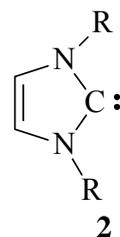
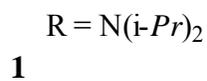


# Kapitel 1

## Einleitung

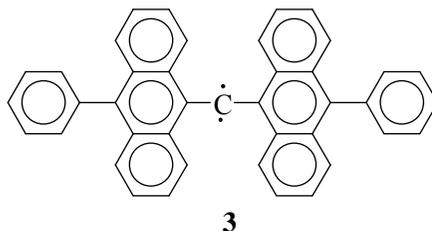
### 1.1. Hintergrund

Seit den spektakulären Synthesen der ersten freien stabilen Carbene von G. Bertrand *et al.* <sup>[1]</sup> 1988 und A. J. Arduengo *et al.* <sup>[2]</sup> 1991 haben sich die Chemiker zunehmend für diese Verbindungsklasse <sup>[3]</sup> und ihre Hauptgruppenanaloge <sup>[4]</sup> interessiert. Während das Bertrand-Carben **1** (Trimethylsilyl- $\lambda^3$ -Phosphinocarben- $\lambda^5$ -phospha-acetylen) als Öl anfällt, kann das Arduengo-Carben **2** (1,3-Di-1-adamantyl-imidazol-2-yliden) kristallisiert werden. Das Interesse an dieser Verbindungsklasse erwächst einerseits aus ihrer faszinierenden elektronischen Struktur und ihrer potentiell attraktiven Reaktivität mit den damit verbundenen Syntheseoptionen sowohl in der klassischen organischen Chemie als auch in der Koordinationschemie <sup>[2, 5]</sup>. Andererseits hat der Einsatz dieser Verbindungsklasse bei katalytischen Prozessen <sup>[6]</sup> und bei CVD-Prozessen (Chemical Vapor Deposition) <sup>[7]</sup> berechtigterweise bereits große Hoffnungen auf mögliche industrielle Anwendungen geweckt.



R = Adamantyl

Während **1** und **2** Carbene im Singulett-Zustand sind, berichteten H. Tomioka *et al.* 2001 über die erfolgreiche Darstellung des Triplettcarbens **3** [Bis(anthryl)-carben] mit einer Halbwertszeit von 19 Minuten in Lösung bei Raumtemperatur<sup>[8]</sup>. Derivate dieses Triplett-Carbentyps könnten als Grundsteine für organische Materialien mit interessanten ferromagnetischen Eigenschaften dienen.



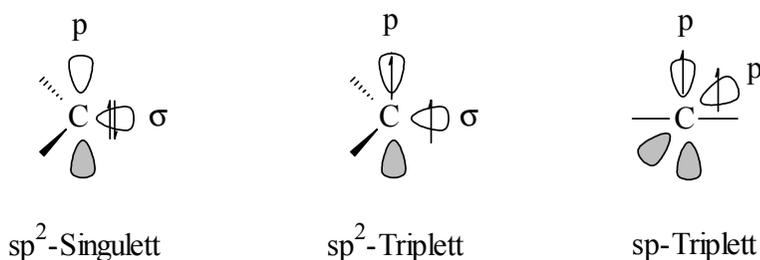
Neben den Carbenen sind einige isobale Carbenverbindungen<sup>[5]</sup> sowie Gruppe-14-Analoga bekannt. Hierzu gehören die Silylene<sup>[9]</sup>, Germylene<sup>[10, 11]</sup>, Stannylene<sup>[10, 11]</sup> und Plumbylene<sup>[11]</sup>. Von der Gruppe 13 sind Borenat<sup>[12]</sup> und Gallat<sup>[13]</sup> als ionische Verwandte literaturbekannt. In Gruppe 15 sind die Nitrenium-<sup>[14]</sup>, Phosphenium-<sup>[15]</sup>, Arsenium-<sup>[16]</sup>, Stilbenium-<sup>[17]</sup> sowie die Bismutheniumionen<sup>[18]</sup> zu erwähnen.

### 1.1.1. Carbene

Carbene werden definiert als ungeladene Verbindungen des zweibindigen Kohlenstoffs mit zwei nichtbindenden Elektronen. Abhängig vom Grad der Hybridisierung kann das Carbenkohlenstoffatom linear oder gewinkelt vorliegen. Die lineare Geometrie impliziert ein  $sp$ -hybridisiertes Carben-Zentrum mit zwei nichtbindenden degenerierten Orbitalen ( $p_x$  und  $p_y$ ). Mit zunehmender Abweichung von der Linearität wird die Degeneration schwächer und der  $sp^2$ -Charakter des Kohlenstoffatoms stärker. Das  $p_y$ -Orbital bleibt fast unverändert. Es wird normalerweise  $p_\pi$  genannt. Das  $p_x$ -Orbital stabilisiert sich durch zunehmenden  $s$ -Charakter und wird deshalb als  $\sigma$ -Orbital bezeichnet.

Im Grundzustand können die zwei nichtbindenden Elektronen dabei entweder ungepaart (Triplett-Zustand) oder gepaart (Singulett-Zustand) vorkommen. Im Triplett-Zustand befinden sich die Elektronen in zwei verschiedenen Orbitalen mit

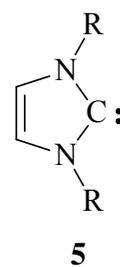
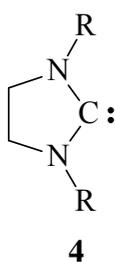
parallelem Spin entweder im  $sp^2$ - und im  $p_y$ -Orbital ( $sp^2$ -Triplet) oder in den  $p_x$  und  $p_y$ -Orbitalen ( $sp$ -Triplet). Daher wird für das Molekül richtig eine  $\sigma^1 p_\pi^1$ - oder  $p^2$ -Elektronenkonfiguration beschrieben. Eine exakt lineare Geometrie stellt den seltenen Grenzfall dar. Die meisten Carbene sind gewinkelt und ihre Grenzorbitale werden systematisch als  $\sigma$  und  $p_\pi$  bezeichnet. Im Gegensatz dazu liegen die zwei nichtbindenden Elektronen im Singulett-Zustand gepaart in den  $\sigma$ - oder  $p_\pi$ -Orbitalen ( $sp^2$ -Singulett) vor. Daher wird hier das Molekül richtig durch eine  $\sigma^2$ - oder  $p_\pi^2$ -Elektronenkonfiguration beschrieben, wobei die  $\sigma^2$ -Konfiguration im Allgemeinen stabiler als  $p_\pi^2$  ist.



In den letzten fünf Jahrzehnten spielten Carbene nur als reaktive Zwischenstufen in vielen Reaktionen eine Rolle. Es wurde angenommen, dass Carbene nicht hinreichend stabil sind, um in makroskopischen Mengen bei Raumtemperatur isoliert werden zu können. Jedoch haben die überraschenden Synthesen der stabilen Singulett-Phosphinocarbene <sup>[1]</sup> und der Imidazol-2-ylidene <sup>[2]</sup> diese Ansicht revidiert. Deren Stabilität wird durch die Phosphor- bzw. Stickstoffsubstituenten am Carbenatom gewährleistet. Die exakte Beschreibung ihrer elektronischen Konfigurationen ist immer noch Gegenstand der Debatte <sup>[5(h), 19]</sup>.

Die Stabilisierung der Carbene wird durch thermodynamische und kinetische Faktoren bestimmt. Singulett-Carbene werden durch die Erhöhung der Elektronendichte im freien p-Orbital stabilisiert. Dies kann entweder durch den Einbau von Substituenten mit einem +M-Effekt oder durch eine Einbindung des p-Orbitals in ein cyclisch konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem erreicht werden. In Imidazol-2-ylidenen stabilisiert zuerst die große Elektronegativität des Stickstoffs das nichtbindende Elektronenpaar am Kohlenstoffzentrum in der Ringebene durch

einen induktiven  $\sigma$ -Effekt. Weiterhin kann das unbesetzte Orbital am Kohlenstoff durch mesomere Wechselwirkung mit dem nichtbindenden Elektronenpaar des Stickstoffs stabilisiert werden. Dies liefert etwa 70 kcal/mol der Stabilisierungsenergie; weitere 26 kcal/mol Energiebeitrag zur Stabilisierung ergeben sich aus der Berücksichtigung der  $(4n + 2)$  Hückelkonfiguration im ungesättigten Ring. Sowohl die planare Geometrie als auch im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stark entschirmte Protonen bei 6.91 ppm <sup>[2]</sup> unterstützten die angenommene aromatische Natur des Heterocyclus. Triplett-Carbene können durch Delokalisation der ungepaarten Elektronen mit benachbarten Atomen unter Absenkung ihrer thermodynamischen Energie stabilisiert werden. Ein Angriff auf dem reaktiven Carbenkohlenstoff kann durch sterisch anspruchsvolle Substituenten erschwert werden. Durch die Einführung sperriger Substituenten an den Stickstoffzentren wird die Stabilität von isolierbaren Carbenen deutlich erhöht <sup>[20]</sup>. Gleiches gilt für die Analoga der Silylen- und Germlyen-Verbindungen. Im Falle der CC-gesättigten Carbene vom Typ **4** sind die Carbene nur stabil bei  $\text{R} = t\text{-Bu}$  und sterisch anspruchsvolleren Resten. Eine rasche Dimerisierung zu Entetraminen verhindert die Isolierung der Diamino-Carbene mit  $\text{R} = i\text{-Pr}$ , Et und Me. Dies steht in offensichtlichem Kontrast zu den CC-ungesättigten Carbenen **5**, die als stabile Spezies sogar mit  $\text{R} = \text{Methyl}$  isoliert wurden können.



Der Einfluss des Substituenten auf die Multiplizität des Grundzustandes der Carbene wird in Bezug auf elektronische (induktive und mesomere Effekte) sowie sterische Wirkungen analysiert.

$\sigma$ -Elektronenziehende Substituenten erzeugen am Carbenkohlenstoff eher einen Singulett-Zustand als einen Triplett-Zustand. Harrison *et al.* <sup>[21]</sup> zeigten, dass der

Grundzustand von Triplett zu Singlett übergeht, wenn die Substituenten von elektropositivem Lithium zu Wasserstoff und weiter zum elektronegativen Fluor wechseln, obwohl mesomere Effekte für Fluor bestimmt auch eine Rolle spielen. Die  $\sigma$ -elektronenziehenden Substituenten stabilisieren das nichtbindende  $\sigma$ -Orbital durch eine Steigerung seines s-Charakters und lassen das  $p_\pi$ -Orbital unverändert. Die  $\sigma$ - $p_\pi$ -Lücke nimmt auf diese Art zu und der Singulettzustand ist bevorzugt. Im Gegensatz dazu führt ein  $\sigma$ -elektronenabgebender Substituent zu einer kleineren  $\sigma$ - $p_\pi$ -Lücke, was den Triplett-Zustand eher bevorzugt.

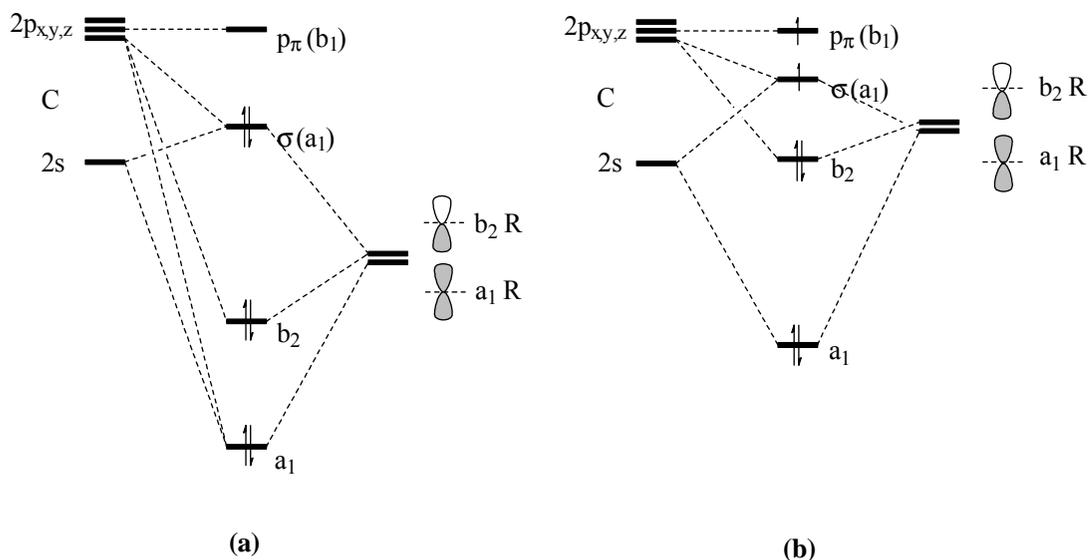


Abbildung 1.1. Der Einfluss Induktiver Effekte auf die Multiplizität des Grundzustands der Carbene [(a).  $\sigma$ -elektronenziehender Substituent (b).  $\sigma$ -elektronenabgebender Substituent]

Obwohl induktive Effekte die Grundzustand-Multiplizität einiger Carbene wie den Triplett-Zustand bei der Li-C-Li Anordnung bestimmen<sup>[21]</sup>, können auch mesomere Effekte eine signifikante Rolle spielen<sup>[22]</sup>. Die mesomeren Effekte bestehen aus der Interaktion des Kohlenstoff-Orbitals ( $s$ ,  $p_\pi$  oder  $p_x$ ,  $p_y$ ) und den entsprechenden  $p$ - oder  $\pi$ -Orbitalen der zwei Carben-Substituenten. Nach Fleming<sup>[23]</sup> können die mit einem Carben-Zentrum interagierenden Substituenten in zwei Gruppen eingeteilt werden, wobei X für  $\pi$ -elektronabgebende Gruppen wie -F, -Cl, -Br, -I, -NR<sub>2</sub>, -PR<sub>2</sub>, -OR, -SR und -SR<sub>3</sub> und Z für  $\pi$ -elektronziehende Gruppen wie -COR, -CN, -CF<sub>3</sub>, -BR<sub>2</sub>, -SiR<sub>3</sub> und -PR<sub>3</sub><sup>+</sup> steht. Deshalb können die Singulett-Carbene entsprechend