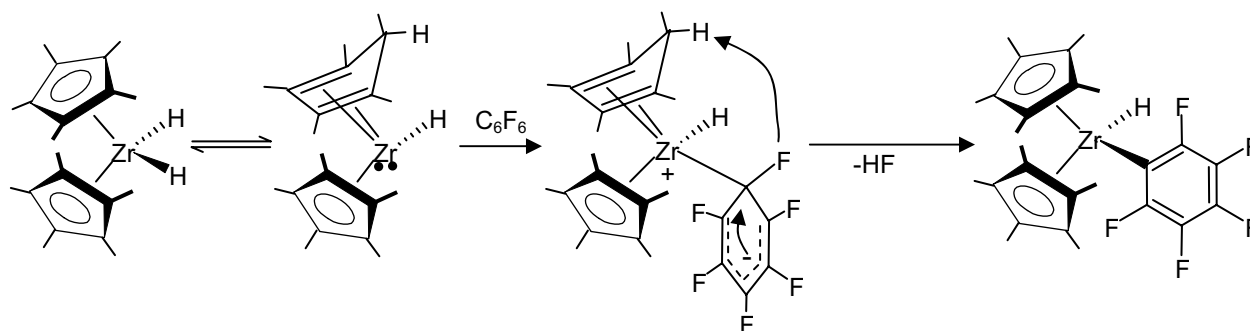
Für die Übergangsmetall-vermittelte C-F-Bindungsspaltung werden drei verschiedene Wege diskutiert, nämlich ein radikalischer-, ein nukleophiler- und ein konzertierter Mechanismus <sup>[28b]</sup>. Bei der radikalischen C-F-Aktivierung wird durch einen Radikalstarter bzw. eine Eliminierungsreaktion ein reaktives Komplexfragment erzeugt, welches ein Fluoratom vom organischen Substrat abstrahiert. Dabei bildet sich ein Metall-Fluorokomplex sowie ein organisches Radikal, welches in einer Kettenreaktion wiederum mit dem eingesetzten Metallkomplex reagiert. Ein Beispiel dazu, die C-F-Aktivierung von Hexafluorbenzol mit  $[\text{Zr}(\text{Cp})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$  <sup>[36]</sup>, ist in Schema 1 dargestellt.



**Schema 1:** Radikalischer Mechanismus der C-F-Aktivierung von Hexafluorbenzol mit  $[\text{Zr}(\text{Cp})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ .

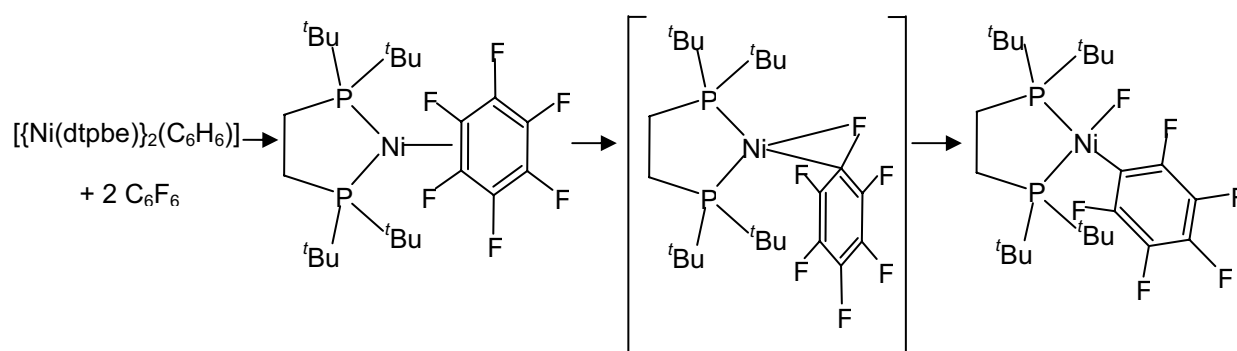
Bei der nukleophilen C-F-Bindungsspaltung greift ein Metallkomplexfragment nukleophil am Fluororganyl (normalerweise hochfluorierte Aromaten) an, wobei sich ein „Meisenheimer-Komplex“ bildet. In diesem sind das Metallatom und das zu abstrahierende Fluoratom gemeinsam an einem Kohlenstoffatom gebunden. Aus diesem „Meisenheimer-Komplex“ bilden sich dann unter C-F-Bindungsspaltung die entsprechenden C-F-Aktivierungsprodukte. Dieser Mechanismus wird zum Beispiel für die C-F-Aktivierung von Hexafluorbenzol mit  $[\text{Zr}(\text{Cp}^*)_2(\text{H})_2]$  <sup>[37]</sup> postuliert und ist in Schema 2 abgebildet.





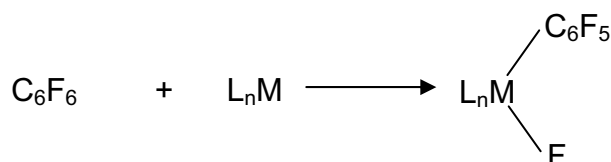
**Scheme 2:** Nukleophiler Mechanismus der C-F-Aktivierung von Hexafluorbenzol mit [Zr(Cp\*)<sub>2</sub>(H)<sub>2</sub>].

Bei der konzertierten, oxidativen Addition von Fluoraromaten wird als Übergangszustand eine Koordination des Übergangsmetallkomplexes an eine C-F-Bindung postuliert. Aus diesem energetisch sehr ungünstigen Intermediat bildet sich dann in einer konzertierten Reaktion unter oxidativer Addition das C-F-Aktivierungsprodukt, ein Organyl-Fluoro-Metallkomplex. Dieser Mechanismus wird vor allem für die C-F-Aktivierung mit d-elektronenreichen Übergangsmetallen wie Nickel, Palladium, Platin und Rhodium postuliert, wobei es sich beim Fluororganyl meist um Fluoraryle oder -olefine handelt, welche zuvor über eine der Doppelbindungen an das Metallatom koordiniert sind. Dieser Mechanismus wurde beispielsweise für die C-F-Bindungsspaltung von Hexafluorbenzol mit [Ni(dtbe)] postuliert und experimentell<sup>[44]</sup> sowie theoretisch untersucht<sup>[38]</sup>. Der Mechanismus für diese Reaktion ist in Schema 3 dargestellt.



**Scheme 3:** Konzertierter Mechanismus der C-F-Aktivierung von Hexafluorbenzol mit [Ni(dtbe)].

Die konzertierte, oxidative Addition von Hexafluorbenzol wurde dabei erstmals 1977 von *Fahey* und *Mahan*<sup>[42]</sup> mit Hilfe von [Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] beschrieben, wobei sich das Produkt [Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(F)(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)] aber nur sehr langsam und mit einer Ausbeute von 7% bildete. In den folgenden Jahren wurde die Insertion verschiedener Metallkomplexfragmente in eine C-F-Bindung des Hexafluorbenzols beschrieben. Diese Reaktionen sind in Tabelle 1 dargestellt.



Metallkomplexfragment	Reaktionsbedingungen	Reaktionszeit
[Pt(dtbpm)] <sup>[41a]</sup>	Solvens C <sub>6</sub> F <sub>6</sub> , RT	8 Tage
[Rh(Cp <sup>*</sup> )(PMe <sub>3</sub> )] <sup>[43]</sup>	Solvens C <sub>6</sub> F <sub>6</sub> , RT	26 Stunden
[Ni(dtbe)] <sup>[44]</sup>	1.0 Äq. C <sub>6</sub> F <sub>6</sub> , RT	„Tage“
[Ni(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>[39e]</sup>	1.2 Äq. C <sub>6</sub> F <sub>6</sub> , RT	4 Wochen

**Tabelle 1:** Konzertierte, oxidative Addition von Hexafluorbenzol mit Übergangsmetallkomplexen.

Die C-F-Aktivierung mit diesen Komplexfragmenten erfordert entweder einen großen Überschuss an Hexafluorbenzol (Verwendung von Hexafluorbenzol als Solvens), oder die Reaktion dauert bei Raumtemperatur sehr lange. Es wurden dabei elektronenreiche, späte Übergangsmetallkomplexe verwendet, welche durch Phosphanliganden als starke  $\sigma$ -Donoren stabilisiert sind.

## 1.4 C-C-Aktivierung durch Übergangsmetallkomplexe

Die Übergangsmetall-assistierte Aktivierung (Spaltung) von C-C-Bindungen in homogenen Medien stellt ein Forschungsgebiet von großem Interesse dar, um eventuell neue Prozesse auf dem Gebiet der organischen Synthese zu entwickeln<sup>[45]</sup>. Dabei wird jedoch die Aktivierung von C-H-Bindungen wesentlich häufiger beobachtet als die C-C-Bindungsspaltung<sup>[46]</sup>. Diese lässt sich zum einen darauf zurückführen, dass das Metallatom im Allgemeinen einen besseren Zugang zu C-H-Bindungen im Vergleich zu C-C-Bindungen hat, die in der Regel durch die C-H-Bindungen in gewissem Maße „abgeschirmt“ werden. Auch ist die statistische Häufigkeit von C-H-Bindungen in Alkanen, Alkenen und Alkinen oft höher als diejenige von C-C-Bindungen. Zum anderen sind es auch thermodynamische Argumente, welche für die bevorzugte Insertion von Metallkomplex-fragmenten in eine C-H-Bindung sprechen. So sind M-H-Bindungen im Vergleich zu M-C-Bindungen in Übergangsmetall-Verbindungen im Allgemeinen stärker<sup>[47]</sup>. In einigen Fällen ist die C-C-Aktivierung jedoch thermodynamisch günstiger als die Spaltung von