

Julius-Maximilians-Universität Würzburg



Tris(pentafluorethyl)difluorphosphoran als *Lewis*-saure  
Komponente von Frustrierten *Lewis*-Paaren und als  
Fluorid-Akzeptor in der Übergangsmetallchemie

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

vorgelegt von

**Steffen Albert Föhrenbacher**

aus Sigmaringen

Würzburg 2021



Eingereicht am: \_\_\_\_\_

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

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Udo Radius
2. Gutachter: Prof. Dr. Maik Finze

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Udo Radius
2. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze
3. Prüfer: \_\_\_\_\_

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: \_\_\_\_\_

Doktorurkunde ausgehändigt am: \_\_\_\_\_



Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente wurden im Zeitraum von Juni 2017 bis Mai 2021 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Leitung von Prof. Dr. Udo Radius und Prof. Dr. Maik Finze durchgeführt.



# Inhaltsverzeichnis

|  |     |
|--|-----|
| 1 Einleitung.....  | 1   |
| 1.1 Substitutionsmuster von <i>Lewis</i> -Säuren und Variation der stereoelektronischen Eigenschaften .....  | 4   |
| 1.2 Eigenschaften und Auswahl von <i>Lewis</i> -Säuren .....   | 17  |
| 1.3 Quantifizierung der <i>Lewis</i> -Acidität.....  | 18  |
| 1.4 Stabilität schwach koordinierender Anionen (WCAs) und ihre Zersetzungswegen .....  | 22  |
| 1.5 Verfügbarkeit von <i>Lewis</i> -Säuren und Synthonen für <i>Lewis</i> -Säuren .....  | 36  |
| 1.6 Löslichkeit der gebildeten Salze: Einfluss des WCAs .....  | 44  |
| 1.7 Umweltaspekte von <i>Lewis</i> -Säuren und der daraus gebildeten WCAs .....  | 44  |
| 1.8 Ausgewählte katalytische Anwendungen kationischer Übergangsmetall-Komplexe, die durch die Reaktion mit <i>Lewis</i> -Säuren generiert werden ..... | 45  |
| 1.8.1 Olefinpolymerisation .....   | 45  |
| 1.8.2 Reduktion von Kohlendioxid mit Hydrosilanen .....  | 50  |
| 1.8.3 Carbonylierung organischer Moleküle .....  | 64  |
| 1.8.4 Gold-Katalyse .....  | 69  |
| 2 Aufgabenstellung.....  | 82  |
| 3 Ergebnisse und Diskussion .....  | 83  |
| 3.1 Fluorid-Ionen-Affinität von $(C_2F_5)_3PF_2$ .....   | 84  |
| 3.2 Reaktivität des Phosphorans $(C_2F_5)_3PF_2$ gegenüber <i>N</i> -heterozyklischen Carbenen .....   | 85  |
| 3.2.1 Addukt-Bildung von $(C_2F_5)_3PF_2$ mit sterisch wenig anspruchsvollen <i>N</i> -heterozyklischen Carbenen .....                                 | 87  |
| 3.2.2 Bildung „abnormal“ koordinierter $(C_2F_5)_3PF_2$ -Addukte mit sterisch anspruchsvollen <i>N</i> -heterozyklischen Carbenen .....                | 99  |
| 3.2.3 Addukt-Bildung von $(C_2F_5)_3PF_2$ mit <i>t</i> BuMelm .....  | 103 |
| 3.2.4 Addukt-Bildung von $(C_2F_5)_3PF_2$ mit Phosphanen.....  | 107 |
| 3.2.5 <i>N</i> -heterozyklische Carbene und $(C_2F_5)_3PF_2$ als Frustrierte <i>Lewis</i> -Paare   | 108 |

|  |     |
|--|-----|
| 3.3 Fluorid-Transfer von Übergangsmetall-Fluoridokomplexen auf (C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PF <sub>2</sub> ..  | 123 |
| 3.3.1 Fluorid-Transfer von Nickel-Verbindungen des Typs <i>trans</i> -[Ni( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> (Ar <sup>F</sup> )(F)] auf das Phosphoran (C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PF <sub>2</sub> ..... | 124 |
| 3.3.2 Reaktivität von <i>trans</i> -[Ni( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> (Ar <sup>F</sup> )(Solv)] <b>FAP</b> gegenüber 2-Elektronen-Donorliganden .....   | 135 |
| 3.3.3 Fluorid-Transfer von [(Dipp <sub>2</sub> Im)Cu(F)] ( <b>32</b> ) auf das Phosphoran (C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PF <sub>2</sub> .....  | 141 |
| 3.3.4 Fluorid-Transfer von [(Cp) <sub>2</sub> Ti(F) <sub>2</sub> ] ( <b>33</b> ) auf das Phosphoran (C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PF <sub>2</sub> .  | 154 |
| 3.4 Fluorid-Transfer von Verbindungen des Typs [(NHC)Cu(F)] auf das Phosphoran (C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PF <sub>2</sub> .....   | 158 |
| 3.4.1 Darstellung von Verbindungen des Typs [(NHC)Cu(F)].....  | 160 |
| 3.4.2 Fluorid-Transfer auf das Phosphoran (C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PF <sub>2</sub> in Abwesenheit stabilisierender Donorliganden .....  | 169 |
| 3.4.3 Fluorid-Transfer auf das Phosphoran (C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PF <sub>2</sub> in Anwesenheit stabilisierender Donorliganden .....  | 171 |
| 3.4.4 Versuche zur Verwendung von [(NHC)Cu(LB)] <b>FAP</b> in der Katalyse .....   | 198 |
| 3.4.5 Photophysikalische Eigenschaften einiger dargestellter Kupfer-Komplexe .....   | 199 |
| 4 Experimenteller Teil.....  | 203 |
| 4.1 Allgemeine Anmerkungen .....   | 203 |
| 4.1.1 Arbeitstechniken .....   | 203 |
| 4.1.2 Lösungsmittel .....  | 203 |
| 4.1.3 Startmaterialien .....   | 204 |
| 4.1.4 Spektroskopische Methoden .....  | 204 |
| 4.1.5 Analytische Methoden .....   | 207 |
| 4.1.6 Quantenmechanische Berechnungen .....  | 207 |
| 4.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen .....   | 209 |
| 4.2.1 Synthesen nach Literaturvorschriften .....   | 209 |
| 4.2.2 Modifizierte Synthesevorschriften.....   | 212 |



|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 4.3   | Reaktivität von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ gegenüber <i>Lewis</i> -Basen .....                       | 214 |
| 4.3.1 | Darstellung der $\text{NHC}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ -Addukte .....                             | 214 |
| 4.3.2 | Reaktivität von NHCs und $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ als Frustrierte <i>Lewis</i> -Paare .....        | 223 |
| 4.4   | Fluorid-Abstraktion von Übergangsmetall-Fluoridokomplexen .....   | 238 |
| 4.5   | Darstellung der Kupfer-Fluoridokomplexe .....   | 252 |
| 4.6   | Fluorid-Transfer von Kupfer-Fluoridokomplexen auf das Phosphoran $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$<br>..... | 259 |
| 5     | Kristallographischer Teil .....   | 283 |
| 5.1   | Allgemeine Anmerkungen .....  | 283 |
| 5.2   | Einkristallstrukturanalysen .....   | 283 |
| 5.3   | Kristallographische Daten .....   | 286 |
| 6     | Zusammenfassung .....   | 302 |
| 7     | Summary .....   | 309 |
| 8     | Anhang .....  | 316 |
| 8.1   | Liste der nummerierten Verbindungen .....   | 316 |
| 8.2   | Abkürzungsverzeichnis .....   | 320 |
| 9     | Publikationen .....   | 328 |
| 10    | Literaturverzeichnis .....  | 329 |
| 11    | Danksagung .....  | 366 |



## 1 Einleitung

Vor ungefähr einem Jahrhundert wurden *Lewis*-Säuren erstmals von Gilbert Lewis als Elektronenpaar-Akzeptoren beschrieben.<sup>[1]</sup> Seitdem entwickelten sich die Synthese von *Lewis*-Säuren und die Untersuchung ihrer Eigenschaften zu intensiv bearbeiteten Forschungsgebieten. Zum Beispiel wurde gezeigt, dass *Lewis*-Säuren effiziente Katalysatoren für verschiedene organische Reaktionen sind.<sup>[2]</sup> Sterisch anspruchsvolle *Lewis*-Säuren sind eine Komponente von Frustrierten *Lewis*-Paaren (FLPs),<sup>[3]</sup> die in der Lage sind H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> und viele weitere kleine Moleküle zu aktivieren. Der synergistische Effekt, der sich aus der Mischung einer geeigneten *Lewis*-Säure und einem Übergangsmetall-Komplex ergeben kann, führt in manchen Fällen zu einer katalytischen Aktivität, die alleine vom Metall-Komplex nicht erreicht werden kann. Zum Beispiel sind *Lewis*-Säuren wichtige Cokatalysatoren für die Aktivierung von Übergangsmetall-basierten Präkatalysatoren. In solch einem Fall führt die Abstraktion eines Halogenid-, Hydrid-, [CH<sub>3</sub>]<sup>-</sup>- oder Alkoxyat-Anions von einem Übergangsmetall-Komplex durch eine *Lewis*-Säure zur Bildung eines kationischen Komplexes, der die aktive Spezies der Katalyse darstellt. Zum Beispiel sind Methylaluminoxan (MAO),<sup>[4]</sup> Tris(pentafluorphenyl)boran B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>[5]</sup> und verwandte Moleküle<sup>[6]</sup> weit verbreitete *Lewis*-Säuren, die zur Aktivierung von Gruppe 4 Metallocenen, welche Präkatalysatoren für die Olefinpolymerisation sind, verwendet werden.<sup>[7]</sup> Die Untersuchung von *Lewis*-Säuren ist eng verknüpft mit schwach koordinierenden Anionen (weakly coordinating anions = WCA),<sup>[8]</sup> da die *Lewis*-Säuren durch die Reaktion mit einem Metall-Komplex oft in WCAs umgewandelt werden. Außerdem kann die Verwendung eines Metall-Komplexes zusammen mit einer *Lewis*-Säure zu einer Tandem-Katalyse führen, wobei zwei katalytische Prozesse kombiniert werden.<sup>[9]</sup> Hierbei wird einer der beiden Vorgänge durch den Übergangsmetall-Komplex katalysiert und der andere durch die *Lewis*-Säure. Zum Beispiel wird die Reduktion von CO<sub>2</sub> zu CH<sub>4</sub> mit tertiären Silanen durch Kooperation verschiedener Übergangsmetall-Komplexe mit *Lewis*-Säuren erreicht. Dabei koordiniert der Metall-Komplex an CO<sub>2</sub>, wodurch dieses aktiviert und der erste Reduktionsschritt katalysiert wird. Die zweite Reduktion wird durch B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> begünstigt, welches mit dem Silan wechselwirkt, und dadurch den zweiten Reaktionsschritt ermöglicht. In diesem speziellen System erfüllt das Boran zwei Aufgaben. Neben der Aktivierung des Silans

wird es auch zur Ionisierung des Metall-Komplexes benötigt, wodurch dieser elektrophiler wird und mit CO<sub>2</sub> reagiert (siehe Kapitel 1.8.2).

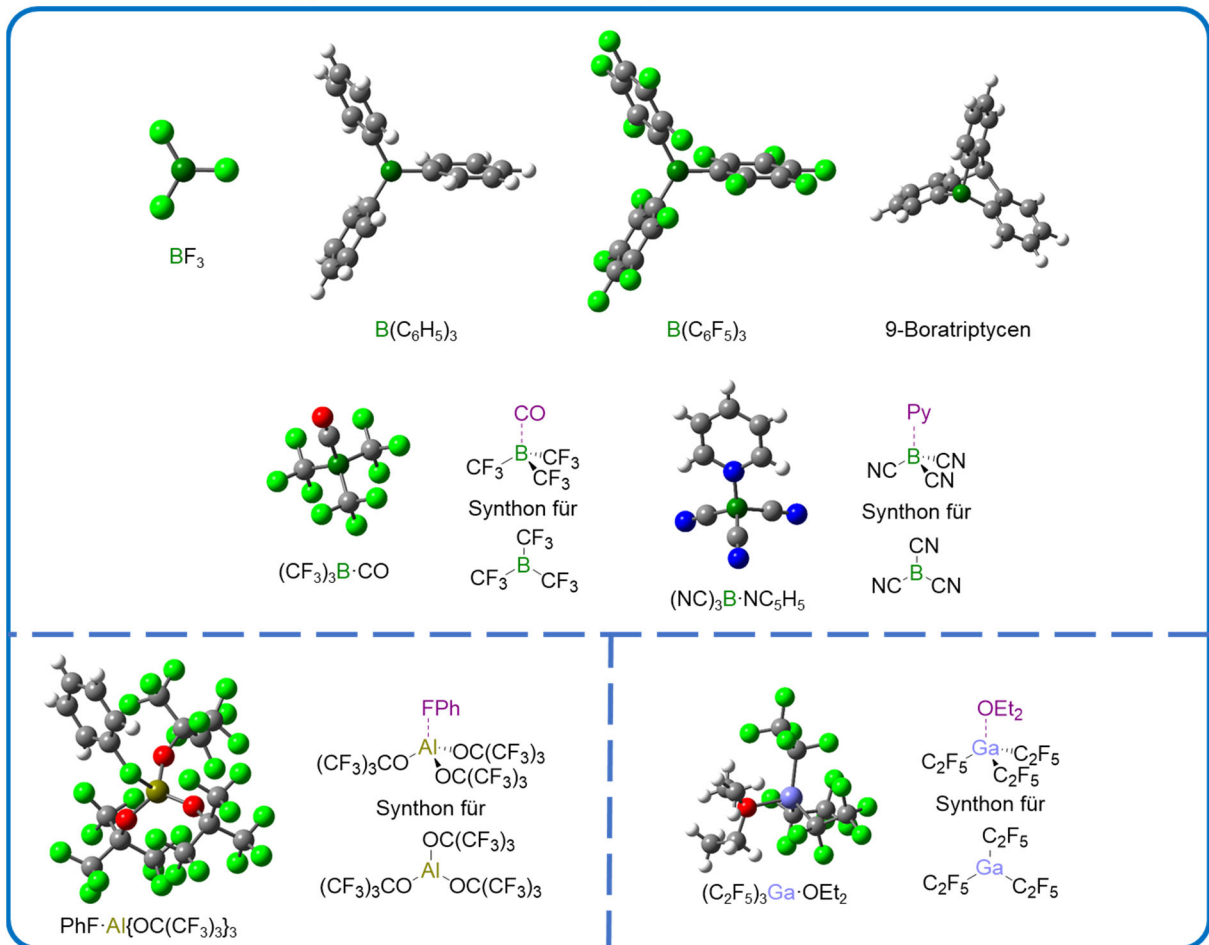
Die Reaktion von *Lewis*-Säuren mit Distickstoff-Komplexen von Übergangsmetallen stellt einen Zugang zur Funktionalisierung von N<sub>2</sub> dar.<sup>[10]</sup> Die kooperativen Effekte, die durch gleichzeitige Verwendung von Übergangsmetall-Komplexen und *Lewis*-Säuren erzielt werden können, wurden von Wang und Xi<sup>[11]</sup> sowie von Becica und Dobereiner<sup>[12]</sup> zusammengefasst. Die Bedeutung von *Lewis*-Säuren spiegelt sich auch darin wider, dass einige Übersichtsartikel, die sich mit den Eigenschaften und den Anwendungsmöglichkeiten von *Lewis*-Säuren beschäftigen, verfasst wurden, wobei insbesondere Bor-basierte *Lewis*-Säuren intensiv untersucht wurden.<sup>[2c,6,13]</sup> Ein kürzlich erschienener Übersichtsartikel befasst sich mit besonders starken *Lewis*-Säuren, den sogenannten *Lewis*-Supersäuren (siehe Kapitel 1.3).<sup>[14]</sup> In einigen der folgenden Abschnitte wird die Synthese kationischer Übergangsmetall-Komplexe, die durch Transfer eines Anions auf eine *Lewis*-Säure von neutralen Metall-Präkursoren erhalten werden, vorgestellt. Hierbei liegt der Fokus auf neutralen p-Block-*Lewis*-Säuren. Geladene *Lewis*-Säuren wie zum Beispiel Phosphenium-, Phosphonium-<sup>[15]</sup> oder Silylkationen<sup>[16]</sup> werden nicht berücksichtigt.

Zunächst werden verschiedene Möglichkeiten, die sterischen und die elektronischen Eigenschaften von *Lewis*-Säuren zu steuern, vorgestellt. Danach werden verschiedene Vor- und Nachteile einiger *Lewis*-Säuren behandelt, wobei wichtige Kriterien wie zum Beispiel die *Lewis*-Acidität, Verfügbarkeit (synthetisch und kommerziell), chemische Stabilität der daraus gebildeten WCAs und Biokompatibilität der *Lewis*-Säuren diskutiert werden. Anschließend werden ausgewählte katalytische Anwendungen kationischer Übergangsmetall-Komplexe, die durch die Reaktion neutraler Metall-Komplexe mit *Lewis*-Säuren erhalten werden, vorgestellt.

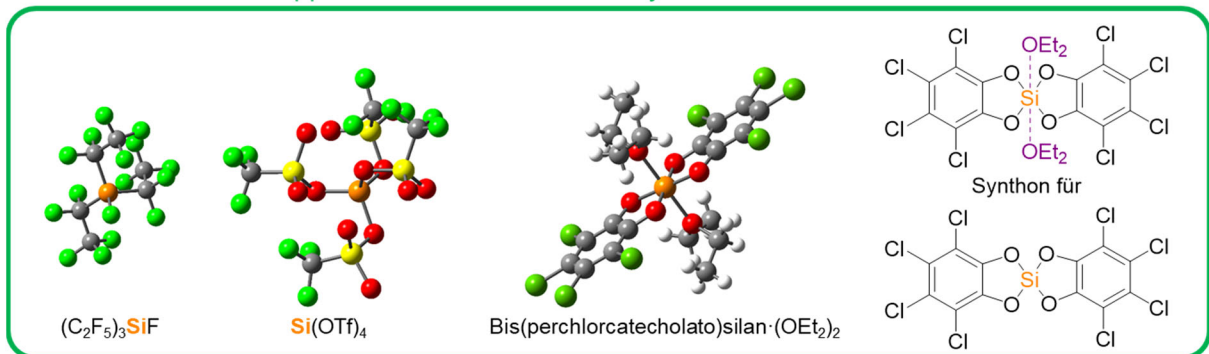
Abbildung 1 gibt einen Überblick über einige der nachfolgend behandelten *Lewis*-Säuren, die ein Element der 13., 14. oder 15. Gruppe als *Lewis*-acides Zentrum haben.

# Einleitung

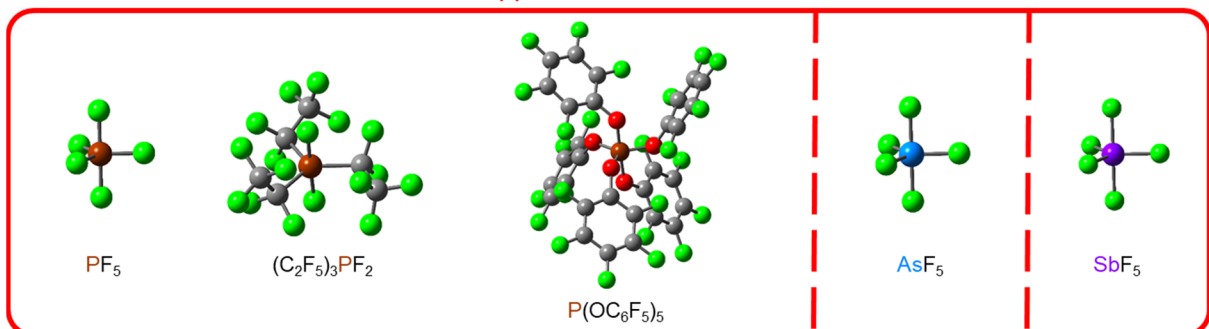
## Gruppe 13 Lewis-Säuren und Synthone für Lewis-Säuren



## Gruppe 14 Lewis-Säuren und Synthone für Lewis-Säuren



## Gruppe 15 Lewis-Säuren

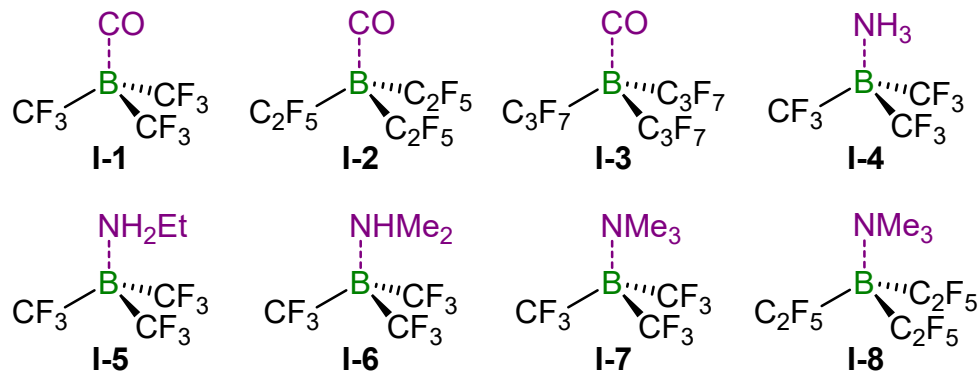


**Abbildung 1:** Wichtige Klassen von neutralen Lewis-Säuren mit Kugel-Stab-Modell-Darstellungen ausgewählter Lewis-Säuren und Synthone für Lewis-Säuren.

## 1.1 Substitutionsmuster von *Lewis*-Säuren und Variation der stereoelektronischen Eigenschaften

Eine gemeinsame Eigenschaft vieler *Lewis*-Säuren ist, dass sie aus einem Zentralatom bestehen, das von vielen elektronegativen Atomen oder Gruppen umgeben ist. Zu den einfachsten und meist verwendeten *Lewis*-Säuren zählen die Gruppe 13 und 15 Halogenide  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{AsF}_5$  und  $\text{SbF}_5$ . Da dreiwertige Borverbindungen ein vakantes  $p_z$ -Orbital am Boratom besitzen, können diese Moleküle als Paradebeispiele für *Lewis*-Säuren betrachtet werden. Folglich entwickelte sich die Synthese Bor-basierter *Lewis*-Säuren zu einem intensiv untersuchten Forschungsgebiet. Die formale Substitution der Fluorsubstituenten in  $\text{BF}_3$  durch stark elektronenziehende Gruppen erlaubt die Steuerung sowohl der elektronischen als auch der sterischen Eigenschaften der *Lewis*-Säure. Ein solcher stark elektronenziehender Substituent ist das Cyanid-Anion  $\text{CN}^-$ , das ein Pseudohalogenid ist. Der formale Austausch aller Fluoratome durch Cyano-Gruppen führt zu der sehr starken *Lewis*-Säure  $\text{B}(\text{CN})_3$ .<sup>[17]</sup> Die hohe *Lewis*-Acidität einer  $\text{B}(\text{CN})_3$ -Einheit wird durch die Tricyanoborat-Anionen, die als sehr stabile Baueinheiten in der Materialwissenschaft Verwendung finden, verdeutlicht.<sup>[18]</sup> Außerdem ist das verwandte  $[\text{B}(\text{CN})_3]^{2-}$ -Dianion bekannt. Salze hiervon wurden zur Darstellung verschiedener Tricyanoborat-Anionen verwendet.<sup>[19]</sup> Allerdings bildet  $\text{B}(\text{CN})_3$  im Festkörper über  $\text{B}-\text{C}\equiv\text{N}$ -Einheiten ein Koordinationspolymer,<sup>[20]</sup> was potentielle Anwendungsmöglichkeiten von  $\text{B}(\text{CN})_3$  als *Lewis*-Säure einschränkt. Die Reaktion von  $\text{BF}_3$  mit  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  ergibt das Addukt  $(\text{NC})_3\text{B}\cdot\text{NCSiMe}_3$ , das in das Pyridin-Addukt  $(\text{NC})_3\text{B}\cdot\text{NC}_5\text{H}_5$  umgewandelt werden kann.<sup>[18c]</sup> Dieses Addukt wurde als Synthone für die freie *Lewis*-Säure  $\text{B}(\text{CN})_3$  verwendet, was durch die Darstellung des 1,3-Bis(tricyanoboran)imidazol-Anions, welches als Vorstufe für das verwandte dianionische *N*-heterozyklische Carben (NHC) mit  $\text{B}(\text{CN})_3$ -Einheiten an beiden Stickstoffatomen des zentralen *N*-heterozyklischen Rings diente, demonstriert wurde.<sup>[21]</sup> Allerdings reduziert die Koordination des Pyridins in  $(\text{NC})_3\text{B}\cdot\text{NC}_5\text{H}_5$  die *Lewis*-Acidität des Borzentrums. Hinzu kommt, dass das koordinierende Pyridin durch die Substitution mit anderen *Lewis*-Basen freigesetzt werden kann. Dies führt häufig in katalytischen Prozessen zu weiteren Problemen, was die Nützlichkeit des Pyridin-Addukts von Tricyanoboran als maskierte *Lewis*-Säure verringert.

Eine weitere Möglichkeit zur Variation der Eigenschaften von Boranen stellt die Einführung von Perfluoralkyl-Gruppen dar (Abbildung 2). Die Anzahl verfügbarer Perfluoralkyl(fluor)borane  $R^nBF_{3-n}$  ( $n = 1-3$ ) ist allerdings gering.<sup>[22]</sup> Tris(perfluoralkyl)borane  $BR^F_3$ , Bis(perfluoralkyl)(fluor)borane  $R^F_2BF$  und Trifluormethyl(fluor)borane  $(CF_3)_nBF_{3-n}$  ( $n = 1-3$ ) sind instabil. Die einzigen stabilen Vertreter dieser Klasse von *Lewis*-Säuren sind Mono(perfluoralkyl)difluorborane  $(C_xF_{2x+1})BF_2$  ( $x \geq 2$ ).<sup>[22,23]</sup> Jedoch wurde gezeigt, dass Carbonyltris(trifluormethyl)boran  $(CF_3)_3B \cdot CO$  (**I-1**; Abbildung 2), welches durch partielle Solvolyse von  $K[B(CF_3)_4]$  in konzentrierter Schwefelsäure hergestellt wurde,<sup>[24]</sup> als Synthon für die unbekannte *Lewis*-Säure  $B(CF_3)_3$  dient, da es als Ausgangsverbindung für eine Reihe schwach koordinierender Borat-Anionen  $[(CF_3)_3BX]^-$  ( $X = F, Cl, C(=O)F, C(=O)NH_2, C \equiv N, C \equiv P, C \equiv As, \text{ etc.}$ ) verwendet werden kann.<sup>[25]</sup> Darüber hinaus wurde  $(CF_3)_3B \cdot CO$  (**I-1**) zur Darstellung kationischer Carbonyl-Komplexe verwendet (siehe Kapitel 1.8.3).<sup>[26]</sup> Die Carbonyle  $(C_2F_5)_3B \cdot CO$  (**I-2**; Abbildung 2) und  $(C_3F_7)_3B \cdot CO$  (**I-3**; Abbildung 2) mit längeren Perfluoralkyl-Ketten sind ebenfalls zugänglich, was die Bandbreite der verfügbaren maskierten Tris(perfluoralkyl)borane erweitert.<sup>[27]</sup> Zudem können die Amin-Addukte  $(C_nF_{2n+1})_3B \cdot NR^1R^2R^3$  ( $n = 1-4, 6$ ;  $R^1, R^2, R^3 = H, \text{ Alkyl}$ ) (**I-4-I-8**) als Synthone für die unbekanntenen freien *Lewis*-Säuren  $B(C_nF_{2n+1})_3$  betrachtet werden (Abbildung 2).<sup>[28]</sup>



**Abbildung 2:** Ausgewählte Carbonyl- und Amin-Addukte der unbekanntenen *Lewis*-Säuren  $B(C_nF_{2n+1})_3$  ( $n = 1, 2, 3$ ).<sup>[28]</sup>

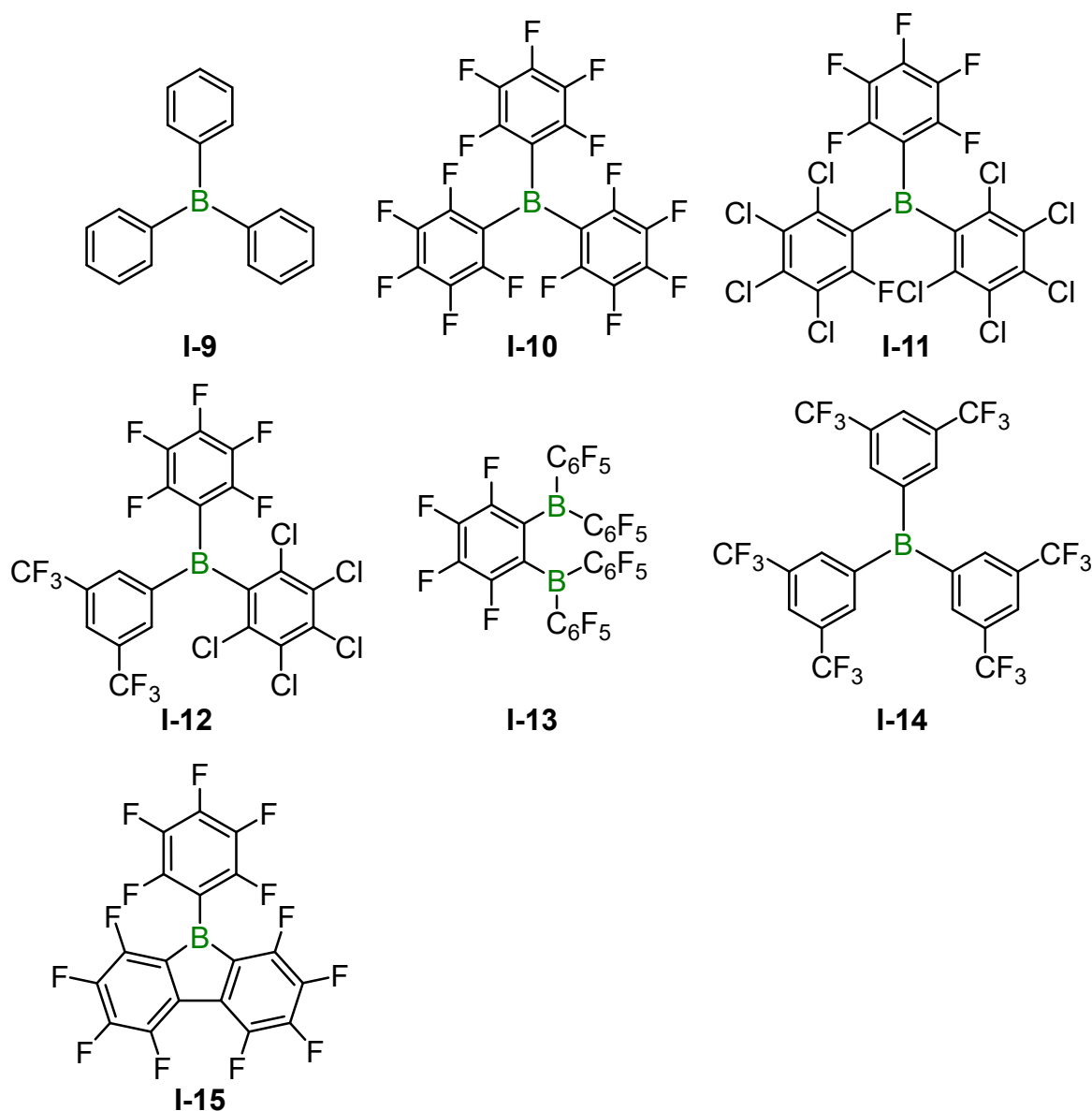
Ein anderer Weg, um die Eigenschaften von  $BF_3$  zu modifizieren, ist die formale Substitution der Fluoratome durch (halogenierte) Arylgruppen (Abbildung 3). Das Spektrum dieser *Lewis*-Säuren reicht von nicht-halogeniertem  $B(C_6H_5)_3$  (**I-9**; Abbildung 3), welches erstmals 1922 synthetisiert wurde,<sup>[29]</sup> über die partiell fluorierten Triarylborane  $B(C_6H_4F)_3$ ,<sup>[30]</sup>  $B(C_6H_3F_2)_3$ ,<sup>[30a,31]</sup>  $B(C_6H_2F_3)_3$ <sup>[31,32]</sup> und  $B(C_6HF_4)_3$ <sup>[33]</sup> bis hin zum perfluorarylierten  $B(C_6F_5)_3$  (**I-10**; Abbildung 3).<sup>[5]</sup> Hierbei führt ein höherer

Fluorierungsgrad zu einer höheren *Lewis*-Acidität des Borans.<sup>[34]</sup>  $B(C_6F_5)_3$  wurde erstmals 1963 von Massey und Parks beschrieben<sup>[5]</sup> und ist mittlerweile eine der meist untersuchten *Lewis*-Säuren.<sup>[3c,6,13a,13b,13d,35]</sup> Die Kombination von Trifluormethyl-Gruppen und Fluoratomen als Substituenten der Phenylringe wurde durch die Darstellung des Perfluortolyl-Derivats  $B\{4-(CF_3)C_6F_4\}_3$  erzielt, welches eine stärkere *Lewis*-Säure als  $B(C_6F_5)_3$  und sogar  $SbF_5$  ist. Damit ist es die stärkste Triarylboran *Lewis*-Säure.<sup>[36]</sup> Die perfluorierten Aryl(fluor)borane  $(C_6F_5)BF_2$ <sup>[37]</sup> und  $(C_6F_5)_2BF$ <sup>[38]</sup> wurden ebenfalls beschrieben,  $(C_6F_5)BF_2$  wurde jedoch bisher nicht isoliert. Im Gegensatz hierzu ist das Derivat  $(C_6F_5)_2BH$ , welches vor ca. 25 Jahren erstmals von Piers und Mitarbeitern, die ein *Lewis*-acides Boran als Cokatalysator für Ziegler-Natta Polymerisationen herstellen wollten, dargestellt wurde,<sup>[39]</sup> einfach zugänglich und wurde intensiv erforscht.<sup>[6,40]</sup>

2011 beschrieben Ashley, O'Hare und Mitarbeiter die Synthese einer Serie von Triarylboranen  $(C_6F_5)_{3-n}B(C_6Cl_5)_n$  ( $n = 1-3$ ), in welchen die Pentafluorphenyl-Gruppen von  $B(C_6F_5)_3$  schrittweise durch  $C_6Cl_5$ -Substituenten ersetzt werden, und der Einfluss dieser Substitution auf die *Lewis*-Acidität der Verbindungen wurde untersucht. Laut der Gutmann-Beckett-Methode (siehe Kapitel 1.3) nimmt die *Lewis*-Acidität der Borane  $(C_6F_5)_{3-n}B(C_6Cl_5)_n$  sukzessive von  $n = 0$  bis  $n = 2$  (**I-11**; Abbildung 3) ab.<sup>[41]</sup> 2016 wurde  $B(C_6F_5)\{3,5-(CF_3)_2C_6H_3\}(C_6Cl_5)$  (**I-12**; Abbildung 3), welches ein Triarylboran mit drei unterschiedlichen Substituenten am Boratom ist, von Blagg und Wildgoose synthetisiert.<sup>[42]</sup> Auf der Suche nach einem neuen *Lewis*-aciden Cokatalysator für die Olefinpolymerisation wurde von Piers, Collins, Marder *et al.* das Diboran  $1,2-\{(C_6F_5)_2B\}_2C_6F_4$  (**I-13**; Abbildung 3) dargestellt, welches zwei *Lewis*-acide Borzentren enthält. Außerdem wurde die Reaktivität dieses Diborans gegenüber Fluorid- und Hydroxidionen untersucht.<sup>[43]</sup> Die Synthese und die Anwendungsmöglichkeiten von (halogenierten) Triarylboranen wurden von Melen *et al.*<sup>[2c]</sup> und Marder *et al.* zusammengefasst.<sup>[44]</sup>

Die Wasserstoffatome von  $B(C_6H_5)_3$  können nicht nur durch Halogene ausgetauscht werden, sondern auch durch Trifluormethyl-Gruppen. Die formale Substitution der Wasserstoffatome in *meta*-Position von  $B(C_6H_5)_3$  führt zu  $B\{3,5-(CF_3)_2C_6H_3\}_3$  (**I-14**; Abbildung 3), welches eine stärkere *Lewis*-Säure als  $B(C_6F_5)_3$  ist.<sup>[45]</sup> Die Verbindung **I-14** kann als zugrunde liegende *Lewis*-Säure des häufig verwendeten  $[B\{3,5-(CF_3)_2C_6H_3\}_4]^-$  ( $BAr^{CF_3}_4$ )-Anions gesehen werden.<sup>[46]</sup> Einige der diskutierten Triarylborane sind in Abbildung 3 dargestellt.





**Abbildung 3:** Ausgewählte Triarylboran *Lewis*-Säuren (I-9–I-14) sowie Perfluor-9-phenylboranfluoren (I-15).

Neben der Einführung von Arylsubstituenten in die Koordinationssphäre von Bor, stellt die Eingliederung von Bor in einen fünfgliedrigen Borolring eine andere Möglichkeit zur Erhöhung der *Lewis*-Acidität von Borverbindungen dar. Im Jahr 2000 wurde Perfluor-9-phenylboranfluoren (I-15; Abbildung 3) von Piers *et al.* synthetisiert. Es wurde demonstriert, dass die *Lewis*-Acidität dieses Borans etwas höher als die des verwandten  $B(C_6F_5)_3$  ist.<sup>[47]</sup>

Anstelle von Arylgruppen können auch weitere elektronenziehende Substituenten wie zum Beispiel das Trifluormethansulfonat- (OTf) oder Teflat-Anion (OTeF<sub>5</sub>) mit Bor verknüpft werden.  $B(OTf)_3$ <sup>[48]</sup> und  $B(OTeF_5)_3$ <sup>[49]</sup> sind beide starke *Lewis*-Säuren und

die Letztere wurde zur Darstellung des ersten isolierbaren Silber-Carbonylkations verwendet (siehe Kapitel 1.8.3).<sup>[50]</sup>

Die Veränderung des Substitutionsmusters des Borans hat nicht nur einen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften (d.h. *Lewis*-Acidität), sondern auch auf die sterischen. Sterische Effekte spielen insbesondere bei FLPs eine wichtige Rolle, da die Bildung von Addukten verhindert werden muss, um die Reaktivität des FLPs zu erhalten. Seit der Einführung des Kegelwinkels, der von Tolman zur Quantifizierung sterischer Effekte von Phosphanen eingeführt wurde,<sup>[51]</sup> wurde eine Vielzahl weiterer Methoden entwickelt, um die sterischen Effekte von *Lewis*-Basen zu quantifizieren.<sup>[52]</sup> Im Gegensatz hierzu gibt es bisher keine detaillierten Untersuchungen der sterischen Effekte, die verschiedene Substituenten auf ein *Lewis*-acides Zentrum ausüben. Im Folgenden wird das Konzept des „percent buried volume“ ( $\%V_{\text{Bur}}$ ), das von Cavallo und Mitarbeitern entwickelt wurde,<sup>[53]</sup> auf ausgewählte *Lewis*-Säuren und deren korrespondierenden Anionen  $[\text{F}-\text{LS}]^-$  ( $\text{LS} = \text{Lewis-Säure}$ ) angewendet. In der Vergangenheit wurde gezeigt, dass die sterischen Eigenschaften von NHCs, Phosphanen und verwandten Liganden in der Übergangsmetallchemie durch  $\%V_{\text{Bur}}$  beschrieben werden können.<sup>[52c,52f,54]</sup> Bei Übergangsmetall-Komplexen dient  $\%V_{\text{Bur}}$  als Maß des Raumes, der durch einen Liganden in der Koordinationssphäre des Metallzentrums beansprucht wird. Zur Berechnung von  $\%V_{\text{Bur}}$  wird ein Metallzentrum definiert, an welches der Ligand in einem bestimmten Abstand  $d$  gebunden ist. Anschließend wird eine Kugel mit dem Metallatom im Zentrum und dem Radius  $r$  definiert und das Volumen  $V_{\text{Bur}}$ , das vom Liganden beansprucht wird, bestimmt. Obwohl  $V_{\text{Bur}}$  bereits einen Vergleich unterschiedlicher *Lewis*-Basen ermöglicht, wird  $V_{\text{Bur}}$  normalerweise durch das Gesamtvolumen der Kugel geteilt, um den prozentualen Anteil des vom Liganden beanspruchten Volumens  $\%V_{\text{Bur}}$  zu erhalten und diese Werte zu vergleichen. Allerdings hängen die Ergebnisse stark vom M–L-Abstand  $d$  sowie dem Radius der Kugel  $r$  ab, sodass diese Parameter mit Bedacht gewählt werden müssen. Außerdem können nur Werte, die mit gleichen  $d$ - und  $r$ -Parametern erhalten wurden, verglichen werden.

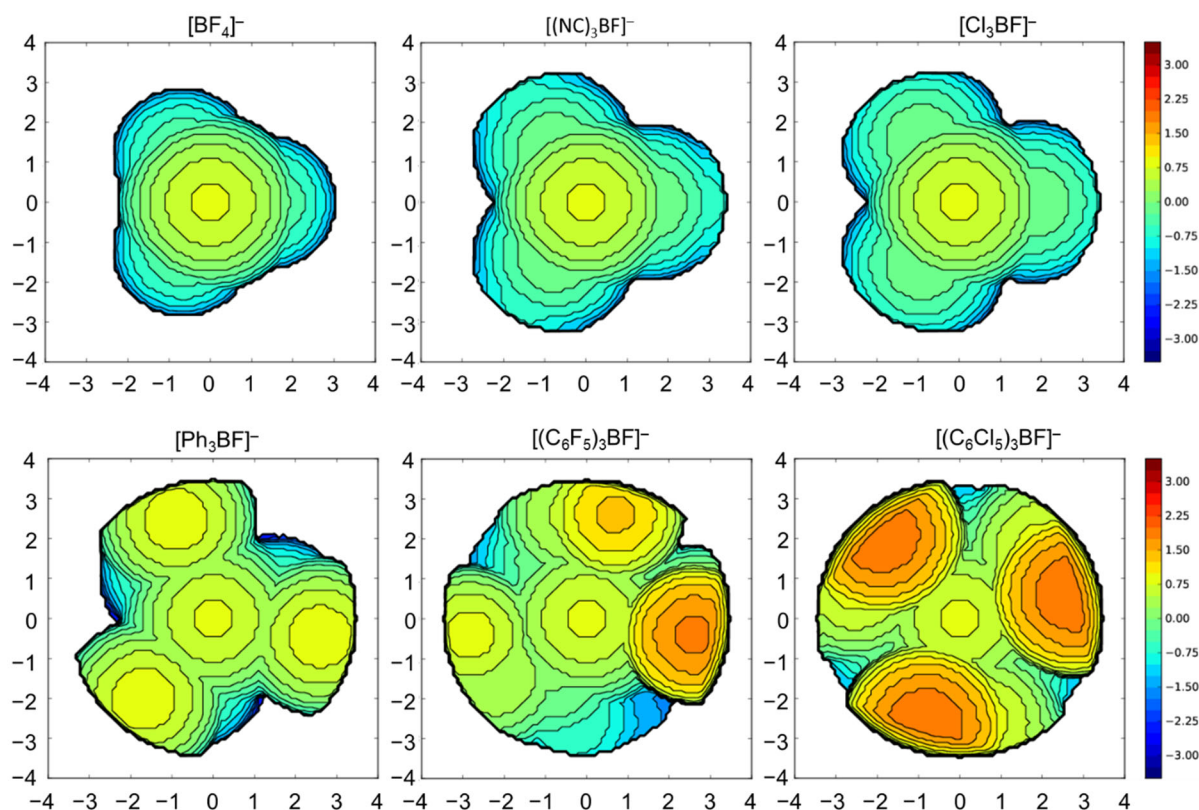
Dieses Konzept kann auch auf *Lewis*-Säuren übertragen werden. Wenn das Fluoratom eines anionischen Addukts  $[\text{F}-\text{LS}]^-$  der entsprechenden *Lewis*-Säure als Ankerpunkt gewählt wird, der einen bestimmten Abstand zum *Lewis*-aciden Zentrum der *Lewis*-Säure hat, kann die SambVca 2.1 Webanwendung<sup>[55]</sup> zur Berechnung von  $\%V_{\text{Bur}}$  verwendet werden. Zum Beispiel wurde  $\%V_{\text{Bur}}$  für ausgewählte *Lewis*-Säuren in den

entsprechenden Anionen  $[R_3MF]^-$  ( $M = B, Al$ ),  $[PF_6]^-$  und  $[(C_2F_5)_3PF_3]^-$  ausgehend von DFT-optimierten Strukturen (DFT = Dichtefunktionaltheorie; BP86/def2-SV(P)) berechnet (Tabelle 1). Grundsätzlich können hierbei die optimierten Strukturen, die zur Ermittlung der Fluorid-Ionen-Affinität (FIA; siehe Kapitel 1.3) der entsprechenden *Lewis*-Säure nötig sind, verwendet werden. In den optimierten Geometrien wurden die B–F-Bindungslängen nachträglich auf 1.40 Å, die Al–F-Bindungslängen auf 1.70 Å und die P–F-Bindungslängen auf 1.67 Å gesetzt, was dem Durchschnitt der B–F-, Al–F- und P–F-Bindungslängen der untersuchten Anionen entspricht. Die Werte  $\%V_{Bur}$  einiger Borane, Alane und Phosphorane in ihren Fluorid-Addukten sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Außerdem sind in Abbildung 4 die topographischen sterischen Karten der *Lewis*-Säuren  $BF_3$ ,  $B(CN)_3$ ,  $BCl_3$ ,  $BPh_3$ ,  $BAr^{CF_3}_3$  ( $Ar^{CF_3} = 3,5-(CF_3)_2C_6H_3$ ),  $B(C_6F_5)_3$  und  $B(C_6Cl_5)_3$  in den entsprechenden Anionen  $[BF_4]^-$ ,  $[(NC)_3BF]^-$ ,  $[Cl_3BF]^-$ ,  $[Ph_3BF]^-$ ,  $[Ar^{CF_3}_3BF]^-$ ,  $[(C_6F_5)_3BF]^-$  und  $[(C_6Cl_5)_3BF]^-$  ( $d(B-F) = 1.40 \text{ \AA}$ ,  $r = 3.50 \text{ \AA}$ ) dargestellt.

**Tabelle 1:**  $\%V_{Bur}$  [%] ausgewählter *Lewis*-Säuren (LS), das aus den Strukturen der entsprechenden anionischen Fluorid-Addukte ermittelt wurde ( $d(E-F) = 1.40 \text{ \AA}$  (B),  $1.70 \text{ \AA}$  (Al),  $1.67 \text{ \AA}$  (P);  $r = 3.50 \text{ \AA}$ ).

| LS                 | Anion                   | $\%V_{Bur}$ | LS                  | Anion                    | $\%V_{Bur}$ |
|--------------------|-------------------------|-------------|---------------------|--------------------------|-------------|
| $BF_3$             | $[BF_4]^-$              | 33.6        | $AlF_3$             | $[AlF_4]^-$              | 29.7        |
| $B(CN)_3$          | $[(NC)_3BF]^-$          | 39.2        | $Al(CN)_3$          | $[(NC)_3AlF]^-$          | 33.5        |
| $BCl_3$            | $[Cl_3BF]^-$            | 40.6        | $AlCl_3$            | $[Cl_3AlF]^-$            | 34.5        |
| $BPh_3$            | $[Ph_3BF]^-$            | 52.3        | $AlPh_3$            | $[Ph_3AlF]^-$            | 43.1        |
| $BAr^{CF_3}_3$ [a] | $[Ar^{CF_3}_3BF]^-$ [a] | 52.9        | $AlAr^{CF_3}_3$ [a] | $[Ar^{CF_3}_3AlF]^-$ [a] | 44.2        |
| $B(C_6F_5)_3$      | $[(C_6F_5)_3BF]^-$      | 59.4        | $Al(C_6F_5)_3$      | $[(C_6F_5)_3AlF]^-$      | 47.3        |
| $B(C_6Cl_5)_3$     | $[(C_6Cl_5)_3BF]^-$     | 70.7        | $Al(C_6Cl_5)_3$     | $[(C_6Cl_5)_3AlF]^-$     | 59.2        |
| $PF_5$             | $[PF_6]^-$              | 38.3        | $PF_5$              | $[(C_2F_5)_3PF_3]^-$     | 53.1        |

[a]  $Ar^{CF_3} = 3,5-(CF_3)_2C_6H_3$ .



**Abbildung 4:** Topographische sterische Karten der *Lewis*-Säuren  $\text{BF}_3$ ,  $\text{B}(\text{CN})_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BPh}_3$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_3$  in den Fluorid-Addukten  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[(\text{NC})_3\text{BF}]^-$ ,  $[\text{Cl}_3\text{BF}]^-$ ,  $[\text{Ph}_3\text{BF}]^-$ ,  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BF}]^-$  und  $[(\text{C}_6\text{Cl}_5)_3\text{BF}]^-$  ( $d(\text{B}-\text{F}) = 1.40 \text{ \AA}$ ,  $r = 3.50 \text{ \AA}$ ).

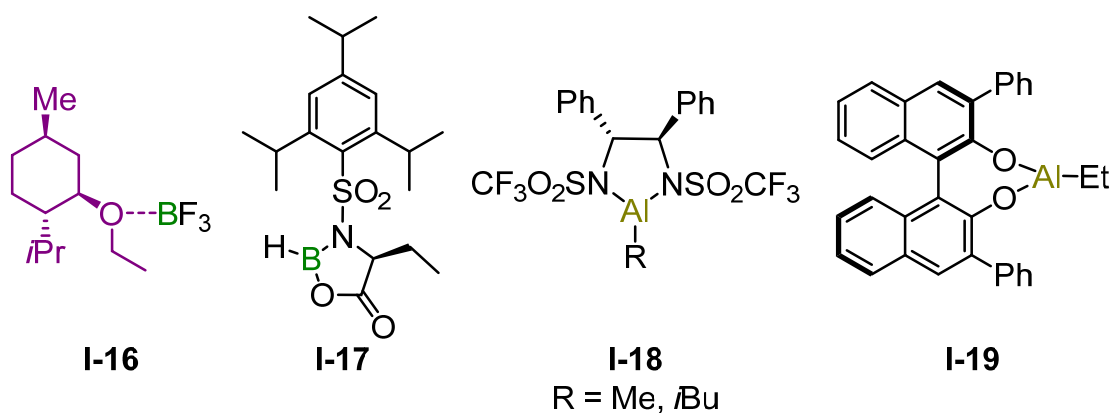
Wie zu erwarten wurde der geringste Wert für  $\%V_{\text{Bur}}$  der untersuchten *Lewis*-Säuren für  $\text{BF}_3$  (33.6 %) ermittelt. Die Substitution der Fluoratome durch Cyanogruppen bzw. Chloratome führt zu höheren Werten  $\%V_{\text{Bur}}$  (39.2 % bzw. 40.6 %). Der Austausch der (Pseudo)halogenide durch Phenylgruppen ergibt *Lewis*-Säuren, die sterisch noch anspruchsvoller sind. Das Ersetzen der Wasserstoffatome in *meta*-Position von  $\text{BPh}_3$  ( $\%V_{\text{Bur}} = 52.3 \%$ ) durch  $\text{CF}_3$ -Gruppen hat nur einen geringen Einfluss auf den Raumanspruch der *Lewis*-Säure (vgl.: 52.9 % für  $\text{BAr}^{\text{CF}_3}_3$ ). Der große sterische Anspruch der  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ -Gruppen erhöht den Wert von  $\%V_{\text{Bur}}$  in der *Lewis*-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_3$  auf 70.7 %. Die Werte  $\%V_{\text{Bur}}$  der Alane folgen dem gleichen Trend wie die der Borane. Das  $\%V_{\text{Bur}}$  in den Aluminium-basierten *Lewis*-Säuren ist geringer als in den entsprechenden Bor-basierten *Lewis*-Säuren, da die  $\text{Al}-\text{X}$ -Abstände größer als die  $\text{B}-\text{X}$ -Abstände sind. Zudem wurde  $\%V_{\text{Bur}}$  für  $\text{PF}_5$  und das verwandte Phosphoran  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  berechnet. Aufgrund der höheren Koordinationszahl der Phosphor(V)-Verbindung ist das  $\%V_{\text{Bur}}$  in  $\text{PF}_5$  (38.3 %) größer als in  $\text{BF}_3$  und  $\text{AlF}_3$  (vgl. Tabelle 1). Die Bestimmung von  $\%V_{\text{Bur}}$  für  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  ist etwas schwieriger, da bei der Reaktion dieses Phosphorans mit einer *Lewis*-Base drei verschiedene Isomere gebildet werden

können (siehe Kapitel 3.2.1). Deshalb wurden sowohl das minimal (53.1 %) als auch das maximal (77.9 %) mögliche  $\%V_{\text{Bur}}$  für das Isomer *mer*- $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$  bestimmt. Falls nötig, werden die  $\text{C}_2\text{F}_5$ -Gruppen die am wenigsten Raum beanspruchende Anordnung einnehmen, weswegen an dieser Stelle nur auf das minimal mögliche  $\%V_{\text{Bur}}$  eingegangen wird. Selbst in diesem Fall ist das  $\%V_{\text{Bur}}$  von  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  ca. 15 % größer als im verwandten  $\text{PF}_5$ , was zeigt, dass die  $\text{C}_2\text{F}_5$ -Gruppen einen größeren Raumanspruch als die Fluorsubstituenten haben.

Chirale *Lewis*-Säuren haben sich über die letzten Jahrzehnte zu einer wichtigen Klasse von Verbindungen in der asymmetrischen Katalyse entwickelt.<sup>[56]</sup> Hierbei wird die Chiralität durch die Bindung eines chiralen Liganden an ein *Lewis*-acidisches Zentrum eingeführt. Die erste asymmetrische Katalyse mit einem definierten Übergangsmetall-Komplex wurde 1966 von Noyori *et al.* durchgeführt, die einen durch eine Schiffsche Base stabilisierten  $\text{Cu(II)}$ -Komplex als Katalysator für die Reaktion von Ethyldiazoacetat mit Styrol verwendeten.<sup>[57]</sup> Zwei Jahre nachdem Wilkinson die katalytische Hydrierung von Olefinen und Alkinen mit Hilfe von  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh}(\text{Cl})]$  (Wilkinson-Katalysator) veröffentlicht hatte,<sup>[58]</sup> gelang sowohl Knowles und Sabacky<sup>[59]</sup> als auch Horner *et al.*<sup>[60]</sup> die asymmetrische Katalyse mit chiralen Rhodium-Phosphankomplexen. Allerdings war der Enantiomerenüberschuss (*ee* = enantiomeric excess) in beiden Fällen relativ gering. Obwohl sich anfängliche Untersuchungen auf die Verwendung von Übergangsmetall-Komplexen konzentrierten, wurden auch chirale *p*-Block-*Lewis*-Säuren in der asymmetrischen Katalyse verwendet. Eines der ersten Beispiele eines solchen Katalysators wurde 1976 von Mamedov *et al.* beschrieben. Diese führten die Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien und Ethylacrylat in Gegenwart des chiralen  $\text{BF}_3$ -Addukts **I-16** (Abbildung 5) durch, was eine geringe Enantioselektivität (*ee* = 3 %) zur Folge hatte.<sup>[61]</sup> 1979 erweiterten Koga und Mitarbeiter dieses Konzept auf verwandte Alkoxyaluminiumdichloride und erreichten dabei höhere Enantioselektivitäten (bis zu 72 % *ee*) für die Reaktion von Cyclopentadien mit Methacrolein.<sup>[62]</sup> 1990 stellten Takasu und Yamamoto<sup>[63]</sup> sowie Helmchen *et al.*<sup>[64]</sup> unabhängig voneinander chirale *Lewis*-Säuren auf Basis von Sulfonamiden von Aminosäuren (**I-17**; Abbildung 5) als Katalysatoren für asymmetrische Diels-Alder-Reaktionen dar. Verwandte Oxazaborolidine und Oxazaborolidinone wurden von Corey und Mitarbeitern synthetisiert und auf ihre katalytische Aktivität untersucht.<sup>[65]</sup> Die Anwendungen von Oxazaborolidinen und Oxazaborolidinonen als enantioselektive Katalysatoren wurden von Corey<sup>[66]</sup> sowie

von Harada und Kusakawa zusammengefasst.<sup>[67]</sup> 1989 synthetisierten Corey und Mitarbeiter die chiralen Aluminium-basierten *Lewis*-Säuren **I-18** (Abbildung 5), welche enantioselektive Katalysatoren für die Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit unterschiedlichen Acryl- und Crotylestern sind (ees größer als 90 %). Außerdem wurden verwandte Bromborane als Katalysatoren für die Reaktion von Diethylketonen mit verschiedenen Aldehyden verwendet.<sup>[68]</sup>

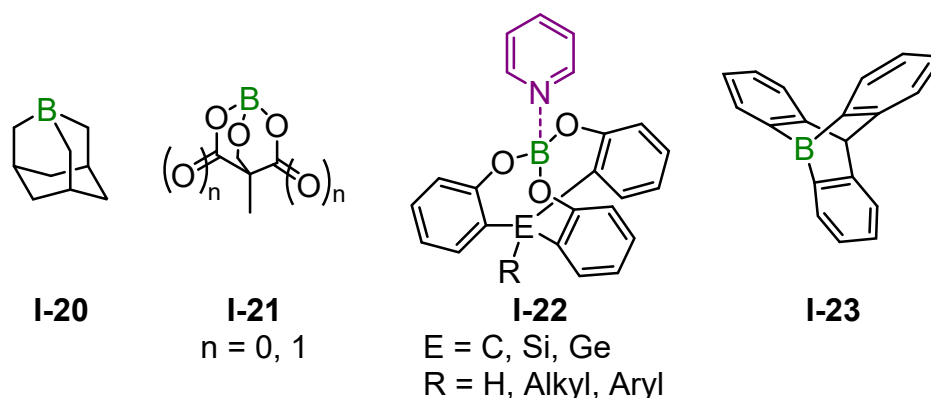
Kelly und Mitarbeiter waren die ersten, die ein *in situ* dargestelltes, Bor-enthaltendes BINOL-Derivat (BINOL = 1,1'-Binaphthol) als Katalysator für asymmetrische Diels-Alder-Reaktionen einsetzten.<sup>[69]</sup> Chapuis und Jurczak verwendeten die chirale Aluminium-basierte *Lewis*-Säure **I-19** (Abbildung 5), welche *in situ* durch die Reaktion des entsprechenden BINOL-Derivats mit EtAlCl<sub>2</sub> dargestellt wurde, als Katalysator.<sup>[70]</sup> Ein Jahr später isolierten Yamamoto *et al.* Methyl-substituierte Derivate von **I-19** und nutzten diese in asymmetrischen (Hetero)-Diels-Alder-Reaktionen,<sup>[71]</sup> En-Reaktionen<sup>[72]</sup> und Claisen-Umlagerungen.<sup>[73]</sup> Darüber hinaus wurden viele weitere chirale *Lewis*-Säuren, die auf BINOL und Derivaten davon basieren, als enantioselektive Katalysatoren verwendet.<sup>[74]</sup>



**Abbildung 5:** Chirale *Lewis*-Säuren, die als enantioselektive Katalysatoren verwendet werden.<sup>[61,63,68,70]</sup>

Ein gänzlich anderer Ansatz, um die *Lewis*-Acidität von Borverbindungen anzupassen, ist die Eingliederung von Bor in ein Ringsystem, wodurch die Substituenten des Boratoms gezwungen werden, eine nicht-planare Geometrie einzunehmen (Abbildung 6). Aufgrund der dadurch erzielten Vorpyramidalisierung des Boratoms in solchen Boranen wird beim Eintritt eines weiteren Liganden in die Koordinationssphäre des Boratoms weniger Energie für die Umorganisation in eine tetraedrische Anordnung benötigt, was die *Lewis*-Acidität erhöht. Zum Beispiel wurde bereits 1973 1-Boraadamantan (**I-20**; Abbildung 6) von Mikhailov und Smirnov synthetisiert,<sup>[75]</sup> das

eine höhere *Lewis*-Acidität als das verwandte planare  $\text{BET}_3$  aufweist.<sup>[76]</sup> Eine Reihe von nicht-planaren Borsäureestern **I-21** (Abbildung 6), die mit Fluoridquellen zu den entsprechenden Fluoroborat-Anionen reagierten, wurde von Armand *et al.* dargestellt.<sup>[77]</sup> Außerdem synthetisierten Baba, Yasuda und Mitarbeiter einige Tetrahydrofuran- bzw. Pyridin-koordinierte Triarylborsäureester **I-22** (Abbildung 6). Die Substitution des verknüpfenden Kohlenstoffatoms durch Silicium oder Germanium ermöglicht die weitere Variation der *Lewis*-aciden Eigenschaften dieser Addukte. Aufgrund der hohen *Lewis*-Acidität der zugrunde liegenden Borsäureester wurden diese Verbindungen allerdings nicht ohne koordinierendes Lösungsmittel isoliert.<sup>[78]</sup> Weitere nicht-planare Borane basieren auf der Struktur von Barrelen. 2006 synthetisierten Piers *et al.* das Pyridin-Addukt von 1-Borabenzobarrelen und fanden heraus, dass das Pyridin in diesem Addukt besonders stark an das Boratom gebunden ist, was die hohe *Lewis*-Acidität des Borans verdeutlicht.<sup>[79]</sup> Die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen von Timoshkin *et al.* legten nahe, dass 9-Boratriptycen (**I-23**; Abbildung 6) eine stärkere *Lewis*-Säure als  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  sein sollte.<sup>[80]</sup> Vor Kurzem wurde 9-Boratriptycen (**I-23**), welches im Gleichgewicht mit seinem  $[\text{NTf}_2]^-$ -Addukt ist ( $\text{NTf}_2^- = \text{Bis}(\text{trifluormethansulfonsäure})\text{amid}$ ), von Berionni und Mitarbeitern in Lösung synthetisiert (siehe Schema 19, Kapitel 1.5).<sup>[81]</sup> Im Allgemeinen ermöglicht die Synthese von nicht-planaren Boranen den Zugang zu starken Bor-basierten *Lewis*-Säuren ohne die Notwendigkeit, Fluoratome oder fluorierte organische Gruppen in das Molekül einzuführen. Die Synthese und die Anwendungsmöglichkeiten nicht-planarer, Bor-basierter *Lewis*-Säuren wurden von Berionni *et al.* zusammengefasst.<sup>[76]</sup>



**Abbildung 6:** Nicht-planare Bor-basierte *Lewis*-Säuren.<sup>[75,77,78,81]</sup>

Die Strategien, die zum Steuern der Eigenschaften von Bor-haltigen *Lewis*-Säuren angewendet werden, können auch auf *Lewis*-Säuren mit anderen *Lewis*-aciden

Zentralatomen übertragen werden. Zum Beispiel wurde  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , das höhere Homologe von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , erstmals 1965 von Pohlmann und Brinckmann als Diethylether-Addukt erhalten.<sup>[82]</sup> Die Isolierung von nicht-solvatisiertem  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  wurde über 30 Jahre später in einem Patent beschrieben.<sup>[83]</sup> Perfluoralkylaluminium-Verbindungen sind weniger stabil als die entsprechenden Perfluoralkylbor-Derivate, was durch die Darstellung von Salzen mit dem  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{F}_5)_4]^-$ -Anion verdeutlicht wurde.<sup>[84]</sup> Folglich sind Perfluoralkylalane keine vielversprechenden Kandidaten für starke *Lewis*-Säuren. Das Amid-substituierte Derivat  $\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3$  kann ein Fluoridion vom  $[\text{SbF}_6]^-$ -Anion und sogar von Hexafluorbenzol abstrahieren und ist eine der stärksten bekannten *Lewis*-Säuren.<sup>[85]</sup>

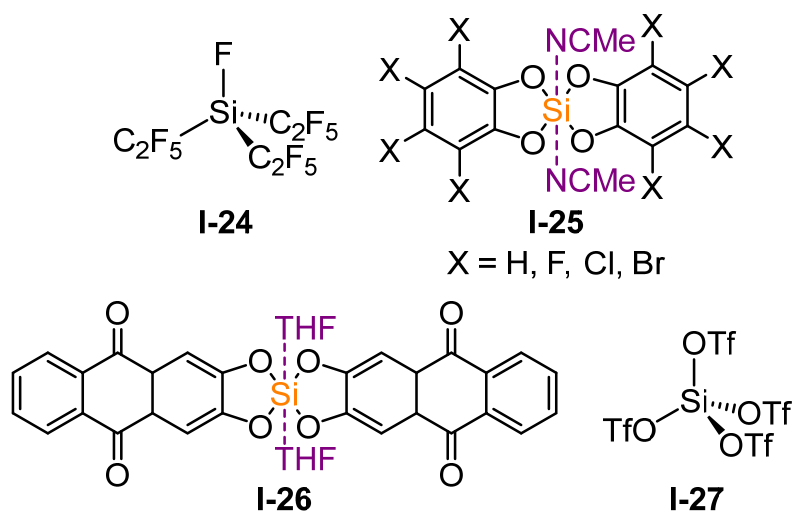
Eine weitere Klasse außergewöhnlich starker Aluminium-basierter *Lewis*-Säuren sind die Perfluoralkoxy bzw. Perfluoraryloxyalane  $\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3$  ( $\text{R}^{\text{F}}$  = Perfluoralkyl, Perfluoraryl). Der erste Vertreter dieser Gruppe,  $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_3$  wurde ursprünglich als Fluorbenzol-Addukt von Krossing und Mitarbeitern erhalten.<sup>[86]</sup> Einige Jahre später wurden von der gleichen Arbeitsgruppe unsolvatisiertes  $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_3$  sowie die verwandte *Lewis*-Säure  $\text{Al}\{\text{OC}(\text{C}_5\text{F}_{10})(\text{C}_6\text{F}_5)\}_3$  dargestellt. Allerdings sind beide *Lewis*-Säuren instabil bei Raumtemperatur und müssen unterhalb von  $10^\circ\text{C}$  ( $\text{Al}\{\text{OC}(\text{C}_5\text{F}_{10})(\text{C}_6\text{F}_5)\}_3$ ) bzw.  $-20^\circ\text{C}$  ( $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_3$ ) gelagert werden.<sup>[87]</sup> Eine Verbesserung wurde durch die Synthese des Addukts  $\text{Me}_3\text{SiF}\cdot\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_3$ , welches bei Raumtemperatur gelagert werden kann, erreicht.<sup>[88]</sup> Kürzlich wurde von Kögel, Timoshkin und Mitarbeitern die Synthese von  $\text{Al}\{\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3$ , welches ebenfalls stabil bei Raumtemperatur und eine noch stärkere *Lewis*-Säure als  $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_3$  ist, beschrieben.<sup>[89]</sup> Die Verbindung  $\text{Al}(\text{OTeF}_5)_3$  weist eine ähnliche *Lewis*-Acidität auf und wurde 2017 von Riedel *et al.* dargestellt.<sup>[90]</sup>

Gallium-basierte *Lewis*-Säuren sind normalerweise schwächere *Lewis*-Säuren als die leichteren Aluminium-Analoga. Allerdings sind auch einige starke *Lewis*-Säuren mit Gallium zugänglich.  $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ist seit 1965 bekannt.<sup>[82]</sup> Die Affinität dieser Verbindung zu neutralen und anionischen *Lewis*-Basen liegt quantenchemischen Rechnungen zufolge zwischen der von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  und der von  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .<sup>[91]</sup>  $\text{Ga}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3$  wurde von Krossing, Sundermeyer *et al.* dargestellt<sup>[85]</sup> und Timoshkin und Mitarbeiter beschrieben kürzlich die Synthese der entsprechenden Acetonitril- und Pyridin-Addukte.<sup>[92]</sup>  $\text{Ga}(\text{OTf})_3$  wurde anfänglich als Katalysator für die Polymerisation von Isobuten verwendet,<sup>[93]</sup> hat aber inzwischen weitere Anwendungen gefunden.<sup>[94]</sup> Wie sein leichteres Homolog  $\text{B}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  ist  $\text{Ga}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  nicht als freie *Lewis*-Säure zugänglich.



Allerdings wurden von Hoge *et al.* die Diethylether- und *N,N*-Dimethylaminopyridin-Addukte von  $\text{Ga}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ , welche in die WCAs  $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{GaX}]^-$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{C}_2\text{F}_5$ ) umgewandelt werden können, dargestellt.<sup>[95]</sup>

Die Forschung zu Silicium-basierten *Lewis*-Säuren wird von den neutralen Trialkylsilyl-Verbindungen  $\text{R}_3\text{SiX}$ <sup>[96]</sup> sowie den sehr elektrophilen Silylkationen dominiert.<sup>[16]</sup> In den letzten Jahren wurden jedoch einige besonders starke Silicium-basierte *Lewis*-Säuren und Synthone für *Lewis*-Säuren synthetisiert und charakterisiert (Abbildung 7). Zum Beispiel wurden  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{SiF}$  (**I-24**; Abbildung 7) und  $\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$  2014 von Hoge *et al.* dargestellt. Quantenchemischen Rechnungen zufolge ist die erstere eine etwas stärkere *Lewis*-Säure als  $\text{AsF}_5$ .<sup>[97]</sup> 2015 führten Bergman, Tilley und Mitarbeiter Bis(perfluorcatecholato)silan als *Lewis*-aciden Katalysator für die Hydrosilylierung und die Cyanosilylierung von elektronenarmen Aldehyden ein.<sup>[98]</sup> Zwei Jahre später synthetisierten Greb *et al.* basierend auf dieser Arbeit das Chlor-Derivat Bis(perchlorcatecholato)silan. Sie zeigten darüber hinaus sowohl experimentell als auch durch quantenchemische Rechnungen, dass dieses Silan eine stärkere *Lewis*-Säure als  $\text{SbF}_5$  ist.<sup>[99]</sup> In einer nachfolgenden Veröffentlichung wurde eine allgemeine Syntheseroute zur Darstellung von Bis(catecholato)silanen (**I-25**; Abbildung 7) mit Wasserstoff-, *tert*-Butyl-, Fluor-, Chlor- und Bromsubstituenten beschrieben. All diese Derivate wurden als Bis(acetonitril)-Addukte mit einem sechsfach koordinierten Siliciumatom isoliert, was die hohe *Lewis*-Acidität der Verbindungen verdeutlicht.<sup>[100]</sup> Außerdem wurde das Trifluormethyl-Derivat als Bis(sulfolan)-Addukt synthetisiert.<sup>[101]</sup> Eng verwandt mit den Bis(catecholato)silanen ist Bis(alizarinato)silan, welches etwas weniger *Lewis*-acide ist als Bis(perchlorcatecholato)silan. Aufgrund seiner hohen *Lewis*-Acidität wurde Bis(alizarinato)silan als Bis(tetrahydrofuran)-Addukt erhalten (**I-26**; Abbildung 7).<sup>[102]</sup> Kürzlich gelang Driess und Mitarbeitern die Isolierung von Siliciumtetrakis(trifluormethansulfonat)  $\text{Si}(\text{OTf})_4$  (**I-27**; Abbildung 7),<sup>[103]</sup> welches erstmals 1992 beschrieben wurde.<sup>[104]</sup> Diese *Lewis*-Säure zeigte eine unterschiedliche Reaktivität gegenüber neutralen und anionischen *Lewis*-Basen. Bei der Reaktion mit anionischen Nucleophilen fand eine Substitution der Triflatgruppen statt, wohingegen die Reaktion mit neutralen Donorliganden zu den entsprechenden *Lewis*-Säure/Base-Addukten führte.<sup>[103]</sup>



**Abbildung 7:** Außergewöhnlich starke Silicium-basierte *Lewis*-Säuren (**I-24**, **I-27**) und Synthone für *Lewis*-Säuren (**I-25**, **I-26**).<sup>[97–103]</sup>

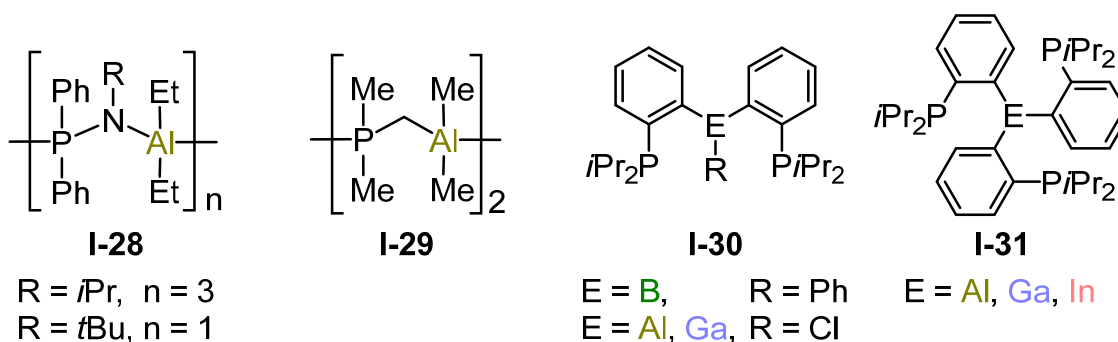
Einige der strukturellen Modifikationen, die zur Synthese Bor-haltiger *Lewis*-Säuren verwendet werden, können auch auf Phosphorverbindungen übertragen werden. Die formale Substitution der Fluorsubstituenten von  $\text{PF}_5$  durch Pentafluorphenyl-Gruppen führt zu den Phosphoranen  $(\text{C}_6\text{F}_5)_n\text{PF}_{5-n}$  ( $n = 1-3$ ).<sup>[105]</sup> Allerdings ist  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  quantenchemischen Rechnungen zufolge eine schwächere *Lewis*-Säure als das verwandte  $\text{PF}_5$ .<sup>[106]</sup> Kürzlich synthetisierten Hoge *et al.* die verwandten Difluorphosphorane  $(\text{NC}_5\text{F}_4)_3\text{PF}_2$  und  $(\text{N}\equiv\text{CC}_6\text{F}_4)_3\text{PF}_2$  mit Tetrafluorpyridyl- bzw. 4-Cyanotetrafluorphenyl-Substituenten. Die *Lewis*-Acidität des Ersteren ist ähnlich hoch wie die von  $\text{PF}_5$ , wohingegen das Letztere *Lewis*-acidischer ist.<sup>[106]</sup> Tris(perfluoralkyl)difluorphosphorane sind ebenfalls bekannt. Der leichteste Vertreter dieser Familie von Phosphoranen,  $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_2$ , wurde erstmals 1962 isoliert.<sup>[107]</sup> Allerdings ist  $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_2$ , ähnlich wie Trifluormethylborane, unbeständig gegenüber der Abspaltung von Difluorcarben.<sup>[108]</sup> Die Synthese einer Reihe von Tris(perfluoralkyl)phosphoranen  $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_3\text{PF}_2$  ( $n = 2-8$ ) wurde in den 1980er Jahren beschrieben.<sup>[109]</sup> Eine verbesserte Syntheseroute zur Darstellung der  $\text{C}_2\text{F}_5$ -,  $\text{C}_3\text{F}_7$ - und  $\text{C}_4\text{F}_9$ -Derivate wurde 2000 von Ignat'ev und Sartori entwickelt.<sup>[110]</sup>

Beim Versuch, eine neutrale Phosphor-basierte *Lewis*-Supersäure darzustellen, synthetisierten Chitnis *et al.* das Phenoxyphosphoran  $\text{P}(\text{OC}_6\text{F}_5)_5$ . Allerdings weisen experimentelle Befunde darauf hin, dass dieses Phosphoran eine schwächere *Lewis*-Säure als  $\text{PF}_5$  ist.<sup>[111]</sup>

Eine weitere interessante Klasse von *Lewis*-Säuren stellen ambiphile Liganden dar, die sowohl ein *Lewis*-acides als auch ein *Lewis*-basisches Zentrum aufweisen. Solche

Moleküle beinhalten meistens ein Element der Gruppe 13 als elektrophiles und ein Element der Gruppe 15 als nukleophiles Zentrum. Folglich kombinieren ambiphile Liganden die Fähigkeit, sowohl an ein Übergangsmetall eines Komplexes zu koordinieren als auch ein Anion von diesem Metall-Komplex abstrahieren zu können. Dadurch werden Zwitterionen mit einem positiv geladenen Metallzentrum gebildet. Eine der ersten Arbeiten, die sich mit solchen Verbindungen befasst, stammt von Brey *et al.*, welche die Verbindungen  $\{(Ph_2P)NR(AlEt_2)\}_n$  (**I-28**; R = *i*Pr, n = 3; R = *t*Bu, n = 1; Abbildung 8) synthetisierten.<sup>[112]</sup> Ungefähr 40 Jahre später waren es Fontaine und Zargarian, die zum ersten Mal einen ambiphilen Liganden  $\{(Me_2P)CH_2(AlMe_2)\}_2$ ; **I-29**; Abbildung 8) zur Aktivierung eines neutralen Übergangsmetall-Präkatalysators verwendeten.<sup>[113]</sup>

Weitere ambiphile Liganden, die zur Darstellung kationischer Übergangsmetall-Komplexe benutzt wurden, sind  $\{1-(iPr_2P)C_6H_4\}_2ER$  (**I-30**; E = B,<sup>[114]</sup> Al,<sup>[115]</sup> Ga,<sup>[116]</sup> R = Cl, Ph; Abbildung 8),  $E\{1-(iPr_2P)C_6H_4\}_3$  (**I-31**; E = Al,<sup>[117]</sup> Ga,<sup>[116]</sup> In;<sup>[118]</sup> Abbildung 8),  $Ph_2P(CH_2)_2BR_2$  (BR<sub>2</sub> = BCy<sub>2</sub>, BBN; Cy = Cyclohexyl; BBN = 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan),<sup>[119]</sup>  $Mes_2PC(=CHPh)Al*t*Bu_2$  (Mes = Mesityl)<sup>[120]</sup> und  $\{1-(iPr_2P)C_6H_4\}B\{3,5-(CF_3)_2C_6H_3\}_2$ .<sup>[121]</sup>



**Abbildung 8:** Ambiphile Liganden mit *Lewis*-basischen und *Lewis*-aciden Zentren.<sup>[112–118]</sup>

## 1.2 Eigenschaften und Auswahl von *Lewis*-Säuren

Damit eine *Lewis*-Säure mit einem Übergangsmetall-Komplex reagiert und dadurch einen kationischen Komplex, der durch ein WCA stabilisiert wird, bildet, muss sie mehrere Voraussetzungen erfüllen. Es ist offensichtlich, dass die *Lewis*-Säure unter Standardbedingungen stabil sein sollte und die Reaktivität, d.h. die *Lewis*-Acidität der *Lewis*-Säure hoch genug sein muss, um eine Reaktion mit dem Metall-Komplex zu ermöglichen. Allerdings führt eine erhöhte *Lewis*-Acidität auch zu einer höheren

Wahrscheinlichkeit von unerwünschten Nebenreaktionen. Beispielsweise ist  $\text{SbF}_5$  so reaktiv, dass es selbst  $\text{CF}_3$ -Gruppen aktiviert, was von Willner *et al.* beobachtet wurde. Bei der Reaktion zwischen  $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$  und  $\text{SbF}_5$  wurde ein komplexes Gemisch mehrerer Reaktionsprodukte erhalten.<sup>[22a]</sup> Zudem ist  $\text{SbF}_5$  nicht nur eine starke *Lewis*-Säure, sondern auch ein starkes Oxidationsmittel, was zum Beispiel die Darstellung der Übergangsmetall-Carbonylkationen  $[\text{M}(\text{CO})_4]^+$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ), in welchen das Metall in einer niedrigen Oxidationsstufe vorliegt, verhindert.<sup>[122]</sup> Darüber hinaus ist auch das  $[\text{SbF}_6]^-$ -Anion ein Oxidationsmittel. Die Redoxchemie dieses Anions wurde von Ponikvar, Liebman und Jenkins untersucht.<sup>[123]</sup> Folglich ist es wichtig, die *Lewis*-Acidität von *Lewis*-Säuren zu quantifizieren, um diese miteinander vergleichen zu können, um zu entscheiden, welche *Lewis*-Säure für eine bestimmte Reaktion verwendet werden sollte.

Obwohl das *Lewis*-Säure/Base-Konzept sehr nützlich ist, erlaubt es keine quantitativen Aussagen. Deshalb wurden in den vergangenen Jahrzehnten eine Reihe von experimentellen und quantenchemischen Methoden entwickelt, um die *Lewis*-Acidität verschiedener Moleküle zu quantifizieren. Im folgenden Abschnitt wird ein Überblick über einige dieser Methoden gegeben.

### 1.3 Quantifizierung der *Lewis*-Acidität

Eine der ersten Methoden zur Bestimmung der *Lewis*-Acidität einer Verbindung wurde 1962 von Lappert beschrieben. Dieser beobachtete, dass Addukte zwischen Gruppe 13 Trihalogeniden und Ethylacetat in den Infrarot-Spektren eine Abweichung der Carbonyl-Streckschwingung im Vergleich zu  $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$  von freiem Ethylacetat aufwiesen (Abbildung 9). Je stärker die  $\text{O} \cdots \text{LS}$ -Bindung ( $\text{LS} = \text{Lewis-Säure}$ ) ist, d.h. je stärker die *Lewis*-Säure ist, desto größer ist die Verschiebung von  $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ .<sup>[124]</sup> Der gleiche Trend wurde auch für die Frequenzen der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingungen von Acetonitril-Addukten von *Lewis*-Säuren, die einige Jahre später von Beattie und Gilson<sup>[125]</sup> sowie Purcell und Drago untersucht wurden,<sup>[126]</sup> beobachtet.

Die erste auf NMR-Spektroskopie beruhende Methode zur Einführung einer relativen *Lewis*-Aciditäts-Skala wurde von Pilger und Mitarbeitern beschrieben. Die Addukt-Bildung zwischen einigen *Lewis*-Säuren und verschiedenen Ethern (Tetrahydrofuran, Diethylether, Di-*n*-butylether) führte zu einer Tieffeldverschiebung des Signals der

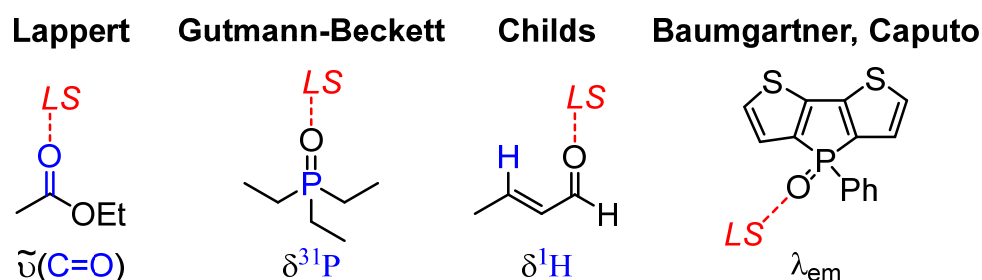
$\alpha$ -Protonen des entsprechenden Ethers.  $\text{BCl}_3$ , der stärksten der untersuchten *Lewis*-Säuren, wurde ein willkürlicher Wert von 100 zugeordnet. Die Acidität weiterer *Lewis*-Säuren wurde relativ zu der von  $\text{BCl}_3$  angegeben.<sup>[127]</sup>

Eine häufiger verwendete Skala, die auf NMR-Spektroskopie beruht, ist die Gutmann-Beckett-Methode (Abbildung 9).<sup>[128]</sup> Gutmann und Mitarbeiter bestimmten  $\delta(^{31}\text{P})$  von  $\text{Et}_3\text{PO}$  in verschiedenen Lösungsmitteln und ordneten diesen eine Akzeptornummer (AN) zu, welche die Elektrophilie des Lösungsmittels beschreibt. Eine höhere AN geht mit einer stärkeren Tieffeldverschiebung von  $\delta(^{31}\text{P})$  und damit einer höheren Elektrophilie des Lösungsmittels einher.<sup>[128a]</sup> Dabei wurde Hexan eine AN von 0 und  $\text{SbCl}_5$  eine AN von 100 zugewiesen.<sup>[129]</sup> Dieser Ansatz wurde später zur Bestimmung der Akzeptornummern verschiedener Bor(III)-*Lewis*-Säuren verfolgt.<sup>[128b]</sup> Gemäß dem HSAB-Konzept (hard and soft acids and bases) von Pearson<sup>[130]</sup> sollte das „harte“  $\text{Et}_3\text{PO}$  bereitwillig Addukte mit „harten“ *Lewis*-Säuren bilden. Um die Gutmann-Beckett-Methode auch auf „weiche“ *Lewis*-Säuren anwenden zu können, schlugen Lichtenberg *et al.* die Verwendung von  $\text{Me}_3\text{PS}$  und  $\text{Me}_3\text{PSe}$  zur Addukt-Bildung und Bestimmung der AN von „weichen“ *Lewis*-Säuren vor.<sup>[131]</sup> Eine weitere *Lewis*-Aciditäts-Skala wurde von Childs und Mitarbeitern, welche die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Addukte von Crotonaldehyd und weiterer Aldehyde mit verschiedenen *Lewis*-Säuren untersuchten, vorgeschlagen (Abbildung 9). In allen Fällen führte die Koordination des Crotonaldehyds an die *Lewis*-Säure zu einer Tieffeldverschiebung des Protonensignals.<sup>[132]</sup> Wie bei  $\delta(^{31}\text{P})$  in den  $\text{Et}_3\text{PO}$ -Addukten geht eine stärkere Tieffeldverschiebung der Crotonaldehyd-Addukte mit einer höheren *Lewis*-Acidität der *Lewis*-Säure einher. Die Gutmann-Beckett- und Childs-*Lewis*-Aciditäten einer Vielzahl von Borverbindungen wurden von Sivaev und Bregadze zusammengefasst und analysiert.<sup>[34]</sup>

2019 etablierten Baumgartner, Caputo *et al.* eine *Lewis*-Aciditäts-Skala, die auf der bathochromen Verschiebung der Emissionswellenlänge ( $\lambda_{\text{em}}$ ) von Addukten verschiedener *Lewis*-Säuren mit fluoreszierenden Dithienophospholoxiden beruht (Abbildung 9).<sup>[133]</sup> Durch die Koordination des entsprechenden Dithienophospholoxids an die *Lewis*-Säure wird die Polarität der P=O-Bindung erhöht, was zu einer Rotverschiebung der Emission des Addukts verglichen mit der Emission des freien Dithienophospholoxids führt. Je stärker die Verschiebung, desto stärker die *Lewis*-Säure. Anfänglich wurde ein Satz von drei Dithienophospholoxiden verwendet.<sup>[133]</sup> Allerdings wurde dieser später auf sechs Dithienophospholoxide erweitert, um die

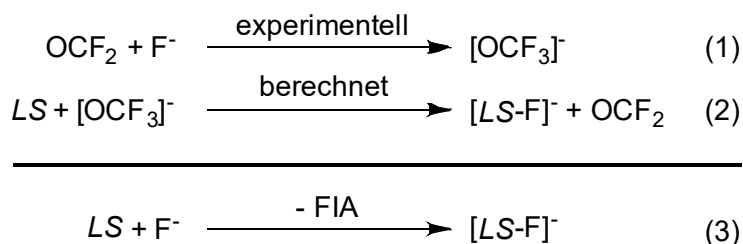
Methode in Bezug auf einige Probleme wie zum Beispiel den großen Fehlerbereich oder den kleinen Bereich zwischen minimaler und maximaler *Lewis*-Acidität, was die genaue Einordnung von *Lewis*-Säuren mit einer ähnlichen *Lewis*-Acidität verhindert, zu verbessern.<sup>[134]</sup>

Kürzlich entwickelten Ofial *et al.* eine *Lewis*-Aciditäts-Skala für einige Triarylborane, die auf den Gleichgewichtskonstanten der Reaktion dieser Borane mit verschiedenen N-, O-, P- und S-Donorliganden beruht.<sup>[135]</sup>



**Abbildung 9:** Ausgewählte experimentelle Methoden zur Quantifizierung der *Lewis*-Acidität von *Lewis*-Säuren.<sup>[124,128,132–134]</sup>

Das am weitesten verbreitete Maß zur Bestimmung der Stärke einer *Lewis*-Säure ist die FIA, die als negative Reaktionsenthalpie der Reaktion eines Fluoridions mit einer *Lewis*-Säure in der Gasphase definiert ist (Gleichung 3). Das Fluoridion ist ein „hartes“ Ion, das bereitwillig mit *Lewis*-Säuren reagiert und dadurch stabile Anionen bildet. McMahon und Larson waren die ersten, die FIAs von *Lewis*-Säuren von Hauptgruppenelementen untersuchten. Hierbei wurde die Ionen-Cyclotron-Resonanz-Spektrometrie zur Bestimmung der Elektrophilie einiger *Lewis*-Säuren verwendet.<sup>[136]</sup> Bereits 1986 demonstrierte O’Keeffe, dass quantenchemische Rechnungen die Abschätzung der FIAs von Hauptgruppenelement-Fluoriden der ersten und zweiten Langperiode ermöglichen.<sup>[137]</sup> 2000 führten Christe und Mitarbeiter eine weitere quantenchemische Methode zur Berechnung von FIAs ein. Da ein Fluoridion nur unzulänglich durch quantenchemische Rechnungen beschrieben werden kann, wurden die FIAs mit Hilfe isodesmischer Reaktionen (Gleichungen 1–3), welche die experimentell bestimmte FIA von  $\text{OCF}_2$  ( $209 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) als Ankerpunkt verwenden (Gleichung 1), berechnet.<sup>[138]</sup>



Die FIAs einer Vielzahl von *Lewis*-Säuren wurden berechnet<sup>[14,86,138,139]</sup> und kürzlich in einem Übersichtsartikel von Greb zusammengefasst.<sup>[14]</sup> *Lewis*-Säuren mit einer FIA, die größer als die von  $\text{SbF}_5$  ( $489 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ist, werden auch als „*Lewis*-Supersäuren“ bezeichnet.<sup>[86]</sup> Das Konzept der berechneten Ionen-Affinitäten wurde auch auf andere Ionen wie zum Beispiel Hydrid-,<sup>[17b,91,140]</sup> Chlorid-,<sup>[17b,140a,140c,141]</sup>  $[\text{CH}_3]^-$ ,<sup>[17b,91,140b,140c]</sup> und Alkoxyat-Anionen<sup>[142]</sup> sowie auf neutrale *Lewis*-Basen wie beispielsweise Wasser oder Ammoniak angewendet.<sup>[91,140c]</sup> Ein großer Vorteil dieser berechneten Affinitäten im Vergleich zu den experimentell bestimmten *Lewis*-Aciditäten ist, dass diese auch für hypothetische oder noch nicht isolierte Verbindungen bestimmt werden können. Folglich können quantenchemische Rechnungen als Grundlage zur Synthese von *Lewis*-Säuren mit maßgeschneiderten Eigenschaften dienen. Allerdings kann die FIA in manchen Fällen auch irreführend sein. Normalerweise werden FIAs für Reaktionen in der Gasphase berechnet. Infolgedessen werden Lösungsmittelleffekte, die einen großen Einfluss auf die *Lewis*-Acidität einer Verbindung haben können, oftmals nicht berücksichtigt. Ein eindruckliches Beispiel für dieses Defizit stellt die *Lewis*-Acidität des Phenoxyphosphorans  $\text{P}(\text{OC}_6\text{F}_5)_5$  dar. Die berechnete FIA dieser Verbindung beträgt  $497 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  in der Gasphase, aber lediglich  $357 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung. Außerdem belegen experimentelle Befunde, dass die *Lewis*-Acidität dieses Phosphorans zwischen denen von  $\text{BF}_3$  und  $\text{PF}_5$  liegt, was mit den berechneten FIAs dieser *Lewis*-Säuren übereinstimmt ( $\text{BF}_3$ :  $337 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\text{PF}_5$ :  $390 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).<sup>[111]</sup>

Alle der beschriebenen *Lewis*-Aciditäts-Skalen haben das intrinsische Problem, dass die *Lewis*-Acidität immer in Bezug auf eine bestimmte *Lewis*-Base ermittelt wird. Allerdings hängt die relative Stärke der *Lewis*-Acidität von verschiedenen *Lewis*-Säuren auch von der Natur der zur Addukt-Bildung verwendeten *Lewis*-Base ab. Zum Beispiel ist die FIA von  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  höher als die von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , wohingegen  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  eine höhere Hydrid-Ionen-Affinität (HIA) aufweist.<sup>[91]</sup> Um dieses Problem zu umgehen, schlugen Stephan *et al.* vor Kurzem vor, den global electrophilicity index (GEI) als Maß für die *Lewis*-Acidität zu verwenden.<sup>[143]</sup> Der GEI wurde erstmals 1999 von Parr *et al.* beschrieben,<sup>[144]</sup> die eine vorangegangene Arbeit von Maynard, Covell *et al.*

fortführten.<sup>[145]</sup> Der GEI basiert auf der Elektronegativität und der „Härte“ eines Moleküls, welche beide aus den Energien des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO = highest occupied molecular orbital) und des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO = lowest unoccupied molecular orbital) des Moleküls abgeleitet werden können.<sup>[144]</sup> Daraus folgt, dass die *Lewis*-Acidität, die sich aus dem GEI ergibt, lediglich von der untersuchten *Lewis*-Säure abhängt.

Die große Anzahl unterschiedlicher Methoden, die zur Quantifizierung der *Lewis*-Acidität entwickelt wurden, zeigt, dass es keine universelle *Lewis*-Aciditäts-Skala gibt. Die Acidität einer *Lewis*-Säure hängt von vielen Faktoren wie zum Beispiel dem Reaktionsmedium, weiteren Reaktionsbedingungen und besonders von der zur Addukt-Bildung eingesetzten *Lewis*-Base ab. Die hier beschriebenen Skalen können bei der Entscheidung, welche *Lewis*-Säure für eine bestimmte Anwendung geeignet ist, behilflich sein. Dennoch sind experimentelle Ergebnisse unerlässlich, um die beste *Lewis*-Säure für die zu untersuchende Anwendung zu ermitteln.

### 1.4 Stabilität schwach koordinierender Anionen (WCAs) und ihre Zersetzungswege

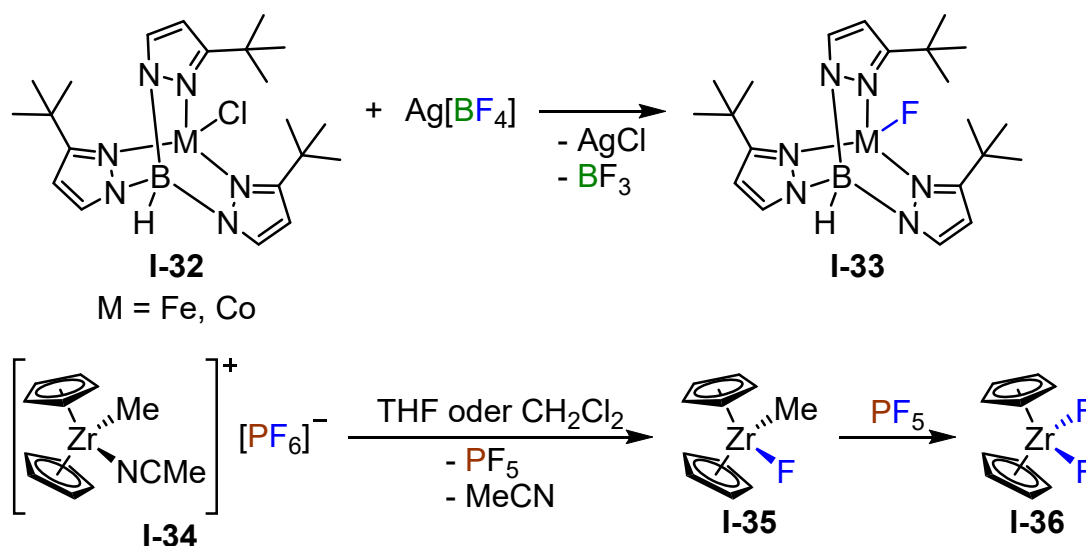
Bei der Abstraktion eines Anions von einem Übergangsmetall-Komplex durch eine *Lewis*-Säure wird der Metall-Komplex in ein Kation und die *Lewis*-Säure in ein WCA umgewandelt. Voraussetzung hierfür ist, dass das WCA in Gegenwart des elektrophilen Metallkations stabil genug ist, um Nebenreaktionen und Zersetzungsprozesse zu verhindern. Da die WCAs in diesem Kontext *via* Transfer eines Anions von einem Metall-Komplex auf eine *Lewis*-Säure gebildet werden, stellt die Dissoziation desselben Anions einen möglichen Zersetzungsprozess dar, der unter Regenerierung der zugrunde liegenden *Lewis*-Säure sowie des ursprünglichen Übergangsmetall-Komplexes abläuft. Wenn dieses Anion eine schlechte Abgangsgruppe wie zum Beispiel ein Hydrid- oder  $[\text{CH}_3]^-$ -Anion ist, wird die Dissoziation unwahrscheinlicher, wohingegen stabilere Abgangsgruppen wie Alkoxyat-Anionen oder das Teflat-Anion die Zersetzung des Anions begünstigen. Zum Beispiel beobachteten Strauss *et al.* die Dissoziation von  $\text{Ag}[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]$ , das in Lösung stabil ist, in  $\text{Ag}[\text{OTeF}_5]$  und  $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$  im Festkörper.<sup>[146]</sup>



Je höher die *Lewis*-Acidität der zugrunde liegenden *Lewis*-Säure ist, desto weniger anfällig ist das daraus gebildete WCA gegenüber der Abspaltung eines anionischen Liganden. In einem Übersichtsartikel von 2004 führten Krossing und Raabe die Zersetzung eines WCAs  $[ML_n]^-$  in Bezug auf die Abspaltung eines anionischen Liganden L unter der Einwirkung eines Protons (Gleichung 4) oder eines Cu(I)-Ions (Gleichung 5) als quantitatives Maß für die Stabilität eines WCAs ein. Das Proton bzw. Kupfer(I)-Ion wurden als Vertreter für „harte“ ( $H^+$ ) und „weiche“ ( $Cu^+$ ) Kationen ausgewählt. Die WCAs wurden anhand der berechneten Enthalpien PD und CuD (Enthalpien der  $H^+$  bzw.  $Cu^+$  induzierten Zersetzung) klassifiziert.<sup>[8c]</sup> 2015 wurden die Enthalpien PD und CuD weiterer WCAs berechnet.<sup>[17b]</sup>



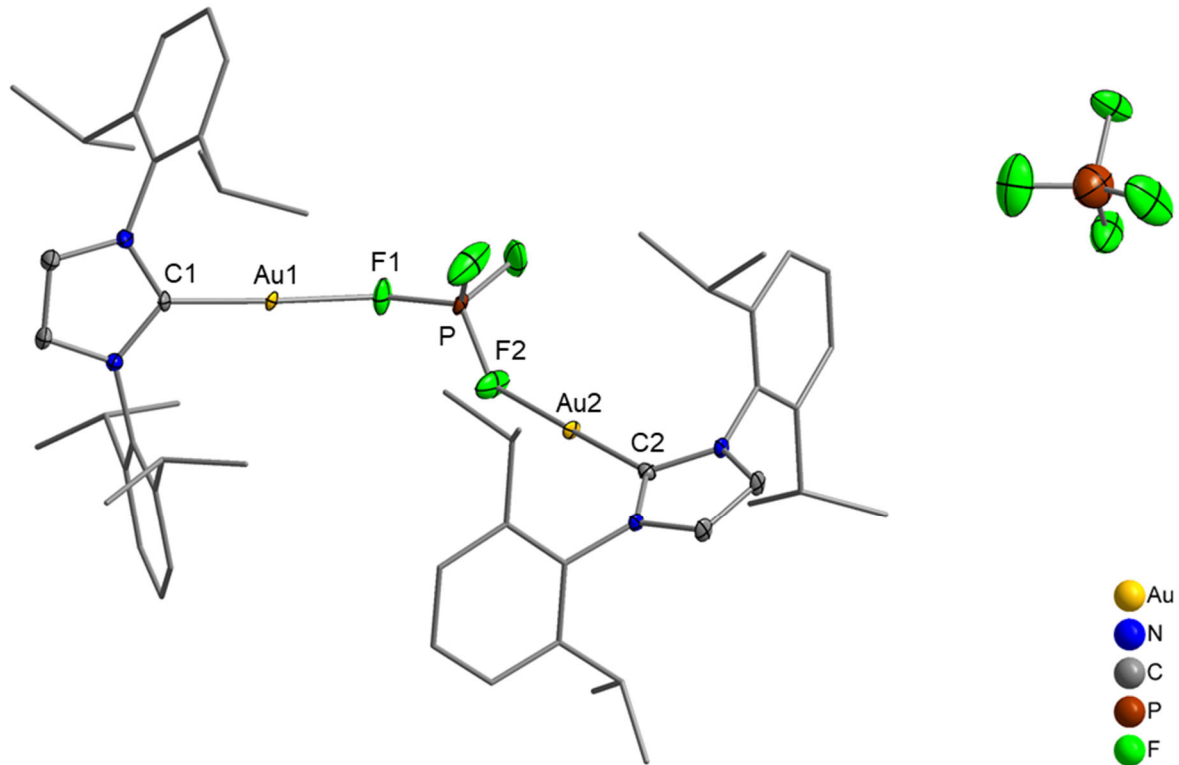
Die thermische Zersetzung des Tetrafluoroborat-Anions  $[BF_4]^-$  wurde erstmals 1935 von Balz und Zinser beobachtet. Das Erhitzen der Salze  $[M(NH_3)_6][BF_4]_2$  führte zur Bildung der Metaldifluoride  $MF_2$  ( $M = Ni, Ag, Cd, Zn$ ) und des Addukts  $BF_3 \cdot NH_3$ .<sup>[147]</sup> Musgrave und Lin fanden heraus, dass die Zersetzung von Tetrafluoroborat-Salzen von Übergangsmetallen durch die Zugabe einer *Lewis*-Base wie zum Beispiel Chinuclidin oder Triethylendiamin induziert wird.<sup>[148]</sup> Die Spaltung eines  $[BF_4]^-$ -Anions, welche durch eine Wechselwirkung des Anions mit einem elektrophilen Metallzentrum verursacht wird, wurde von Gorrell und Parkin beobachtet. Die anfängliche Chlorid-Abstraktion von den Tris(pyrazolyl)hydridoborat-Komplexen  $[\{\eta^3\text{-HB}(3\text{-}t\text{Bupz})_3\}M(Cl)]$  (**I-32**; 3-*t*Bupz = 3-*tert*-Butylpyrazolyl) durch  $Ag[BF_4]$  und Ausfällung von  $AgCl$  wird vom Transfer eines Fluoridions von  $[BF_4]^-$  auf das kationische Intermediat gefolgt, was schließlich zu den Fluorido-Komplexen  $[\{\eta^3\text{-HB}(3\text{-}t\text{Bupz})_3\}M(F)]$  (**I-33**;  $M = Fe, Co$ ; Schema 1, oben) führt.<sup>[149]</sup> Die Fähigkeit von  $[BF_4]^-$ , als Fluoridquelle zu dienen, wurde auch für andere Übergangsmetall-Komplexe beobachtet.<sup>[150]</sup>



**Schema 1:** Beispiele für den Fluorid-Transfer vom  $[\text{BF}_4]^-$ - (oben)<sup>[149]</sup> bzw.  $[\text{PF}_6]^-$ -Anion (unten) auf Übergangsmetall-Komplexe.<sup>[151]</sup>

Die *Lewis*-Acidität von  $\text{PF}_5$  ist höher als die von  $\text{BF}_3$ . Infolgedessen ist das  $[\text{PF}_6]^-$ -Anion weniger anfällig für die Abspaltung eines Fluoridions als das  $[\text{BF}_4]^-$ -Anion. Trotzdem wurde in einigen Fällen der Transfer eines Fluoridions von  $[\text{PF}_6]^-$  auf kationische Übergangsmetall-Komplexe beobachtet. Zum Beispiel berichteten Jordan *et al.* die Zersetzung des kationischen Acetonitril-Komplexes  $[(\text{Cp})_2\text{Zr}(\text{Me})(\text{N}\equiv\text{CMe})][\text{PF}_6]$  (**I-34**;  $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) in Tetrahydrofuran oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , was den neutralen Fluorido-Komplex  $[(\text{Cp})_2\text{Zr}(\text{Me})(\text{F})]$  (**I-35**) ergab, welcher nachfolgend in den Difluorido-Komplex (**I-36**; Schema 1, unten) umgewandelt wurde. Obwohl im Reaktionsgemisch kein  $\text{PF}_5$  detektiert wurde, legt die beobachtete Polymerisation des Tetrahydrofurans die Entstehung von  $\text{PF}_5$  durch die Zersetzung des  $[\text{PF}_6]^-$ -Anions nahe.<sup>[151]</sup> Darüber hinaus wurden weitere Fluorid-Transferreaktionen von  $[\text{PF}_6]^-$  auf Übergangsmetall-Komplexe beschrieben.<sup>[152]</sup>

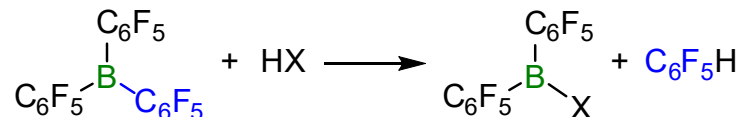
Ein einzigartiges Zersetzungsprodukt, das aus der Spaltung eines  $[\text{PF}_6]^-$ -Anions hervorging, wurde von Nolan und Mitarbeitern beschrieben. Beim Versuch, Kristalle des Gold-Komplexes  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Au}(\text{NBD})][\text{PF}_6]$  ( $\text{Dipp}_2\text{Im} = 1,3\text{-Bis}(2,6\text{-di-iso-propylphenyl})\text{imidazolin-2-yliden}$ ,  $\text{NBD} = \text{Norbornadien}$ ) aus einer THF-Lösung zu erhalten, bildeten sich stattdessen Kristalle des dinuklearen Komplexes  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Au}(\mu\text{-PF}_4)\text{Au}(\text{Dipp}_2\text{Im})][\text{PF}_4]$  (**I-37**), der sowohl ein  $[\text{PF}_4]^-$ -Gegenion als auch eine verbrückende  $[\text{PF}_4]^-$ -Einheit aufwies (Abbildung 10).<sup>[153]</sup>



**Abbildung 10:** Molekülstruktur von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Au}(\mu\text{-PF}_4)\text{Au}(\text{Dipp}_2\text{Im})][\text{PF}_4]$  (**1-37**) im Festkörper (Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet).<sup>[153]</sup>

Die Reduktion von  $\text{PF}_5$  in der Koordinationssphäre des  $\text{Pt}(0)$ -Komplexes  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ , wodurch der kationische Komplex  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{PF}_3)]^+$  erhalten wurde, der durch ein  $[\text{PF}_6]^-$ -Anion stabilisiert wurde, ist ein Beispiel für eine ähnliche Umwandlung. Das  $[\text{PF}_6]^-$ -Anion wurde aus einem intermediären  $\text{Pt}(\text{II})$ -Komplex mit einem  $[\text{PF}_4]^-$ -Liganden, der über das Phosphoratom an das Platinatom gebunden war, gebildet.<sup>[154]</sup>

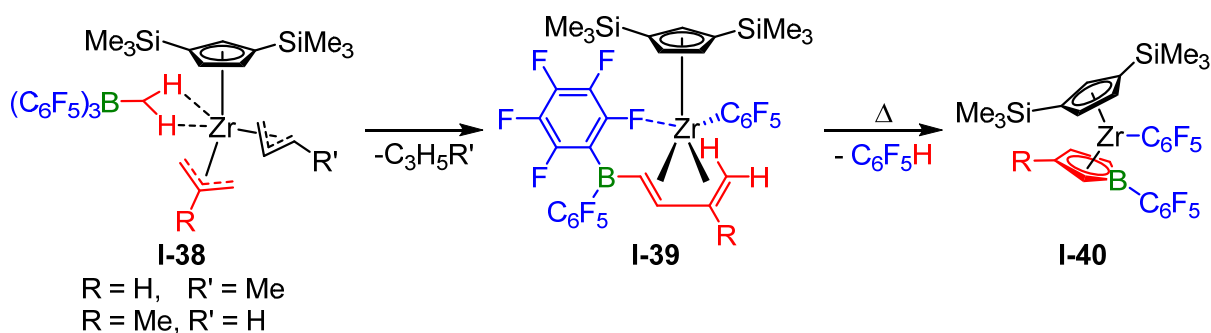
Tris(pentafluorphenyl)boran  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , davon abgeleitete Anionen sowie verwandte Borat-Anionen sind empfindlich gegenüber Protonen. Die Reaktion mit Brønsted-Säuren kann zur Spaltung einer  $\text{B}-\text{C}$ -Bindung und der gleichzeitigen Knüpfung einer  $\text{C}-\text{H}$ -Bindung führen, was auch als Protodeborierung bezeichnet wird (Schema 2).



**Schema 2:** Typische Protodeborierung eines Pentafluorphenylborans verdeutlicht am Beispiel der Reaktion von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  mit einer Brønsted-Säure  $\text{HX}$ .

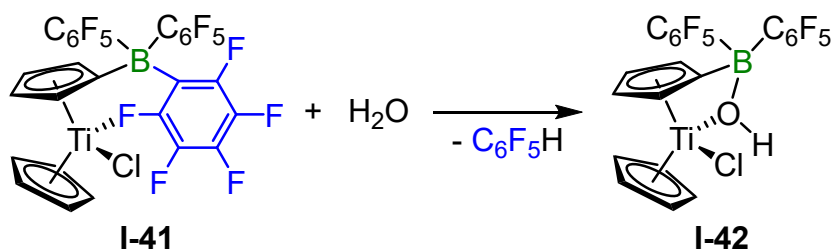
Die Protodeborierung von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  wurde erstmals 1996 von Bradley *et al.* beobachtet, als sie die Reaktion von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  mit Wasser untersuchten. Beim Erhitzen des zunächst isolierten Addukts  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{OH}_2$  auf  $70^\circ\text{C}$  fand eine Protodeborierung statt, wobei sich  $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$  und  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BOH}$  bildeten.<sup>[155]</sup> Bochmann und Mitarbeiter

verwendeten die Bis(allyl)-Zirconium-Komplexe **I-38** als Katalysatoren für die Polymerisation von Ethylen. Allerdings stellte sich heraus, dass diese Komplexe eine geringe thermische Stabilität aufwiesen; selbst bei  $-60^{\circ}\text{C}$  wurde der Transfer einer  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe vom Boratom auf das Zirconiumatom und die Bildung der Komplexe **I-39** beobachtet. Der Transfer einer  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe ist ein gängiger Deaktivierungsprozess solcher Polymerisations-Katalysatoren (siehe Kapitel 1.8.1). Die anschließende Protodeborierung der Komplexe **I-39** führte unter Freisetzung von Pentafluorbenzol zu den Komplexen **I-40** (Schema 3), welche als  $\text{Et}_2\text{O}$ -koordinierte Verbindungen erhalten wurden. Alles in allem wurden zwei der  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppen von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  abgespalten und das Boran wurde zusammen mit einem der Allyl-Liganden der Komplexe **I-38** in ein Pentafluorphenylborol umgewandelt, welches an das Zirconiumzentrum koordinierte.<sup>[156]</sup>



**Schema 3:** Umwandlung von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  in ein Pentafluorphenylborol in einem Zirconium-Komplex durch den Transfer einer  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe und eine anschließende Protodeborierung.<sup>[156]</sup>

Ein weiteres Beispiel einer Protodeborierung einer  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Einheit, wurde von Shur *et al.* veröffentlicht. Diese versetzten eine Toluol-Lösung des Titan-Komplexes **I-41** bei Raumtemperatur mit Wasserdampf, wobei sich unter Freisetzung von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$  der Komplex **I-42** bildete (Schema 4).<sup>[157]</sup> Im Gegensatz zur Protodeborierung von freiem  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , welche nach 18 Tagen bei Raumtemperatur nur Spuren von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$  ergab,<sup>[158]</sup> wurde der Komplex **I-42** in einer Ausbeute von 78 % isoliert. Die Autoren vermuteten, dass Wasser an das Titanatom koordinierte, wodurch die Acidität des koordinierenden Wassers erhöht wurde, was schließlich zu einer schnelleren Protodeborierung der  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Einheit führte.<sup>[157]</sup>



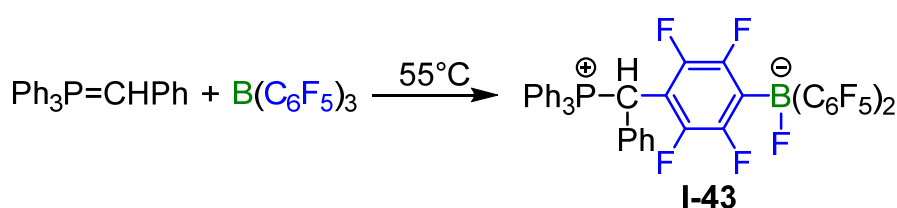
**Schema 4:** Protodeborierung einer  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Einheit eines Titan-Komplexes.<sup>[157]</sup>

Protodeborierungen sind nicht auf Perfluoraryl-Substituenten von Borverbindungen beschränkt. Die Protodeborierung von Arylboronsäuren  $\text{Ar}^{\text{F}}\text{B}(\text{OH})_2$  mit unterschiedlichen Fluorierungsgraden der Arylsubstituenten wurde vor kurzem von Westcott, Radius, Marder *et al.* zusammengefasst.<sup>[159]</sup> Die Protodeborierung des einfachsten Tetraarylborat-Anions  $[\text{BPh}_4]^-$  wurde von Chisholm *et al.* bei der Untersuchung der Ringöffnungspolymerisation von Lactid durch  $\text{Na}[\text{BPh}_4]$  und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) beobachtet. In einem Kontrollexperiment wurden  $\text{Na}[\text{BPh}_4]$  und DMAP in heißem Benzol gelöst, wobei durch die Addukt-Bildung zwischen  $\text{BPh}_3$  und DMAP ein solvatisiertes Phenyl-Anion freigesetzt wurde. Bei der Verwendung von nassem  $\text{C}_6\text{D}_6$  wurde durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie die Bildung von Benzol nachgewiesen, was die Protodeborierung des  $[\text{BPh}_4]^-$ -Anions bestätigte.<sup>[160]</sup>

Ingleson *et al.* erforschten die katalytische Dehydrosilylierung von Benzylalkohol unter Verwendung von *N*-Methylbenzothiazolium-Salzen mit unterschiedlichen Gegenionen. Im Gegensatz zu  $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$  ( $\text{Ar}^{\text{Cl}} = 3,5\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) war das entsprechende Benzothiazolium-Salz ein aktiver Katalysator für diese Dehydrosilylierung. Allerdings wurden auch Spuren des dehydrosilylierten Produkts erhalten, wenn 5 mol-%  $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$  als Katalysator verwendet wurden. Daraus wurde gefolgert, dass Spuren von Wasser oder Alkohol zur langsamen Zersetzung des  $[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]^-$ -Anions führten, wobei sich  $\text{BAr}^{\text{Cl}}_3$  bildete, was schließlich als Katalysator für die Dehydrosilylierung fungierte.<sup>[161]</sup> Diesen Weg zur *in situ* Darstellung der Lewis-Säure  $\text{BAr}^{\text{Cl}}_3$ , die bislang nicht isoliert wurde, machte sich die gleiche Arbeitsgruppe bei späteren Untersuchungen zu Nutze. Unter Verwendung von 10 mol-%  $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$  als Präkatalysator wurde die reduktive Aminierung von Benzaldehyd mit unterschiedlichen primären Aminen und  $\text{PhMe}_2\text{SiH}$  als Reduktionsmittel durch Erhitzen der Reaktionsmischungen in nassem 1,2-Dichlorbenzol (60–93 % Ausbeute) erreicht.<sup>[162]</sup>

Weitere Schwachpunkte von  $\text{B}-\text{C}_6\text{F}_5$ -Einheiten sind die *para*-ständigen C–F-Bindungen, die anfällig gegenüber nukleophilen Angriffen sind und bei einer

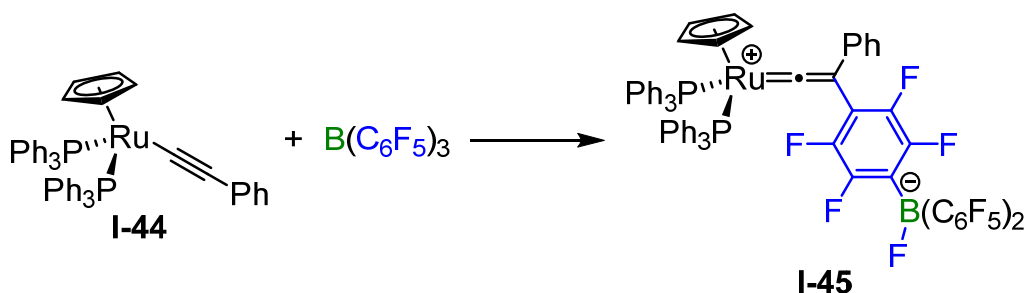
nukleophilen Substitution gespalten werden können. Zum Beispiel erforschten Erker *et al.* die Reaktivität der Phosphor-Ylide  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHR}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Ph}$ ) gegenüber  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  bildeten das stabile zwitterionische Addukt  $\text{Ph}_3\text{P}-\text{CH}_2\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , wohingegen das verwandte Addukt  $\text{Ph}_3\text{P}-\text{CHPh}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  nur bei Temperaturen unterhalb von  $0^\circ\text{C}$  stabil war. Wenn die Reaktion zwischen  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHPh}$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  unter thermodynamischer Kontrolle durchgeführt wurde, inserierte das Kohlenstoffatom des Ylids in eine der C–F-Bindungen in *para*-Position der  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Substituenten, wobei ein Fluoridion auf das Boratom übertragen wurde, was schließlich zu dem Zwitterion  $\text{Ph}_3\text{P}-\text{CHPh}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{BF}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  führte (**I-43**; Schema 5).<sup>[163]</sup>



**Schema 5:** Nukleophile Substitution einer C–F-Bindung in *para*-Position von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  durch das Phosphor-Ylid  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHPh}$ .<sup>[163]</sup>

Sterisch anspruchsvolle Phosphane können ebenfalls in eine *para*-C–F-Bindung inserieren und dadurch Zwitterionen bilden. In mehreren Veröffentlichungen beschrieben Stephan und Mitarbeiter die Reaktion von sekundären und tertiären Phosphanen mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .<sup>[3a,164]</sup> Obwohl in einigen Fällen die Addukte  $\text{R}_3\text{P}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$ ) isoliert wurden, wandelten sich diese durch Erhitzen auf  $100^\circ\text{C}$  in die entsprechenden Phosphonium-Borate  $\text{R}_3\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{BF}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  um. Das bekannteste Beispiel ist die Verbindung  $\text{Mes}_2\text{PH}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{BF}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ , welche durch Erhitzen einer Lösung von  $\text{Mes}_2\text{PH}$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  in Toluol erhalten wurde. Die Überführung dieser Verbindung in das Dihydrido-Derivat  $\text{Mes}_2\text{PH}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{BH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  und die reversible Eliminierung/Addition von  $\text{H}_2$  war die Geburtsstunde der FLP-Chemie.<sup>[3a]</sup>

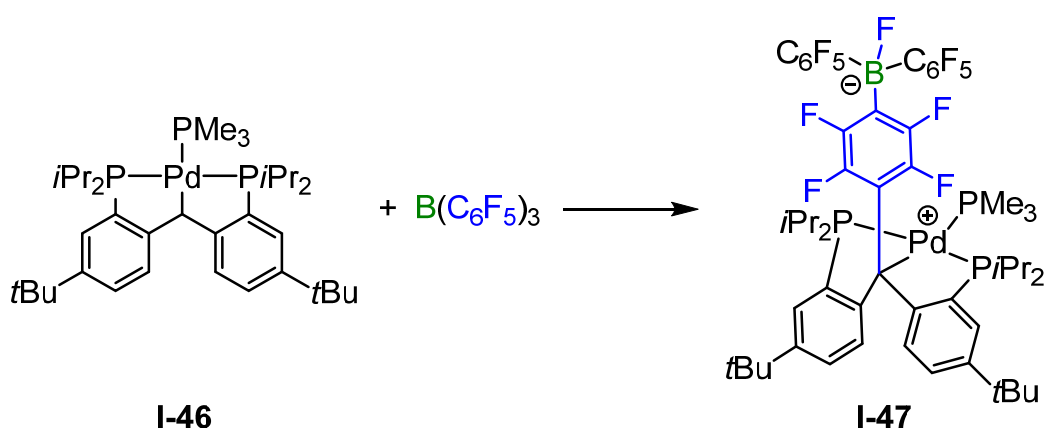
2011 beobachteten Boone und Stephan die nukleophile Substitution einer *para*-C–F-Bindung von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  durch das  $\beta$ -Alkin-Kohlenstoffatom des Ruthenium-Komplexes  $[(\text{Cp})(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CPh})]$  (**I-44**), woraus die Bildung des zwitterionischen Vinyliden-Komplexes  $[(\text{Cp})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ru}\{\text{C}=\text{CPh}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{BF}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}]$  (**I-45**) resultierte (Schema 6). Die Reaktion von **I-44** mit dem Boran  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BH}$  ergab nicht das entsprechende Insertionsprodukt, sondern führte zur Hydroborierung des Alkin-Liganden.<sup>[165]</sup>



**Schema 6:** Nukleophile Substitution einer C–F-Bindung in *para*-Position von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  durch das  $\beta$ -Alkin-Kohlenstoffatom von  $[(\text{Cp})(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CPh})]$  (**I-44**).<sup>[165]</sup>

Nachfolgend wurde die Reaktion des Indenyl-Derivates von **I-44**  $[(\text{Ind})(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CPh})]$  (Ind = Indenyl) mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  untersucht. Dabei wurde ein zu **I-45** analoger zwitterionischer Komplex erhalten. Im Gegensatz hierzu fand zwischen dem Indenyl-Komplex und  $\text{B}(\text{C}_6\text{HF}_4)_3$ , welches C–H-Bindungen anstelle von C–F-Bindungen in den *para*-Positionen der Phenylsubstituenten trägt, keine Reaktion statt, und die Mischung dieser beiden Verbindungen zeigte FLP-Reaktivität.<sup>[166]</sup>

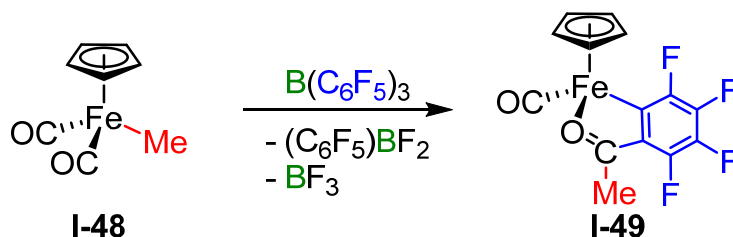
Iluc *et al.* zeigten, dass das Carben-Kohlenstoffatom des Palladium-Komplexes **I-46** eine nukleophile Substitution einer C–F-Bindung in *para*-Position von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  einging, was den zwitterionischen Komplex **I-47** ergab (Schema 7). Interessanterweise nahm die Reaktion des verwandten Palladium-Komplexes, der am Pinzetten-Liganden anstelle der *tert*-Butylgruppen Wasserstoffatome hat, mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  einen anderen Verlauf. In diesem Fall fand ein elektrophiler Angriff von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  am *para*-Kohlenstoffatom eines  $\text{C}_6\text{H}_4$ -Substituenten statt.<sup>[167]</sup>



**Schema 7:** Nukleophile Substitution eines *para*-ständigen Fluoratoms von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  durch das Carben-Kohlenstoffatom des Komplexes **I-46**.<sup>[167]</sup>

Eine ungewöhnliche Zersetzung von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , welche sowohl die Spaltung einer B–C- als auch einer C–F-Bindung beinhaltet, wurde von Green *et al.* beschrieben. Die

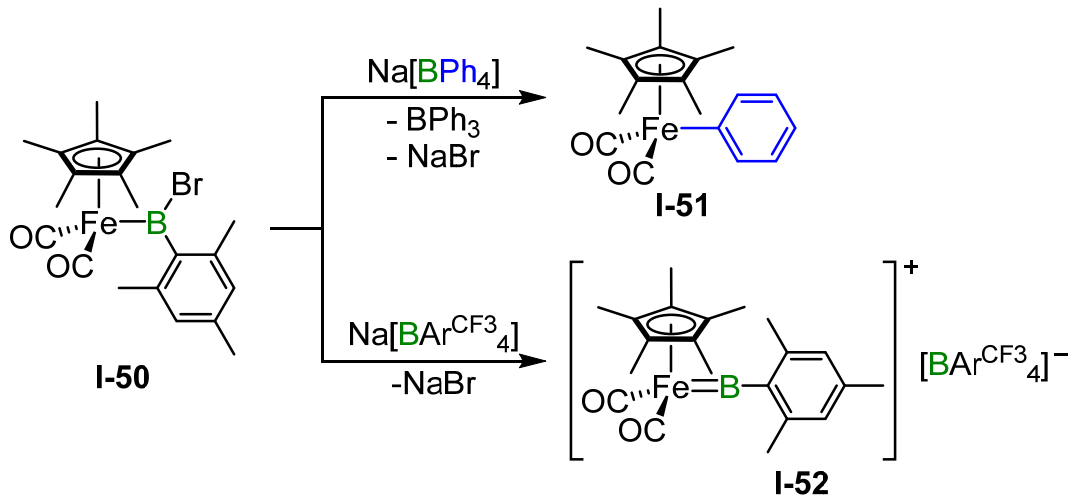
Reaktion des Komplexes  $[(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{Me})]$  (**I-48**) mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ergab die Verbindung **I-49** (Schema 8). Die Umwandlung des Komplexes **I-48** in **I-49** verlief über eine Serie von Elementarreaktionen. Insgesamt fand die Insertion von  $\text{C}_6\text{F}_4$  in die Metall-Acetyl-Bindung statt, wobei sich  $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{BF}_2$  und  $\text{BF}_3$  als Nebenprodukte bildeten.<sup>[168]</sup> Das gleiche Verhalten wurde auch bei der Reaktion der Komplexe  $[(\text{Cp})(\text{CO})_3\text{M}(\text{Me})]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  beobachtet.<sup>[169]</sup>



**Schema 8:**  $\text{C}_6\text{F}_4$ -Transfer von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  auf den Eisen-Komplex  $[(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{Me})]$  (**I-48**).<sup>[168]</sup>

Die Spaltung von B–C-Bindungen findet nicht nur in Gegenwart von Brønsted-Säuren unter Bildung von Protodeborierungs-Produkten statt. Der Transfer von (fluorierten) Arylgruppen von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  und verwandten Tetraarylborat-Anionen  $[\text{BAr}_4]^-$  auf Übergangsmetall-Komplexe ist ebenfalls bekannt. Solche Transmetallierungen wurden für fast alle Übergangsmetalle beschrieben. Viele Beispiele für den Transfer einer Phenylgruppe von  $[\text{BPh}_4]^-$  auf verschiedene Übergangsmetall-Komplexe wurden von Partyka zusammengefasst.<sup>[170]</sup> Im Hinblick auf den Transfer einer Arylgruppe ist das  $[\text{BAr}^{\text{CF}_3}_4]^-$ -Anion stabiler als das  $[\text{BPh}_4]^-$ -Anion. Zum Beispiel stellten Hersh *et al.* zur Untersuchung Übergangsmetall-katalysierter Diels-Alder-Reaktionen den Eisen-Komplex  $[(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{THF})][\text{BPh}_4]$  (THF = Tetrahydrofuran) dar und beobachteten die langsame Phenylierung des Kations in Lösung, was schließlich den Komplex  $[(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{Ph})]$  ergab. Im Gegensatz hierzu zeigte das entsprechende  $[\text{BAr}^{\text{CF}_3}_4]^-$ -Salz keine Transmetallierung.<sup>[171]</sup> Aldridge und Mitarbeiter untersuchten die Reaktion des Eisen-Komplexes  $[(\text{Cp}^*)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{BrBMes})]$  (**I-50**;  $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-}1,2,3,4,5\text{-Pentamethylcyclopentadien}$ ) mit  $\text{Na}[\text{BPh}_4]$  und  $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{CF}_3}_4]$ . Die Verwendung von  $\text{Na}[\text{BPh}_4]$  resultierte im Transfer einer Phenylgruppe und der Bildung des neutralen Komplexes  $[(\text{Cp}^*)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{Ph})]$  (**I-51**; Schema 9, oben), wohingegen die Reaktion von **I-50** mit  $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{CF}_3}_4]$  zur Abstraktion des Bromids führte, wobei sich der kationische Borylen-Komplex **I-52** bildete (Schema 9, unten).<sup>[172]</sup> Ein ähnliches Reaktionsverhalten, d.h. Ligandenaustausch mit  $\text{Na}[\text{BPh}_4]$  bzw. Halogenid-Abstraktion durch  $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{CF}_3}_4]$  wurde auch für verwandte Gallium- und Indium-stabilisierte dinukleare Eisen-Komplexe beobachtet.<sup>[173]</sup>

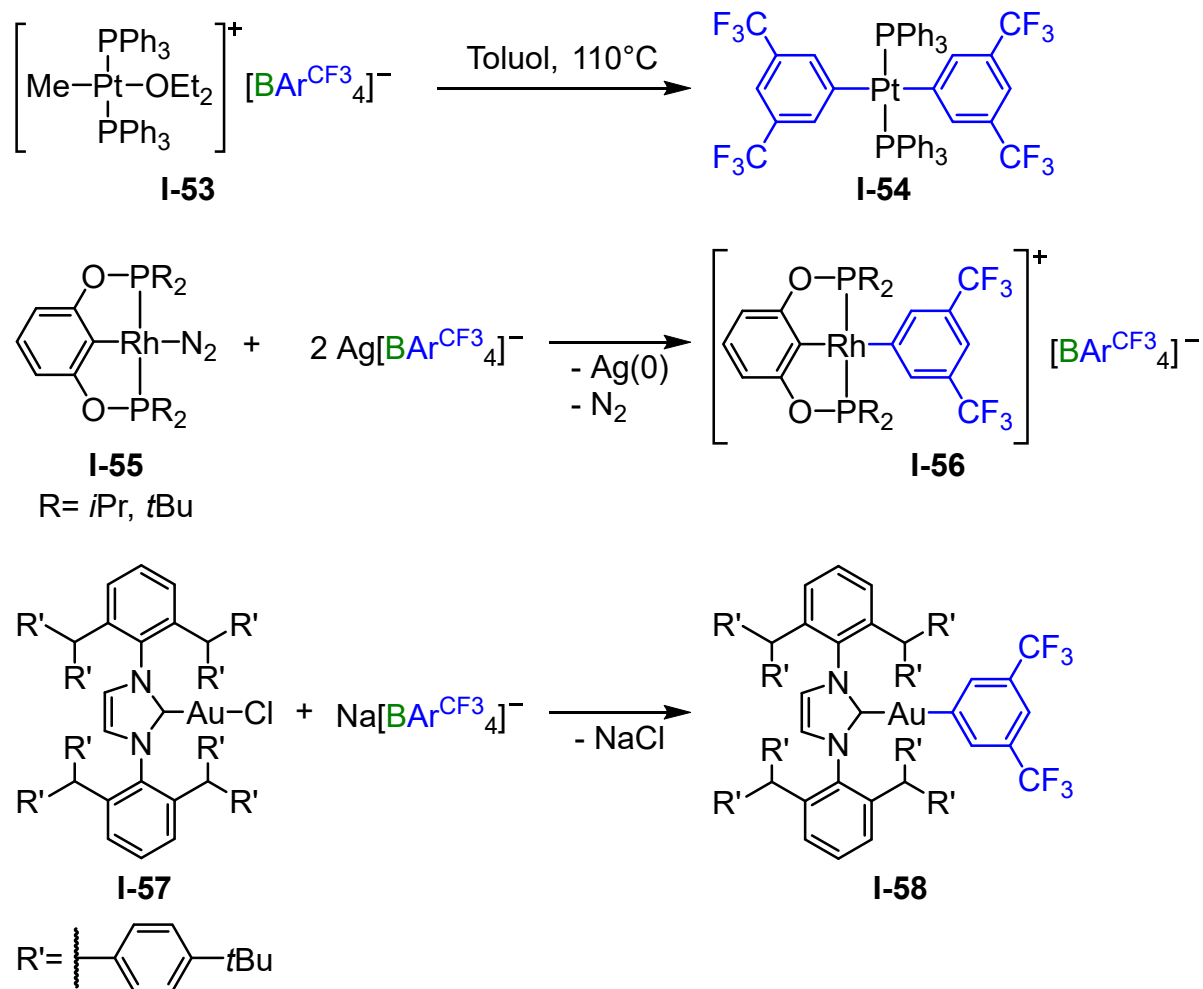




**Schema 9:** Unterschiedliches Reaktionsverhalten des Eisen-Borylkomplexes  $[(\text{Cp}^*)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{BrBMes})]$  (**I-50**) gegenüber  $\text{Na}[\text{BPh}_4]$  (Transmetallierung, oben) und  $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{CF}_3}_4]$  (Halogenid-Abstraktion, unten).<sup>[172]</sup>

Trotzdem kann auch das  $[\text{BAr}^{\text{CF}_3}_4]^-$ -Anion eine Transmetallierung eingehen, sofern die *Lewis*-Acidität des Metallzentrums hoch genug ist. Das erste Beispiel des Transfers einer 1,3-Bis(trifluormethyl)phenyl-Gruppe auf einen Übergangsmetall-Komplex wurde 1999 von Kubas und Mitarbeitern veröffentlicht. Diese stellten den Lösungsmittel-koordinierten Komplex *trans*- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Me})(\text{OEt}_2)][\text{BAr}^{\text{CF}_3}_4]$  (**I-53**) dar, welcher bei  $-30^\circ\text{C}$  sowohl in Lösung als auch im Festkörper stabil war. Allerdings wurde über einen Zeitraum von einigen Tagen bei Raumtemperatur in Benzol die Zersetzung des Komplexes sowie die Bildung der neutralen Verbindung *trans*- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Ar}^{\text{CF}_3})_2]$  (**I-54**) beobachtet. Diese Reaktion wurde durch Refluxieren von **I-53** in Toluol beschleunigt, was innerhalb von 20 Minuten zu einer vollständigen Umwandlung des Salzes **I-53** in den zweifach Aryl-substituierten Komplex **I-54** führte (Schema 10, oben).<sup>[174]</sup> Ungefähr zehn Jahre später beobachteten Milstein *et al.* die Spaltung einer B–C-Bindung des  $[\text{BAr}^{\text{CF}_3}_4]^-$ -Anions, welche durch einen Rhodium-Komplex induziert wurde. Die Oxidation der Distickstoff-koordinierten Rh(I)-Komplexe  $[(\text{OPR}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Rh}(\text{N}_2)$  (**I-55**) mit zwei Äquivalenten  $\text{Ag}[\text{BAr}^{\text{CF}_3}_4]$  führte zur Bildung der Rh(III)-Komplexe  $[(\text{OPR}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Rh}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}[\text{BAr}^{\text{CF}_3}_4]$  (**I-56**;  $\text{R} = i\text{Pr}, t\text{Bu}$ ; Schema 10, Mitte).<sup>[175]</sup> Die Arbeitsgruppe von Straub synthetisierte einen kationischen Gold-Komplex durch die Abstraktion eines Chloridions vom Gold-Komplex **I-57**. Allerdings bildeten sich in einer Lösung von **I-57** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  über einen Zeitraum von einer Woche Kristalle des neutralen Komplexes **I-58**, welche sich durch den Transfer einer 1,3- $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ -Gruppe vom Borat-Anion auf den Gold-Komplex bildeten (Schema 10,

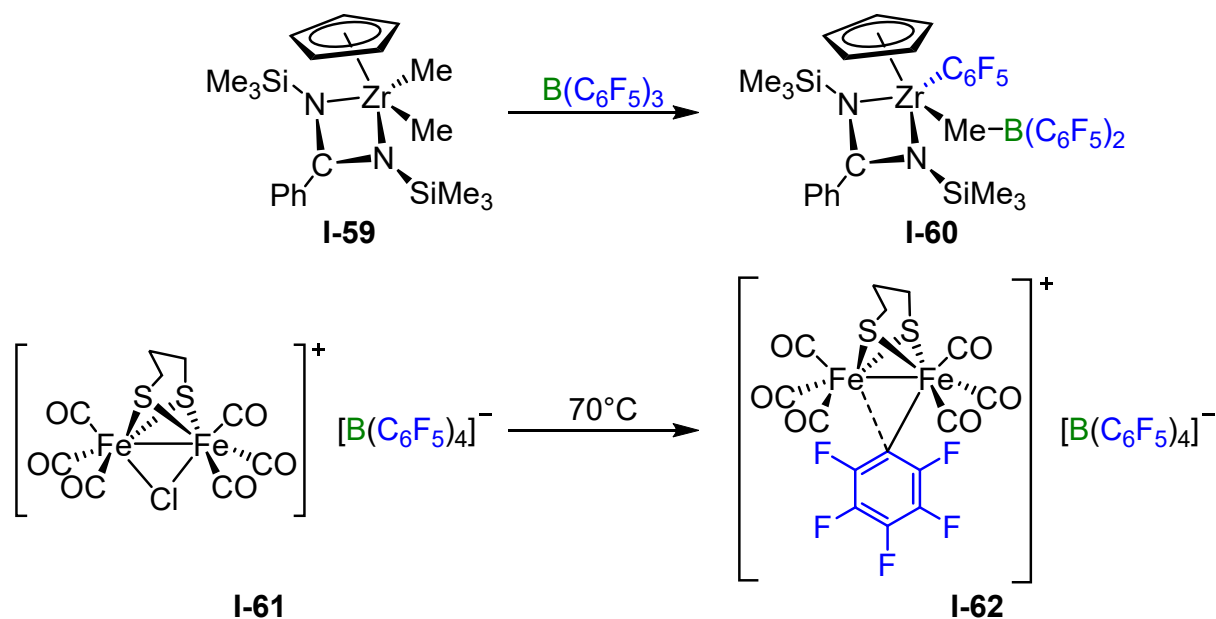
unten).<sup>[176]</sup> Darüber hinaus wurde der Transfer einer Arylgruppe vom  $[\text{BAr}^{\text{CF}_3}_4]^-$ -Anion auf weitere Gold-,<sup>[177]</sup> Kupfer-<sup>[178]</sup> und Platin-Komplexe<sup>[179]</sup> beschrieben.



**Schema 10:** Transfer einer Arylgruppe vom  $[\text{BAr}^{\text{CF}_3}_4]^-$ -Anion auf einen Platin- (oben),<sup>[174]</sup> Rhodium- (Mitte)<sup>[175]</sup> bzw. Gold-Komplex (unten).<sup>[176]</sup>

Das Tetrakis(pentafluorophenyl)borat-Anion  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  ist in Bezug auf die Übertragung einer Arylgruppe auf einen Metall-Komplex noch stabiler als das  $[\text{BAr}^{\text{CF}_3}_4]^-$ -Anion.<sup>[13b]</sup> Jedoch sind einige Beispiele des Transfers einer  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe vom  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Anion auf Übergangsmetall-Komplexe bekannt. 1994 beschrieben Green und Mitarbeiter erstmals einen solchen  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Transfer. Die Reaktion von  $[(\text{Cp})\text{Zr}\{\eta\text{-CPh}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\}(\text{Me})_2]$  (**I-59**) mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  führte nicht zur Abstraktion eines  $[\text{CH}_3]^-$ -Anions und der Bildung einer ionischen Verbindung, sondern zur Übertragung einer  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe vom Borat-Anion auf den Zirconium-Komplex, wobei die neutrale Verbindung  $[(\text{Cp})\text{Zr}\{\eta\text{-CPh}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\}\{\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{C}_6\text{F}_5)]$  (**I-60**) erhalten wurde (Schema 11, oben).<sup>[180]</sup> Ein weiteres Beispiel für den Transfer einer  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe wurde von Matthews und Heinekey beschrieben. Das Erhitzen einer Lösung des zweikernigen, Chlorido-verbrückten Komplexes  $[(\mu\text{-Cl})\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2\text{C}_3\text{H}_6)(\text{CO})_6][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

(I-61) in Fluorbenzol ergab den Komplex  $[(\mu\text{-C}_6\text{F}_5)\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2\text{C}_3\text{H}_6)(\text{CO})_6][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (I-62), in welchem der Chlorido-Ligand durch eine  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe ausgetauscht wurde (Schema 11, unten).<sup>[181]</sup>

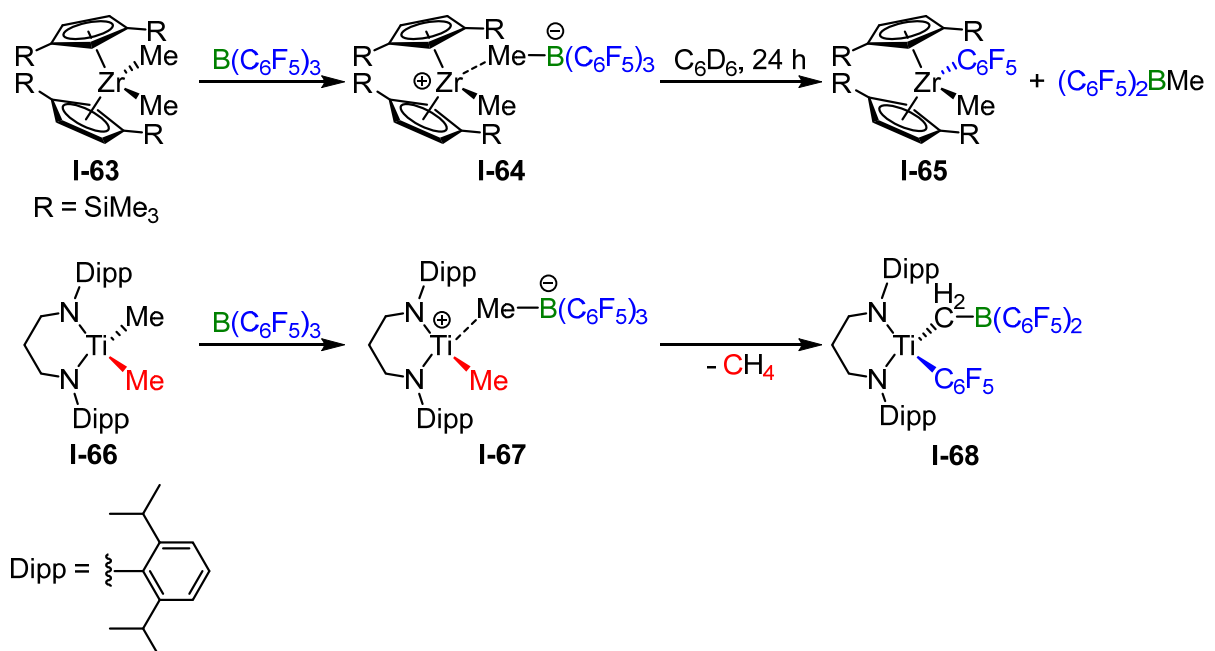


**Schema 11:**  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Transfer von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  bzw. dem  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Anion auf einen Zirconium- (oben)<sup>[180]</sup> bzw. Eisen-Komplex (unten).<sup>[181]</sup>

Der Transfer einer  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe von  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  auf einen dinuklearen Kupfer-Komplex wurde auch von Tilley *et al.* beobachtet. Dabei wurde ein verbrückender  $\text{MeCN}$ -Ligand durch eine  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe substituiert. Außerdem wurde im Reaktionsgemisch das Boran  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  nachgewiesen, was ein weiterer Beleg für die Zersetzung des Borat-Anions war.<sup>[178]</sup> Bochmann und Mitarbeiter untersuchten die Reaktion von  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  mit einem Überschuss Diethylzink in Toluol- $d_8$ . Nach dem anfänglichen  $\beta$ -Hydrid-Transfer und der Bildung eines kationischen Intermediats fand eine Reihe von  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Übertragungs- und  $\text{Et}/\text{C}_6\text{F}_5$ -Austauschreaktionen statt, was schließlich zu  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  und  $\text{BET}_3$  führte.<sup>[182]</sup> Darüber hinaus wurde die Zersetzung des  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Anions durch die Reaktion mit weiteren  $\text{Zn}(\text{II})$ -Komplexen beobachtet.<sup>[183]</sup>

Das  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BMe}]^-$ -Anion, welches durch die Reaktion von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  mit Methyl-substituierten Komplexen erhalten wird, ist ebenfalls dazu in der Lage, eine  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe vom Boratom auf einen Übergangsmetall-Komplex zu übertragen. Dieses Anion bildet sich häufig während der Aktivierung Methyl-substituierter Komplexe früher Übergangsmetalle mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , wobei ein  $[\text{CH}_3]^-$ -Anion vom Metallzentrum auf das Boratom von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  übertragen wird. Aufgrund der hohen Elektrophilie des resultierenden kationischen Komplexes verbleibt das entsprechende Borat-Anion oft

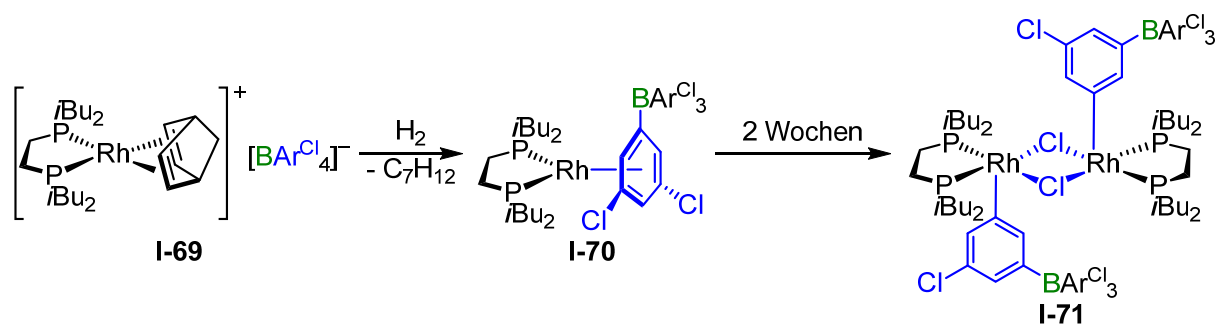
an das Metallzentrum koordiniert. Zum Beispiel stellten Marks *et al.* durch die Reaktion des Zirconium-Komplexes  $[\{\eta^5\text{-}1,3\text{-(SiMe}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\}\text{Zr}(\text{Me})_2]$  (**I-63**) mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  das innere Salz  $[\{\eta^5\text{-}1,3\text{-(SiMe}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\}\text{Zr}(\text{Me})\{\mu\text{-MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}]$  (**I-64**) dar. Gelöst in Benzol wurde der Komplex **I-64** innerhalb eines Tages in  $[\{\eta^5\text{-}1,3\text{-(SiMe}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\}\text{Zr}(\text{Me})(\text{C}_6\text{F}_5)]$  (**I-65**) und  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BMe}$  umgewandelt (Schema 12, oben).<sup>[184]</sup> Folglich fand ein Ligandenaustausch zwischen dem Boratom und dem Zirconiumatom statt. 1997 stellten McConville und Mitarbeiter ausgehend von  $[\{\text{DippN}(\text{CH}_2)_3\text{NDipp}\}\text{Ti}(\text{Me})_2]$  (**I-66**; Dipp = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl) und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  den zwitterionischen Komplex  $[\{\text{DippN}(\text{CH}_2)_3\text{NDipp}\}\text{Ti}(\text{Me})\{\mu\text{-MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}]$  (**I-67**) dar, der sich in Pentan innerhalb einiger Stunden zersetzte. Dabei bildete sich der neutrale Komplex  $[\{\text{DippN}(\text{CH}_2)_3\text{NDipp}\}\text{Ti}\{\text{CH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{C}_6\text{F}_5)]$  (**I-68**) bildete (Schema 12, unten). Dieser neutrale Komplex wies keine Aktivität in Bezug auf die Polymerisation von Olefinen auf.<sup>[185]</sup> Der Transfer einer  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  und damit verwandten Pentafluorarylborat-Anionen auf einen kationischen Übergangsmetall-Komplex ist ein gängiger Deaktivierungsprozess Titan- und Zirconium-basierter Katalysatoren, welche für die Olefinpolymerisation verwendet werden.<sup>[186]</sup>



**Schema 12:** Bildung zwitterionischer Komplexe, die als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation verwendet werden sowie Zersetzungsprozesse dieser Katalysatoren *via* Transfer einer  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe.<sup>[184,185]</sup>

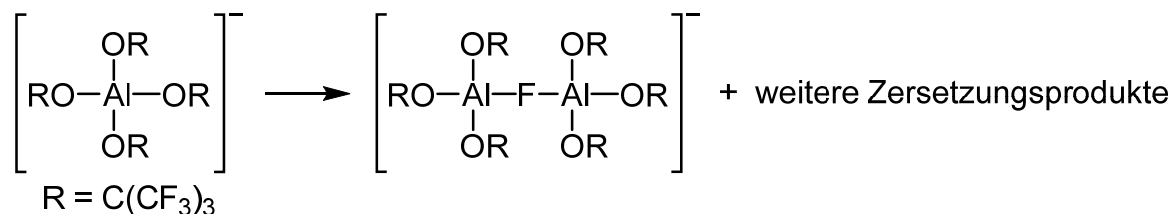
Weitere Übergangsmetall-Komplexe, die eine  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  aufnehmen können beinhalten Eisen,<sup>[187]</sup> Nickel,<sup>[188]</sup> Palladium,<sup>[189]</sup> Iridium,<sup>[190]</sup> Platin<sup>[191]</sup> und Gold.<sup>[177,192]</sup>

Im Gegensatz zu anderen Tetraarylboraten ist zur Spaltung von  $[\text{B}(\text{Ar}^{\text{Cl}})_4]^-$  nur wenig bekannt. Pike und Weller berichteten eine unerwartete Zersetzung dieses Anions. Die Reaktion des Rhodium-Komplexes  $[(\text{dippe})\text{Rh}(\text{NBD})][\text{B}(\text{Ar}^{\text{Cl}})_4]$  (**I-69**; dippe = 1,2-Bis(di-*iso*-propylphosphino)ethan) mit  $\text{H}_2$  führte zur Hydrierung des Norbornadien-Liganden, was die zwitterionischen Verbindung  $[(\text{dippe})\text{Rh}\{\eta^6\text{-}3,5\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\}(\text{B}(\text{Ar}^{\text{Cl}})_3)]$  (**I-70**) ergab. In Lösung fand eine Insertion von Rhodium in die C–Cl-Bindung eines  $\text{Ar}^{\text{Cl}}$ -Substituenten statt, wobei sich der zweikernige Komplex  $\{[(\text{dippe})\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\{\eta^6\text{-}3,5\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\}(\text{B}(\text{Ar}^{\text{Cl}})_3)]_2\}$  (**I-71**) bildete (Schema 13).<sup>[193]</sup>



**Schema 13:** Zersetzung des  $[\text{B}(\text{Ar}^{\text{Cl}})_4]^-$ -Anions in einem Rhodium(I)-Komplex.<sup>[193]</sup>

Das  $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anion ist eines der am schwächsten koordinierenden Anionen und wurde erstmals von Strauss *et al.* als Lithiumsalz<sup>[194]</sup> und von Krossing als Silbersalz dargestellt.<sup>[142]</sup> In nachfolgenden Untersuchungen, die sich mit der Synthese polyatomarer Phosphorkationen befassten, welche durch das  $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anion stabilisiert wurden, beobachteten Krossing und Mitarbeiter die Zersetzung dieses Anions unter der Bildung des verwandten Fluorido-verbrückten Anions  $\{[(\text{CF}_3)_3\text{CO}]_3\text{Al}(\mu\text{-F})\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_3\}^-$  (Schema 14).<sup>[195]</sup> Dieses Anion ist noch schwächer koordinierend als das  $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anion.<sup>[196]</sup>

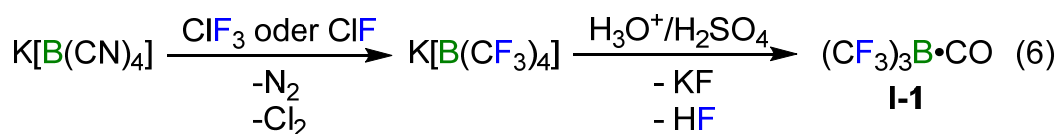


**Schema 14:** Zersetzung des  $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anions unter Bildung des  $\{[(\text{CF}_3)_3\text{CO}]_3\text{Al}(\mu\text{-F})\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_3\}^-$ -Anions.<sup>[195]</sup>

## 1.5 Verfügbarkeit von *Lewis*-Säuren und Synthonen für *Lewis*-Säuren

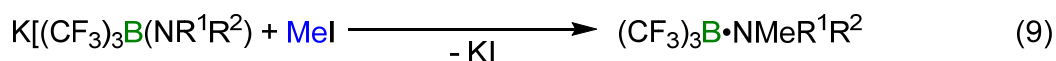
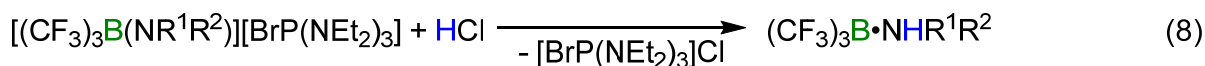
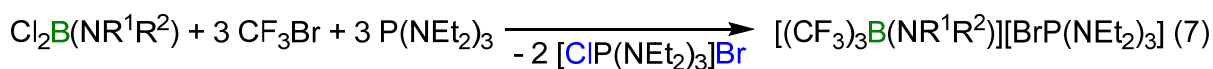
Um eine *Lewis*-Säure in großem (industriellem) Maßstab einsetzen zu können ist es wichtig, dass diese in wenigen Schritten ausgehend von Grundchemikalien in hohen Ausbeuten zugänglich ist. Im besten Fall entstehen während der Synthese keine stöchiometrischen Mengen von Nebenprodukten. Die Synthese der „einfachsten“ *Lewis*-Säuren, den Trihalogeniden der Gruppe 13 und den Pentahalogeniden der Gruppe 15 ist unkompliziert. Die meisten dieser *Lewis*-Säuren werden in industriellem Maßstab hergestellt. Einige dieser Verbindungen wie zum Beispiel  $\text{AlCl}_3$ ,<sup>[197]</sup>  $\text{GaCl}_3$ <sup>[198]</sup> und  $\text{AsF}_5$ <sup>[199]</sup> können direkt aus den entsprechenden Elementen dargestellt werden.  $\text{BF}_3$  kann durch die Reaktion von  $\text{B}_2\text{O}_3$  mit HF, welches *in situ* aus  $\text{CaF}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  generiert wird, synthetisiert werden.<sup>[200]</sup>  $\text{PF}_5$  ist durch den Halogenaustausch zwischen  $\text{PCl}_5$  und  $\text{AsF}_3$ <sup>[201]</sup> oder ausgehend von  $\text{PCl}_5$ , welches *in situ* durch die Oxidation von  $\text{PCl}_3$  mit  $\text{Cl}_2$  dargestellt werden kann, durch die Reaktion mit wasserfreier HF (aHF) zugänglich.<sup>[202]</sup>  $\text{SbF}_5$  kann aus  $\text{SbCl}_5$  und aHF hergestellt werden.<sup>[203]</sup> Ein Nachteil von  $\text{BF}_3$ ,  $\text{PF}_5$  und  $\text{AsF}_5$  ist, dass diese Gase anfällig gegenüber Hydrolyse sind und bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit HF freisetzen, was die Handhabung dieser Verbindungen erschwert. In einigen Fällen kann dieser Umstand dadurch umgangen werden, dass *Lewis*-Säure/Base-Addukte wie  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  oder  $\text{BF}_3 \cdot \text{SMe}_2$  verwendet werden. Allerdings verringert die Koordination einer *Lewis*-Base an ein *Lewis*-acidisches Zentrum dessen *Lewis*-Acidität. Ein weiteres Problem stellt die Freisetzung der *Lewis*-Base aus dem Addukt durch die Reaktion mit einem Übergangsmetall-Komplex dar, da die freie *Lewis*-Base sehr wahrscheinlich ein Addukt mit dem kationischen Metall-Komplex bildet.

Wie bereits erwähnt wurde, können die Carbonyltris(perfluoralkyl)borane  $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_3\text{B} \cdot \text{CO}$  als Synthone für die freien *Lewis*-Säuren  $\text{B}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_3$ , welche nicht stabil sind, betrachtet werden. Der einfachste Vertreter dieser Verbindungsklasse,  $(\text{CF}_3)_3\text{B} \cdot \text{CO}$  (**I-1**), wurde durch die partielle Solvolyse von  $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ , das durch Fluorierung von  $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$  mit den Chlorfluoriden  $\text{ClF}_3$  oder  $\text{ClF}$  zugänglich ist,<sup>[204]</sup> in konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhalten (Gleichung 6).<sup>[22b,24]</sup>



Die höheren Homologen mit längeren Alkylketten  $(C_2F_5)_3B \cdot CO$  und  $(C_3F_7)_3B \cdot CO$  können nicht auf analoge Weise synthetisiert werden, da keine Verbindungen mit den Anionen  $[(C_2F_5)_3B(CF_3)]^-$  und  $[(C_3F_7)_3B(CF_3)]^-$  bekannt sind. Folglich wurde eine andere Syntheseroute zur Darstellung der entsprechenden Carbonylborane gewählt. Diese besteht aus sieben Syntheseschritten und ist somit sehr aufwändig ist.<sup>[27]</sup> Die drei Carbonylborane  $(CF_3)_3B \cdot CO$  (**I-1**),  $(C_2F_5)_3B \cdot CO$  (**I-2**) und  $(C_3F_7)_3B \cdot CO$  (**I-3**) zersetzen sich langsam bei Raumtemperatur und müssen deshalb bei tieferen Temperaturen gelagert werden.

Verschiedene Addukte der unbekanntes Lewis-Säure  $B(CF_3)_3$  mit sekundären Aminen  $(CF_3)_3B \cdot NHR^1R^2$  ( $R^1, R^2 = \text{Alkyl}$ ) sind ebenfalls zugänglich.<sup>[28d,205]</sup> Die Reaktion von  $Cl_2B(NR^1R^2)$  mit einer Mischung aus  $CF_3Br$  und  $P(NEt_2)_3$  führte zu einer nukleophilen Trifluormethylierung des Borans (Gleichung 7) und die anschließende Protonierung zu den Verbindungen  $(CF_3)_3B \cdot NHR^1R^2$  (Gleichung 8).<sup>[28a,206]</sup> Die Protonierung ist reversibel und die entsprechenden Kaliumsalze  $K[(CF_3)_3B(NR_2)]$  ( $R = \text{Me, Et}$ ) wurden zum Beispiel mit  $MeI$ ,  $MeOSO_2CF_3$  oder Allylbromid alkyliert, was die entsprechenden Addukte mit tertiären Aminen  $(CF_3)_3B \cdot NR^1_2R^2$  ( $R^1 = \text{Me, Et}, R^2 = \text{Me, Allyl}$ ) ergab (Gleichung 9).<sup>[28a]</sup>

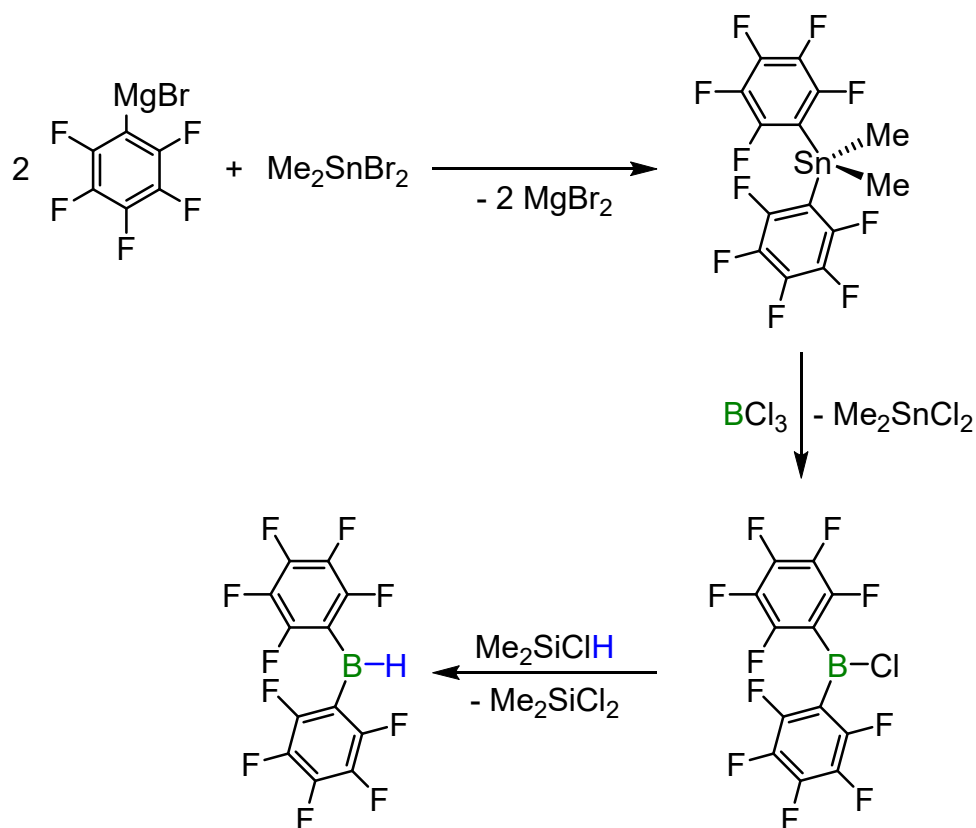


Im Gegensatz zu den Carbonyl-Addukten sind die Amin-Addukte  $(CF_3)_3B \cdot NHR^1R^2$  ( $R^1, R^2 = \text{Alkyl}$ ) stabil und können an Luft gelagert werden. Allerdings waren mit Ausnahme der Verbindungen  $(CF_3)_3B \cdot NHMe_2$  (35 %) und  $(CF_3)_3B \cdot NHEt_2$  (77 %) die Ausbeuten der Addukte mit sekundären Aminen  $(CF_3)_3B \cdot NHR^1R^2$  geringer als 20 %.<sup>[28a]</sup> Eine verbesserte Syntheseroute zur Darstellung von Dialkylamin-Addukten von Tris(perfluorakyl)boranen,  $(C_nF_{2n+1})_3B \cdot NHR_2$  ( $R = \text{Me, Et}$ ), wurde von Adonin *et al.* entwickelt. Die Reaktion von  $Cl_2B(NR_2)$  mit  $C_nF_{2n+1}Li$  ergab nach der Aufarbeitung die Addukte  $(C_nF_{2n+1})_3B \cdot NHR_2$  ( $R = \text{Me}, n = 4, 6; R = \text{Et}, n = 2, 3$ ) in Ausbeuten von 50–90 %.<sup>[28g]</sup>

Symmetrische Triarylborane  $B(C_6H_{5-n}F_n)_3$  ( $n = 0-4$ ) sind durch die Umsetzung der entsprechenden Grignard-Verbindungen  $C_6H_{5-n}F_nMgX$  ( $X = \text{Cl, Br}$ ) mit  $BF_3$  zugänglich.

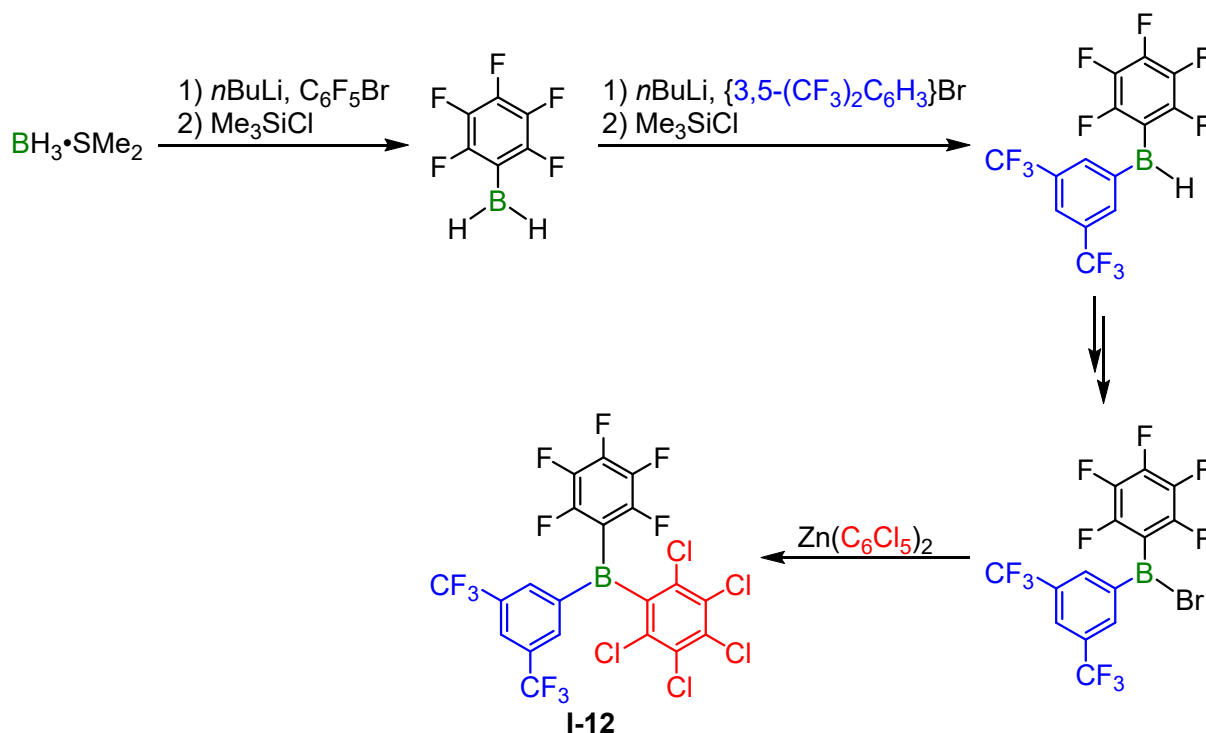
Darüber hinaus wurde das Boran  $\text{BAr}^{\text{CF}_3}_3$  auf die gleiche Art und Weise in einer Ausbeute von 65 % synthetisiert.<sup>[45]</sup> Eine alternative Möglichkeit zur Synthese solcher Borane ist die Reaktion einer Aryllithium-Verbindung mit  $\text{BCl}_3$ . Diese Route wurde bei der ersten Synthese von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  von Massey und Park<sup>[5]</sup> sowie bei der Darstellung des perchlorierten Derivats  $\text{B}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_3$  von Ashley, O'Hare *et al.* verfolgt.<sup>[41]</sup> All diese Reaktionen haben gemeinsam, dass stöchiometrische Mengen von Lithium- oder Magnesiumsalzen als Nebenprodukte gebildet werden. Zudem sind sowohl Lithiumorganyle als auch Grignard-Verbindungen sehr reaktiv, was zu Nebenreaktionen und insbesondere bei Reaktionen in großem Maßstab auch zu sicherheitsrelevanten Problemen führen kann. Eine weitere Synthesemethode für  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  wurde von Sundararaman und Jäkle, die  $\text{CuC}_6\text{F}_5$  als Überträger einer  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe verwendeten, ausgearbeitet. Die Reaktion von  $\text{CuC}_6\text{F}_5$  mit  $\text{BBr}_3$  ergab  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  in 80 % Ausbeute.<sup>[207]</sup> Die verwandte Kupfer-Verbindung  $4\text{-(CF}_3\text{)C}_6\text{F}_4\text{Cu}$  wurde bei der Synthese von  $\text{B}\{4\text{-(CF}_3\text{)C}_6\text{F}_4\}_3$  verwendet.<sup>[36]</sup> Die Einführung verschiedener (Aryl)-Substituenten stellt eine einfache Möglichkeit zur Steuerung der Eigenschaften von Boranen dar. Allerdings führt dies auch zu komplexeren Syntheserouten. Zum Beispiel sind zur Darstellung von Piers Boran  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BH}$  drei Stufen notwendig. Diese Verbindung wurde ausgehend von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$  in 52 % Ausbeute erhalten. Dabei wurde zunächst die Grignard-Verbindung  $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$  mit  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  zur Reaktion gebracht, was die Verbindung  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{SnMe}_2$  ergab. Dieses Zinn-Reagenz wurde anschließend zum Transfer der  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppen auf das Boratom von  $\text{BCl}_3$  verwendet, was die Bildung des Borans  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}$  zur Folge hatte. Im letzten Schritt fand ein Chlor/Wasserstoff-Austausch mit  $\text{Me}_2\text{CISiH}$  statt, wobei die Verbindung  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BH}$  erhalten wurde (Schema 15).<sup>[39]</sup>





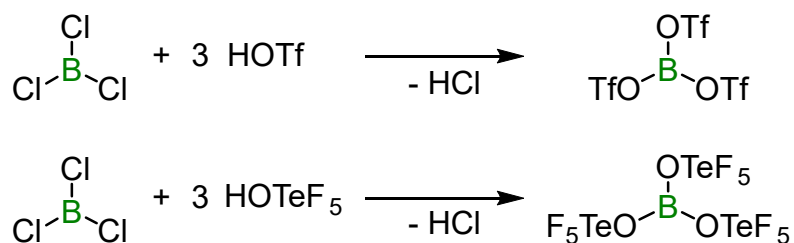
**Schema 15:** Synthese von  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BH}$ .<sup>[39]</sup>

Die Synthese von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)\{3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}(\text{C}_6\text{Cl}_5)$  (**I-12**), welches drei unterschiedliche Aryl-Gruppen hat, die an das Boratom gebunden sind, ist noch aufwändiger, denn hierfür werden insgesamt fünf Reaktionsschritte benötigt. Die Reaktionssequenz beginnt mit der aufeinanderfolgenden Einführung der  $\text{C}_6\text{F}_5$ - und  $3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ -Gruppen ausgehend von  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  als Borquelle und den entsprechenden Aryllithium-Verbindungen. In zwei weiteren Reaktionsstufen wird das Hydridoboran  $(\text{C}_6\text{F}_5)\{3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{BH}$  in das Brom-substituierte Derivat  $(\text{C}_6\text{F}_5)\{3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{BBr}$  umgewandelt. Im letzten Schritt wird  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2$  verwendet, um das Bromatom durch eine  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ -Gruppe auszutauschen, was schließlich die Verbindung  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)\{3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}(\text{C}_6\text{Cl}_5)$  (**I-12**) ergibt (Schema 16).<sup>[42]</sup>



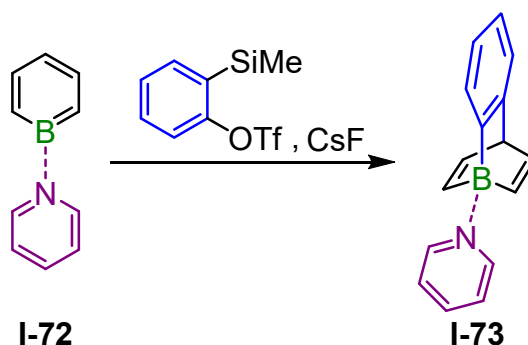
**Schema 16:** Synthese von  $\text{B(C}_6\text{F}_5\text{)\{3,5-(CF}_3\}_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{(C}_6\text{Cl}_5\text{)}$  (**I-12**), welches drei unterschiedliche Arylsubstituenten hat.<sup>[42]</sup>

Ein Vorteil von  $\text{B(OTf)}_3$  und  $\text{B(OTeF}_5\text{)}_3$  ist, dass diese Borane ausgehend von  $\text{BCl}_3$  und  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ <sup>[48b]</sup> bzw.  $\text{HOTeF}_5$ <sup>[49]</sup> einfach zugänglich sind (Schema 17).



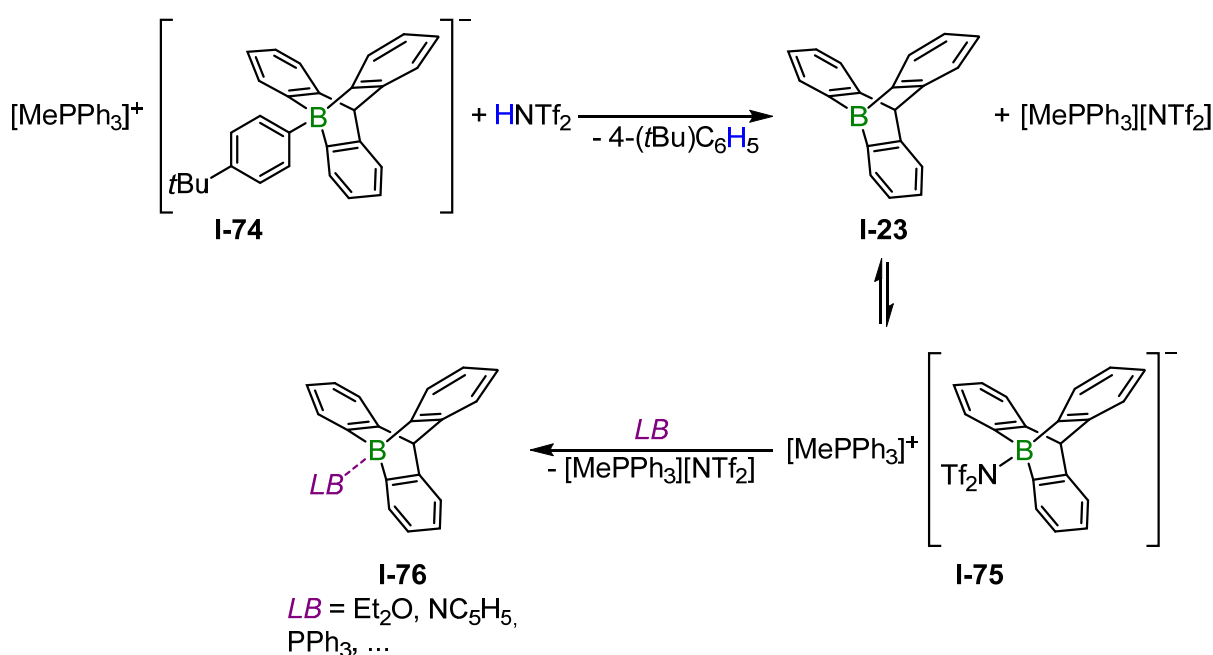
**Schema 17:** Synthese von  $\text{B(OTf)}_3$  (oben)<sup>[48b]</sup> und  $\text{B(OTeF}_5\text{)}_3$  (unten).<sup>[49]</sup>

Das Pyridin-Addukt von 1-Borabenzobarrelen (**I-73**) wurde durch eine Diels-Alder-Reaktion des Pyridin-Addukts von Borabenzol (**I-72**) und 1,2-Didehydrobenzol, welches *in situ* aus 2-(Trimethylsilyl)phenyltrifluormethansulfonat und  $\text{CsF}$  dargestellt wurde, erhalten (Schema 18).<sup>[79]</sup>



**Schema 18:** Darstellung des Pyridin-Addukts von 1-Borabenzobarrelen (**I-73**).<sup>[79]</sup>

Letztes Jahr wurde 9-Boratriptycen (**I-23**) in Lösung durch die Reaktion des At-Komplexes **I-74**, welcher zuvor in einer Sequenz aus fünf Schritten dargestellt wurde,<sup>[208]</sup> mit  $\text{HNTf}_2$  generiert. Die freie Lewis-Säure **I-23** wurde nicht isoliert und lag in Lösung im Gleichgewicht mit dem  $[\text{NTf}_2]^-$ -Addukt **I-75** vor. Allerdings führte die Zugabe verschiedener Lewis-Basen ( $\text{LB}$ ) zu diesem Gemisch zu den Addukten **I-76** (Schema 19), welche isoliert werden konnten.<sup>[81]</sup>

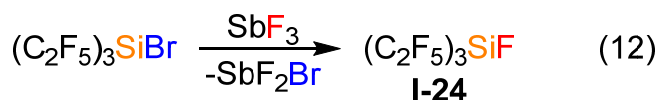
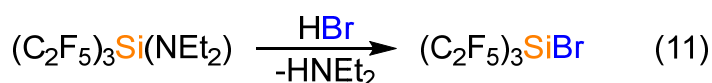
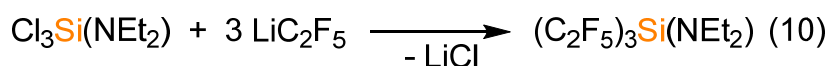


**Schema 19:** Protodeborierung des At-Komplexes **I-74** mit  $\text{HNTf}_2$  zur Darstellung von 9-Boratriptycen (**I-23**) und die anschließende Addukt-Bildung mit Lewis-Basen ( $\text{LB}$ ).<sup>[81]</sup>

Jedoch reduziert die Gegenwart des  $[\text{NTf}_2]^-$ -Anions in Lösung die Nützlichkeit von **I-23** zur Darstellung kationischer Übergangsmetall-Komplexe, da dieses Anion vermutlich an das Lewis-acide Kation koordinieren würde. Interessanterweise ist die exocyclische Spaltung der B–C-Bindung von **I-74** mit  $\text{HNTf}_2$  zur Generierung von **I-23** eine Protodeborierung, welche zuvor lediglich als Zersetzungsprozess beschrieben wurde (vgl. Schema 3).

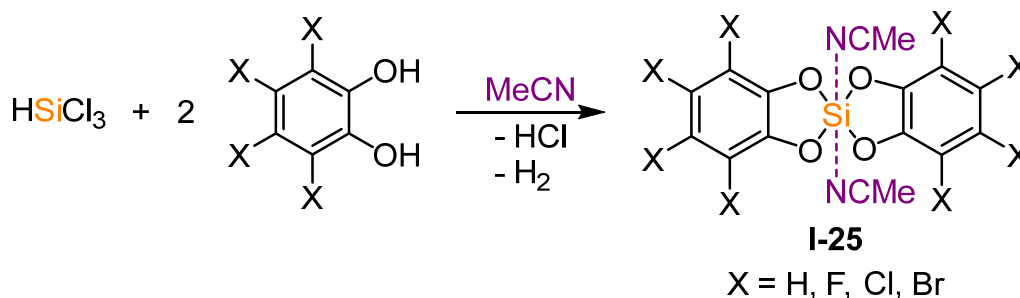
Die Aluminium- und Gallium-basierten *Lewis*-Säuren  $M\{N(C_6F_5)_2\}_3$ ,<sup>[85]</sup>  $M(OTf)_3$  ( $M = Al, Ga$ ),<sup>[209]</sup>  $Al\{OC(C_6F_5)_3\}_3$ <sup>[89]</sup> und  $Al(OTeF_5)_3$ <sup>[90]</sup> können aus den Trihalogeniden  $MCl_3$  ( $M = Al, Ga$ ) oder im Fall von Aluminium aus  $AlR_3$  ( $R = Me, Et$ ) und den entsprechenden Brønsted-Säuren oder Lithiumsalzen dargestellt werden. Zum Beispiel wurde die *Lewis*-Säure  $Al\{OC(CF_3)_3\}_3$  ausgehend von  $AlEt_3$  und dem perfluorierten Alkohol  $HOC(CF_3)_3$  in *n*-Pentan oder *n*-Hexan unter Freisetzung von Ethan erhalten. Dabei wurden selbst in schwach koordinierenden Lösungsmitteln wie Mono- oder Difluorbenzol die entsprechenden Addukte gebildet. Das Fluorbenzol-Addukt  $PhF \cdot Al\{OC(CF_3)_3\}_3$  wurde in hoher Ausbeute in einem Multigramm-Maßstab synthetisiert.<sup>[87]</sup> Die Diethylether-Addukte von  $M(C_6F_5)_3$  ( $M = Al, Ga$ ) wurden durch die Reaktion der Grignard-Verbindung  $C_6F_5MgBr$  mit dem entsprechenden Metall-Trihalogenid erhalten.<sup>[82]</sup> Refluxieren des Addukts  $(C_6F_5)_3Ga \cdot OEt_2$  mit  $I_2$  in Toluol führte nach Kristallisation zur Isolierung von  $Ga(C_6F_5)_3$ .<sup>[210]</sup> Lösungsmittel-freies  $Al(C_6F_5)_3$  wurde durch eine Austauschreaktion zwischen  $B(C_6F_5)_3$  und  $AlR_3$  ( $R = Me, Et, iBu$ ) erhalten.<sup>[83]</sup> Die freie *Lewis*-Säure  $Ga(C_2F_5)_3$  ist nicht bekannt, aber die Thermolyse des Gallats  $[Li(OEt_2)_n][(C_2F_5)_3GaCl]$ , welches *in situ* aus  $GaCl_3$  und  $LiC_2F_5$  in etherischer Lösung dargestellt wurde, bei  $120^\circ C$  ergab das Diethylether-Addukt  $(C_2F_5)_3Ga \cdot OEt_2$  in einer Eintopfreaktion.<sup>[95]</sup>

$Si(OTf)_4$  (**I-27**) ist nicht nur eine besonders starke *Lewis*-Säure, sondern kann zudem durch die Reaktion von  $SiI_4$  und vier Äquivalenten  $AgOTf$  in  $CH_2Cl_2$  im Multigramm-Maßstab synthetisiert werden. Trotz seiner hohen *Lewis*-Acidität ist  $Si(OTf)_4$  (**I-27**) als freie *Lewis*-Säure stabil.<sup>[103]</sup> Die *Lewis*-Säure  $(C_2F_5)_3SiF$  (**I-24**) ist in drei Synthesestufen ausgehend von  $Cl_3Si(NEt_2)$  und  $LiC_2F_5$  zugänglich. Im ersten Reaktionsschritt werden die Chlorsubstituenten durch  $C_2F_5$ -Gruppen ersetzt, um  $(C_2F_5)_3Si(NEt_2)$  zu erhalten (Gleichung 10). Dieses Silan wird anschließend mit  $HBr$  umgesetzt, was das Bromsilan  $(C_2F_5)_3SiBr$  ergibt (Gleichung 11), das durch einen Halogenaustausch mit  $SbF_3$  in  $(C_2F_5)_3SiF$  (**I-24**) umgewandelt werden kann (Gleichung 12).<sup>[97]</sup>



Die anschließende Thermolyse von  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{SiF}$  bei  $70^\circ\text{C}$  über einen Zeitraum von zwei Wochen führt zur Bildung eines Gemisches der Pentafluorethyl(fluor)silane  $(\text{C}_2\text{F}_5)_{4-n}\text{SiF}_n$  ( $n = 0-4$ ), aus welchem Tetrakis(pentafluorethyl)silan  $\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$  via atmosphärischer Destillation in 28 % Ausbeute isoliert wurde.  $\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$  ist außerdem durch die Fluorierung von  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)$  mit elementarem Fluor und anschließender atmosphärischer Destillation zugänglich.<sup>[97]</sup>

Bergman, Tilley *et al.* synthetisierten die Bis(acetonitril)-Addukte von Bis(perfluorcatecholato)silan durch die Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit Tetrafluorcatechol in Acetonitril.<sup>[98]</sup> Darauf aufbauend erarbeiteten Greb und Mitarbeiter eine allgemeine Syntheseroute zur Darstellung von Bis(catecholato)silanen. Die Reaktion von  $\text{HSiCl}_3$  mit zwei Äquivalenten des entsprechenden Catechols ergab die Bis(catecholato)silane **I-25** in Ausbeuten von 76–89 % im Multigramm-Maßstab (Schema 20).<sup>[100]</sup>



**Schema 20:** Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung von Bis(catecholato)silanen.<sup>[100]</sup>

Ein Nachteil dieser Bis(catecholato)silane ist die Anwesenheit des koordinierenden Acetonitrils, welches ein relativ starker Donorligand ist und somit nach der Ionisierung eines Übergangsmetall-Komplexes wahrscheinlich an das Metallkation koordinieren wird.

Das Phenoxyphosphoran  $\text{P}(\text{OC}_6\text{F}_5)_5$  wurde ausgehend von leicht zugänglichen Verbindungen im Multigramm-Maßstab synthetisiert. Die Zugabe von  $\text{LiOC}_6\text{F}_5$  zu einer Lösung von  $\text{PCl}_5$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ergab die Verbindung  $\text{P}(\text{OC}_6\text{F}_5)_5$  in 70 % Ausbeute. Allerdings wurde durch experimentelle Befunde gezeigt, dass die Lewis-Acidität dieses

Phosphorans geringer als die von  $\text{PF}_5$  ist,<sup>[111]</sup> was die Anwendbarkeit dieser *Lewis*-Säure zur Darstellung kationischer Übergangsmetall-Komplexe einschränkt.

Eine vielversprechende Alternative für  $\text{PF}_5$  ist Tris(pentafluorethyl)difluorphosphoran  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  (siehe Kapitel 3). Die verwandten Phosphorane  $\text{R}^{\text{F}}_n\text{PF}_{5-n}$  ( $n = 1-3$ ) sind ebenfalls bekannt, allerdings ist ihre Chemie weniger erforscht als die von  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ . Außerdem sind Trifluormethyl-Gruppen an einem Phosphoratom instabil gegenüber der Abspaltung von Difluorcarben. Zum Beispiel reagiert  $\text{P}(\text{CF}_3)_3$  heftig mit Luftfeuchtigkeit, wohingegen das Pentafluorethyl-Derivat  $\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  stabiler ist.<sup>[211]</sup> Dieser Befund spiegelt sich auch in den Phosphoranen  $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_2$  und  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  wider. Im Gegensatz zu  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ , welches stabil ist, zersetzt sich  $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_2$  langsam bei Raumtemperatur.<sup>[108]</sup>

### 1.6 Löslichkeit der gebildeten Salze: Einfluss des WCAs

Allgemein führt eine zunehmende Größe des schwach koordinierenden Anions zu einer besseren Löslichkeit seiner Salze. Dies führt oft zu einer guten Löslichkeit in schwach polaren Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Fluorbenzol oder 1,2-Difluorbenzol, was konträr zur Löslichkeit kationischer Übergangsmetall-Komplexe, die durch kleine Gegenionen wie zum Beispiel  $[\text{BF}_4]^-$  oder  $[\text{PF}_6]^-$  stabilisiert werden, ist. Ein weiterer Vorteil von sterisch anspruchsvolleren WCAs ist die Verteilung der negativen Ladung über ein größeres Volumen, was mit einer geringeren Wechselwirkung zwischen dem Anion und dem Kation einhergeht. Folglich wird in solchen Fällen normalerweise eine höhere Reaktivität des Übergangsmetall-Komplexes beobachtet, was insbesondere für Anwendungen in katalytischen Prozessen vorteilhaft ist.

### 1.7 Umweltaspekte von *Lewis*-Säuren und der daraus gebildeten WCAs

Da nachhaltige Chemie zunehmend an Bedeutung gewinnt, ist die Verwendung von ungiftigen und umweltfreundlichen Chemikalien notwendig. Zum Beispiel sollte die Verwendung von Antimonverbindungen vermieden werden, da Antimon ein giftiges Schwermetall ist. Schwach koordinierende Anionen, die lange Perfluoralkylketten haben, weisen in Bezug auf Umweltaspekte eine andere Problematik auf. Diese sind sehr beständig und folglich akkumulieren sich Moleküle mit langen Perfluoralkylketten

in der Umwelt. Ein Beispiel für eine solche perfluorierte Verbindung mit einer langen Alkylkette ist Perfluorooctansäure (PFOS).<sup>[212]</sup> Seit letztem Jahr sind die Synthese und die Vermarktung von PFOS und verwandten Verbindungen in der Europäischen Union verboten.<sup>[213]</sup> Kurze Perfluoralkylketten sind normalerweise weniger beständig und biologisch abbaubar. Folglich ist die Verwendung von WCAs, welche kurze Perfluoralkylketten haben und besonders solche mit CF<sub>3</sub>- und C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>-Gruppen, interessant für praktische Anwendungen.

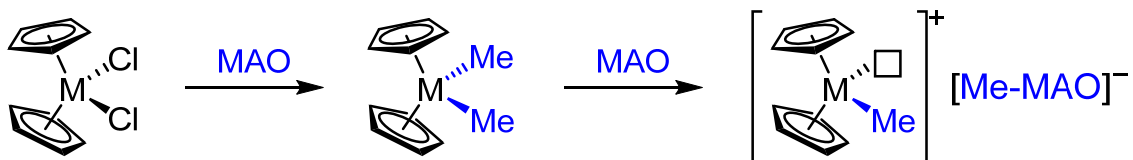
Aufgrund der gesundheitlichen Unbedenklichkeit von Silicium stellen Silicium-basierte *Lewis*-Säuren weitere vielversprechende Reagenzien und Vorläufer für WCAs dar.

### 1.8 Ausgewählte katalytische Anwendungen kationischer Übergangsmetall-Komplexe, die durch die Reaktion mit *Lewis*-Säuren generiert werden

#### 1.8.1 Olefinpolymerisation

Die moderne Gesellschaft wäre ohne Kunststoffe, von denen Polyethylen und Polypropylen mit Abstand die wichtigsten sind, nicht möglich. Diese werden zum Beispiel als Verpackungsmaterial, als Folien und in Röhren verwendet. Polyethylen ist seit 1933 bekannt, als es erstmals von Fawcett und Gibson hergestellt wurde. Das Erhitzen einer Mischung aus Ethylen und Benzaldehyd auf 170°C bei einem Ethylen-Druck von 1400 bar ergab einen farblosen Feststoff, der als polymerisiertes Ethylen identifiziert wurde.<sup>[214]</sup> 1953 fanden Ziegler und Mitarbeiter heraus, dass Titanhalogenide zusammen mit *Lewis*-aciden Aluminiumalkylen dazu in der Lage sind, Ethylen unter Standardbedingungen zu polymerisieren.<sup>[215]</sup> Für diese Entdeckung erhielt Ziegler zusammen mit Natta, dem die stereospezifische Polymerisation von Propylen und weiterer  $\alpha$ -Olefine gelang,<sup>[216]</sup> 1963 den Nobelpreis für Chemie. In der Mitte der 1970er Jahre beobachteten Long und Breslow<sup>[217]</sup> sowie Reichert und Meyer<sup>[218]</sup> eine erhöhte Aktivität von Titanocen/Aluminiumalkyl-Katalysatoren für die Polymerisation von Ethylen, wenn in der Reaktionsmischung Spuren von Wasser gegenwärtig waren. Allerdings waren es Sinn, Kaminsky *et al.*, die das Potential von Gruppe 4 Metallocenen und durch Wasser aktivierte Aluminiumalkyle für die Polymerisation von Olefinen erkannten. 1976 beschrieben sie die Aktivierung einer Mischung aus [(Cp)<sub>2</sub>Zr(Me)<sub>2</sub>] und AlMe<sub>3</sub>, welche nicht in der Lage ist, Olefine zu

polymerisieren, durch die Zugabe von Wasser.<sup>[4a]</sup> Im selben Jahr beobachteten sie eine Zunahme der Reaktivität von Titan-<sup>[219]</sup> und Zirconium-basierten<sup>[220]</sup> Katalysatorsystemen für die Polymerisation von Ethylen, wenn der Cokatalysator AlMe<sub>3</sub> vor der Zugabe zum Metall-Komplex mit Wasser versetzt wurde. Die beigefügte Wassermenge beeinflusste nicht nur die Aktivität des Katalysatorsystems (ein größeres Molverhältnis des Wassers führte zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit), sondern ermöglichte auch die Modifizierung der Eigenschaften des hergestellten Polyethylens. Ein höherer Wassergehalt hatte die Bildung von Polymeren mit geringerem Molekulargewicht zur Folge. Das Molekulargewicht ließ sich zudem durch die Veränderung der Reaktionstemperatur steuern. Höhere Temperaturen ergaben Oligomere, wohingegen bei niedrigeren Temperaturen hochmolekulare Kunststoffe erhalten wurden. Die Autoren vermuteten, dass durch die Reaktion von AlMe<sub>3</sub> mit H<sub>2</sub>O Aluminoxane gebildet wurden, welche die Übergangsmetall-Katalysatoren aktivierten.<sup>[4a]</sup> 1980 synthetisierten Sinn, Kaminsky und Mitarbeiter Methylaluminoxan (MAO)<sup>[221]</sup> durch die partielle Hydrolyse von AlMe<sub>3</sub> und postulierten die Gegenwart von Oligomeren  $[-Al(Me)-O-]_n$ . Das Pentamethyl-Derivat (n = 5) wurde isoliert und mittels Massenspektrometrie charakterisiert.<sup>[4b]</sup> Bei der Reaktion mit Metallocen-Dichloriden erfüllt MAO mehrere Aufgaben. i) Im ersten Reaktionsschritt werden die Chlorido-Liganden des Metallocen-Dichlorids durch Methylgruppen ersetzt. ii) Anschließend wird ein  $[CH_3]^-$ -Anion vom Metall-Komplex abstrahiert, was einen kationischen Komplex mit einer freien Koordinationsstelle hinterlässt (Schema 21), welcher die aktive Spezies für die Polymerisation ist.<sup>[7c]</sup> iii) Aufgrund seiner hohen Reaktivität reagiert MAO mit Spuren von Wasser und weiteren Verunreinigungen, wodurch diese aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.



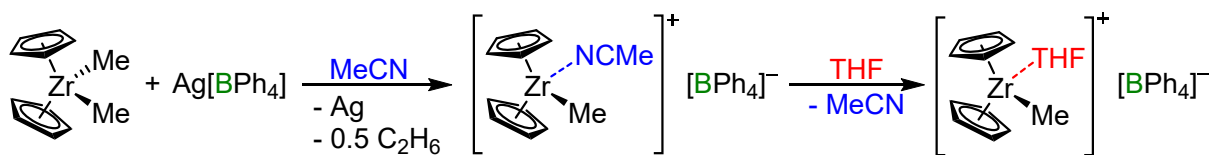
**Schema 21:** Substitution der Chlorido-Liganden eines Metallocen-Dichlorids durch Methylgruppen von MAO und die anschließende Bildung der aktiven Spezies *via* Transfer eines  $[CH_3]^-$ -Anions vom Metall-Komplex auf MAO.

1984 gelang Ewens unter Verwendung von Ethylenbis(1-indenyl)titandichlorid als Präkatalysator und MAO als Aktivierungsreagenz die Polymerisation von Propylen, wobei 63 % isotaktisches und 37 % ataktisches Polypropylen gebildet wurden.<sup>[222]</sup>



Wenig später verwendeten Kaminsky, Brintzinger *et al.* eine Mischung aus Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirconiumdichlorid und MAO für die Polymerisation von Propylen und 1-Butylen, und erhielten ausschließlich isotaktische Polymere.<sup>[223]</sup> Zusätzlich zu MAO wurden weitere Aluminoxane wie zum Beispiel Ethylaluminoxan,<sup>[224]</sup> *iso*-Butylaluminoxan<sup>[225]</sup> und *tert*-Butylaluminoxan<sup>[226]</sup> als Cokatalysatoren für Ziegler-Natta-Polymerisationen eingesetzt. Allerdings wurden diese Aluminoxane bei weitem nicht so intensiv erforscht wie MAO. Obwohl die Synthese und die Verwendung von MAO zur Entwicklung vieler sehr aktiver Katalysatorsysteme für die Olefinpolymerisation führten, hat die Verwendung von MAO auch einige Nachteile. Dessen hohe Reaktivität erschwert die sichere Handhabung und kann darüber hinaus zu unerwünschten Nebenreaktionen führen. Zudem ist MAO kaum löslich in aliphatischen Lösungsmitteln. Die Strukturen sowohl von MAO als auch vom katalytisch aktiven Zentrum sind nicht vollständig aufgeklärt. Folglich ist die genaue Natur der Wechselwirkung zwischen dem Katalysator und dem Cokatalysator schwer zu ermitteln. Eine Vielzahl experimenteller<sup>[227]</sup> und theoretischer<sup>[228]</sup> Studien beschäftigt sich mit der Strukturaufklärung von MAO und verwandten Aluminoxanen. Unter anderem wurde die Gegenwart von oligomeren Käfig-, Ketten- und Leiterstrukturen mit einer unterschiedlichen Anzahl von Monomeren vorgeschlagen.

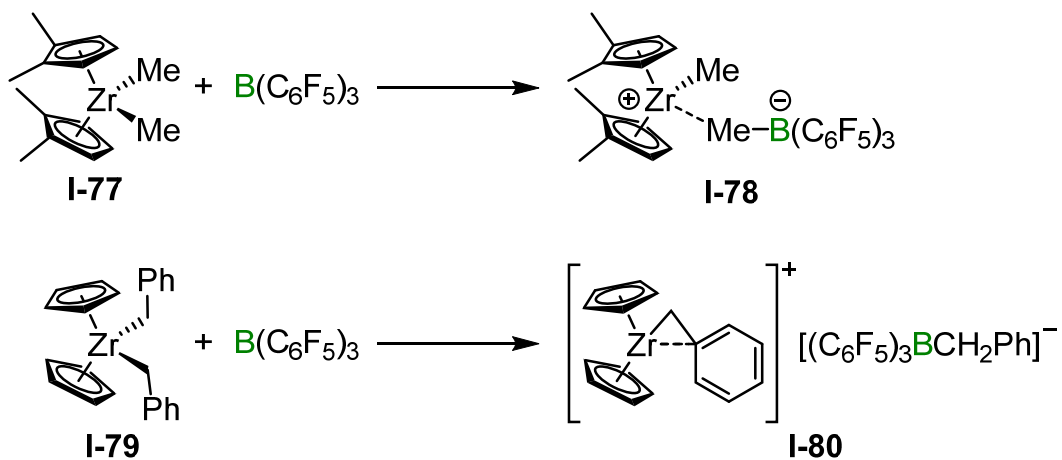
1986 beschrieben Jordan *et al.* die Synthese des ionischen Komplexes  $[(Cp)_2Zr(Me)(THF)][BPh_4]$ , welcher ausgehend von  $[(Cp)_2Zr(Me)_2]$  und  $Ag[BPh_4]$  in Acetonitril und anschließender Umkristallisation aus THF erhalten wurde (Schema 22).<sup>[151]</sup>



**Schema 22:** Synthese von  $[(Cp)_2Zr(Me)(THF)][BPh_4]$ .<sup>[151]</sup>

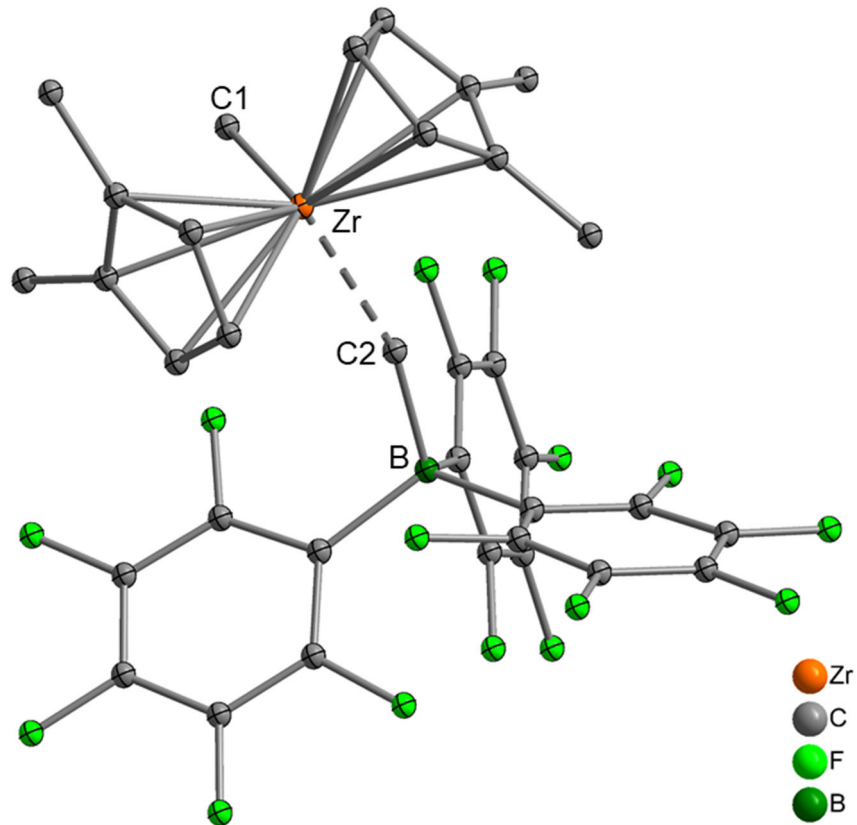
In einer darauf folgenden Veröffentlichung wurde demonstriert, dass dieser Komplex dazu in der Lage ist, Ethylen bei 25°C und 1–4 bar Ethylen-Druck zu polymerisieren. Allerdings war die Aktivität dieses Katalysators gering, da das THF mit dem Ethylen um die freie Koordinationsstelle am Zirconium konkurrierte. Dennoch zeigten diese Ergebnisse, dass Ziegler-Natta-Katalysatoren ohne die Verwendung von Aluminiumverbindungen als Cokatalysator aktiviert werden können. Darüber hinaus bestätigten sie die Vermutung, dass die Kationen  $[(Cp)_2M(R)]^+$  die aktiven Spezies in

Ziegler-Natta-Reaktionen sind.<sup>[229]</sup> Um die Probleme der undefinierten Struktur von MAO zu umgehen und um einen tieferen Einblick in die Natur der aktiven Spezies der Olefinpolymerisation zu erhalten, verwendeten sowohl Ewen und Elder<sup>[230]</sup> als auch Marks *et al.*<sup>[231]</sup>  $B(C_6F_5)_3$  anstelle von MAO als *Lewis*-aciden Cokatalysator für Metallocen-Präkatalysatoren. Marks und Mitarbeiter brachten unter anderem den Zirconium-Komplex  $\{[1,2-(Me)_2C_5H_3]Zr(Me)_2\}$  (**I-77**) mit  $B(C_6F_5)_3$  zur Reaktion und erhielten dabei den zwitterionischen Komplex  $\{[1,2-(Me)_2C_5H_3]Zr(Me)(\mu-MeB(C_6F_5)_3)\}$  (**I-78**; Schema 23, oben), welcher ein aktiver Katalysator für die Polymerisation von Ethylen bei 25°C und einem Ethylen-Druck von 1 bar ist.<sup>[231]</sup>



**Schema 23:** Unvollständiger Transfer eines  $[CH_3]^-$ -Anions (oben)<sup>[231]</sup> und vollständiger Transfer eines  $[PhCH_2]^-$ -Anions (unten) von Zirconium-Komplexen auf  $B(C_6F_5)_3$ .<sup>[232]</sup>

Der Komplex **I-78** wurde außerdem strukturell im Festkörper charakterisiert (Abbildung 11).



**Abbildung 11:** Molekülstruktur von  $[\{1,2-(\text{Me})_2\text{C}_5\text{H}_3\}\text{Zr}(\text{Me})\{\mu\text{-MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}]$  (**I-78**) im Festkörper (Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet).<sup>[231]</sup>

Aufgrund der Wechselwirkung einer der beiden Methylgruppen mit dem *Lewis*-aciden  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ist die  $\text{Zr-C2}$ -Bindungslänge (2.549(4) Å) im Vergleich zu  $d(\text{Zr-C1})$  (2.253(4) Å) deutlich verlängert. Obwohl die Methylgruppe in der Verbindung **I-78** immer noch an den Zirconium-Komplex gebunden ist, führte die Reaktion des Zirconocens **I-77** mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  zur Bildung eines elektrophilen Komplexes, der ein aktiver Polymerisations-Katalysator ist.<sup>[231]</sup> Der unvollständige Transfer des  $[\text{CH}_3]^-$ -Anions unterstreicht die hohe *Lewis*-Acidität des Zirconium-Komplexes **I-78** und zeigt zudem, dass das Borat-Anion an das Kation koordiniert bleibt. Diese Wechselwirkung ermöglicht den bereits erwähnten Transfer einer  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe vom Boratom auf das Zirconiumatom, was bereits als Deaktivierungsprozess für Ziegler-Natta-Präkatalysatoren, die mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  aktiviert werden, diskutiert wurde (vgl. Schema 12). Neben  $[\text{CH}_3]^-$  kann  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  auch weitere Anionen wie zum Beispiel  $[\text{CH}_2\text{Ph}]^-$  von einem Gruppe 4 Metallocen abstrahieren. Der Einfluss verschiedener Anionen auf die Polymerisation von Propylen wurde von Bochmann *et al.* untersucht. Diese setzten unterschiedliche Dibenzyl-substituierte Zirconocene mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  um und beobachteten dabei den Transfer eines  $[\text{CH}_2\text{Ph}]^-$ -Anions vom Zirconium-Komplex auf das Boran. Dabei wurden kationische Spezies mit einem  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BCH}_2\text{Ph}]^-$ -Gegenion

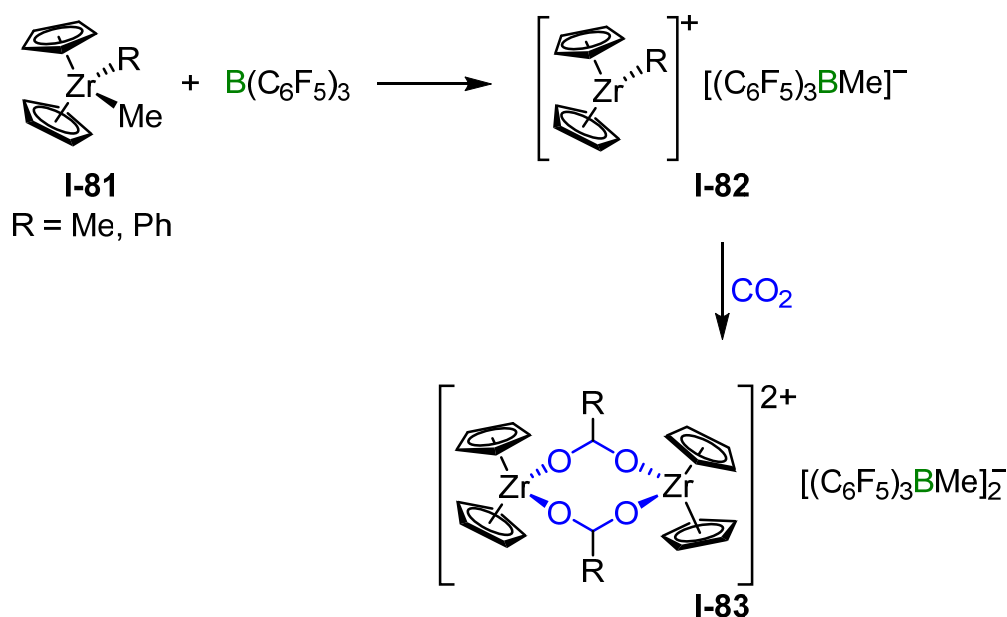
gebildet, wie am Beispiel von  $[(\text{Cp})_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$  (**I-79**) und dem entsprechenden Salz  $[(\text{Cp})_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})][(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BCH}_2\text{Ph}]$  (**I-80**) veranschaulicht ist (Schema 23, unten).<sup>[232]</sup> In diesen Komplexen wird das Zirconocenium-Kation durch eine  $\eta^2$ -Koordination des verbleibenden Benzylsubstituenten stabilisiert. Diese Komplexe sind sehr effiziente Katalysatoren für die Polymerisation von Ethylen und Propylen und weisen Aktivitäten auf, die ähnlich zu denen von Metallocen-Dihalogenid/MAO-Katalysatorsystemen sind.<sup>[232]</sup> Die Rolle von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  und verwandten *Lewis*-Säuren in Ziegler-Natta-Reaktionen wurde von Chen und Marks<sup>[233]</sup> sowie von Bochmann<sup>[7d]</sup> diskutiert.

### 1.8.2 Reduktion von Kohlendioxid mit Hydrosilanen

Kohlendioxid ist eines der Haupt-Treibhausgase und die Hauptursache des von Menschen verursachten Klimawandels. Jeder Prozess, bei dem organisches Material verbrannt wird, setzt  $\text{CO}_2$  frei. Die Reduktion von  $\text{CO}_2$ -Emissionen ist unvermeidlich, um eines der wichtigsten Ziele des Pariser Klimaabkommens von 2015, welches die Eindämmung der globalen Erwärmung ist, zu erreichen. Folglich ist der Einbau von  $\text{CO}_2$  in organische Moleküle ein erstrebenswerter Prozess, weil dadurch die  $\text{CO}_2$ -Menge in der Erdatmosphäre verringert wird und gleichzeitig  $\text{CO}_2$  in nützliche Grundchemikalien umgewandelt wird.<sup>[234]</sup> Zudem ist  $\text{CO}_2$  ungiftig und in riesigen Mengen verfügbar, was es zu einer interessanten Ausgangsverbindung für industrielle Prozesse macht.<sup>[235]</sup> Die katalytische Reduktion von  $\text{CO}_2$  zur Herstellung hochenergetischer Moleküle wie Methanol oder Methan, welche als synthetischer Ersatz für fossile Brennstoffe Anwendung als Energieträger finden, ist von großem Interesse. Allerdings stellen solche Umwandlungen aufgrund der thermodynamischen Stabilität und kinetischen Inertheit von  $\text{CO}_2$ , was eine chemische Transformation oft verhindert, noch immer eine Herausforderung dar. Unter diesem Aspekt ist die katalytische Reduktion von  $\text{CO}_2$  mit Hydrosilanen zu Silylformiaten, Methoxysilanen und Methan von besonderem Interesse, da diese Prozesse den Vorteil haben, dass die Si–H-Bindung verhältnismäßig leicht aktiviert werden kann. Zudem sorgt die Stärke der gebildeten Si–O-Bindung dafür, dass der Prozess thermodynamisch begünstigt wird.<sup>[236]</sup> Molekulare Katalysatoren vieler Übergangsmetalle wurden für diese Reaktionen verwendet. Die meisten der untersuchten Katalysatoren ermöglichen die Bildung von Silylformiaten. Allerdings gibt es nur wenige Beispiele solcher Komplexe, welche die selektive Reduktion von  $\text{CO}_2$  zu Bis(silyl)acetalen oder die vollständige

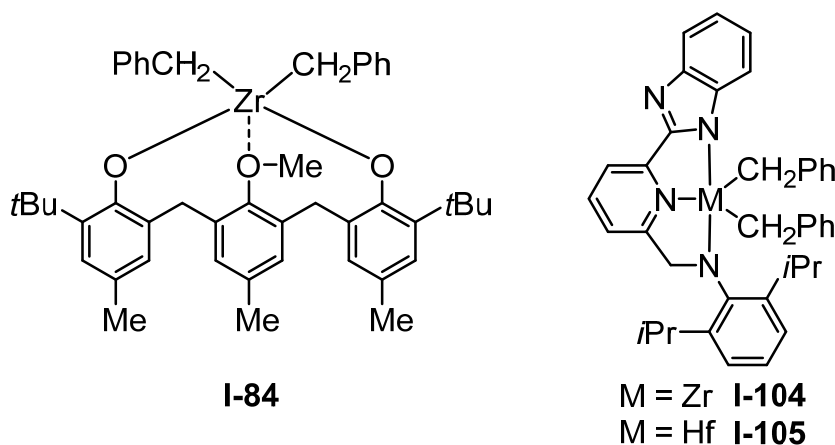
Reduktion zu Methan katalysieren. Über die letzten Jahre stellte sich heraus, dass die Gegenwart starker *Lewis*-Säuren, insbesondere von  $B(C_6F_5)_3$ , vorteilhaft für diese Umwandlungen ist. Obwohl die  $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte Hydrosilylierung von Carbonyl-Bindungen seit der Pionierarbeit von Parks und Piers bekannt ist,<sup>[237]</sup> ist diese *Lewis*-Säure nicht dazu in der Lage, die Hydrosilylierung von  $CO_2$  selbst zu katalysieren. Infolgedessen wurden effiziente Katalysatorsysteme entwickelt, die aus Übergangsmetall-Komplexen und  $B(C_6F_5)_3$  bestehen. Die Verwendung von starken *Lewis*-Säuren wie zum Beispiel  $B(C_6F_5)_3$  in solchen Systemen unterstützt einerseits die Bildung von elektrophilen Übergangsmetall-Komplexen, die  $CO_2$  aktivieren. Andererseits aktiviert  $B(C_6F_5)_3$  das Silan durch die Ausbildung einer  $Si-H \cdots LS$ -Wechselwirkung ( $LS = Lewis$ -Säure), wodurch die  $Si-H$ -Bindung geschwächt wird. Dadurch wird die Übertragung des Wasserstoffatoms ermöglicht.

2005 untersuchten Hill und Wendt die Reaktivität verschiedener Zirconocene und daraus gebildeter Kationen gegenüber  $CO_2$ . Die neutralen Zirconium-Komplexe  $[(Cp)_2Zr(Me)(R)]$  (**I-81**:  $R = Me, Ph, OMe, OtBu$ ) reagierten auch bei erhöhter Temperatur nicht mit  $CO_2$ . Allerdings inserierte  $CO_2$  in die verbleibende  $Zr-C$ -Bindung der kationischen Komplexe  $[(Cp)_2Zr(R)][(C_6F_5)_3BMe]$  (**I-82**), welche durch die Abstraktion eines  $[CH_3]^-$ -Anions von den entsprechenden neutralen Methyl-Komplexen **I-81** durch  $B(C_6F_5)_3$  erhalten wurden. Dabei wurden die dinuklearen Verbindungen  $\{[(Cp)_2Zr(OC(R)O)]_2[(C_6F_5)_3BMe]_2$  (**I-83**) gebildet (Schema 24).<sup>[238]</sup>



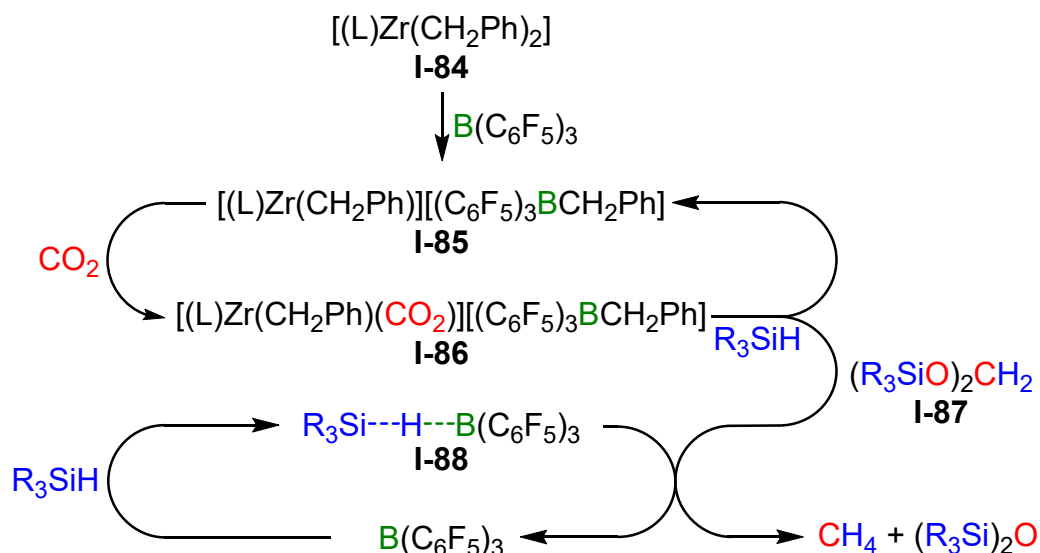
**Schema 24:** Insertion von  $CO_2$  in die  $Zr-C$ -Bindung von Zirconocenium-Kationen.<sup>[238]</sup>

Die erste vollständige Reduktion von  $\text{CO}_2$  mit Silanen wurde ein Jahr später von Matsuo und Kawaguchi beschrieben, welche die Reduktion von  $\text{CO}_2$  mit Hydrosilanen in Gegenwart katalytischer Mengen Dibenzyl-substituierter Zirconium-Phenolatkomplexe und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  als Cokatalysator untersuchten. Drei solcher Zirconium-Phenolatkomplexe wurden getestet und der Komplex **I-84** (Abbildung 12, links) erwies sich als effizientester Präkatalysator für diese Reaktion.<sup>[239]</sup>



**Abbildung 12:** Zirconium und Hafnium-basierte Präkatalysatoren für die Reduktion von  $\text{CO}_2$  mit Hydrosilanen.<sup>[239]</sup>

Weniger als 0.5 mol-% des Komplexes **I-84** waren nötig, um eine komplette Umsetzung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{PhMe}_2\text{SiH}$  in  $\text{CH}_4$  und  $(\text{PhMe}_2\text{Si})_2\text{O}$  (98 % isolierte Ausbeute) bei Raumtemperatur zu erreichen (Umsatzfrequenz =  $150 \text{ h}^{-1}$ ), wenn dieser Komplex mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  aktiviert wurde. Ein Katalysezyklus wurde vorgeschlagen (Schema 25), der die Aufgaben des Lewis-aciden  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , das sowohl den Übergangsmetall-Komplex als auch das Silan aktiviert, demonstriert. Die Reaktion von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  mit dem Präkatalysator **I-84** ergibt den elektrophilen Komplex **I-85**, welcher die aktive Spezies der Katalyse und verantwortlich für die Aktivierung von  $\text{CO}_2$  ist (oberer Zyklus). Zusätzlich schwächt die Wechselwirkung zwischen  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  und  $\text{R}_3\text{SiH}$  die Si-H-Bindung, was den Transfer des Wasserstoffatoms vom Silan auf das Kohlenstoffatom von  $\text{CO}_2$  ermöglicht (unterer Zyklus).<sup>[239]</sup>

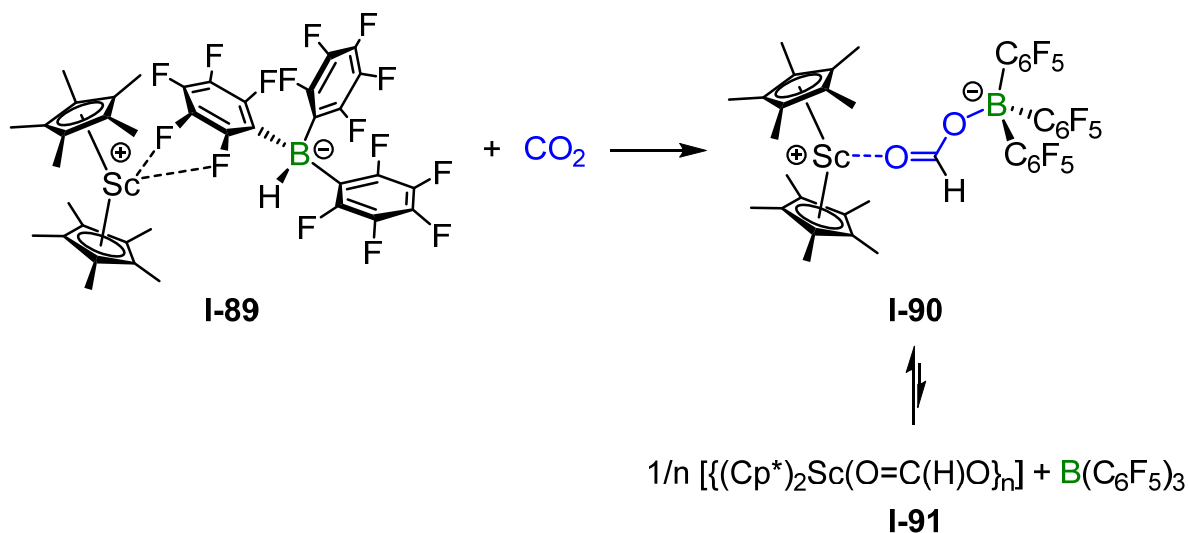


**Schema 25:** Vorgeschlagener Mechanismus der **I-84**/ $B(C_6F_5)_3$  katalysierten Reduktion von  $CO_2$  mit  $R_3SiH$ .<sup>[239]</sup>

Die Reaktion des Komplexes **I-84** mit  $B(C_6F_5)_3$  führt zur Bildung des ionischen Komplexes **I-85**, und das Kation von **I-85** ist der aktive Katalysator, der  $CO_2$  koordiniert, wodurch der Komplex **I-86** entsteht. Die  $CO_2$ -Einheit von **I-86** wird anschließend mit  $R_3SiH$  ( $Et_3SiH$ ) reduziert, wobei zunächst das Bis(silyl)acetal  $(R_3SiO)_2CH_2$  (**I-87**) gebildet wird. Dabei wird der Katalysator **I-85** regeneriert. Die Koordination von  $CO_2$  an das Zirconiumatom vor der Reduktion wurde aus der Tatsache geschlossen, dass ohne die Gegenwart des Zirconium-Präkatalysators keine Umsetzung von  $CO_2$  zu beobachten war. Im zweiten Zyklus wird das Bis(silyl)acetal  $(R_3SiO)_2CH_2$  (**I-87**) mit  $R_3SiH$  reduziert. Dabei werden die Endprodukte der Katalyse,  $CH_4$  und das entsprechende Siloxan  $(R_3Si)_2O$ , gebildet. Die Reduktion von  $(R_3SiO)_2CH_2$  mit  $R_3SiH$  wird von  $B(C_6F_5)_3$  katalysiert, welches mit dem Wasserstoffatom von  $R_3SiH$  wechselwirkt und dadurch die Si–H-Bindung aktiviert (**I-88**). Das Katalysatorsystem **I-84**/ $B(C_6F_5)_3$  wurde mit verschiedenen Silanen als Reduktionsmittel zur Darstellung von  $CH_4$  verwendet, wobei das entsprechende Disiloxan bzw. im Fall von  $Et_2SiH_2$  und  $PhSiH_3$  oligomere Siloxane oder Polysiloxane gebildet wurden. Außerdem wurde herausgefunden, dass das Gegenion eine entscheidende Rolle für diesen Prozess spielt, da eine Mischung des Komplexes **I-84** und des Salzes  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$  nicht zur Bildung von  $CH_4$  führte.<sup>[239]</sup>

2013 veröffentlichten Piers, Maron, Eisenstein und Mitarbeiter ihre Ergebnisse bezüglich der Hydrosilylierung von  $CO_2$  mit  $Et_3SiH$ , die durch einen zwitterionischen Scandium-Komplex katalysiert wurde.  $CO_2$  inserierte in die B–H-Bindung des

Komplexes  $[(Cp^*)_2Sc][(C_6F_5)_3BH]$  (**I-89**), wobei der Komplex  $[(Cp^*)_2Sc\{\mu-O=C(H)OB(C_6F_5)_3\}]$  (**I-90**) entstand, der sich im Gleichgewicht mit den neutralen Verbindungen  $B(C_6F_5)_3$  und  $[(Cp^*)_2Sc\{O=C(H)O\}_n]$  (**I-91**) befand (Schema 26).<sup>[240]</sup>



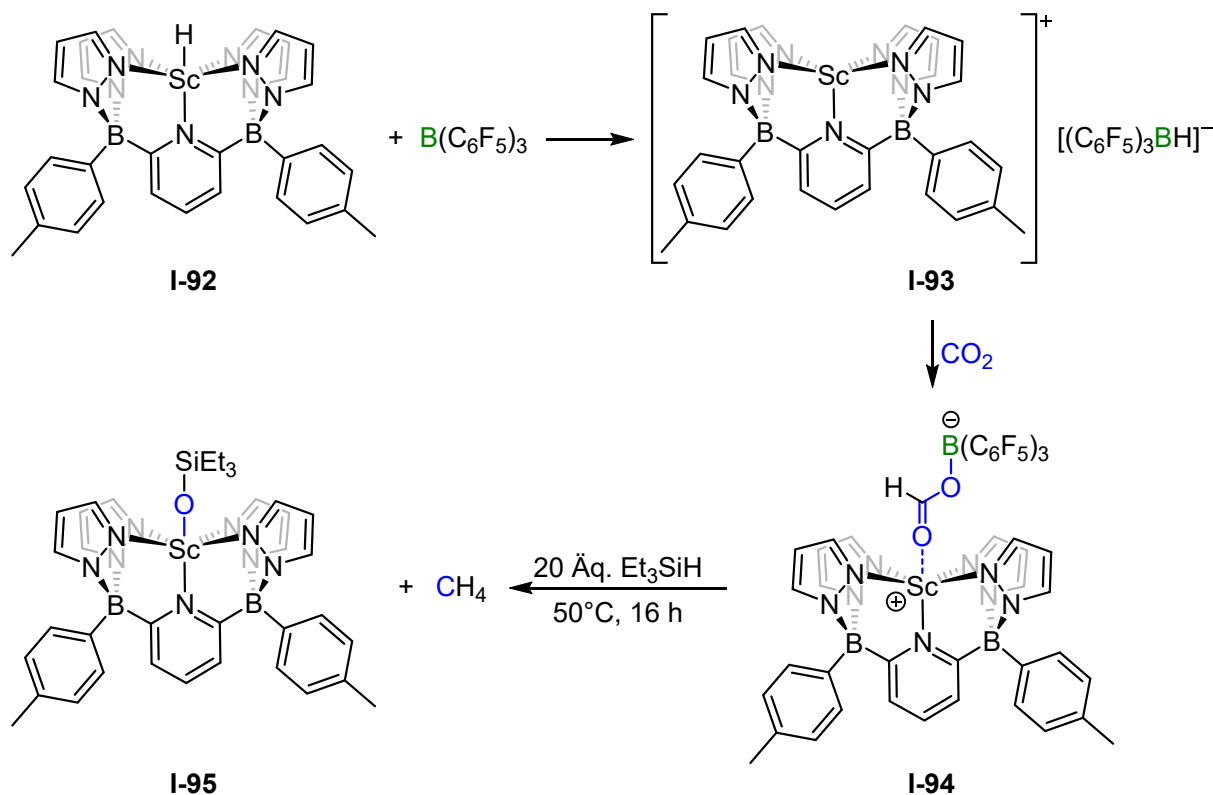
**Schema 26:**  $CO_2$ -Insertion in die B–H-Bindung von  $[(Cp^*)_2Sc][(C_6F_5)_3BH]$  (**I-89**).<sup>[240]</sup>

Wenn jeweils ein Überschuss  $CO_2$  und  $Et_3SiH$  zum Präkatalysator **I-89** gegeben wurde, bildeten sich neben dem Katalysator **I-90** die Reduktionsprodukte  $(Et_3SiO)_2CH_2$ ,  $Et_3SiOMe$  und  $CH_4$ . Die unvollständige Umsetzung von  $CO_2$  zu  $CH_4$  wurde darauf zurückgeführt, dass im Reaktionsgemisch nur geringe Mengen freies  $B(C_6F_5)_3$  vorhanden waren. Eine detaillierte mechanistische Untersuchung zeigte, dass zusätzliches  $B(C_6F_5)_3$  zu einer Zunahme der Bildung von  $CH_4$  führte und die Bildung der polymeren Verbindung  $[(Cp^*)_2Sc\{O=C(H)O\}_n]$  (**I-91**) durch den Überschuss  $B(C_6F_5)_3$  unterdrückt wurde, wodurch ein größerer Anteil des Katalysators **I-90** zur Verfügung stand. Die Aktivität des Komplexes **I-90** für die Reduktion von  $CO_2$  ist ähnlich zu der des Präkatalysators **I-84**. Der Komplex **I-89** zeigte eine größere Affinität zu  $CO_2$  als das metallfreie System  $[TMP-H][(C_6F_5)_3BH]$  ( $TMP = 2,2,6,6$ -Tetramethylpiperidin), welches zuvor beschrieben wurde.<sup>[241]</sup> Dies veranschaulicht die Nützlichkeit der Übergangsmetall/*Lewis*-Säure-Katalysatorsysteme. Im Gegensatz zum Komplex **I-89** reagierte der verwandte Methyl-Komplex  $[(Cp^*)_2Sc][(C_6F_5)_3BMe]$  nicht mit  $CO_2$ .<sup>[240]</sup>

Vor Kurzem modifizierten Piers und Mitarbeiter die Eigenschaften des Scandium-Komplexes durch die Verwendung des dianionischen  $B_2Pz_4Py$ -Liganden und untersuchten den Komplex  $[(B_2Pz_4Py)Sc(H)]$  (**I-92**). Die Hydrid-Abstraktion von **I-92**



durch  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  bei  $70^\circ\text{C}$  ergab den ionischen Komplex  $[(\text{B}_2\text{Pz}_4\text{Py})\text{Sc}][(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]$  (**I-93**), welcher bei Raumtemperatur mit  $\text{CO}_2$  zum Formiatoborat-Komplex  $[(\text{B}_2\text{Pz}_4\text{Py})\text{Sc}\{\mu\text{-O}=\text{C}(\text{H})\text{OB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}]$  (**I-94**) reagierte (Schema 27).<sup>[242]</sup>

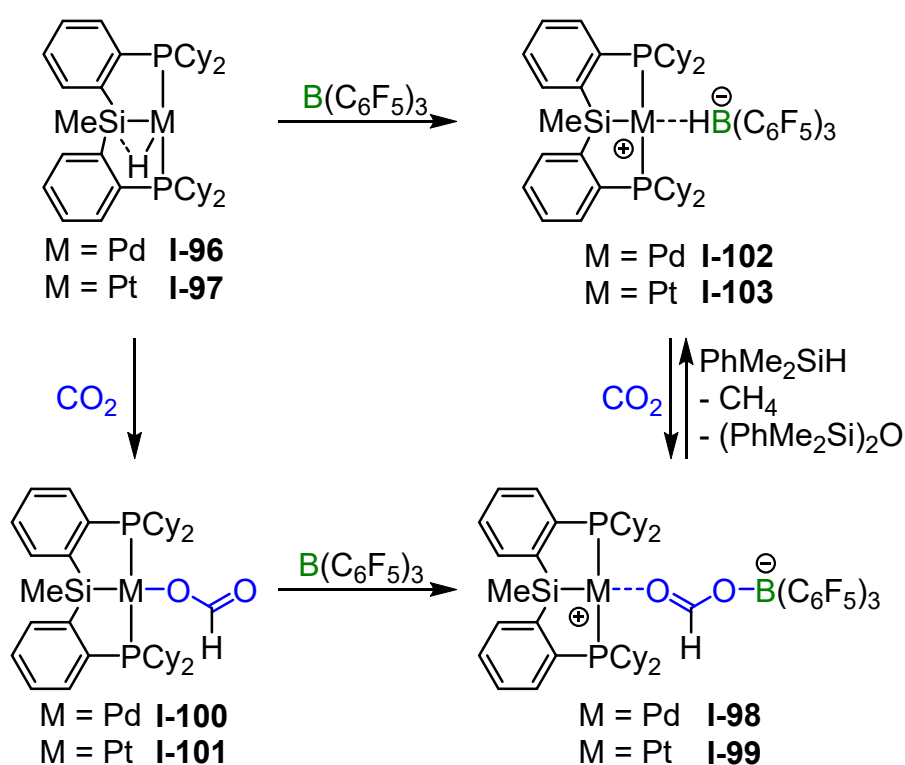


**Schema 27:**  $\text{CO}_2$ -Reduktion mit dem Katalysatorsystem **I-92**/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .<sup>[242]</sup>

Der Komplex **I-94** reagierte bei Raumtemperatur nicht mit  $\text{Et}_3\text{SiH}$ , aber Erhitzen auf  $80^\circ\text{C}$  für 2.5 Stunden führte zur vollständigen Umsetzung des Silans sowie der Bildung von  $(\text{Et}_3\text{SiO})_2\text{CH}_2$  und  $\text{Et}_3\text{SiOMe}$ . Außerdem wurde die neue Scandium-Verbindung  $[(\text{B}_2\text{Pz}_4\text{Py})\text{Sc}(\text{OSiEt}_3)]$  (**I-95**; Schema 27) im Reaktionsgemisch detektiert. Wenn ein Überschuss  $\text{Et}_3\text{SiH}$  mit dem Komplex **I-94** unter einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre bei  $50^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht wurde, war das Silan nach 4 Stunden vollständig aufgebraucht und  $\text{CO}_2$  wurde zu  $(\text{Et}_3\text{SiO})_2\text{CH}_2$  und  $\text{CH}_4$  reduziert. Da nach beendeter Katalyse der Komplex **I-95** die einzige Scandium-enthaltende Verbindung war und dieser Komplex nicht mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  reagierte, wird durch die Bildung dieses Komplexes die Hydrosilylierung von  $\text{CO}_2$  beendet. Der Komplex **I-94** erwies sich als weniger effizient als der Scandocenium-basierte Komplex **I-90**, was vermutlich an der höheren Oxophilie des Komplexes **I-94** im Vergleich zur Verbindung **I-90** liegt.<sup>[242]</sup>

2012 überführten Mitton und Turculet die Hydrido-verbrückten Pinzetten-Komplexe  $[\{\kappa^3\text{-}(2\text{-}(\text{Cy}_2\text{P})\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SiMe}\}(\mu\text{-H})\text{M}]$  ( $\text{M} = \text{Pd}$ , **I-96**;  $\text{Pt}$ , **I-97**) durch die Reaktion mit

$B(C_6F_5)_3$  und  $CO_2$  in die Komplexe  $[\{k^3-(2-(Cy_2P)C_6H_4)_2SiMe\}M\{\mu-O=C(H)OB(C_6F_5)_3\}]$  ( $M = Pd$ , **I-98**;  $Pt$ , **I-99**). Die Komplexe **I-98** und **I-99** sind ausgehend von **I-96** und **I-97** auf zwei verschiedenen Routen zugänglich. Die Erste beginnt mit der Insertion von  $CO_2$  in die  $M-H$ -Bindung von **I-96** und **I-97**, wobei die Formiat-Komplexe  $[\{k^3-(2-(Cy_2P)C_6H_4)_2SiMe\}M(O=C(H)O)]$  ( $M = Pd$ , **I-100**;  $Pt$ , **I-101**) gebildet werden, welche anschließend mit  $B(C_6F_5)_3$  zu den Komplexen **I-98** und **I-99** umgesetzt werden. Die andere Route startet mit der Reaktion der Komplexe **I-96** und **I-97** mit  $B(C_6F_5)_3$  unter Spaltung der  $Si-H$ -Bindung, was die Hydridoborat-Komplexe  $[\{k^3-(2-(Cy_2P)C_6H_4)_2SiMe\}M\{\mu-HB(C_6F_5)_3\}]$  ( $M = Pd$ , **I-102**;  $Pt$ , **I-103**) ergibt. Die anschließende Umsetzung mit  $CO_2$  führt zur Bildung der Komplexe **I-98** und **I-99** (Schema 28).<sup>[243]</sup>

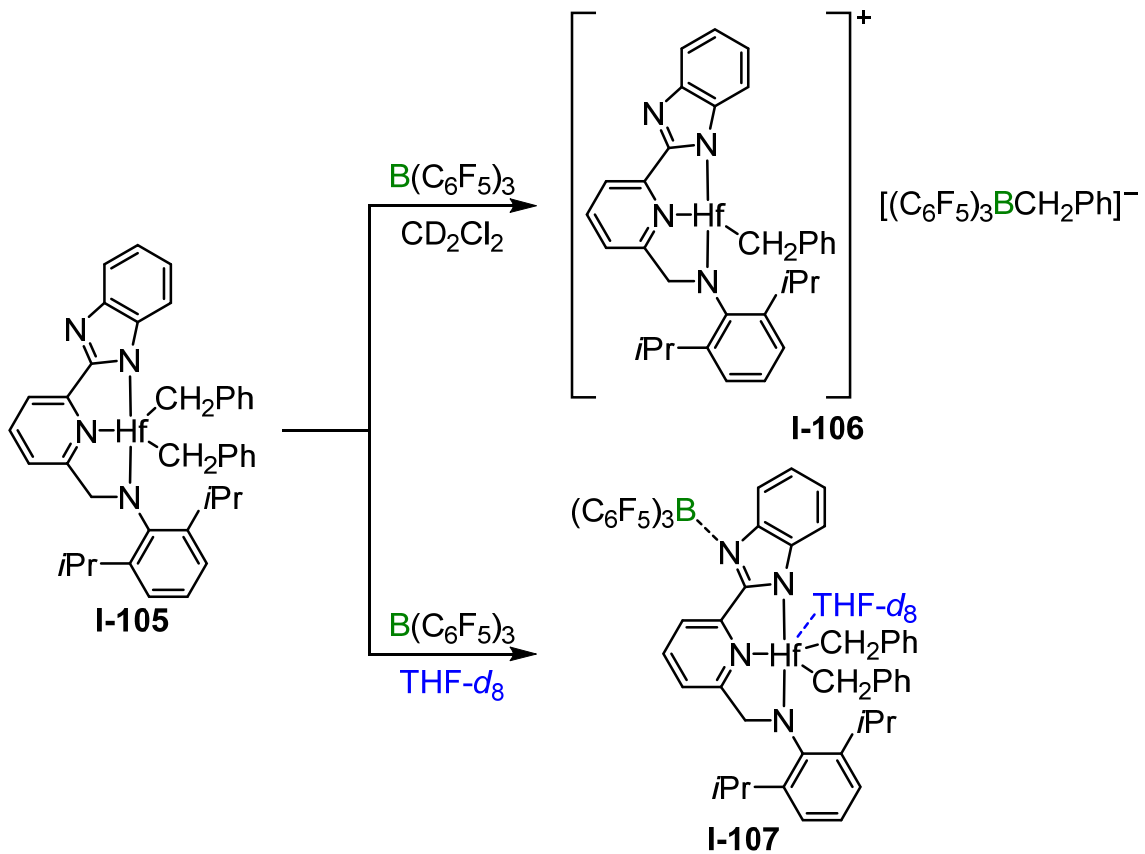


**Schema 28:** Reaktion der Komplexe  $[\{k^3-(2-(Cy_2P)C_6H_4)_2SiMe\}(\mu-H)M]$  ( $M = Pd$ , **I-96**,  $Pt$ , **I-97**) mit  $B(C_6F_5)_3$  und  $CO_2$ .<sup>[243]</sup>

Die Reaktion zwischen **I-98** bzw. **I-99** und vier Äquivalenten  $PhMe_2SiH$  führte zur vollständigen Umsetzung des Silans und ergab neben  $CH_4$  und  $(PhMe_2Si)_2O$  die Komplexe **I-102** bzw. **I-103**. Sowohl **I-102** als auch **I-103** sind sehr effiziente Katalysatoren für die Reduktion von  $CO_2$ . Bei einer Katalysatorbeladung von 0.065 mol-% **I-103** wurde für die Hydrosilylierung von  $CO_2$  mit  $PhMe_2SiH$  in Fluorbenzol nach 4 Stunden bei  $65^\circ C$  eine Umsatzzahl von 1063 bestimmt. Das Palladium-Analogon **I-102** wies eine geringere Aktivität auf (Umsatzzahl = 469, 4 h,

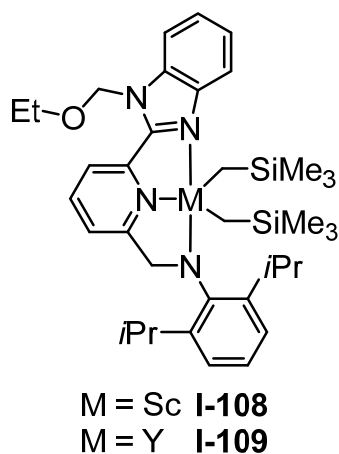
85°C). Obwohl der Komplex **I-103** sehr effizient war, wurde der Katalysator mit zunehmender Reaktionszeit bzw. CO<sub>2</sub>-Aufnahme deaktiviert (das erneute Beladen des Reaktionsgefäßes mit CO<sub>2</sub> nach der Katalyse führte zu einer verringerten Aktivität). Für die Katalyse wurde ein Zyklus vorgeschlagen,<sup>[243]</sup> der in Übereinstimmung mit dem von Matsuo und Kawaguchi (vgl. Schema 25) ist.<sup>[239]</sup>

Kürzlich synthetisierten Trifonov, Giambastiani *et al.* die Dibenzyl-substituierten Zirconium- und Hafnium-Komplexe **I-104** und **I-105** (Abbildung 12, rechts), die von einem tridentaten N,N,N-Liganden koordiniert sind, und untersuchten diese als Präkatalysatoren für die Hydrosilylierung von CO<sub>2</sub> mit verschiedenen Silanen und B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> als Cokatalysator. Allgemein wies der Zirconium-Komplex **I-104** höhere Umsatzfrequenzen als der Hafnium-Komplex **I-105** auf. Außerdem war der Komplex **I-104** (Umsatzfrequenz = 272 h<sup>-1</sup>) fast doppelt so aktiv wie der Komplex **I-84** (Umsatzfrequenz = 150 h<sup>-1</sup>). Interessanterweise zeigte die Reaktion des Komplexes **I-105** mit B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> eine Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel. Die Reaktion in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> führte zur Abstraktion eines [CH<sub>2</sub>Ph]<sup>-</sup>-Anions vom Hafnium-Komplex, wobei der kationische Komplex **I-106** gebildet wurde (Schema 29, oben). Im Gegensatz hierzu fand in THF-*d*<sub>8</sub> die Koordination eines Stickstoffatoms der Benzimidazol-Einheit an das Boratom von B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> und die Koordination von THF-*d*<sub>8</sub> an das Hafniumatom statt, was den Komplex **I-107** ergab (Schema 29, unten).<sup>[244]</sup>



**Schema 29:** Reaktion des Komplexes **I-105** mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (oben) und in  $\text{THF-}d_8$  (unten).<sup>[244]</sup>

Die mit den Komplexen **I-104** und **I-105** verwandten Scandium- und Yttrium-Komplexe **I-108** und **I-109** (Abbildung 13) wurden 2020 von Giambastiani, Trifonov *et al.* als Präkatalysatoren für die Reduktion von  $\text{CO}_2$  mit tertiären Silanen  $\text{R}_3\text{SiH}$  verwendet.<sup>[245]</sup>



**Abbildung 13:** Präkatalysatoren von Giambastiani und Trifonov für die Hydrosilylierung von  $\text{CO}_2$ .<sup>[245]</sup>

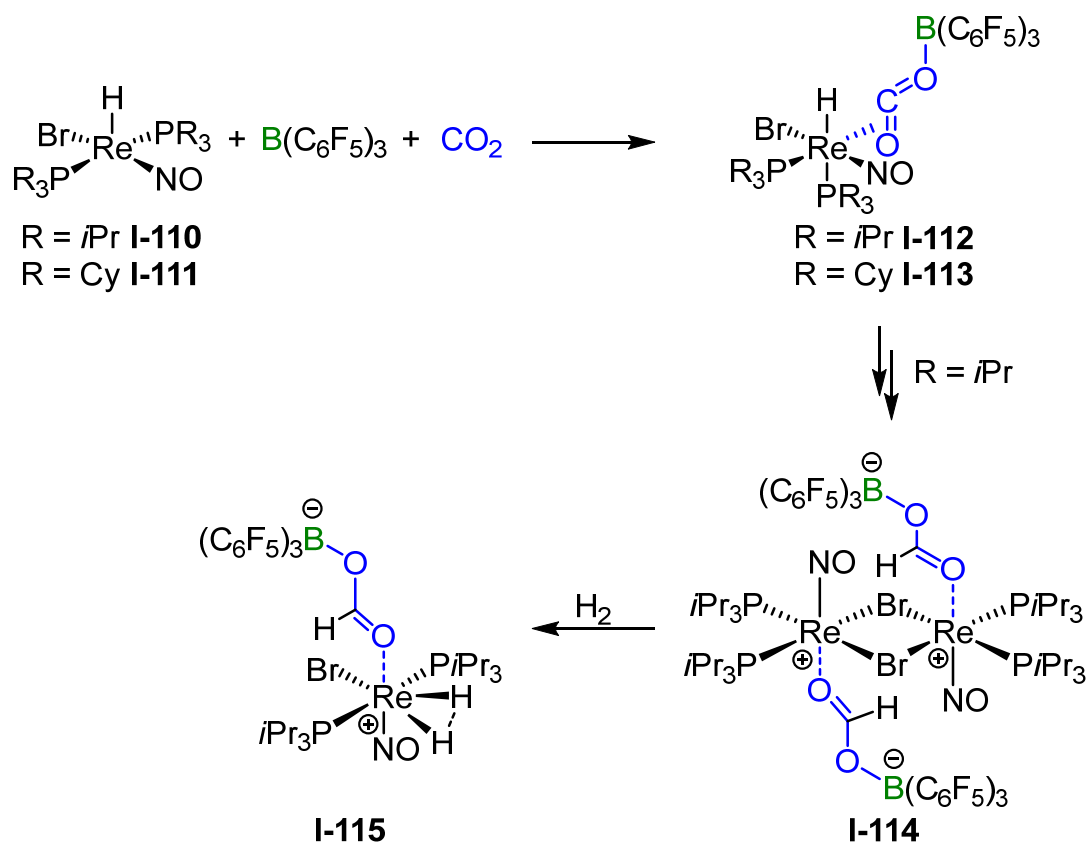
Bei der Reaktion einer 1:1.1-Mischung von **I-109** und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  mit einem Überschuss  $\text{PhMe}_2\text{SiH}$  (> 200 Äq.) und  $\text{CO}_2$  war das Silan nach einer Reaktionsdauer von

8 Stunden komplett verbraucht. Dabei wurde eine Mischung aus  $(\text{PhMe}_2\text{Si})_2\text{O}$  (66 %) und  $(\text{PhMe}_2\text{SiO})_2\text{CH}_2$  (34 %) erhalten. Ein Molverhältnis von **I-109** zu  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  von 1:1.5 führte zur kompletten Umwandlung des Silans in  $(\text{PhMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ , wobei  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CH}_4$  reduziert wurde. Es wurde gezeigt, dass sowohl der Scandium-Komplex **I-108** als auch der Yttrium-Komplex **I-109** Präkatalysatoren für die Reduktion von  $\text{CO}_2$  mit  $\text{PhMe}_2\text{SiH}$ ,  $\text{PhSiH}_3$  und  $\text{Et}_2\text{MeSiH}$  als Reduktionsmittel sind. Allerdings war die katalytische Aktivität dieser beiden Komplexe geringer als die der Dibenzylsubstituierten Zirconium- und Hafnium-Komplexe **I-104** und **I-105**. Obwohl die Autoren eine Reaktion zwischen dem Yttrium-Komplex **I-109** und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  beobachteten, konnte der aktivierte Komplex weder isoliert noch charakterisiert werden.<sup>[245]</sup>

In Gegenwart des Lewis-aciden Triethylborans  $\text{BEt}_3$  katalysierte der Ruthenium-Cluster  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  die Reduktion von  $\text{CO}_2$  mit  $\text{PhSiH}_3$  zu  $\text{CH}_4$ . Interessanterweise wurde bei der Reaktion ohne  $\text{BEt}_3$  selektiv das entsprechende Silylformiat gebildet. Der Cluster  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  zeigte eine hohe Effizienz für diese Umwandlung und eine Umsatzzahl von 9000 wurde für diese Katalyse ermittelt.<sup>[246]</sup>

Neben der vollständigen Reduktion von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CH}_4$  ist auch die selektive Reduktion zu Bis(silyl)acetalen von Interesse.

2013 beschrieben Berke *et al.* die Verwendung von Rhenium-Komplexen als Katalysatoren für die Hydrosilylierung von  $\text{CO}_2$  mit  $\text{Et}_3\text{SiH}$ , wobei sich  $(\text{Et}_3\text{SiO})_2\text{CH}_2$  bildete. Anfängliche Untersuchungen zeigten, dass die Hydrido-Komplexe  $[(\text{R}_3\text{P})_2(\text{Br})\text{Re}(\text{NO})(\text{H})]$  ( $\text{R} = i\text{Pr}$ , **I-110**;  $\text{Cy}$ , **I-111**; Schema 30) weder mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  noch mit  $\text{CO}_2$ , aber mit einer Mischung der beiden Verbindungen reagierten, wobei die  $\eta^2$ - $\text{CO}_2$ -koordinierten Komplexe  $[(\text{R}_3\text{P})_2(\text{Br})\text{Re}(\text{NO})(\text{H})(\eta^2\text{-O}=\text{C}=\text{OB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)]$  ( $\text{R} = i\text{Pr}$ , **I-112**;  $\text{Cy}$ , **I-113**) entstanden. Sowohl **I-112** als auch **I-113** zersetzten sich in Lösung. Im Fall des Komplexes **I-112** wurde der dinukleare Komplex  $[\{i\text{Pr}_3\text{P}\}_2(\mu\text{-Br})\text{Re}(\text{NO})(\eta^1\text{-O}=\text{C}(\text{H})\text{OB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_2]$  (**I-114**) isoliert. Dieser wurde mit  $\text{H}_2$  zur Reaktion gebracht, was zur Spaltung der Bromido-Brücken und zur Bildung des Diwasserstoff-Komplexes  $[\{i\text{Pr}_3\text{P}\}_2(\text{Br})\text{Re}(\text{NO})\{\eta^1\text{-O}=\text{C}(\text{H})\text{OB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}(\text{H}_2)]$  (**I-115**) führte (Schema 30).<sup>[247]</sup>

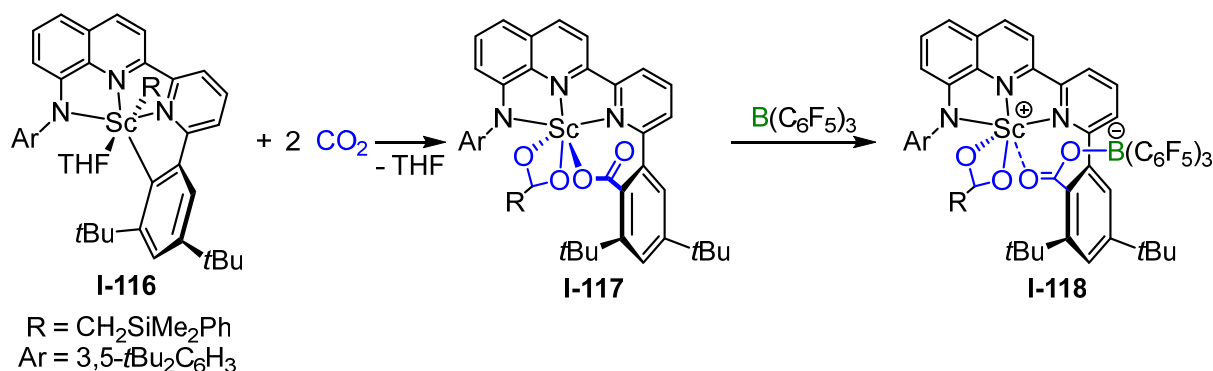


**Schema 30:** Synthese von Rhenium-Katalysatoren für die Hydrosilylierung von  $\text{CO}_2$  mit  $\text{Et}_3\text{SiH}$ .<sup>[247]</sup>

Bei der Untersuchung der katalytischen Aktivität dieser Komplexe zeigte sich, dass sowohl **I-110** als auch **I-111** (1 mol-% Katalysatorbeladung) zusammen mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  in der Lage waren, die Reduktion von  $\text{CO}_2$  (1 bar) mit  $\text{Et}_3\text{SiH}$  bei  $80^\circ\text{C}$  zu katalysieren, wobei innerhalb von 4 Stunden ausschließlich das Bis(silyl)acetal  $(\text{Et}_3\text{SiO})_2\text{CH}_2$  gebildet wurde. Allerdings war die Ausbeute von  $(\text{Et}_3\text{SiO})_2\text{CH}_2$  bezogen auf das eingesetzte Silan relativ niedrig (**I-110**: 35 %; **I-111**: 18 %). Die Komplexe **I-114** und **I-115** wiesen eine höhere katalytische Aktivität auf. Neben Spuren von  $\text{Et}_3\text{SiOMe}$  und  $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{O}$  wurde  $(\text{Et}_3\text{SiO})_2\text{CH}_2$  als Hauptprodukt (**I-114**: 87 %; **I-115**: 89 %) erhalten. Jedoch waren die Umsatzfrequenzen (**I-114**:  $5.9 \text{ h}^{-1}$ ; **I-115**:  $7.3 \text{ h}^{-1}$ ) relativ gering.<sup>[247]</sup>

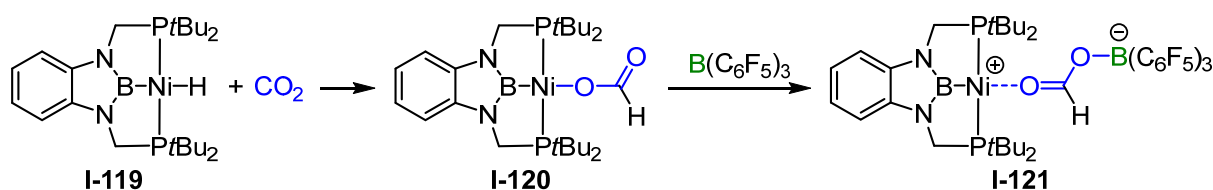
Ein viel effizienteres Katalysatorsystem wurde von Piers und Mitarbeitern im Zuge ihrer Arbeiten über die Scandium-katalysierte  $\text{CO}_2$ -Reduktion präsentiert. Ausgehend vom Alkyl-Komplex **I-116** wurde *via* Insertion von zwei Molekülen  $\text{CO}_2$  in die beiden  $\text{Sc}-\text{C}$ -Bindungen und die anschließende Koordination des resultierenden Komplexes **I-117** an  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  der Katalysator **I-118** dargestellt (Schema 31). Der *in situ* hergestellte Komplex **I-118** war ein effizienter Katalysator für die selektive Reduktion von  $\text{CO}_2$  mit

Et<sub>3</sub>SiH zu (Et<sub>3</sub>SiO)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>. Für diese Katalyse waren bereits sehr geringe Mengen des Metall-Komplexes ausreichend. Eine Katalysatorbeladung von 0.1 mol-% führte zu einer Umsatzzahl von 1000 und bei einer Katalysatorbeladung von 0.02 mol-% wurde eine Umsatzzahl von 3400 ermittelt.<sup>[248]</sup>



**Schema 31:** Synthese des Scandium-Komplexes **I-118**, der ein Katalysator für die Reduktion von CO<sub>2</sub> mit Et<sub>3</sub>SiH zu (Et<sub>3</sub>SiO)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> ist.<sup>[248]</sup>

Ein Nickel-basiertes Katalysatorsystem mit einer noch höheren Aktivität wurde von López-Serrano, Rodríguez und Mitarbeitern entwickelt. Da Nickel eine größere natürliche Häufigkeit als seine schwereren Homologen Palladium und Platin hat, wurde der Nickel-Hydrido-Komplex [(PBP)Ni(H)] (**I-119**), der einen Bis(phosphino)boryl-Liganden (PBP) hat, dargestellt und mit CO<sub>2</sub> versetzt, was den Formiat-Komplex [(PBP)Ni{OC(=O)H}] (**I-120**) ergab. Die Umsetzung dieses Komplexes mit B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> führte zur Bildung des Komplexes [(PBP)Ni{μ-O=C(H)OB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>}] (**I-121**; Schema 32).<sup>[249]</sup>

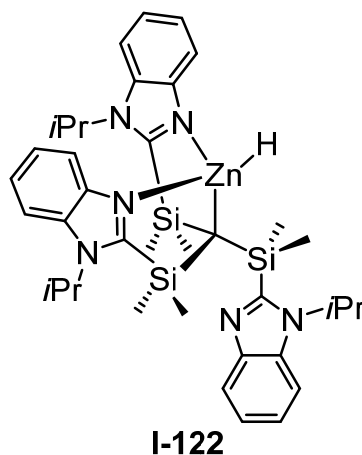


**Schema 32:** Darstellung des Katalysators [(PBP)Ni{μ-O=C(H)OB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>}] (**I-121**).<sup>[249]</sup>

Anschließend wurde Et<sub>3</sub>SiH in Gegenwart von 0.05 mol-% des Katalysators **I-121** mit CO<sub>2</sub> (4 bar) bei 70°C zur Reaktion gebracht (Umsatzfrequenz = 56 h<sup>-1</sup>). Die Reduktion verlief selektiv zum Bis(silyl)acetal (Et<sub>3</sub>SiO)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> und die Bildung von CH<sub>4</sub> wurde nicht beobachtet. Die Autoren schrieben diesen Befund der Abwesenheit von unkoordiniertem B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> zu, da freies Boran zur Umwandlung des Bis(silyl)acetals in CH<sub>4</sub> und (Et<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>O nötig ist. Die Verwendung von Ph<sub>2</sub>MeSiH führte zu ähnlichen

Ergebnissen, wohingegen im Fall von  $\text{PhMe}_2\text{SiH}$  kleine Mengen des Methylsilyl ethers  $\text{PhMe}_2\text{SiOMe}$  und  $\text{CH}_4$  im Reaktionsgemisch detektiert wurden.<sup>[249]</sup>

Ein weiteres Beispiel für die selektive Reduktion von  $\text{CO}_2$  zu den Oxidationsstufen von Bis(silyl)acetalen bzw. Methan wurde von Rauch und Parkin veröffentlicht. Diese zeigten, dass der Hydrido-Komplex **I-122** (Abbildung 14) ein Präkatalysator für die Reduktion von  $\text{CO}_2$  mit verschiedenen Silanen ist.<sup>[250]</sup>



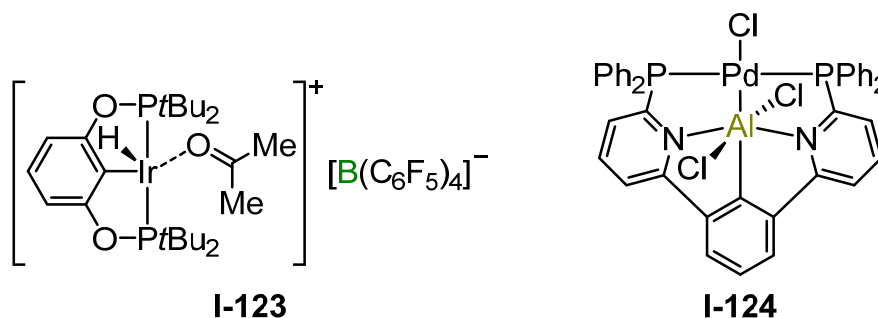
**Abbildung 14:** Ein Zink-basierter Präkatalysator für die Hydrosilylierung von  $\text{CO}_2$ .<sup>[250]</sup>

Die Verwendung von 2.5 mol-% des Präkatalysators **I-122** und 5 mol-% von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  führte zur Hydrosilylierung von  $\text{CO}_2$  mit  $\text{PhSiH}_3$  und  $\text{Ph}_3\text{SiH}$ . Interessanterweise ließ sich die Oxidationsstufe des Reaktionsprodukts durch die Wahl des Silans steuern. Die Reduktion von  $\text{CO}_2$  mit  $\text{PhSiH}_3$  ergab  $\text{CH}_4$ , wohingegen die Reaktion mit  $\text{Ph}_3\text{SiH}$  zur Bildung des Bis(silyl)acetals  $(\text{Ph}_3\text{SiO})_2\text{CH}_2$  führte. Allerdings wurde keine Erklärung für die unterschiedliche Reaktivität in Abhängigkeit des Silans gegeben. Zudem war die Aktivität des Katalysators relativ gering (Umsatzfrequenz  $< 1 \text{ h}^{-1}$ ). Neben dem Zink-Komplex **I-122** wurde auch das Magnesium-Derivat dieser Verbindung untersucht und zeigte eine höhere Aktivität.<sup>[250]</sup>

Einige der hier vorgestellten ionischen Katalysatorsysteme zeigten hohe Aktivitäten für die Hydrosilylierung von  $\text{CO}_2$ . Allerdings sind noch effizientere Katalysatoren für die Reduktion von  $\text{CO}_2$  mit Silanen bekannt. Zum Beispiel wies der neutrale Komplex  $\text{mer}-[(\text{Cl})_3\text{Ru}(\text{N}\equiv\text{CMe})_3]$  für die Reaktion von  $\text{CO}_2$  mit  $\text{PhMe}_2\text{SiH}$  eine Umsatzfrequenz von  $3700 \text{ h}^{-1}$  auf.<sup>[251]</sup> Die Zugabe von 1,2-Bis(di-*iso*-propylphosphino)benzol zu  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (OAc = Acetoxy) ergab einen sehr aktiven Katalysator für die Hydrosilylierung von  $\text{CO}_2$  mit Polymethylhydrosiloxan (Umsatzzahl = 62000, Umsatzfrequenz =  $10300 \text{ h}^{-1}$ ).<sup>[252]</sup> Eine Umsatzzahl von 8293 wurde von Brookhart *et*



a). für die Hydrosilylierung von CO<sub>2</sub> mit PhMe<sub>2</sub>SiH, welche vom ionischen Iridium-Komplex **I-123** (Abbildung 15, links) katalysiert wurde, berichtet.<sup>[253]</sup> Die bislang höchste Aktivität bei der Reduktion von CO<sub>2</sub> mit Silanen zeigte der Palladium-Komplex **I-124** (Abbildung 15, rechts), mit dem eine Umsatzfrequenz von 19300 h<sup>-1</sup> erreicht wurde.<sup>[254]</sup>



**Abbildung 15:** Zwei der Katalysatoren mit der höchsten Aktivität für die Hydrosilylierung von CO<sub>2</sub>.<sup>[253,254]</sup>

Übergangsmetallfreie und damit kostengünstigere Katalysatoren für die Hydrosilylierung von CO<sub>2</sub> sind CsF und [Bu<sub>4</sub>N]F·3H<sub>2</sub>O, die beide zu hohen Ausbeuten von Silylformiaten führen.<sup>[255]</sup> Allerdings wird die selektive Reduktion von CO<sub>2</sub> zu Bis(silyl)acetalen oder CH<sub>4</sub> in den meisten Fällen durch Verwendung ionischer Verbindungen erreicht und neutrale Übergangsmetall-Komplexe ergeben oft nur Silylformiate. Die vollständige Reduktion von CO<sub>2</sub> zu CH<sub>4</sub> wurde auch mit übergangsmetallfreien Systemen wie zum Beispiel TMP/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>,<sup>[241]</sup> Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>[256]</sup> sowie verschiedenen Aluminiumsalzen erzielt.<sup>[257]</sup>

Zusätzlich zur Reduktion von CO<sub>2</sub> sind Hydrosilane auch dazu in der Lage, weitere organische Moleküle wie zum Beispiel Ether, Ester oder Amide zu reduzieren.<sup>[258]</sup> Die Reduktion von CO<sub>2</sub> mit p-Block-Elementverbindungen ist nicht auf Hydrosilane beschränkt und Wasserstoffatome können auch von weiteren p-Block-Elementen auf CO<sub>2</sub> übertragen werden.<sup>[259]</sup>

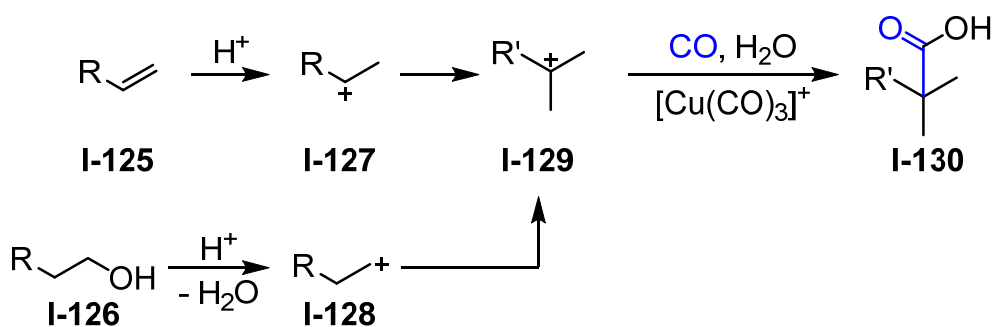
In den meisten Fällen werden Übergangsmetall-Komplexe, welche die Hydrosilylierung von CO<sub>2</sub> reduzieren, mit B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> ionisiert. Da allerdings ständig weitere Lewis-Säuren mit maßgeschneiderten Eigenschaften synthetisiert werden, ist es wahrscheinlich, dass in Zukunft auch stärkere Lewis-Säuren als B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> die Rolle des Cokatalysators für die Reduktion von CO<sub>2</sub> mit Silanen einnehmen. Dies könnte zum Beispiel in einer größeren Schwächung der Si-H-Bindungen von Silanen

resultieren, was zu einer erhöhten Reaktivität der Silane und damit zu kürzeren Reaktionszeiten und mildereren Reaktionsbedingungen führen könnte.

### 1.8.3 Carbonylierung organischer Moleküle

Carbonylierungen sind Reaktionen, durch die eine Carbonylgruppe in ein organisches Molekül eingeführt wird und einige Grundchemikalien wie zum Beispiel Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Dimethylcarbonat und Methylmethacrylat werden im industriellen Maßstab durch die Carbonylierung geeigneter Vorläufer hergestellt. Die erste Carbonylierung, die Hydroformylierung von Olefinen mit Synthesegas, wurde 1937 von Roelen entdeckt und der damit verbundene Prozess 1938 als Patent angemeldet.<sup>[260]</sup> 15 Jahre später beschrieben Reppe *et al.* die Carbonylierung von Acetylen,<sup>[261]</sup> Olefinen<sup>[262]</sup> und Alkoholen<sup>[263]</sup> mit  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  als Katalysator. Allerdings erforderten diese Reaktionen hohe Temperaturen ( $> 150^\circ\text{C}$ ) und hohe CO-Drücke ( $> 200$  bar). Koch und Haaf entwickelten eine Methode zur Carbonylierung von Olefinen, Alkoholen<sup>[264]</sup> und Kohlenwasserstoffen,<sup>[265]</sup> die unter wesentlich mildereren Bedingungen durchgeführt werden konnte. Dabei diente Ameisensäure, die durch konzentrierte Schwefelsäure dehydratisiert wurde, als CO-Quelle.

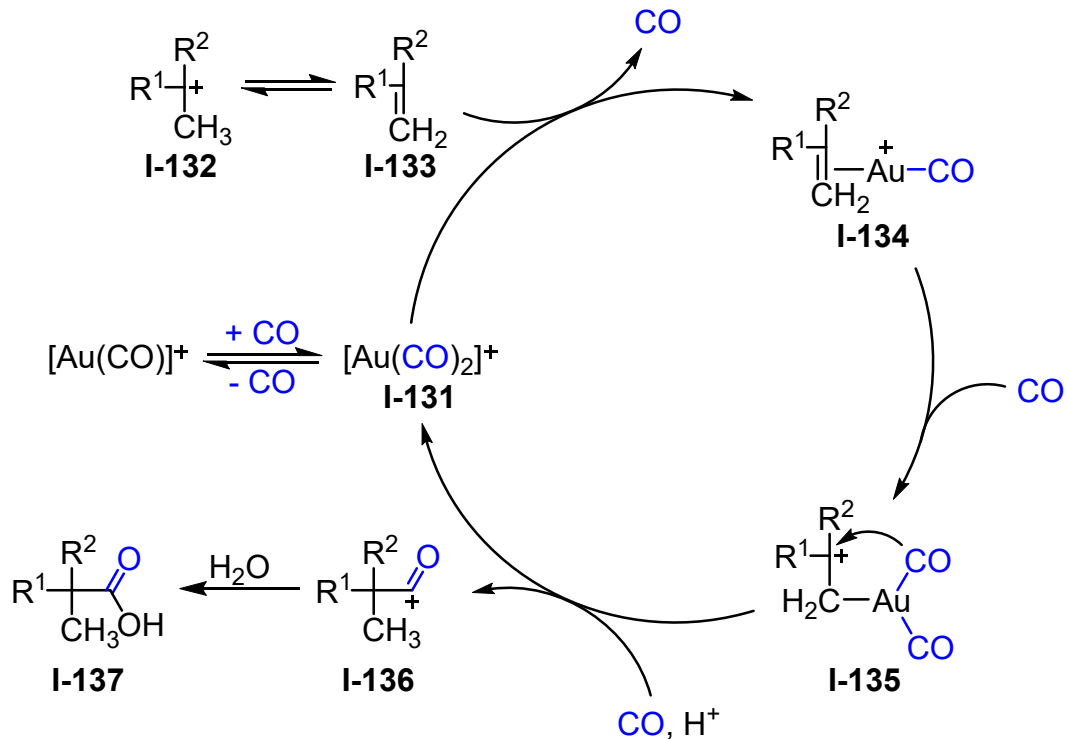
1970 veröffentlichten Souma und Sano ihre Ergebnisse bezüglich der Synthese der kationischen Kupfer-Carbonyle  $[\text{Cu}(\text{CO})_n]^+$  ( $n = 1, 3$ ) durch die Reaktion von Cu(I)-Salzen und CO in konzentrierter Schwefelsäure.<sup>[266]</sup> Obwohl diese Kationen nur *in situ* dargestellt wurden, erwies sich das Kation  $[\text{Cu}(\text{CO})_3]^+$  als effizienter Katalysator für die Carbonylierung von Olefinen<sup>[267]</sup> und Alkoholen,<sup>[268]</sup> die bei Raumtemperatur und einem CO-Druck von 1 bar ablief. Diese Reaktionen starten mit der Protonierung des Olefins **I-125** bzw. des Alkohols **I-126**, was zu den Kationen **I-127** und **I-128** führt. Diese Kationen isomerisieren zum stabileren tertiären Kation **I-129**, welches anschließend vom Kupfer-Carbonyl carbonyliert wird und nach wässriger Aufarbeitung die Carbonsäure **I-130** ergibt (Schema 33). Allerdings wurde in den meisten Fällen aufgrund weiterer Umlagerungen der intermediär gebildeten Kationen eine Mischung verschiedener Isomere erhalten.<sup>[267]</sup>



**Schema 33:** Mechanismus der  $[\text{Cu}(\text{CO})_3]^+$ -katalysierten Carbonylierung von Olefinen und Alkoholen.<sup>[267,268b]</sup>

Dabei wurden sowohl  $\text{Cu}_2\text{O}$  als auch  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  als Kupferquellen verwendet. Es wurde angenommen, dass das instabile Kation  $[\text{Cu}(\text{CO})_3]^+$ , welches  $\text{CO}$  freisetzt, der aktive Katalysator ist. Folglich agiert das Kupfer-Kation als Transfer-Reagenz, welches das  $\text{CO}$  von der Gasphase in Lösung bringt und von dort auf das Substrat überträgt. Ohne diesen Kupfer-Katalysator wurden weniger als 10 % der entsprechenden Carbonsäuren erhalten. Außerdem wurde demonstriert, dass dieses Katalysatorsystem auch die Carbonylierung gesättigter Kohlenwasserstoffe ermöglicht. In der Gegenwart des Kupfer-Carbonyls und einer substöchiometrischen Menge eines Olefins oder Alkohols wurden verschiedene Alkane in Carbonsäuren überführt. Dabei wird das Olefin bzw. der Alkohol benötigt, um den Kohlenwasserstoff zu ionisieren. Nach der anfänglichen Protonierung dieses Additivs abstrahiert das resultierende Kation ein Hydridion vom Alkan, wodurch dieses zu einem Kation wird, welches anschließend carbonyliert wird.<sup>[269]</sup> Die Reaktion zwischen Methylcyclohexan und  $\text{CO}$  ohne den Kupfer-Komplex ergab lediglich 7 % der entsprechenden Carbonsäure, wohingegen die Verwendung des *in situ* dargestellten Kupfer-Carbonyls zu einer Ausbeute von 81 % führte. Zudem wurde die Carbonylierung von Dienen und Diolen durch das  $\text{Cu}(\text{I})/\text{CO}$ -Katalysatorsystem beschrieben. Allerdings wurde hierbei eine Mischung aus Lactonen und Mono- bzw. Dicarbonsäuren erhalten. Allgemein war die Ausbeute der Lactone höher, wenn Diole als Ausgangsverbindungen verwendet wurden.<sup>[270]</sup> Zusätzlich zu den erwähnten Kupfer-Kationen  $[\text{Cu}(\text{CO})_n]^+$  ( $n = 1, 3$ ), wurden die Carbonyl-Kationen  $[\text{Ag}(\text{CO})_2]^+$ ,<sup>[271]</sup>  $[\text{Au}(\text{CO})_n]^+$  ( $n = 1, 2$ ),<sup>[272]</sup>  $[\text{Pd}_2(\text{CO})_2]^{2+}$ ,<sup>[273]</sup>  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$ <sup>[274]</sup> und  $[\{\text{Pt}(\text{CO})_3\}_2]^{2+}$ <sup>[275]</sup> *in situ* durch die Reaktion geeigneter Vorläufer mit  $\text{CO}$  in konzentrierter Schwefelsäure dargestellt, und die katalytische Aktivität dieser Kationen wurde untersucht.<sup>[272–274,275a,276]</sup> Außer  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ermöglichen auch weitere stark acide Medien wie zum Beispiel  $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ ,<sup>[277]</sup>  $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$ ,<sup>[278]</sup>  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  und  $\text{HF}$ <sup>[279]</sup> die Bildung kationischer Kupfer- und Silber-

Carbonyle. Xu, Souma und Mitarbeiter schlugen einen Katalysezyklus für die  $[\text{Au}(\text{CO})_2]^+$ -katalysierte Carbonylierung von Olefinen vor, welcher in Schema 34 abgebildet ist.<sup>[272]</sup>



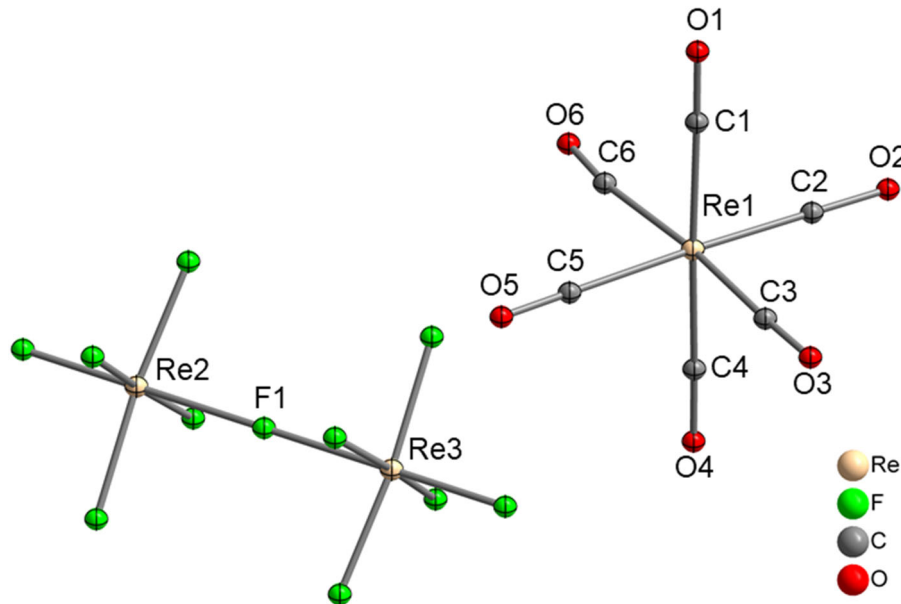
**Schema 34:** Vorgeschlagener Katalysezyklus für die  $[\text{Au}(\text{CO})_2]^+$ -katalysierte Carbonylierung von Olefinen.<sup>[272]</sup>

In Lösung sind sowohl  $[\text{Au}(\text{CO})]^+$  als auch  $[\text{Au}(\text{CO})_2]^+$  (**I-131**) gegenwärtig, aber nur **I-131** ist ein aktiver Carbonylierungs-Katalysator. Im stark sauren Medium  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird das Olefin protoniert, wodurch ein Carbeniumion gebildet wird, welches zum tertiären Kation **I-132** isomerisiert. Dieses Kation liegt im Gleichgewicht mit dem isomerisierten Olefin **I-133** vor. Das Olefin **I-133** substituiert einen der CO-Liganden des Kations **I-131** und bildet den  $\pi$ -Komplex **I-134**. Die Koordination eines weiteren Moleküls CO an das Goldatom von **I-134** führt zum Dicarbonyl-Kation **I-135**. Einer der CO-Liganden von **I-135** wird vom Goldatom auf das tertiäre Kohlenstoffatom transferiert. Die Aufnahme eines weiteren Moleküls CO vom Goldatom regeneriert unter Freisetzung des Acyl-Kations **I-136** den Katalysator **I-131**. Die wässrige Aufarbeitung ergibt schließlich die Carbonsäure **I-137**.<sup>[272]</sup>

Obwohl die von Souma *et al.* dargestellten Carbonyl-Kationen nicht isoliert wurden, zeigen diese Untersuchungen das Potential homoleptischer Carbonyl-Kationen als Katalysatoren. Carbonyl-Kationen könnten in Zukunft als Katalysatoren für weitere organische Reaktionen dienen. Deshalb ist die Isolierung homoleptischer Carbonyl-

Kationen nicht nur aus akademischer Sicht, sondern auch in Bezug auf praktische Anwendungen von besonderem Interesse. Die Entwicklung neuer schwach koordinierender Anionen und der korrespondierenden *Lewis*-Säuren sowie geeigneter Reaktionsmedien war und ist immer noch von entscheidender Bedeutung für die Entwicklung dieser grundlegenden Übergangsmetallchemie.<sup>[122,280]</sup>

Die Synthese des ersten kationischen homoleptischen Übergangsmetall-Carbonylkomplexes wurde 1961 von Hieber und Kruck beschrieben. Die Chlorid-Abstraktion von  $[(OC)_5Re(Cl)]$  durch  $AlCl_3$  bei  $90^\circ C$  und einem CO-Druck von 300 bar ergab das Salz  $[Re(CO)_6][AlCl_4]$ .<sup>[281]</sup> Die gleichen Reaktionsbedingungen wurden später zur Darstellung der Verbindungen  $[M(CO)_6][AlCl_4]$  ( $M = Mn, Tc$ ), die weitere Carbonyl-Kationen der 7. Gruppe enthalten, angewendet.<sup>[282]</sup> Außerdem wurde  $[Rh(CO)_4][Al_2Cl_7]$  ausgehend vom dinuklearen Komplex  $[(OC)_2Rh(\mu-Cl)]_2$  und  $AlCl_3$  erhalten.<sup>[283]</sup> Der erste strukturell charakterisierte kationische homoleptische Übergangsmetall-Carbonylkomplex war die Verbindung  $[Re(CO)_6][Re_2F_{11}]$  (Abbildung 16), welche durch die Reaktion von  $[Re_2(CO)_{10}]$  mit  $ReF_6$  in wasserfreier HF (aHF) erhalten wurde.<sup>[284]</sup>



**Abbildung 16:** Molekülstruktur von  $[Re(CO)_6][Re_2F_{11}]$  im Festkörper.<sup>[284]</sup>

1991 gelang Strauss *et al.* erstmals die Isolierung eines Silber-Carbonyls,  $[Ag(CO)_2][B(OTeF_5)_4]$ , welches durch die Übertragung einer Teflatgruppe von  $Ag[OTeF_5]$  auf  $B(OTeF_5)_3$  unter einer CO-Atmosphäre erhalten wurde.<sup>[50]</sup> Die Synthese und die Charakterisierung von Salzen des Gold(I)-Dicarbonylkations  $[Au(CO)_2]^+$  war ein Durchbruch für die Darstellung und die Untersuchung weiterer homoleptischer

Übergangsmetall-Carbonylkomplexe. Willner, Aubke und Mitarbeiter untersuchten das  $[\text{Au}(\text{CO})_2]^+$ -Kation in  $\text{HSO}_3\text{F}$  in der Gegenwart von  $\text{CO}$ . Nach dem Entfernen der flüchtigen Komponenten des Reaktionsgemisches wurde die Verbindung  $[(\text{OC})\text{Au}(\text{SO}_3\text{F})]$  erhalten,<sup>[285]</sup> welche anschließend durch die Solvolyse in der Lewis-Säure  $\text{SbF}_5$  in Anwesenheit von  $\text{CO}$  in den Komplex  $[\text{Au}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$  umgewandelt wurde.<sup>[286]</sup> Zwischen diesen beiden Berichten von Willner, Aubke *et al.* veröffentlichten Adelhelm *et al.* die Synthese des Salzes  $[\text{Au}(\text{CO})_2][\text{UF}_6]$ .<sup>[287]</sup> Die Strategie, das Lewis-acide  $\text{SbF}_5$  als Fluorid-Akzeptor zu verwenden, welches dabei zum schwach koordinierenden  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Anion wird, erlaubte die Isolierung vieler weiterer Carbonyl-Kationen wie zum Beispiel  $[\text{M}(\text{CO})_4]^+$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ),<sup>[288]</sup>  $[\text{Hg}(\text{CO})_2]^{2+}$ ,<sup>[289]</sup>  $[\text{Hg}_2(\text{CO})_2]^{2+}$ ,<sup>[289b]</sup>  $[\text{M}(\text{CO})_6]^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Fe}$ ,<sup>[290]</sup>  $\text{Ru}$ ,<sup>[291]</sup>  $\text{Os}$ <sup>[288b,291,292]</sup>) und  $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$ .<sup>[288b,293]</sup> Die Limitierung dieser Synthesestrategie, die auf der Bildung von schwach koordinierenden Fluoroantimonat-Anionen beruht, zeigte sich bei Versuchen zur Darstellung homoleptischer Carbonyl-Kationen von Molybdän und Wolfram. Diese Versuche führten zur Bildung der Verbindungen  $\{[\text{Mo}(\text{CO})_4]_2(\text{cis-}\mu\text{-F}_2\text{SbF}_4)_3\}_x[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_x$ <sup>[294]</sup> und  $[(\text{OC})_6\text{W}(\mu\text{-FSbF}_5)][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ .<sup>[295]</sup>

Ein weiteres Problem im Zusammenhang mit der Verwendung von  $\text{SbF}_5$  ist das hohe Redoxpotential dieser Verbindung (vgl. Kapitel 1.2). Folglich können einige homoleptische Übergangsmetall-Carbonylkomplexe wie zum Beispiel das Kation  $[\text{Co}(\text{CO})_5]^+$  nicht mit  $\text{SbF}_5$  dargestellt werden. Allerdings wurde die Verbindung  $[\text{Co}(\text{CO})_5][(\text{CF}_3)_3\text{BF}]$ , die ein Salz des  $[\text{Co}(\text{CO})_5]^+$ -Kations ist, durch die Oxidation des neutralen Komplexes  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  in  $\text{aHF}$  in der Gegenwart der maskierten Lewis-Säure  $(\text{CF}_3)_3\text{B}\cdot\text{CO}$  (**I-1**; vgl. Kapitel 1.1) unter einer  $\text{CO}$ -Atmosphäre erhalten.<sup>[26]</sup> Interessanterweise wurde, wenn die Reaktion in *n*-Hexan statt in  $\text{aHF}$  durchgeführt wurde, das Addukt  $[\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO}\cdot\text{B}(\text{CF}_3)_3]$  gebildet, welches eines der wenigen Beispiele für ein Lewis-Säure/Base-Addukt eines an ein Metallzentrum koordinierenden Carbonyl-Liganden ist.<sup>[296]</sup> Auf ähnliche Art und Weise wurde auch das Mangan-Carbonyl  $[\text{Mn}(\text{CO})_6][(\text{CF}_3)_3\text{BF}]$  dargestellt.<sup>[297]</sup>

Andere Syntheserouten zur Darstellung homoleptischer Übergangsmetall-Carbonylkationen, die nicht auf starke Lewis-Säuren angewiesen sind, basieren auf der Verwendung von Salzen schwach koordinierender Anionen. Die Verbindungen  $[\text{Cu}(\text{CO})_n][1\text{-R-CB}_{11}\text{F}_{11}]$  ( $n = 2, \text{R} = \text{Benzyl}$ ;  $n = 4, \text{R} = \text{Et}$ ) wurden durch Salzmetathese ausgehend von  $\text{CuCl}$  und  $\text{Ag}[1\text{-R-CB}_{11}\text{F}_{11}]$  unter einer  $\text{CO}$ -Atmosphäre erhalten.<sup>[298]</sup> 2019 beschrieben Krossing *et al.* die Synthese des Radikalkations

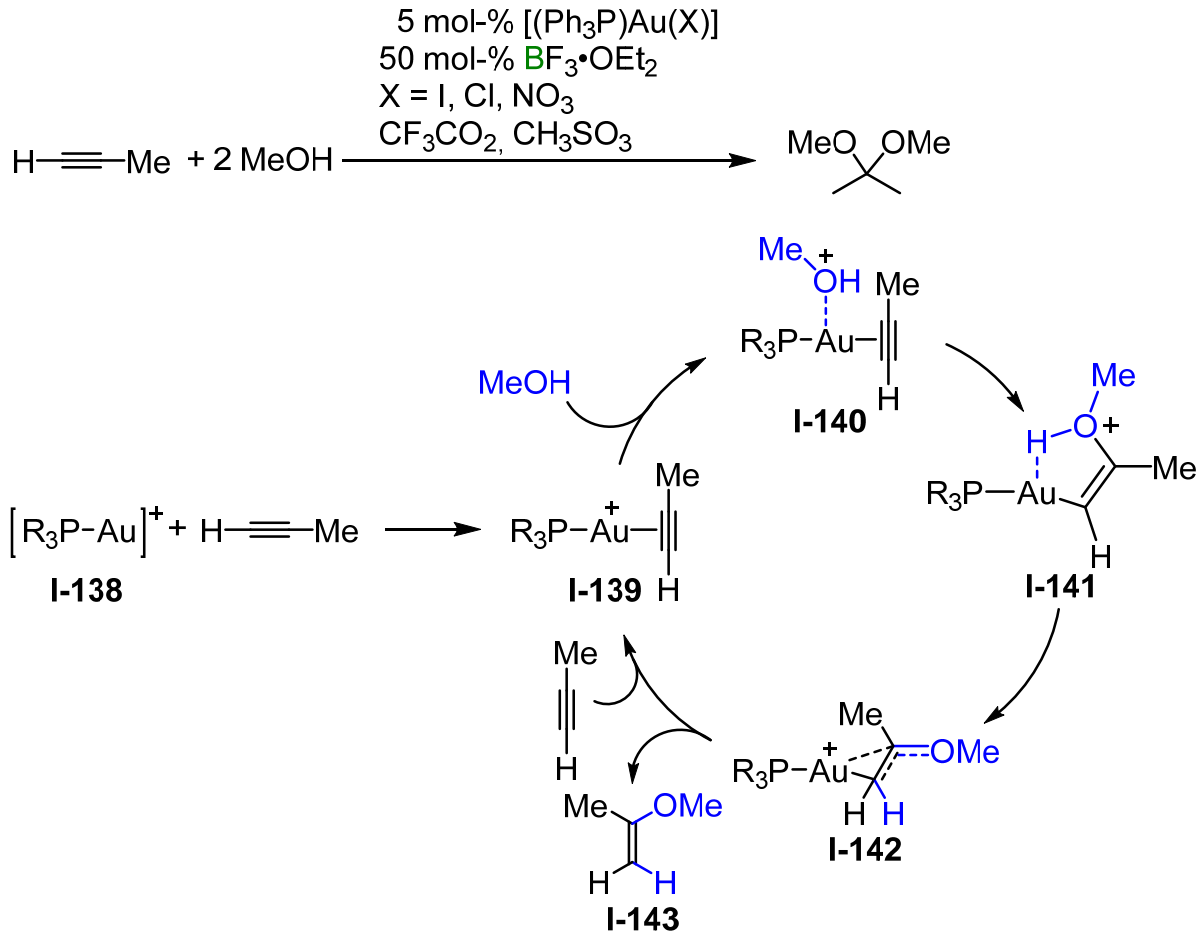
$[\text{Cr}(\text{CO})_6]^+$ , welches durch die Oxidation von  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  mit  $[\text{NO}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$  bzw.  $[\text{NO}][\{(\text{CF}_3)_3\text{CO}\}_3\text{Al}(\mu\text{-F})\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_3]$  erhalten wurde.<sup>[299]</sup> Die verwandten Molybdän- und Wolfram-Komplexe  $[\text{M}(\text{CO})_6][\{(\text{CF}_3)_3\text{CO}\}_3\text{Al}(\mu\text{-F})\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_3]$  (M = Mo, W) sind durch die Reaktion von  $[\text{M}(\text{CO})_6]$  mit  $[\text{NO}][\{(\text{CF}_3)_3\text{CO}\}_3\text{Al}(\mu\text{-F})\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_3]$  und 0.5 Äquivalenten  $\text{I}_2$  zugänglich.<sup>[300]</sup> Die Oxidation von  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{M}(\text{CO})_6]$  (M = Nb, Ta) mit zwei Äquivalenten  $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$  in 1,2-Difluorbenzol in der Gegenwart von CO führt zu den Verbindungen  $[\text{M}(\text{CO})_7][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ .<sup>[301]</sup> Erst vor kurzem, und damit mehr als 130 Jahre nach der ersten Synthese eines neutralen Carbonyl-Komplexes,  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ , durch Mond 1890,<sup>[302]</sup> isolierten Krossing *et al.* den verwandten kationischen Nickel-Carbonylkomplex  $[\text{Ni}(\text{CO})_4][\{(\text{CF}_3)_3\text{CO}\}_3\text{Al}(\mu\text{-F})\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_3]$ , welcher durch die Oxidation von elementarem Nickel mit dem Silbersalz  $\text{Ag}[\{(\text{CF}_3)_3\text{CO}\}_3\text{Al}(\mu\text{-F})\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_3]$  und  $\text{I}_2$  unter einer CO-Atmosphäre synthetisiert wurde.<sup>[303]</sup>

#### 1.8.4 Gold-Katalyse

Obwohl stöchiometrische Reaktionen mit Gold-Komplexen seit langem intensiv untersucht werden, galt Gold bis zum Ende des letzten Jahrhunderts als katalytisch wenig aktiv. 1986 demonstrierten Ito, Hayashi *et al.*, dass ein Gold(I)-Ferrocenylphosphankomplex als Katalysator in der homogenen Katalyse verwendet werden kann.<sup>[304]</sup> Allerdings dauerte es weitere zehn Jahre, bis die Pionierarbeiten von Utimoto,<sup>[305]</sup> Teles<sup>[306]</sup> und Hashmi<sup>[307]</sup> zur Entwicklung der homogenen Gold-Katalyse führten. Über die letzten zwei Dekaden wurde eine Vielzahl von Übersichtsartikeln zu diesem Forschungsbereich veröffentlicht, was die Wichtigkeit von Gold-Komplexen als Katalysatoren für organische Reaktionen verdeutlicht.<sup>[308]</sup> Die kationische Einheit  $[\text{Au}(\text{L})]^+$  (L = unspezifizierter 2-Valenzelektronen-Donorligand) ist isolobal zum Proton  $\text{H}^+$ , aber im Gegensatz zu diesem eine „weiche“ Lewis-Säure und hat folglich eine hohe Affinität zu den  $\pi$ -Systemen von C=C- und C $\equiv$ C-Bindungen.<sup>[309]</sup> Daraus resultiert die Koordination verschiedenster organischer Substrate an kationische Gold-Komplexe, was die Aktivierung dieser Substrate zur Folge hat.

Eines der ersten Beispiele für eine homogene Gold-Katalyse wurde in einer wegberreitenden Arbeit von Teles *et al.* beschrieben, welche die Gold-katalysierte Addition von Alkoholen an Alkine untersuchten. Unter anderem wurden die Systeme, die aus  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  und den Komplexen  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}(\text{X})]$  (X = Cl, I,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{MeSO}_3$ )

bestehen, als Katalysatoren für die Addition von zwei Äquivalenten MeOH an Propin verwendet, wobei 2,2-Dimethoxypropan gebildet wurde (Schema 35, oben). Der von den Autoren vorgeschlagene Katalysezyklus ist in Schema 35 (unten) dargestellt.<sup>[306]</sup>



**Schema 35:** Gold-katalysierte Addition von MeOH an Propin (oben) und der dafür vorgeschlagene Katalysezyklus (unten).<sup>[306]</sup>

Die Reaktion beginnt mit der Bildung des kationischen Gold-Komplexes [(R<sub>3</sub>P)Au]<sup>+</sup> (**I-138**), welcher in unsolvatisierter Form nicht stabil ist. Die Koordination eines Alkins (hier Propin) führt zur Bildung des π-kordinierten Kations **I-139**. Der nukleophile Angriff von MeOH an dieses Kation ergibt das Kation **I-140**. Die Zyklisierung von **I-140** führt zu **I-141**. Für die Umwandlung von **I-141** in **I-142** wurden zwei Möglichkeiten beschrieben. Diese sind i) die Deprotonierung am Sauerstoffatom und Protonierung am Kohlenstoffatom und ii) ein Gold-vermittelter 1,3-Wasserstoff-Transfer. In beiden Fällen wird das Kation **I-142** gebildet. Ein anschließender Ligandenaustausch am Kation **I-142** setzt das Additionsprodukt **I-143** frei und regeneriert das Kation **I-139**.<sup>[306]</sup> Dieses Beispiel demonstriert eindrucksvoll die Wirkung des Gold-Kations in der Katalyse. Als erstes wird eine kationische Goldverbindung generiert, die anschließend



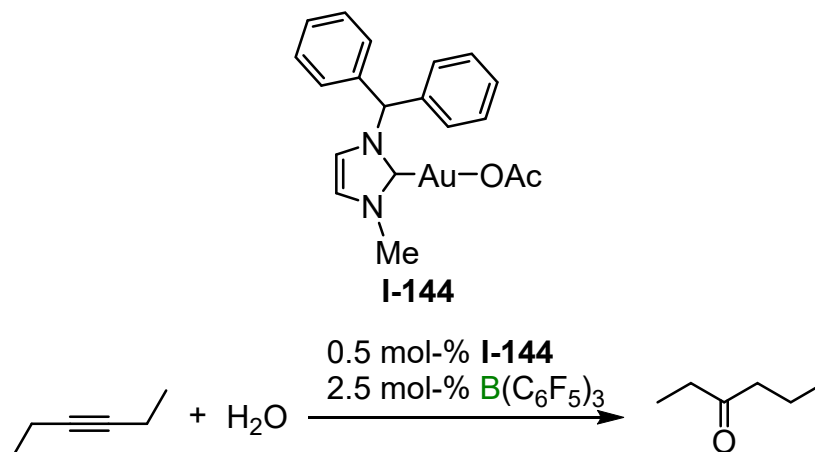
an das  $\pi$ -System einer C=C- oder C $\equiv$ C-Bindung koordiniert. Dadurch wird ein organisches Substrat aktiviert, wodurch weitere Umwandlungen desselben ermöglicht werden.

Im beschriebenen Beispiel wurde eine erhöhte Aktivität des Katalysatorsystems beobachtet, wenn Komplexe der „harten“ Anionen [NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup> und [MeSO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (Umsatzfrequenz = 700 h<sup>-1</sup>) anstelle der Komplexe mit den „weichen“ Anionen Cl<sup>-</sup> oder I<sup>-</sup> (Umsatzfrequenz < 10 h<sup>-1</sup>) verwendet wurden. Die Autoren schlussfolgerten, dass überschüssige Fluoridionen, welche aus der Solvolyse von BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> im Reaktionsgemisch hervorgingen, für die Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von den Anionen verantwortlich sind.<sup>[306]</sup>

Die katalytisch aktiven Spezies [Au(L)]<sup>+</sup> werden in vielen Fällen durch die Chlorid-Abstraktion von einem geeigneten Vorläufer [(L)Au(Cl)], in welchem L ein Phosphan oder NHC ist, dargestellt. Am häufigsten werden Silbersalze mit schwach koordinierenden Anionen zur Ionisierung von [(L)Au(Cl)] oder [(L)Au(X)] verwendet. Einer der meist untersuchten Präkatalysatoren in der homogenen Gold-Katalyse ist der Komplex [(Ph<sub>3</sub>P)Au(Cl)], welcher bereits von Teles *et al.* als Präkatalysator für die Addition von Methanol an Alkine verwendet wurde.<sup>[306]</sup> Seitdem wurden viele verschiedene Silbersalze zur Umwandlung von [(Ph<sub>3</sub>P)Au(Cl)] und verwandter Gold(I)-Phosphankomplexe in die aktiven Spezies [(R<sub>3</sub>P)Au]<sup>+</sup> eingesetzt. Eine Vielzahl organischer Reaktionen wurde von solchen Katalysatorsystemen katalysiert.

Allerdings sind mit der Verwendung von Silbersalzen auch einige Nachteile verbunden. Zum Beispiel kann sich aus der Gegenwart sowohl von Silber als auch von Gold eine andere Reaktivität im Vergleich zum silberfreien System ergeben. Zudem sind Silbersalze lichtempfindlich, was zur Zersetzung führen kann. Im Gegensatz zu Gold(I)-Kationen sind Silber(I)-Kationen deutlich redoxaktiver und Redoxreaktionen können zu einem Problem werden. Deshalb ist die silberfreie Aktivierung von Gold-Komplexen von zunehmender Bedeutung. Eine Möglichkeit, um die Verwendung von Silbersalzen zu umgehen, stellt die Verwendung von Methyl-Komplexen [(L)Au(Me)] dar, die mit Brønsted-Säuren unter Freisetzung von CH<sub>4</sub> aktiviert werden können.<sup>[306]</sup> Ein anderer vielversprechender Ansatz zur Aktivierung von Gold-Präkatalysatoren besteht in der Verwendung von neutralen p-Block-Lewis-Säuren zur Ionenbildung. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über einige Entwicklungen gegeben, in denen solche silberfreien Systeme untersucht wurden.

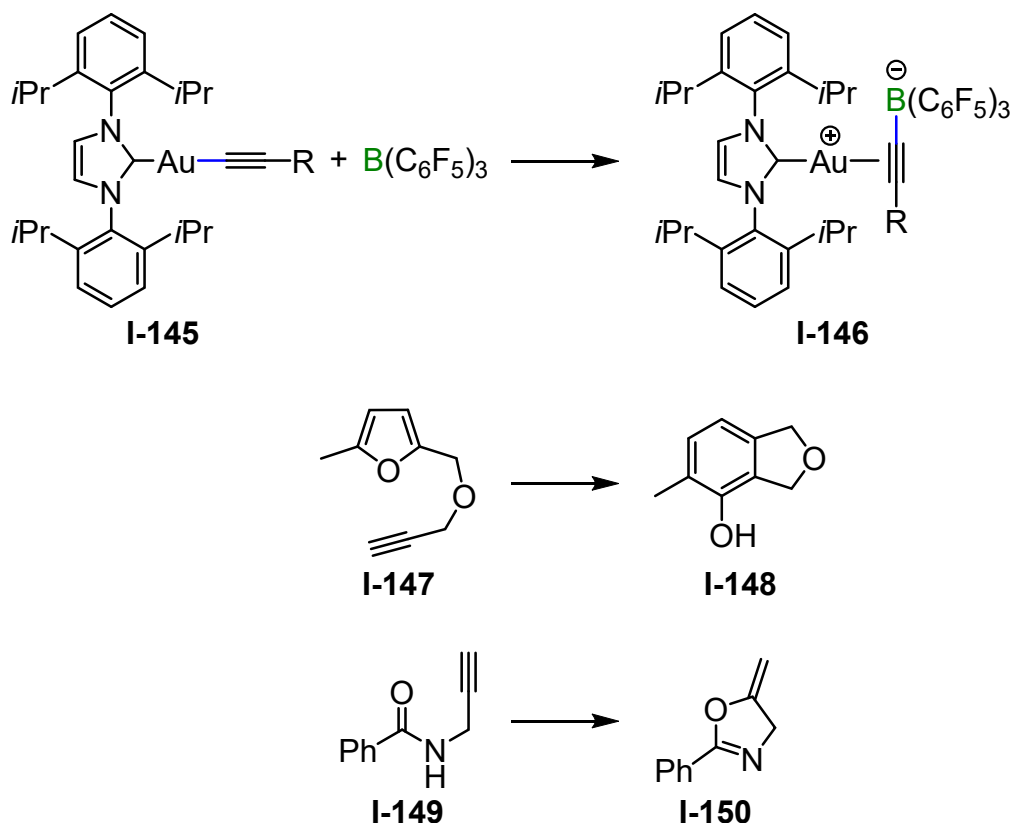
$B(C_6F_5)_3$  ist eine vielfach genutzte *Lewis*-Säure und wurde mitunter als Cokatalysator in der Gold-Katalyse eingesetzt. Die erste Verwendung von  $B(C_6F_5)_3$  als Aktivierungsreagenz für neutrale Gold-Komplexe wurde von Herrmann *et al.*, die den Komplex **I-144** (Schema 36, oben) als Präkatalysator für die Addition von Wasser an 3-Hexin nutzten (Schema 36, unten), beschrieben.<sup>[310]</sup>



**Schema 36:** Gold-Präkatalysator **I-144** (oben) und die **I-144**/ $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte Hydratisierung von 3-Hexin (unten).<sup>[310]</sup>

Es stellte sich heraus, dass der Komplex **I-144** (0.5 mol-%) nach der Aktivierung mit  $B(C_6F_5)_3$  (2.5 mol-%) die Hydratisierung von 3-Hexin in THF katalysiert. Allerdings war die Ausbeute des Additionsprodukts (20 %)<sup>[310]</sup> geringer als die, welche von Teles *et al.* zuvor erhalten wurde.<sup>[306]</sup>  $B(C_6F_5)_3$  wurde als *Lewis*-acidere Cokatalysator gewählt, da sich mit  $BF_3 \cdot OEt_2$  kein katalytisch aktiver Komplex bildete, was vermutlich entweder an einer Addukt-Bildung mit dem NHC und damit der Deaktivierung des Gold-Komplexes oder an der verringerten *Lewis*-Acidität von  $BF_3 \cdot OEt_2$  im Vergleich zu  $B(C_6F_5)_3$  liegt.<sup>[310]</sup>

2014 verwendeten Stephan, Hashmi *et al.* ebenfalls  $B(C_6F_5)_3$  zur Bildung ionischer Goldverbindungen. Die Reaktion unterschiedlich-substituierter Gold-Acetylide **I-145** mit  $B(C_6F_5)_3$  ergab die Alkynylborat-Komplexe **I-146**, in welchen die  $\sigma$ -Au–C-Bindung gespalten wurde und die entsprechenden Alkynylborate  $\pi$ -koordiniert am kationischen Gold-Komplex verblieben (Schema 37, oben).<sup>[192b]</sup>

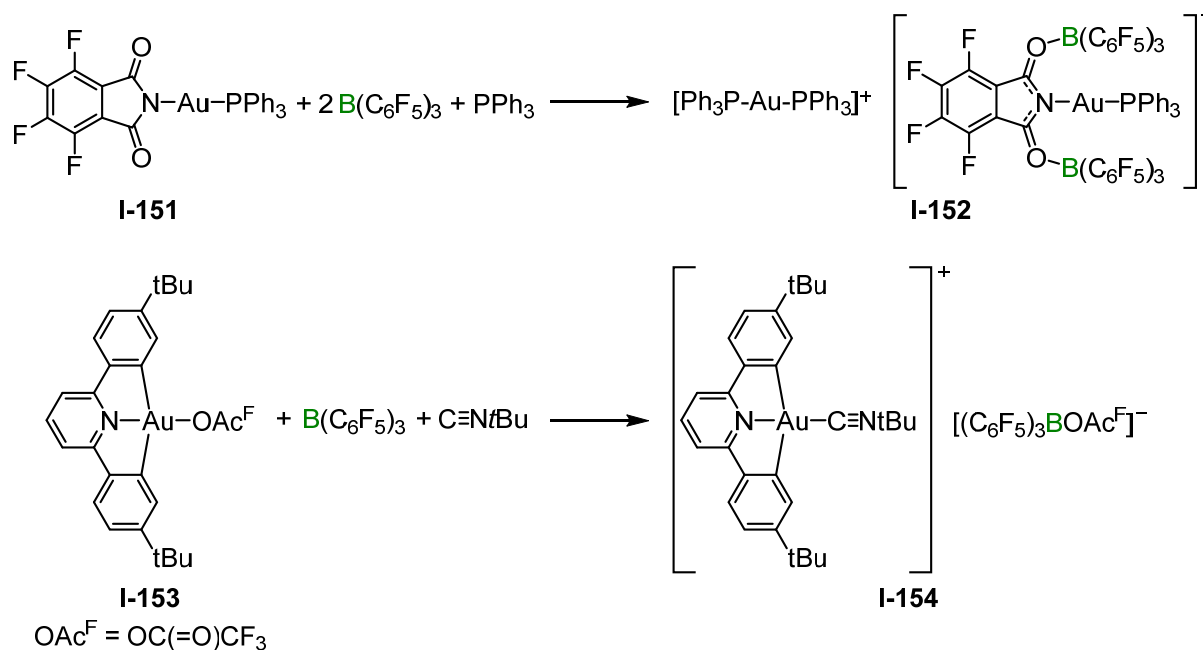


**Schema 37:** Aktivierung der Gold-Acetylide **I-145** mit B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (oben) und Zyklisierungsreaktionen, die von diesen Komplexen katalysiert werden (Mitte, unten).<sup>[192b]</sup>

Anschließend wurde die katalytische Aktivität dieser Gold-Komplexe für zwei Zyklisierungsreaktionen untersucht. Die Verwendung von 0.5 mol-% des Komplexes **I-145** (R = *p*-Tol) mit B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> als Aktivierungsreagenz katalysierte die Zyklisierung des Furans **I-147**, wobei nach 18 Stunden bei Raumtemperatur das Phenol **I-148** in einer Ausbeute von 81 % erhalten wurde (Schema 37, Mitte). In einem Kontrollexperiment wurde sichergestellt, dass weder der Gold-Komplex noch B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in der Abwesenheit des anderen diese Reaktion katalysieren. Die Zyklisierung des Propargylamids **I-149** zum Oxazolin **I-150** wurde in quantitativer Ausbeute (98 %) unter Verwendung von 2 mol-% des gleichen Katalysatorsystems erreicht (Schema 37, unten).<sup>[192b]</sup>

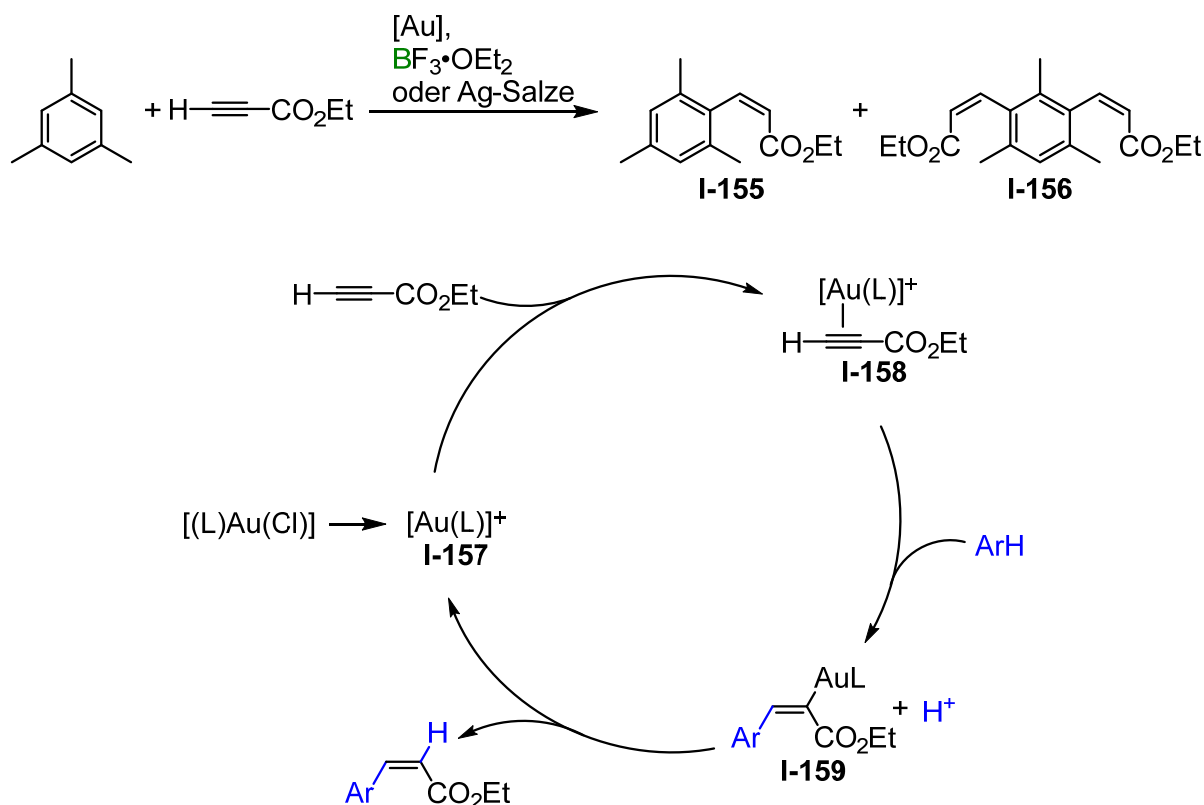
Bochmann *et al.* setzten ebenfalls B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> zur Bildung kationischer Gold-Komplexe ausgehend von neutralen Vorläufern ein. Die Reaktion des Gold(I)-Perfluorphthalimidokomplexes **I-151** mit B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in der Gegenwart von PPh<sub>3</sub> führte zur Bildung des ionischen Komplexes **I-152** (Schema 38, oben).<sup>[311]</sup> Der Pinzetten-Komplex **I-153** wurde durch die Reaktion mit B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> und *t*BuN≡C in den kationischen Isonitrilkomplex **I-154** überführt (Schema 38, unten).<sup>[312]</sup> Außerdem wurden verschiedene kationische Olefin-<sup>[313]</sup> und Alkinkomplexe<sup>[314]</sup> ausgehend vom Komplex

**I-153** und verschiedenen Olefinen bzw. Alkinen dargestellt. Allerdings wurde keiner dieser Komplexe in Bezug auf seine katalytischen Eigenschaften untersucht.



**Schema 38:** Synthese kationischer Gold-Komplexe durch die Reaktion neutraler Vorläufer mit B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.<sup>[311,312]</sup>

Obwohl BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> zusammen mit dem Gold-Präkatalysator **I-144** nicht zur Bildung einer katalytisch aktiven Spezies führte,<sup>[310]</sup> wurde BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> 2003 von Reetz und Sommer erfolgreich als Cokatalysator in der Gold-Katalyse verwendet. Diese untersuchten unter anderem die Hydroarylierung von Ethylpropiolat mit Mesitylen, welche durch verschiedene Gold(I)-Phosphankomplexe, die mit Silbersalzen oder BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> aktiviert wurden, katalysiert wurden. Diese Reaktionen ergaben eine Mischung des Monoacrylats **I-155** und des Diacrylats **I-156** (Schema 39, oben). Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus ist in Schema 39 (unten) veranschaulicht.<sup>[315]</sup>



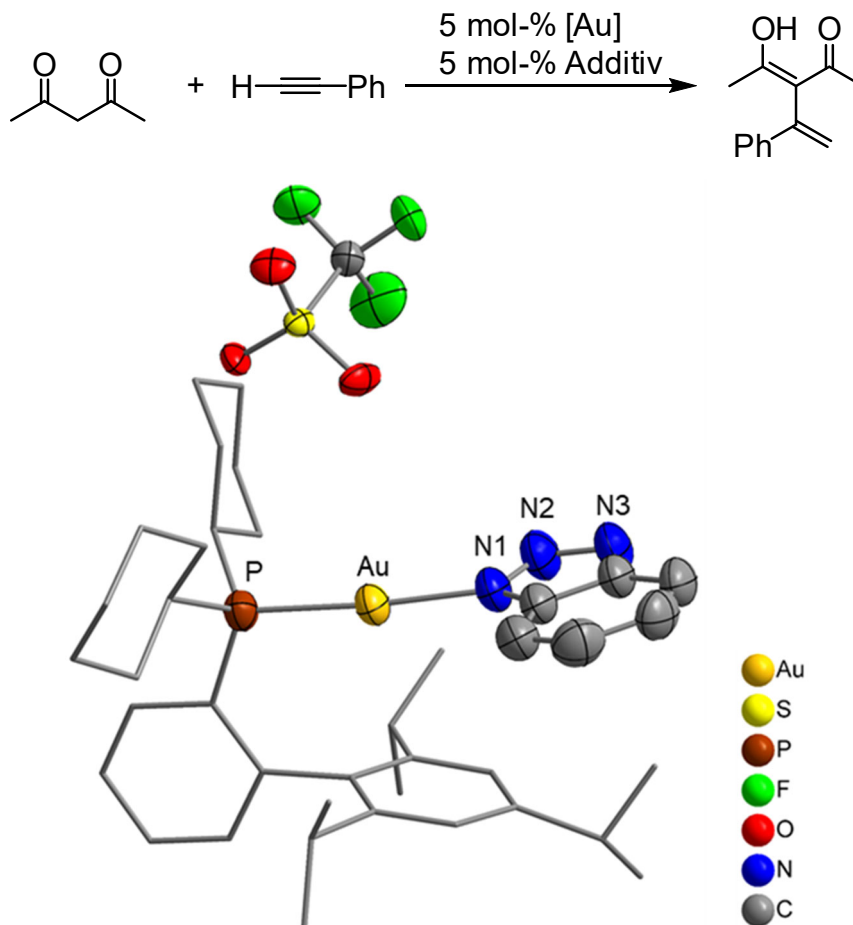
**Schema 39:** Katalytische Hydroarylierung von Ethylpropiolat mit Mesitylen (oben) und der dafür vorgeschlagene Reaktionsmechanismus (unten).<sup>[315]</sup>

Die Katalyse startet mit der Umwandlung des Komplexes [(L)Au(Cl)] in die katalytisch aktive Spezies [Au(L)]<sup>+</sup> (**I-157**). Das Kation **I-157** koordiniert anschließend an die C≡C-Bindung von Ethylpropiolat, was zur Bildung des Kations **I-158** führt. Der nukleophile Angriff des Aromaten an das aktivierte Alkin im Kation **I-158** ergibt unter Abspaltung eines Protons den Vinylkomplex **I-159**. Die Protodeaurierung von **I-159** setzt des Additionsprodukt frei und regeneriert den Katalysator **I-157**.

Es wurde gezeigt, dass BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> Gold-Präkatalysatoren ähnlich effizient aktiviert wie Silbersalze. Die Verwendung von 5 mol-% verschiedener Gold-Komplexe und einer äquimolaren Menge entweder eines Silbersalzes oder BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> als Cokatalysator führte zur Bildung von **I-155** (60–70 %; Z-Isomer bevorzugt) und geringer Mengen des Diacrylats **I-156** (0–25 %). Wenn ein zehnfacher Überschuss Mesitylen eingesetzt wurde, konnte die Katalysatorbeladung auf 1 mol-% verringert werden, wobei das Monoacrylat **I-155** in nahezu quantitativer Ausbeute (84–95 %; abhängig vom verwendeten Gold-Präkatalysator) erhalten wurde. Allerdings war in diesem Fall ein Überschuss BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (in Bezug auf den Gold-Komplex) nötig. Da BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> die Hydroarylierung in Abwesenheit des Gold-Präkatalysators nicht katalysierte, wurde die Katalyse durch Protonen ausgeschlossen. Außerdem wurde gezeigt, dass das

Katalysatorsystem, das aus  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}(\text{Cl})]$  (1 mol-%) und  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (5 mol-%) besteht, die Hydroarylierung von Propiolsäure bzw. 3-Butin-2-on mit verschiedenen Aromaten katalysiert.<sup>[315]</sup>

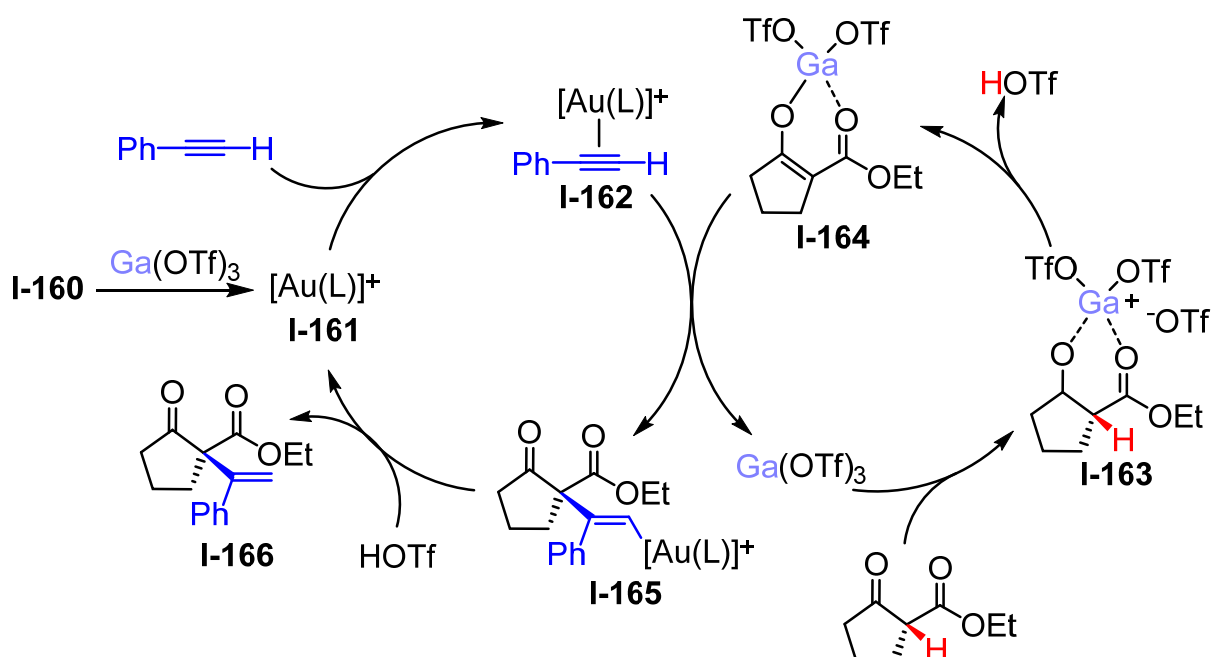
2014 untersuchten Shi *et al.* verschiedene Gold-Komplexe und Additive für die Reaktion von Acetylaceton mit Phenylacetylen (Schema 40, oben).<sup>[316]</sup>



**Schema 40:** Gold-katalysierte Addition von Phenylacetylen an Acetylaceton (oben) und Molekülstruktur des hierfür verwendeten Gold-Präkatalysators **I-160** im Festkörper (unten; Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet).<sup>[316]</sup>

Neben anderen Gold-Komplexen wurde die Verbindung  $[(\text{XPhos})\text{Au}(\text{BTA})][\text{OTf}]$  (**I-160**; XPhos = 2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-tri-*iso*-propyl-1,1'-biphenyl, BTA = Benzotriazol; Schema 40, unten) zusammen mit verschiedenen Triflat-Salzen wie zum Beispiel  $\text{Ni}(\text{OTf})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ,  $\text{Ag}(\text{OTf})$  und  $\text{Ga}(\text{OTf})_3$  als Katalysatorsystem verwendet. Hierbei stellte sich heraus, dass  $\text{Ga}(\text{OTf})_3$  der effizienteste Cokatalysator war und die Verwendung von 5 mol-% des Komplexes **I-160** und  $\text{Ga}(\text{OTf})_3$  ergab nach 17 Stunden bei Raumtemperatur das Additionsprodukt von Acetylaceton und Phenylacetylen in einer Ausbeute von 90 %. Wurden 10 mol-%  $\text{Ga}(\text{OTf})_3$  eingesetzt, war die Ausbeute noch höher (98 %). Unter Verwendung anderer Triflat-Salze wurden

weniger als 10 % der Ausgangsverbindungen umgesetzt. Anschließend wurde die Bandbreite der einsetzbaren Substrate untersucht. Die Mischung aus **I-160**/ $\text{Ga}(\text{OTf})_3$  erwies sich als effizientes Katalysatorsystem für die Umsetzung einer Vielzahl von Alkinen mit Dicarboxylverbindungen. Wenn die Menge des verwendeten  $\text{Ga}(\text{OTf})_3$  bei 5 mol-% belassen wurde, konnte die Katalysatorbeladung mit dem Gold-Komplex **I-160** auf 0.05 mol-% reduziert werden, ohne dass dabei eine verringerte Ausbeute festgestellt wurde. Die Autoren kamen zu dem Schluss, dass  $\text{Ga}(\text{OTf})_3$  zwei Aufgaben während der Katalyse erfüllt, was anhand des vorgeschlagenen Mechanismus der Reaktion erläutert wird (Schema 41).<sup>[316]</sup>

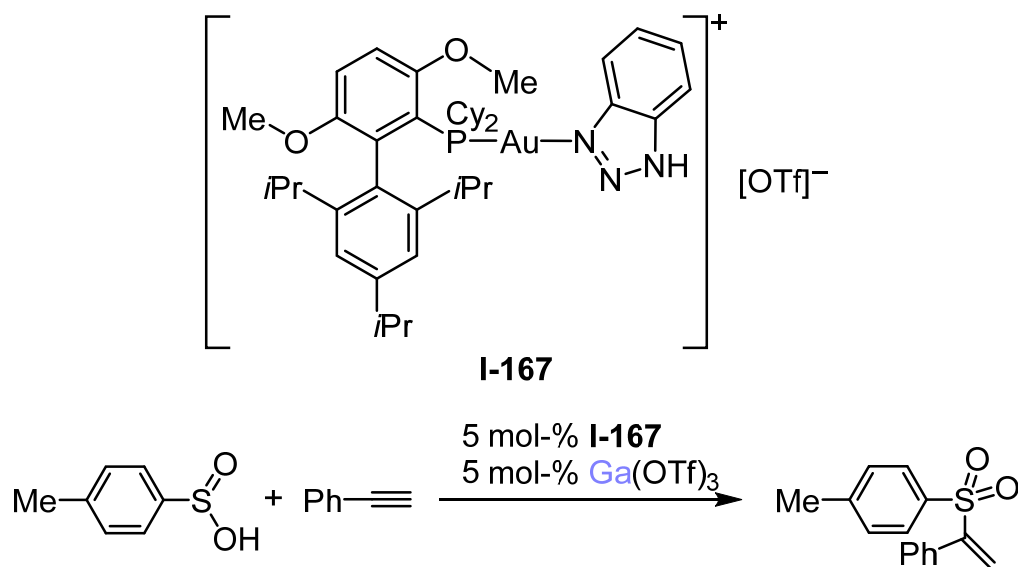


**Schema 41:** Vorgeschlagener Mechanismus für die Au/Ga-katalysierte Reaktion von Alkinen mit 1,3-Dicarbonylverbindungen.<sup>[316]</sup>

Die Katalyse wird durch die Wechselwirkung von  $\text{Ga}(\text{OTf})_3$  mit dem Gold-Präkatalysator **I-160** initiiert, woraus die Bildung der aktiven Spezies **I-161** (deren exakte Struktur nicht aufgeklärt wurde) und anschließend durch die Koordination des  $\pi$ -Systems von Phenylacetylen an das Kation **I-161** das Intermediat **I-162** hervor geht (linker Zyklus). In einem zweiten Zyklus wird  $\text{Ga}(\text{OTf})_3$  von der 1,3-Dicarbonylverbindung koordiniert, was **I-163** ergibt. Die Deprotonierung von **I-163** und Bindung des Enolat-Sauerstoffatoms an das Galliumatom führt zur Freisetzung von Trifluormethansulfonsäure ( $\text{HOTf}$ ) und zur Bildung von **I-164** (rechter Zyklus). Das Enolat **I-164** greift die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung des Alkins von **I-162** an, was die Bildung des Vinyl-Komplexes **I-165** und die Regenerierung von  $\text{Ga}(\text{OTf})_3$  zur Folge hat. Die anschließende Protodeaurierung von **I-165** stellt unter Freisetzung des

Additionsprodukts **I-166** den Katalysator **I-161** wieder her. Die Aktivierung des Gold-Präkatalysators wird vermutlich durch eine Wechselwirkung des *Lewis*-aciden  $\text{Ga}(\text{OTf})_3$  mit dem Benzotriazol-Liganden des Komplexes **I-160** verursacht, was die nachfolgende Wechselwirkung des „weichen“ Gold(I)-Kations mit dem Alkin ermöglicht. Außerdem wird die 1,3-Dicarbonylverbindung vom „harten“  $\text{Ga}(\text{OTf})_3$  koordiniert und dadurch aktiviert.<sup>[316]</sup>

Die gleiche Arbeitsgruppe untersuchte zudem die Gold-katalysierte Synthese von Vinylsulfonen. Die Kombination von 5 mol-% des Gold-Präkatalysators  $[(\text{BrettPhos})\text{Au}(\text{BTA})][\text{OTf}]$  (**I-167**; BrettPhos = 2-(Dicyclohexylphosphino)-3,6-dimethoxy-2',4',6'-tri-*iso*-propyl-1,1'-biphenyl; Schema 42, oben) und  $\text{Ga}(\text{OTf})_3$  erwies sich als effizienteres Katalysatorsystem für die Addition von Phenylacetylen an *para*-Toluolsulfonsäure (80 % Ausbeute; Schema 42, unten) als Gold(I)-Chloridokomplexe, die mit Silbersalzen aktiviert wurden ( $\leq 76$  % Ausbeute). Die Verwendung von zwei Äquivalenten  $\text{Ga}(\text{OTf})_3$  in Bezug auf den eingesetzten Gold-Komplex **I-167** führte zu einer höheren Ausbeute (91 %).<sup>[317]</sup>



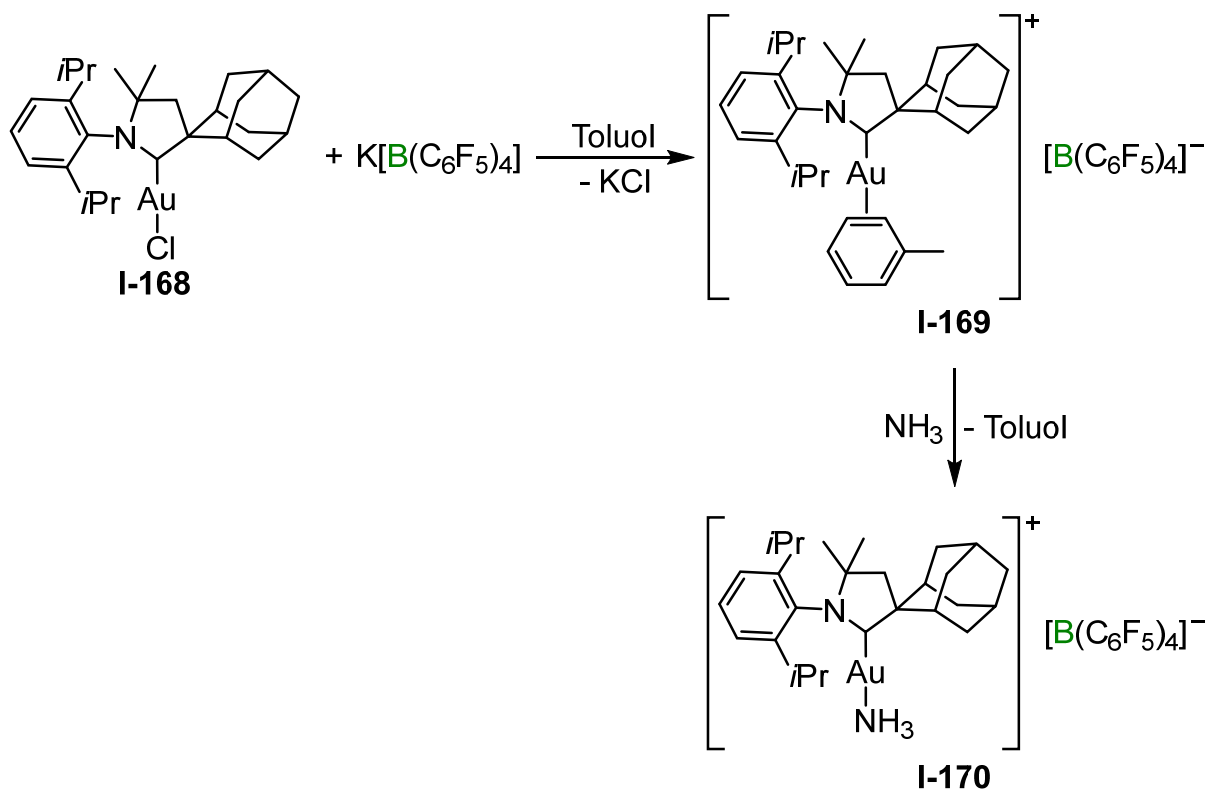
**Schema 42:** Gold-Komplex **I-167** (oben) und Gold-katalysierte Addition von Phenylacetylen an *para*-Toluolsulfonsäure (unten).<sup>[317]</sup>

Anschließend wurde der Substratumfang dieser Addition untersucht. Das Katalysatorsystem **I-167**/ $\text{Ga}(\text{OTf})_3$  wies eine hohe Toleranz gegenüber Modifizierungen sowohl im Alkin (19 Beispiele; 50–91 % Ausbeute) als auch in der Sulfinsäure (9 Beispiele; 68–91 % Ausbeute) auf.<sup>[317]</sup>

Eine weitere Methode zur Ionisierung von Gold(I)-Chloridokomplexen stellt die Verwendung eines Alkalimetallsalzes als Chlorid-Akzeptor dar. Zum Beispiel



synthetisierten Bertrand *et al.* den cAAC (cyclisches (Alkyl)(amino)carben)<sup>[318]</sup>-stabilisierten, kationischen Gold-Komplex **I-169** durch die Reaktion des entsprechenden Chlorido-Komplexes **I-168** mit  $K[B(C_6F_5)_4]$  (Schema 43).<sup>[319]</sup>

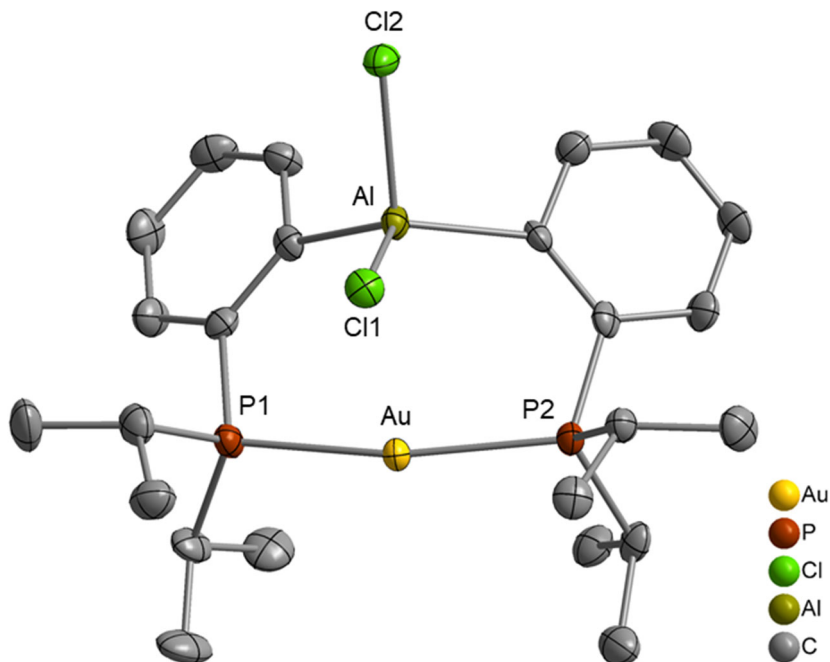
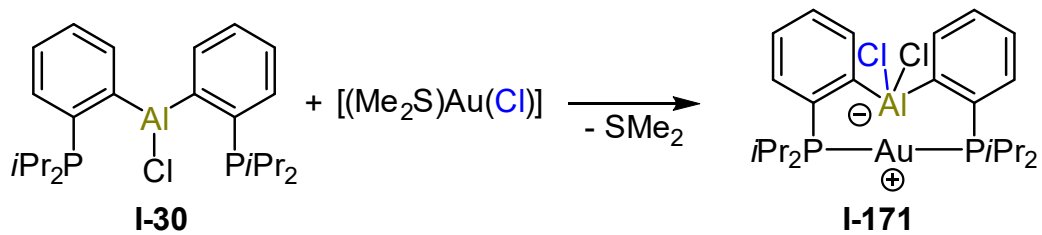


**Schema 43:** Synthese der kationischen Gold(I)-Komplexe **I-169** und **I-170**, die als Katalysator für die Hydroaminierung von Alkinen und Allenen mit  $NH_3$  verwendet werden.<sup>[319]</sup>

Der Komplex **I-169** wurde erfolgreich als Katalysator für die Hydroaminierung von 3-Hexin mit  $NH_3$  eingesetzt, wobei Hexan-3-imin erhalten wurde. Die Verwendung von 5 mol-% des Katalysators **I-169** führte nach 3.5 Stunden bei  $160^\circ C$  zu einer Umsetzung von 95 % des Ausgangsmaterials. Wenn die Reaktionsdauer auf 20 Stunden und die Reaktionstemperatur auf  $200^\circ C$  erhöht wurden, konnte die Katalysatorbeladung auf 0.1 mol-% verringert werden, wobei nahezu die gleiche Ausbeute des Hydroaminierungsprodukts (93 %) erhalten wurde. Mechanistische Untersuchungen führten zu dem Schluss, dass der Komplex **I-170**, welcher durch die Reaktion von  $NH_3$  mit dem Komplex **I-169** gebildet wurde (Schema 43), der „Ruhezustand“ des Katalysators ist. Außerdem wurde gezeigt, dass der Komplex **I-170** selbst ein effizienter Katalysator für die Hydroaminierung verschiedener Alkine (5 Beispiele) und Allene (3 Beispiele) mit  $NH_3$  ist. Allerdings wurde bei der Hydroaminierung der Allene eine Mischung aus Mono-, Di- und Triallylaminen erhalten.<sup>[319]</sup>

Obwohl die Katalyse mit Gold(I)-Komplexen sich zu einem intensiv untersuchten Forschungsgebiet entwickelt hat und über die letzten 20 Jahre eine Vielzahl von Gold-Präkatalysatoren synthetisiert wurde, sind die meisten der eingesetzten Verbindungen Gold(I)-Chloridokomplexe, welche mit Silbersalzen aktiviert werden. Im Gegensatz hierzu ist die Verwendung neutraler p-Block-*Lewis*-Säuren zur Aktivierung von Gold-Komplexen noch ganz am Anfang. Allerdings zeigen die diskutierten Beispiele die Nützlichkeit solcher Cokatalysatoren. Einerseits können durch die Verwendung neutraler *Lewis*-Säuren der Einsatz von Silbersalzen und die damit verbundenen Probleme umgangen werden. Andererseits ermöglicht dies Umwandlungen, die in manchen Fällen nicht von Gold(I)-Chloridokomplexen, die mit Silbersalzen aktiviert werden, katalysiert werden können.

Eine weitere interessante silberfreie Alternative, die in Zukunft zur Darstellung kationischer Gold-Komplexe Anwendung finden könnte, stellt die Verwendung ambiphiler Liganden zur Ionisierung neutraler Gold-Komplexe dar. Zum Beispiel führte die Reaktion von  $[(\text{Me}_2\text{S})\text{Au}(\text{Cl})]$  mit dem ambiphilen Liganden **I-30** zur Abspaltung des  $\text{Me}_2\text{S}$ -Liganden, der Koordination beider Phosphoratome an das Goldatom und dem Chlorid-Transfer vom Goldatom auf das *Lewis*-acide Aluminiumzentrum, was schließlich den zwitterionischen Komplex **I-171** ergab (Schema 44, oben).<sup>[115]</sup>



**Schema 44:** Darstellung des zwitterionischen Komplexes **I-171** (oben) und Molekülstruktur dieses Komplexes im Festkörper (unten; Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet).<sup>[115]</sup>

Die Festkörperstruktur des Komplexes **I-171** verdeutlicht die Bildung eines zwitterionischen Komplexes mit einem kationischen Goldzentrum. Obwohl die katalytische Aktivität der Verbindung **I-171** nicht untersucht wurde,<sup>[115]</sup> könnte die zwitterionische Natur des Komplexes **I-171** und verwandter Verbindungen dazu führen, dass diese zukünftig als Katalysatoren für organische Reaktionen verwendet werden.

## 2 Aufgabenstellung

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, haben viele der häufig zur Synthese kationischer Übergangsmetall-Verbindungen eingesetzten *Lewis*-Säuren verschiedene Nachteile wie zum Beispiel eine hohe Toxizität, aufwändige Syntheserouten oder Instabilität der daraus gebildeten schwach koordinierenden Anionen in Anwesenheit elektrophiler Kationen. Eine vielversprechende alternative *Lewis*-Säure stellt das Phosphoran  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  dar,<sup>[109b,110]</sup> dessen Chemie im Vergleich zu anderen *Lewis*-Säuren bisher wenig erforscht ist und sich die meisten Arbeiten hierzu auf  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  als Startmaterial zur Darstellung von  $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$  (**FAP**)-Salzen von Lithium und von organischen Kationen konzentrieren.

Ziel dieser Arbeit war es, die Reaktivität von  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  gegenüber Übergangsmetall-Fluoridokomplexen zu untersuchen. Durch den Transfer eines Fluoridions von solchen Komplexen auf das Phosphoran  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  sollten kationische Übergangsmetall-Komplexe mit dem schwach koordinierenden **FAP**-Anion synthetisiert und charakterisiert werden. Hierfür sollten Kupfer-, Nickel- und Titanverbindungen verwendet werden, um den Anwendungsbereich des Phosphorans zu untersuchen und zu ermitteln, ob ein Fluoridion sowohl von elektronenreichen als auch elektronenarmen Übergangsmetall-Komplexen auf das Phosphoran übertragen werden kann.

Da bisher nur wenige Verbindungen des Typs  $[(\text{NHC})\text{Cu}(\text{F})]$  bekannt sind, war ein weiteres Ziel, Komplexe dieser Art, insbesondere solche mit NHCs, die sterisch wenig anspruchsvolle Substituenten an den Stickstoffatomen tragen, darzustellen, und ebenfalls in Bezug auf ihre Reaktivität gegenüber dem Phosphoran  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  zu untersuchen.

Außerdem sollte die Reaktivität von  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  gegenüber unterschiedlichen NHCs und Phosphanen untersucht werden, um zu ermitteln, welchen Einfluss das Substitutionsmuster des NHCs bzw. Phosphans auf das Reaktionsgeschehen hat.

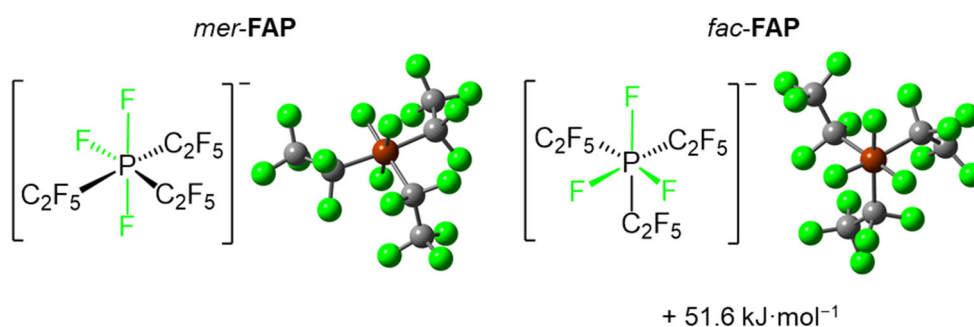
### 3 Ergebnisse und Diskussion

Das Phosphoran  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  wird durch die elektrochemische Fluorierung von  $\text{PEt}_3$  in wasserfreier  $\text{HF}$ <sup>[110,320]</sup> gemäß dem Simons-Prozess dargestellt.<sup>[321]</sup> Die Synthese ist sehr ökonomisch, da neben  $\text{H}_2$  keine Nebenprodukte in stöchiometrischer Menge gebildet werden und sowohl  $\text{PEt}_3$  als auch  $\text{HF}$  Grundchemikalien sind, die in industriellem Maßstab verfügbar sind. Neben diesen beiden Chemikalien wird zur Herstellung von  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  lediglich Strom benötigt. Zudem ist Strom in Zeiten, in denen erneuerbare Energien einen immer größer werdenden Anteil des erzeugten Stroms darstellen, eine zunehmend umweltfreundliche Ressource. In der Vergangenheit wurde das Phosphoran bereits in industriellem Maßstab produziert.  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  ist eine Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von  $91\text{--}92^\circ\text{C}$ <sup>[211]</sup> und damit leichter handhabbar als das bei Normalbedingungen gasförmige  $\text{PF}_5$ . Es ist eine starke *Lewis*-Säure und bei Kontakt mit Wasser wird es unter Freisetzung von  $\text{HF}$  hydrolysiert. Aufgrund seiner *Lewis*-Acidität reagiert  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  mit einer Reihe von Nucleophilen wie zum Beispiel  $\text{F}^-$ ,<sup>[211,320]</sup>  $\text{Cl}^-$ ,<sup>[322]</sup>  $\text{H}^-$ ,<sup>[323]</sup>  $\text{HO}^-$  und dem Acetat-Anion  $\text{OAc}^-$ .<sup>[324]</sup> Bei der Umsetzung von  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  mit  $[\text{PF}_6]^-$ -Salzen wird ein Fluoridion auf das Phosphoran übertragen und neben  $\text{PF}_5$  wird das Anion  $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$  (**FAP**-Anion) gebildet.<sup>[320,325]</sup> Dieses Anion ist ein Baustein für Verbindungen, die in unterschiedlichen Bereichen Anwendung finden (siehe Kapitel 3.3). Des Weiteren wurde  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  als *Lewis*-acidischer Katalysator in Diels-Alder-Reaktionen,<sup>[326]</sup> Michael-Additionen<sup>[327]</sup> und Transfer-Hydrierungen eingesetzt.<sup>[328]</sup> Ignat'ev, Hoge und Mitarbeiter zeigten, dass die Brønsted-Acidität von Acetonitril durch das Phosphoran erhöht wird, was in Anwesenheit von  $\text{NEt}_3$  als Base die Synthese des Salzes  $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{CH}_2\text{CN})]$  ermöglicht, in dem die deprotonierte Acetonitril-Einheit  $[\text{CH}_2\text{CN}]^-$  an das Phosphoratom gebunden ist.<sup>[329]</sup> In Abwesenheit von Acetonitril wurde bei der Reaktion zwischen dem Phosphoran und  $\text{NEt}_3$  eine komplexe Abfolge mehrerer Teilschritte beobachtet, die schließlich zu  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2\{\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{NEt}_2\}$  führte.<sup>[330]</sup>

### 3.1 Fluorid-Ionen-Affinität von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ <sup>1</sup>

Bevor in den nachfolgenden Kapiteln die Reaktivität von  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  gegenüber verschiedenen *Lewis*-Basen (NHCs und Phosphane) sowie Übergangsmetall-Fluoridokomplexen Gegenstand der Diskussion ist, wird an dieser Stelle kurz die FIA des Phosphorans behandelt. In der Einleitung wurde bereits erwähnt, dass die FIA ein quantitatives Maß für die Stärke einer *Lewis*-Säure darstellt und meistens durch quantenchemische Rechnungen ermittelt wird. Die FIA von  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  wurde bereits bestimmt,<sup>[211,320]</sup> aber um diese mit Fluorid-Ionen-Affinitäten anderer *Lewis*-Säuren vergleichen zu können, wurde die FIA von  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  nach der Methode von Krossing erneut berechnet (für weitere Details siehe Kapitel 4.1.6).<sup>[139b]</sup> Die auf diese Weise ermittelte FIA von  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  beträgt  $405.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und die des verwandten  $\text{PF}_5$   $395.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Die formale Substitution von drei Fluoratomen von  $\text{PF}_5$  durch Pentafluorethyl-Gruppen führt folglich zu einer um ca.  $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  erhöhten FIA. Dennoch ist die FIA von  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  niedriger als die der höheren Homologen  $\text{AsF}_5$  ( $427.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und  $\text{SbF}_5$  ( $476.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Da das **FAP**-Anion theoretisch in zwei verschiedenen isomeren Formen (*meridional* und *facial*) vorliegen könnte, wurde zudem die relative Stabilität dieser beiden Isomere berechnet. Die Energie des *fac*-Isomers ist  $51.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  höher als die des *mer*-Isomers. Folglich ist das *mer*-Isomer das stabilere der beiden Isomere (Abbildung 17). Demnach sollte bei der Reaktion von  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  mit Fluoridquellen bevorzugt das *mer*-Isomer gebildet werden.



**Abbildung 17:** Die beiden Isomere des **FAP**-Anions (links: *mer*; rechts: *fac*) und ihre relative Energie (DFT, PBE0/def2-TZVP).

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

S. A. Föhrenbacher, M. J. Krahfuss, L. Zapf, A. Friedrich, N. V. Ignat'ev, M. Finze, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 3504–3516.

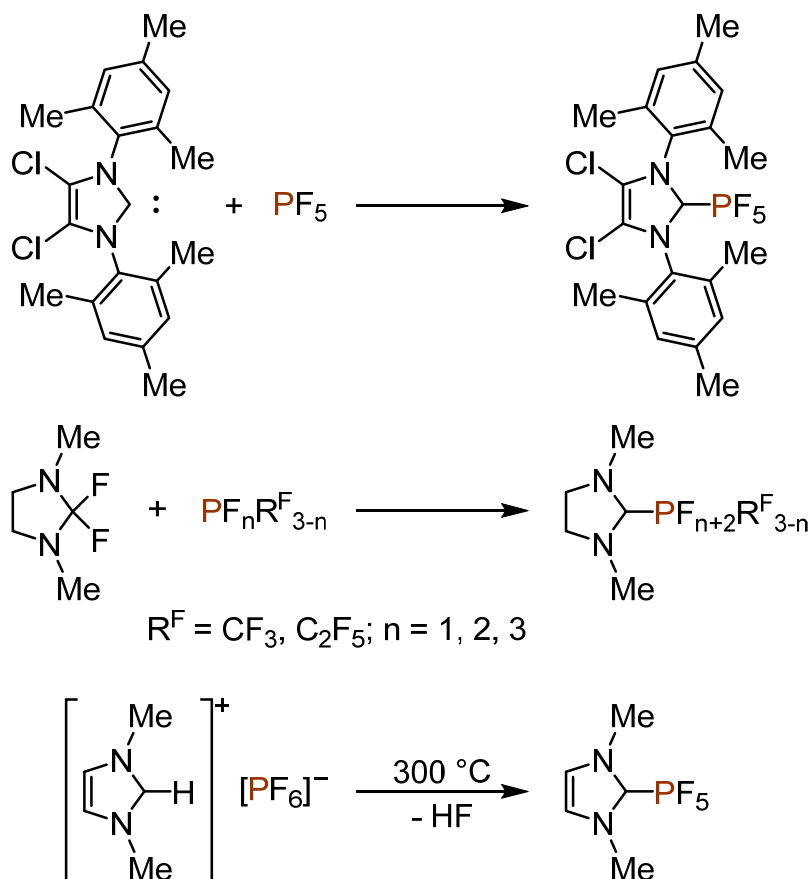
### 3.2 Reaktivität des Phosphorans $(C_2F_5)_3PF_2$ gegenüber *N*-heterozyklischen Carbenen<sup>2</sup>

Da in den Kapiteln 3.3 und 3.4 hauptsächlich die Reaktivität NHC-stabilsierter Übergangsmetall-Fluoridkomplexe gegenüber  $(C_2F_5)_3PF_2$  diskutiert wird und die Reaktivität des Phosphorans gegenüber *Lewis*-Basen bisher kaum untersucht wurde, wird im Folgenden zunächst die Reaktivität des Phosphorans gegenüber verschiedenen NHCs und Phosphanen behandelt.

Addukte von elektrophilen Phosphoranen mit NHCs sind bereits seit über 20 Jahren bekannt. Als erster Vertreter solcher Addukte wurde *trans*- $Mes_2Im \cdot PF_4(C_6H_5)$  ( $Mes_2Im = 1,3$ -Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden) 1997 von Arduengo und Mitarbeitern dargestellt.<sup>[331]</sup> Einige Jahre später beschrieb dieselbe Arbeitsgruppe die Addukt-Bildung zwischen  $Mes_2Im^{Cl}$  (4,5-Dichlor-1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden) und  $PF_5$  (Schema 45, oben).<sup>[332]</sup> Weitere Syntheserouten zur Darstellung von NHC· $PF_5$ -Addukten sind die oxidative Addition eines Difluororganyls an  $PF_3$  (Schema 45, Mitte),<sup>[333]</sup> und die Thermolyse eines Imidazolium-Hexafluorophosphats, wie beispielsweise 1,3-Dimethyl-1*H*-imidazolium-hexafluorophosphat (Schema 45, unten).<sup>[334]</sup>

---

<sup>2</sup> Teile dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht in:  
S. A. Föhrenbacher, V. Zeh, M. J. Krahfuss, N. V. Ignat'ev, M. Finze, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 1941–1960.



**Schema 45:** Verschiedene Syntheserouten zur Darstellung von NHC-PF<sub>5</sub>-Addukten.<sup>[332,333a,334a,335]</sup>

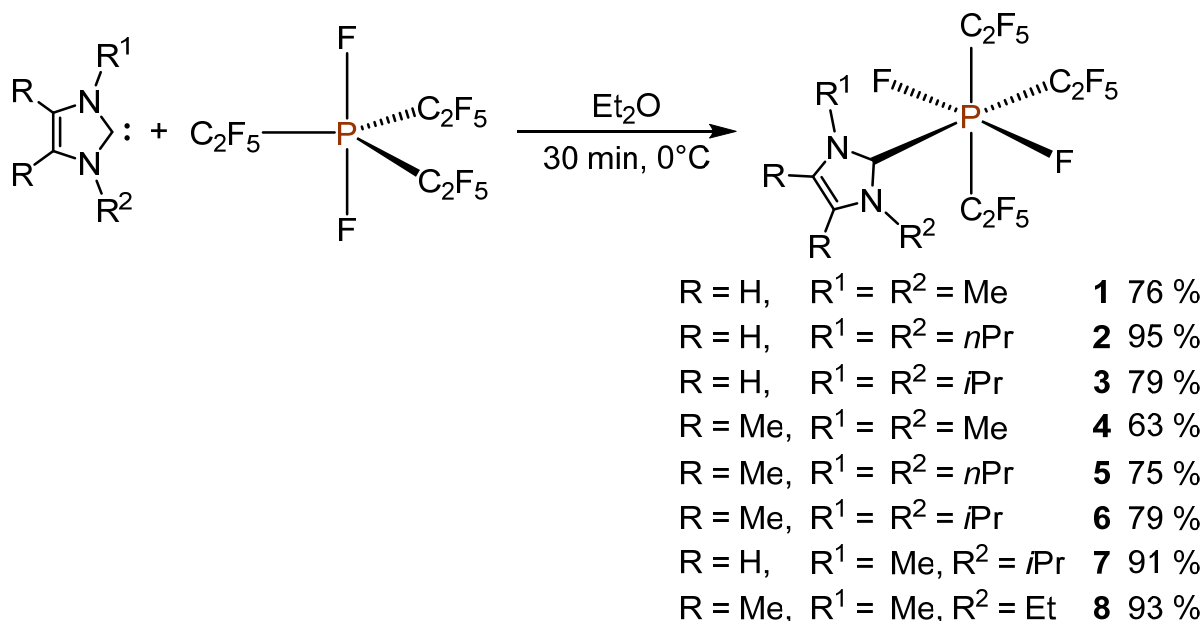
Die Addukte Me<sub>2</sub>Im·PF<sub>5</sub> (Me<sub>2</sub>Im = 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden) und *trans*-Me<sub>2</sub>Im·PF<sub>4</sub>Ph wurden als Radiotracer in der <sup>18</sup>F-PET (PET = Positronen-Emissions-Tomographie) verwendet.<sup>[336]</sup>

Die Reaktion zwischen PF<sub>5</sub> und tertiären Phosphanen PR<sub>3</sub> ergibt die Addukte R<sub>3</sub>P·PF<sub>5</sub>. Im Gegensatz dazu führt die Verwendung der Diphosphane 1,2-(R<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> zur Bildung der Phosphonium-Phosphate [F<sub>4</sub>P{1,2-(R<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}][PF<sub>6</sub>] (R = Me, Ph).<sup>[337]</sup> Perfluoralkylphosphorane der allgemeinen Form PF<sub>n</sub>R<sup>F</sup><sub>5-n</sub> (R<sup>F</sup> = Perfluoralkyl, n = 1–3) sind stärkere *Lewis*-Säuren als PF<sub>5</sub> und darüber hinaus ist das zentrale Phosphoratom in diesen Verbindungen sterisch stärker abgeschirmt.<sup>[211]</sup> Einige NHC-Addukte der Perfluoralkylphosphorane PF<sub>4</sub>R<sup>F</sup> (R<sup>F</sup> = CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>) und (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PF<sub>3</sub> wurden durch die Reaktion der Perfluoralkylphosphane PX<sub>3-n</sub>R<sup>F</sup><sub>n</sub> (X = Halogen, n = 1, 2) mit einem Difluororganyl erhalten (Schema 45, Mitte).<sup>[335]</sup> Obwohl Addukte von Tris(perfluoralkyl)difluorphosphoranen mit neutralen *Lewis*-Basen wie beispielsweise Dimethylformamid, DMAP oder PMe<sub>3</sub> bekannt sind,<sup>[338]</sup> ist die Reaktivität von (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> gegenüber NHCs bisher unerforscht.



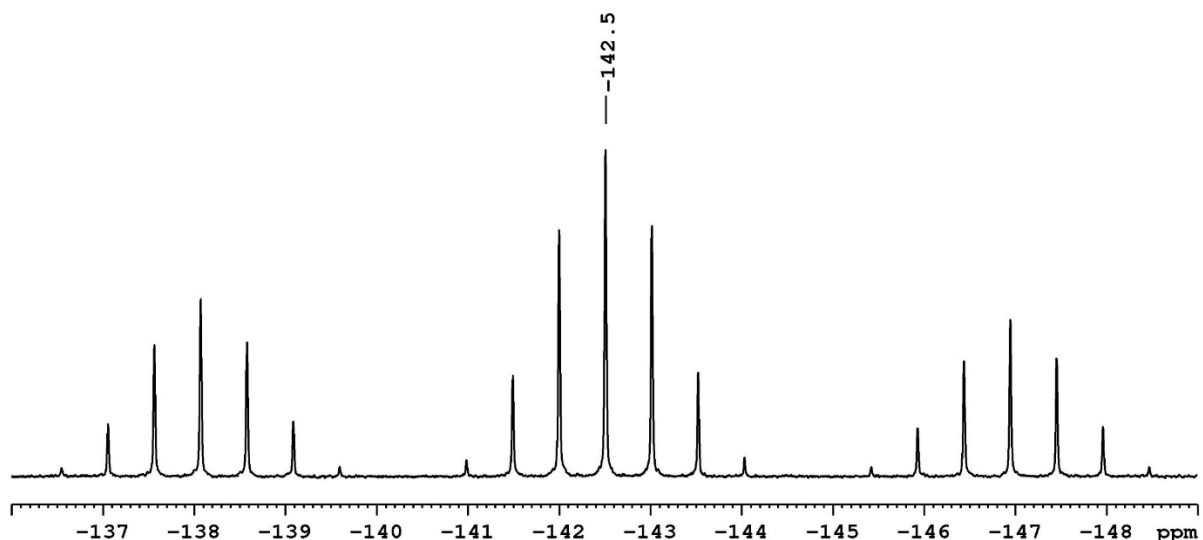
### 3.2.1 Addukt-Bildung von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ mit sterisch wenig anspruchsvollen *N*-heterozyklischen Carbenen

Die Reaktion des Phosphorans  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  mit den sterisch wenig anspruchsvollen Carbenen  $\text{Me}_2\text{Im}$ ,  $n\text{Pr}_2\text{Im}$  (1,3-Di-*n*-propylimidazolin-2-yliden),  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  (1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden),  $\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$  (1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden),  $n\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$  (1,3-Di-*iso*-propyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden),  $i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$  (1,3-Di-*iso*-propyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden),  $i\text{PrMeIm}$  (1-*iso*-Propyl-3-methylimidazolin-2-yliden) und  $\text{EtMeIm}^{\text{Me}}$  (1-Ethyl-3,4,5-trimethylimidazolin-2-yliden) bei  $0^\circ\text{C}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  ergibt nach 30 Minuten Reaktionszeit und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* bei  $0^\circ\text{C}$  die entsprechenden Addukte  $\text{NHC}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  ( $\text{NHC} = \text{Me}_2\text{Im}$ , **1**;  $n\text{Pr}_2\text{Im}$ , **2**;  $i\text{Pr}_2\text{Im}$ , **3**;  $\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ , **4**;  $n\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ , **5**;  $i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ , **6**;  $i\text{PrMeIm}$ , **7**;  $\text{EtMeIm}^{\text{Me}}$ , **8**) in Ausbeuten von 63–95 % (Schema 46).



**Schema 46:** Darstellung der  $\text{NHC}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ -Addukte **1–8**.

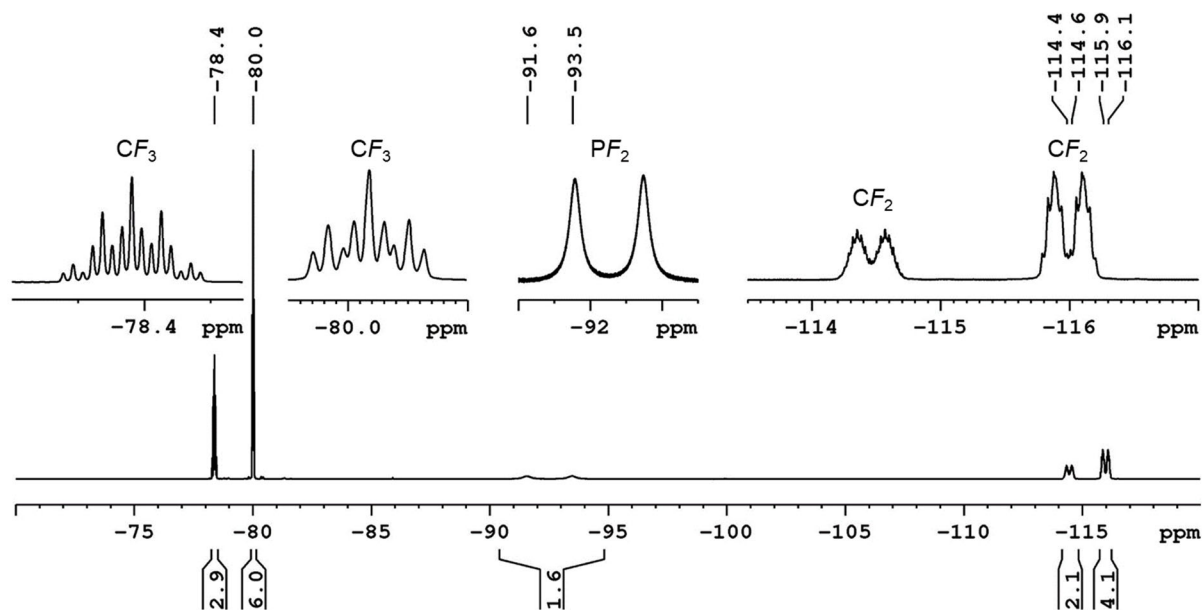
Die Bildung der Addukte **1–8** geht aus den NMR-Spektren der isolierten Verbindungen hervor. Besonders charakteristisch sind die  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren dieser Verbindungen. Wohingegen das Phosphoran  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Triplett von Multipletts bei ca.  $-50$  ppm hervorruft, erscheint das Phosphorsignal des Addukts **1** beispielsweise bei  $-142.5$  ppm in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (Abbildung 18).



**Abbildung 18:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Me}_2\text{Im}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**1**) bei Raumtemperatur in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Die Signale in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Addukte **2–8** werden im Bereich von  $-137.0$  ppm bis  $-142.3$  ppm detektiert (Tabelle 2). Aufgrund des zusätzlichen Substituenten und des Übergangs von einem fünffach zu einem sechsfach substituierten Phosphoratom sind die Signale der Addukte **1–8** im Vergleich zum Signal von  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  um ca. 90 ppm zu niedrigeren Frequenzen verschoben.

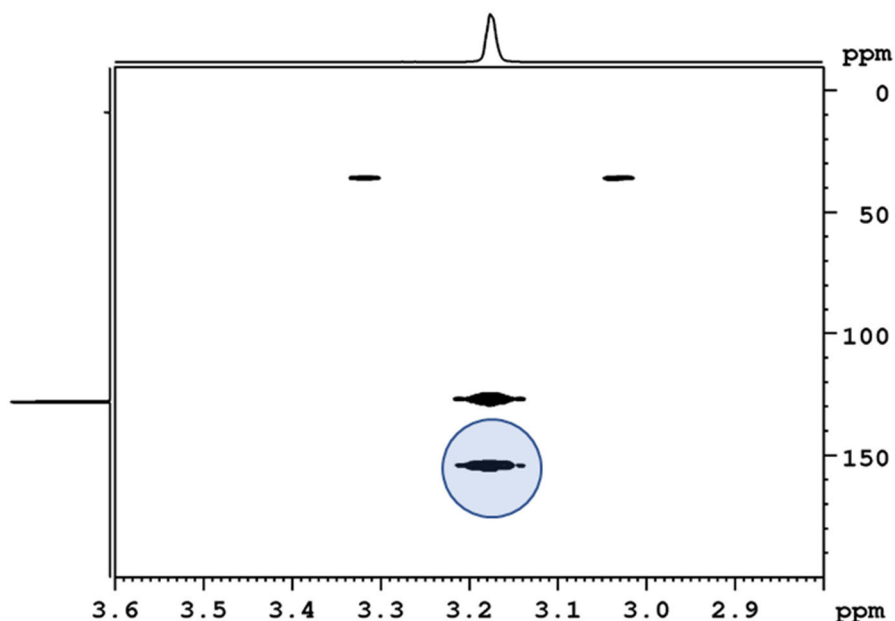
Da im trigonal-bipyramidalen  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  (Fluoratome in axialen Positionen) die  $\text{CF}_3$ - und  $\text{CF}_2$ -Einheiten der Pentafluorethyl-Gruppen chemisch äquivalent sind, wird im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum des Phosphorans jeweils ein Multiplett für die  $\text{CF}_3$ - und  $\text{CF}_2$ -Gruppen detektiert.<sup>[211]</sup> Durch die Koordination eines weiteren Substituenten an das Phosphoratom in den Addukten **1–6** wird die Symmetrie verringert und deshalb werden für die  $\text{CF}_3$ - und  $\text{CF}_2$ -Gruppen dieser Addukte jeweils zwei Signalsätze beobachtet, was anhand des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums der Verbindung **1** illustriert wird (Abbildung 19).



**Abbildung 19:**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Me}_2\text{Im}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**1**) bei Raumtemperatur in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Zum Beispiel sind die Multipletts der  $\text{CF}_3$ -Gruppen von  $\text{Me}_2\text{Im}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**1**) bei  $-78.4$  ppm und  $-80.0$  ppm in einem relativen Verhältnis von 1:2 zu sehen. Für die  $\text{CF}_2$ -Gruppen werden zwei Dubletts von Multipletts bei  $-114.5$  ppm und  $-116.0$  ppm mit  $^2J_{\text{P-F}}$ -Kopplungskonstanten von 102 Hz bzw. 103 Hz gemessen. Außerdem rufen die Fluoratome, die direkt an das Phosphoratom gebunden sind, ein Dublett von Multipletts bei  $-92.5$  ppm ( $^1J_{\text{P-F}} = 899$  Hz) hervor. Im  $^{19}\text{F}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum entfällt die Dublett-Aufspaltung der Signale, was die P-F-Kopplung bestätigt.

Die Resonanzen der Carben-Kohlenstoffatome der Verbindungen **1–8** sind in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aufgrund der Kopplung mit dem Phosphoratom und den Fluoratomen nicht vom Rauschen zu unterscheiden. Allerdings wird in den  $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -HMBC-Spektren (heteronuclear multiple bond correlation) eine Kopplung zwischen dem Carben-Kohlenstoffatom und den Protonen des Rückgrats (**1–3**) bzw. mit den Protonen der Substituenten an den Stickstoffatomen (**4–8**) beobachtet, was eine Bestimmung der chemischen Verschiebungen ermöglicht (Abbildung 20).



**Abbildung 20:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -HMBC-Spektrum von  $\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**4**) bei Raumtemperatur in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Das Kreuzsignal der Protonen der Methylgruppen an den Stickstoffatomen mit dem Carben-Kohlenstoffatom ist mit einem Kreis ( $\circ$ ) gekennzeichnet.

Zum Beispiel wird im  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -HMBC-Spektrum von  $\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**4**) ein Kreuzsignal des Carben-Kohlenstoffatoms ( $\delta = 154.5$  ppm) mit den Protonen der Methylgruppen bei 3.18 ppm detektiert (Abbildung 20).

Als Folge der Koordination an das Phosphoratom sind die Resonanzen der Carben-Kohlenstoffatome in den Addukten **1–8** im Vergleich zu den Signalen der freien NHCs zu höherem Feld verschoben und werden im Bereich von 154.1 ppm bis 156.8 ppm beobachtet (Tabelle 2).

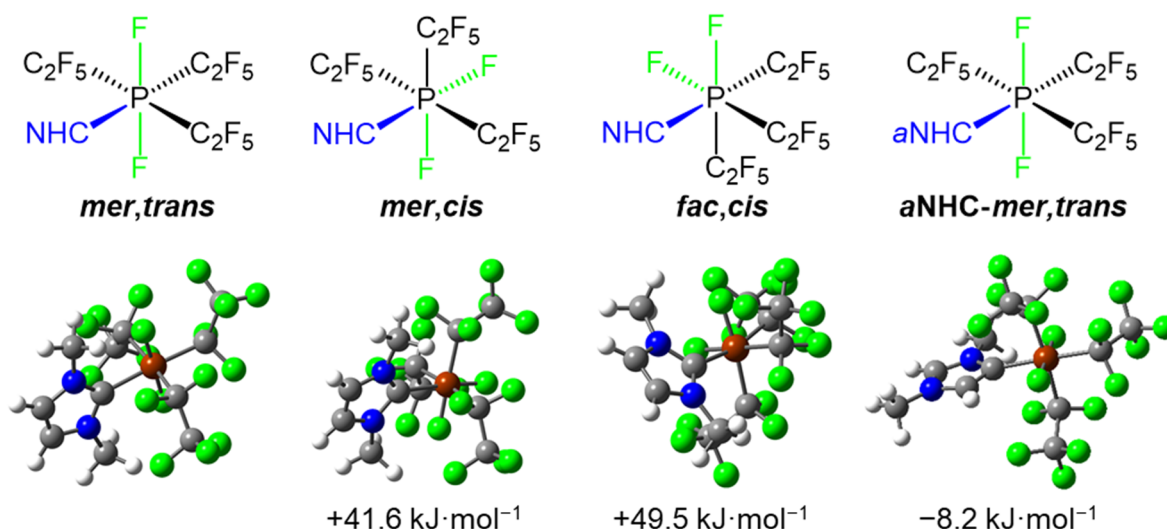
In den Addukten **1–3** wird die Koordination des NHCs an das Phosphoratom des Phosphorans außerdem durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie belegt. Die Resonanzen der Rückgrat-Protonen des Carbens in diesen Addukten werden als Dubletts mit  $J_{\text{P-H}} \approx 2$  Hz beobachtet. Der Ursprung der Kopplung wird durch die  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren, in denen für diese Protonen ein Singulett detektiert wird, bestätigt. Darüber hinaus ist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Addukts  $\text{Me}_2\text{Im}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**1**) eine Kopplung zwischen den Protonen der Methylgruppe und den Fluoratomen, die an das Phosphoratom gebunden sind, zu sehen.

**Tabelle 2:** Ausgewählte chemische Verschiebungen [ppm] und P-F-Kopplungskonstanten [Hz] der Addukte **1-8**<sup>[a]</sup>, der „abnormal“-koordinierten Addukte **9**<sup>[b]</sup> und **10**<sup>[b]</sup>, sowie des Imidazolium-Salzes **12**<sup>[a]</sup>.

|                          | $\delta(^{31}\text{P})$ |               |               | $\delta(^{19}\text{F})$ |               |               | $\delta(^{13}\text{C})$ | $^1J_{\text{P-F}}$ | $^2J_{\text{P-F}}$ |
|--------------------------|-------------------------|---------------|---------------|-------------------------|---------------|---------------|-------------------------|--------------------|--------------------|
|                          | $\text{CF}_3$           | $\text{PF}_2$ | $\text{CF}_2$ | $\text{CF}_3$           | $\text{PF}_2$ | $\text{CF}_2$ |                         |                    |                    |
| <b>1</b> <sup>[a]</sup>  | -142.5                  | -78.4/-80.0   | -92.5         | -114.5/-116.0           | 155.5         | 899           | 103/102                 |                    |                    |
| <b>2</b> <sup>[a]</sup>  | -140.0                  | -78.4/-79.4   | -90.8         | -113.8/-114.4           | 156.0         | 910           | 105/103                 |                    |                    |
| <b>3</b> <sup>[a]</sup>  | -138.4                  | -77.7/-78.0   | -88.5         | -111.0/-114.2           | 155.4         | 926           | 106/102                 |                    |                    |
| <b>4</b> <sup>[a]</sup>  | -142.3                  | -78.5/-79.9   | -90.7         | -114.4/-115.7           | 154.5         | 908           | 105/102                 |                    |                    |
| <b>5</b> <sup>[a]</sup>  | -139.7                  | -77.8/-78.2   | -90.5         | -111.0/-114.2           | 154.4         | 920           | 105/103                 |                    |                    |
| <b>6</b> <sup>[a]</sup>  | -137.0                  | -77.3/-77.9   | -85.3         | -110.2/-113.6           | 156.8         | 942           | 109/99                  |                    |                    |
| <b>7</b> <sup>[a]</sup>  | -140.2                  | -78.4/-79.5   | -84.7/-98.4   | -111.9/-114.5/-116.2    | 155.5         | 914/898       | 108/102                 |                    |                    |
| <b>8</b> <sup>[a]</sup>  | -141.1                  | -78.6/-79.4   | -84.0/-99.0   | -110.4/-114.4/-116.3    | 154.1         | 915/900       | 103/101                 |                    |                    |
| <b>9</b> <sup>[b]</sup>  | -146.7                  | -78.5/-79.7   | -91.3/-101.9  | -104.7/-114.3/-117.5    | 131.3         | 877/844       | 107/99                  |                    |                    |
| <b>10</b> <sup>[b]</sup> | -146.0                  | -78.8/-80.0   | -88.1/-90.7   | -101.0/-115.3/-118.7    | 126.3         | 875/849       | 110/100                 |                    |                    |
| <b>12</b> <sup>[a]</sup> | -145.7                  | -78.1/-78.4   | -97.6/-98.8   | -113.3/-113.6/-117.0    | 154.9         | 857/846       | 103/98                  |                    |                    |

[a] in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . [b] in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Wie von Hoge, Ignat'ev und Mitarbeitern bereits bei den verwandten Phosphat-Anionen  $[\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{X}]^-$  ( $\text{X} = \text{OH}, \text{OPh}, \text{OEt}, \text{OAc}$ ) erläutert wurde,<sup>[338b]</sup> sind für die Addukte **1–8** mehrere Isomere vorstellbar (Abbildung 21).



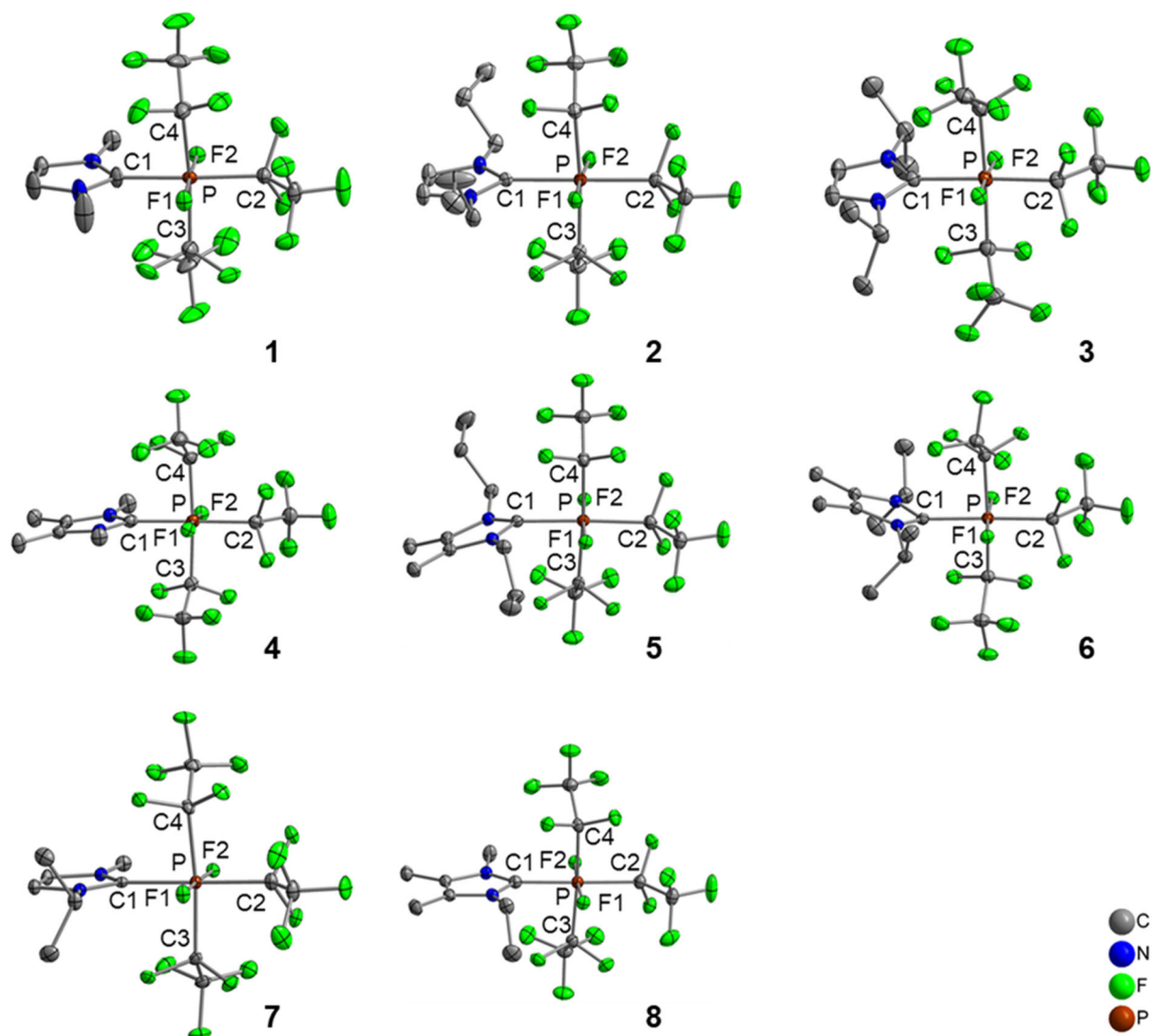
**Abbildung 21:** Stereoisomere der NHC·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Addukte und ihre relativen Energien (DFT, PBE0/def2-TZVP) veranschaulicht am Beispiel von Me<sub>2</sub>Im·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (**1**).

Diese Isomere unterscheiden sich in der Stellung der drei Pentafluoethyl-Gruppen (*fac* vs. *mer*) und der beiden Fluorsubstituenten am Phosphoratom (*cis* vs. *trans*), was zu den drei Isomeren *mer,trans*-NHC·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (Abbildung 21, links), *mer,cis*-NHC·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (Abbildung 21, zweite von links) und *fac,cis*-NHC·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (Abbildung 21, zweite von rechts) führt. Das *mer,cis*-Isomer sollte NMR-spektroskopisch leicht von den beiden anderen Isomeren zu unterscheiden sein, da die Fluorsubstituenten am Phosphoratom in diesem Isomer in *trans*-Position zum NHC bzw. einer der drei C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>-Gruppen stehen und damit chemisch inäquivalent sind. Deshalb werden im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum des *mer,cis*-Isomers zwei unterschiedliche Resonanzen für die Phosphor-gebundenen Fluoratome erwartet. Sowohl für das *mer,trans*- als auch das *fac,cis*-Isomer ist hingegen jeweils nur ein Signal für die beiden chemisch äquivalenten Fluoratome zu erwarten. Allerdings sollten sich die Resonanzfrequenzen der beiden Isomere unterscheiden.

Die Bildung eines Isomerengemisches kann ausgeschlossen werden, da im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum nur ein Signal zu sehen ist. Außerdem wird in den <sup>19</sup>F-NMR-Spektren der Addukte **1–6** jeweils nur eine Resonanz für die Fluorsubstituenten am Phosphoratom detektiert. Folglich kann die Anwesenheit des *mer,cis*-Isomers ausgeschlossen werden. Jedoch ist eine Unterscheidung zwischen *mer,trans*- und *fac,cis*-Isomer NMR-

spektroskopisch nicht möglich. Die Asymmetrie der NHCs *i*PrMelm und EtMelm<sup>Me</sup> spiegelt sich in den <sup>19</sup>F-NMR-Spektren der Addukte *i*PrMelm·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (**7**) und EtMelm<sup>Me</sup>·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (**8**) wieder, in denen zwei Resonanzen für die Fluorsubstituenten am Phosphoratom beobachtet werden (siehe Abbildung 23).

Außerdem veranschaulichen die Festkörperstrukturen der Addukte **1–8**, dass die Verbindungen im Festkörper in der *mer,trans*-Konfiguration vorliegen (Abbildung 22).



**Abbildung 22:** Molekülstrukturen der Addukte  $\text{Me}_2\text{Im}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**1**; oben links),  $n\text{Pr}_2\text{Im}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**2**; oben Mitte),  $i\text{Pr}_2\text{Im}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**3**; oben rechts),  $\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**4**; Mitte links),  $n\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**5**; Mitte Mitte),  $i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**6**; Mitte rechts),  $i\text{PrMelm}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**7**; unten links) und  $\text{EtMelm}^{\text{Me}}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**8**; unten rechts) im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Von Verbindung **3** ist nur eines von zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **1**: P–C1 1.953(10), P–C2 1.964(10), P–C3 1.981(8), P–C4 1.981(8), P–F1 1.622(6), P–F2 1.607(6); C1–P–C2 175.1(5), C3–P–C4 170.7(5) F1–P–F2 178.6(3); **2**: P–C1 1.984(2), P–C2 1.988(2), P–C3 1.981(3), P–C4 1.968(3), P–F1 1.6255(15), P–F2 1.6210(15); C1–P–C2 176.40(12), C3–P–C4 172.84(11), F1–P–F2 176.20(8); **3** (Durchschnitt aus zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit): P–C1 1.9765(16), P–C2 1.9752(18), P–C3 1.9950(19), P–C4 1.983(2), P–F1 1.6183(10), P–F2 1.6140(10); C1–P–C2 177.91(7), C3–P–C4 173.87(9), F1–P–F2 176.63(6); **4**: 1.961(3), P–C2 1.985(3), P–C3 1.985(3), P–C4 1.979(3), P–F1 1.6270(19), P–F2 1.6136(19); C1–P–C2 178.63(14), C3–P–C4 174.32(14), F1–P–F2 176.04(11); **5**: P–C1 1.9703(13), P–C2 1.9948(13), P–C3 1.9962(13), P–C4 1.9711(13), P–F1 1.6204(7), P–F2 1.6284(7); C1–P–C2 177.97(5), C3–P–C4 175.54(5), F1–P–F2 176.16(4); **6**: P–C1 1.9888(14), P–C2 1.9949(15), P–C3 1.9903(15), P–C4 1.9720(15), P–F1 1.6091(18), P–F2 1.6315(9); C1–P–C2 173.77(6), C3–P–C4 170.57(7), F1–P–F2 175.43(5); **7**: P–C1 1.9703(19), P–C2 1.972(2), P–C3 1.9748(14), P–C4 1.9747(14), P–F1 1.6185(12), P–F2 1.6330(12); C1–P–C2 177.27(8), C3–P–C4 173.53(9), F1–P–F2 176.09(7); **8**: P–C1 1.9619(14), P–C2 1.9803(14), P–C3 1.9758(14), P–C4 1.9846(14), P–F1 1.6185(8), P–F2 1.6257(8); C1–P–C2 177.52(6), C3–P–C4 174.25(6), F1–P–F2 176.16(4).



Die Addukte kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen  $P2_1$  (**2–4**) und  $P2_1/c$  (**5, 6**) bzw. in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$  (**1, 7, 8**) mit jeweils einem Molekül in der asymmetrischen Einheit außer Addukt **3**, bei welchem sich zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit befinden. Das Phosphoratom in den Addukten ist verzerrt oktaedrisch von den beiden Fluoratomen, den drei  $C_2F_5$ -Gruppen sowie dem entsprechenden NHC umgeben. Alle Festkörperstrukturen zeigen das *mer,trans*-Isomer, bei dem das NHC in *trans*-Position zu einer der Pentafluorethyl-Gruppen steht und die Fluoratome am Phosphoratom *trans* zueinander liegen. Diese räumliche Anordnung ist in Übereinstimmung mit den bereits erwähnten  $^{19}F$ -NMR-spektroskopischen Daten der Addukte **1–6**. Die Abstände zwischen den Carben-Kohlenstoffatomen und dem Phosphoratom liegen im Bereich von 1.9530(19) Å und 1.9888(14) Å und sind in den meisten Fällen etwas kürzer als die korrespondierenden P–C2-Bindungslängen zu den Pentafluorethyl-Gruppen in *trans*-Position zu den NHCs (1.964(10) Å bis 1.9949(15) Å). Die Abstände P–C1 sind länger als die P–C<sub>NHC</sub>-Abstände in  $Me_2Im \cdot PF_5$  (1.874(2) Å)<sup>[334a]</sup> und  $Mes_2Im^{Cl} \cdot PF_5$  (1.898(3) Å),<sup>[332]</sup> was wahrscheinlich auf den größeren sterischen Anspruch der  $C_2F_5$ -Gruppen im Vergleich zu den Fluoratomen der  $PF_5$ -Addukte zurückzuführen ist. Die NHCs und die gegenüberliegenden  $C_2F_5$ -Gruppen sind nahezu linear um das Phosphoratom angeordnet. Die Winkel C1-P-C2 liegen im Bereich von 173.77(6) ° und 178.63(14) °. Die wichtigsten Bindungsparameter der Addukte **1–8** sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

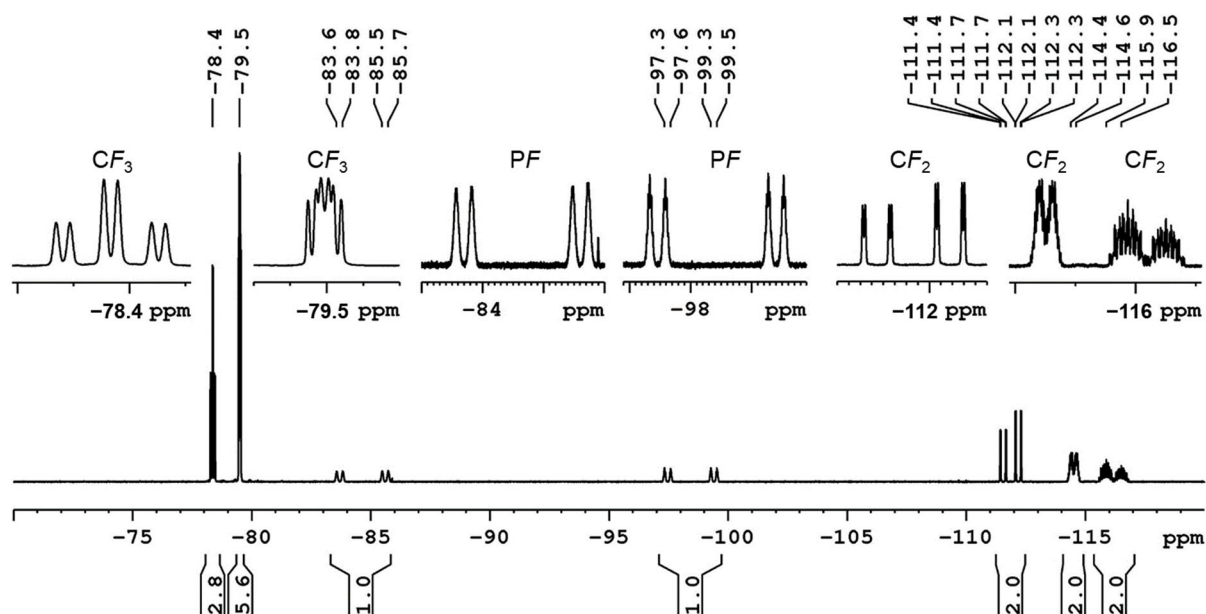
**Tabelle 3:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der NHC·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Addukte **1–8** und der „abnormal“ koordinierten Addukte aNHC·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> **9–11**.

|           | P–C1       | P–C2       | C1-P-C2    |
|-----------|------------|------------|------------|
| <b>1</b>  | 1.953(10)  | 1.964(10)  | 175.1(5)   |
| <b>2</b>  | 1.984(2)   | 1.988(2)   | 176.40(12) |
| <b>3</b>  | 1.9765(16) | 1.9752(18) | 177.91(7)  |
| <b>4</b>  | 1.961(3)   | 1.985(3)   | 178.63(14) |
| <b>5</b>  | 1.9703(13) | 1.9948(13) | 177.97(5)  |
| <b>6</b>  | 1.9888(14) | 1.9949(15) | 173.77(6)  |
| <b>7</b>  | 1.9703(19) | 1.972(2)   | 177.27(8)  |
| <b>8</b>  | 1.9619(14) | 1.9803(14) | 177.52(6)  |
| <b>9</b>  | 1.914(2)   | 1.984(2)   | 176.87(11) |
| <b>10</b> | 1.9113(14) | 1.9920(14) | 177.03(6)  |
| <b>11</b> | 1.906(2)   | 1.985(3)   | 177.4(1)   |

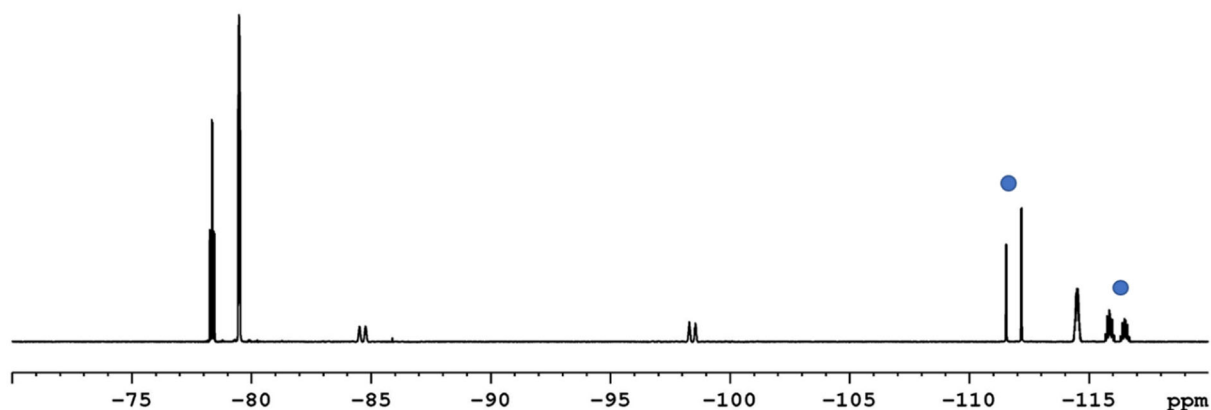
Der Befund, dass die Addukte **1–8** in der *mer,trans*-Konfiguration vorliegen, wird durch quantenchemische Rechnungen, die für die Stereoisomere von Me<sub>2</sub>Im·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (**1**) durchgeführt wurden, bestätigt. Aus diesen Rechnungen geht hervor, dass das *mer,trans*-Isomer stabiler als das *mer,cis*-Isomer (+41.6 kJ·mol<sup>-1</sup>; siehe Abbildung 21) und das *fac,cis*-Isomer (+49.5 kJ·mol<sup>-1</sup>; siehe Abbildung 21) ist, welche bei deutlich höheren Energien liegen. Allerdings ist das *mer,trans*-Isomer des „abnormal“ koordinierten Addukts aMe<sub>2</sub>Im·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (Koordination über ein Kohlenstoffatom des Rückgrats) 8.2 kJ·mol<sup>-1</sup> stabiler als das *mer,trans*-Isomer mit „normaler“ Koordination (siehe Abbildung 21). Folglich sollte es sich beim Addukt **1** um das kinetische Reaktionsprodukt handeln, welches bei tieferer Temperatur gebildet wird, wohingegen das „abnormal“ koordinierte Addukt das thermodynamisch stabilere Isomer ist. Jedoch wurde selbst bei Erhitzen der Verbindung **1** auf 110°C in Toluol über Nacht keine Isomerisierung beobachtet.

Aus den Festkörperstrukturen der Addukte **1–8** (Abbildung 22) geht hervor, dass die Fluoratome jeweils in die gleiche Richtung zeigen wie die Substituenten der Stickstoffatome. Folglich führen die beiden unterschiedlichen Substituenten im NHC-Liganden der Addukte *i*PrMelm·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (**7**) und EtMelm<sup>Me</sup>·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (**8**) dazu, dass die beiden Fluoratome, die an das Phosphoratom gebunden sind, diastereotop

sind. In den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren dieser Addukte werden deshalb zwei separate Signale für diese beiden Fluorsubstituenten detektiert. Zur Veranschaulichung ist nachfolgend das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **7** gezeigt (Abbildung 23).

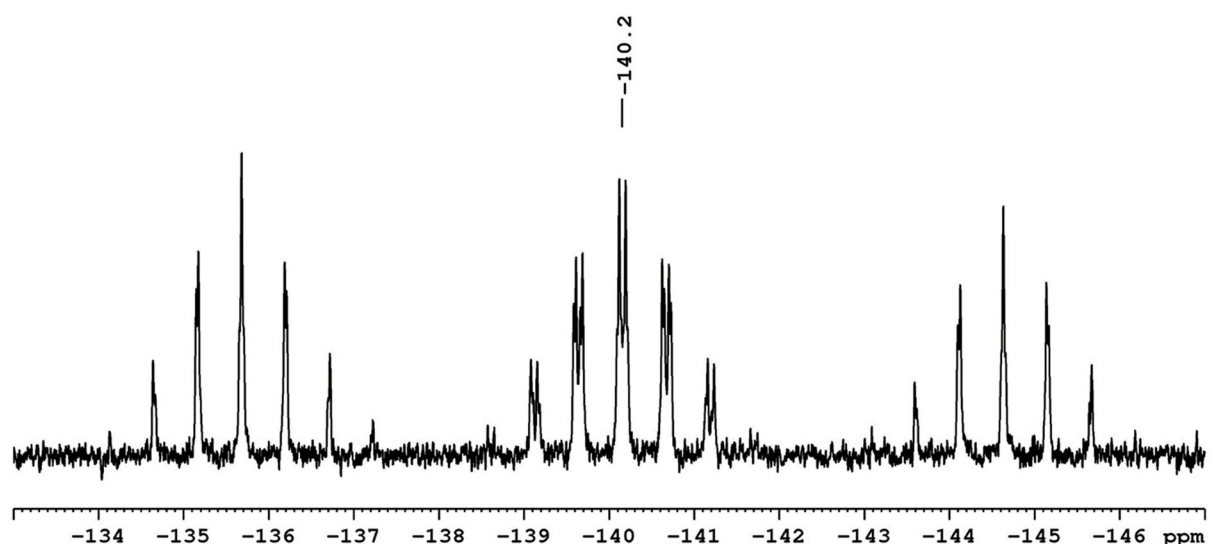


**Abbildung 23:**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $i\text{PrMelm}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**7**) bei Raumtemperatur in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum des Addukts **7** erscheinen die Signale der Fluorsubstituenten am Phosphoratom als Dublett von Dubletts von Multipletts bei  $-84.7$  ppm ( $^1J_{\text{P-F}} = 898$  Hz) und  $-98.4$  ppm ( $^1J_{\text{P-F}} = 914$  Hz) mit einer  $^2J_{\text{F-F}}$ -Kopplungskonstante von 119 Hz. Das Multiplett der  $\text{CF}_3$ -Gruppe der  $\text{C}_2\text{F}_5$ -Gruppe in *trans*-Position zum Carben wird bei  $-78.4$  ppm beobachtet und das Signal der beiden anderen Trifluormethyl-Gruppen bei  $-79.5$  ppm. Die  $\text{CF}_2$ -Gruppen werden bei  $-111.9$  ppm,  $-114.5$  ppm und  $-116.2$  ppm detektiert. Aus dem  $^{19}\text{F}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung geht hervor, dass die Dublett-Aufspaltung ( $J = 299$  Hz) des Signals bei  $-116.2$  ppm nicht durch die Kopplung mit dem Phosphoratom zustande kommt (Abbildung 24).



**Abbildung 24:**  $^{19}\text{F}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum von  $i\text{PrMelm}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**7**) bei Raumtemperatur in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Die Signale, die einen Dacheffekt aufweisen, sind mit einem Kreis (●) gekennzeichnet.

Jedoch wird dieselbe Kopplungskonstante im Dublett von Dubletts von Multipletts bei  $-111.9$  ppm beobachtet, was eine F–F-Kopplung nahe legt. Außerdem weisen die Signale bei  $-111.9$  ppm und  $-116.2$  ppm einen Dacheffekt auf (Abbildung 24; markiert mit ●). Die Kopplungskonstante von  $299$  Hz spricht dafür, dass es sich hierbei um eine Kopplung der diastereotopen geminalen Fluoratome der  $\text{CF}_2$ -Gruppen, welche zu den Pentafluorethyl-Gruppen in gegenseitiger *trans*-Position gehören, handelt. Daraus folgt, dass das Dublett von Multipletts bei  $-114.5$  ppm ( $^2J_{\text{P-F}} = 102$  Hz) durch die verbleibende  $\text{CF}_2$ -Gruppe verursacht wird. Die verringerte Symmetrie des Addukts **7** hat auch Konsequenzen für das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum dieser Verbindung (Abbildung 25).



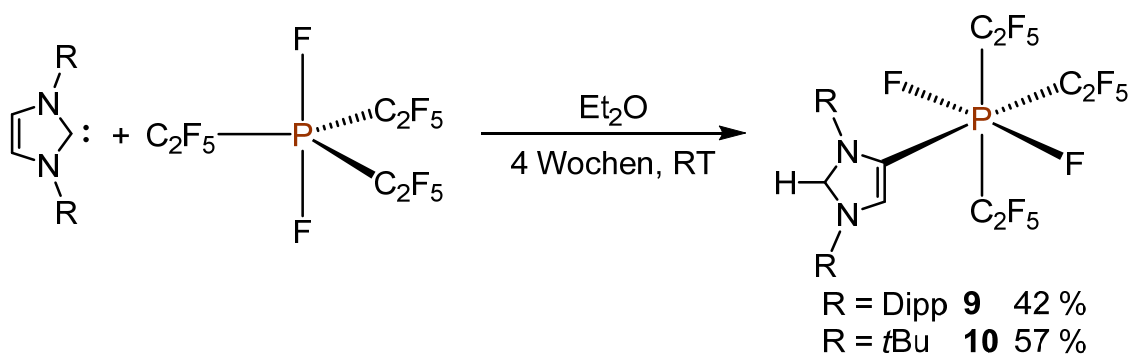
**Abbildung 25:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $i\text{PrMelm}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**7**) bei Raumtemperatur in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Das Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von Addukt **7** spaltet nicht wie die Resonanzen in den NMR-Spektren der Addukte **1–6** in ein Tripletts von Multipletts (vgl. Abbildung 18), sondern in ein Dublett von Dubletts von Multipletts bei  $-140.2$  ppm ( $^1J_{\text{P-F}} = 914$  Hz,

898 Hz) auf. Sowohl im  $^{19}\text{F}$ - als auch im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\text{EtMelm}^{\text{Me}}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**8**) wird die gleiche Aufspaltung der Signale beobachtet.

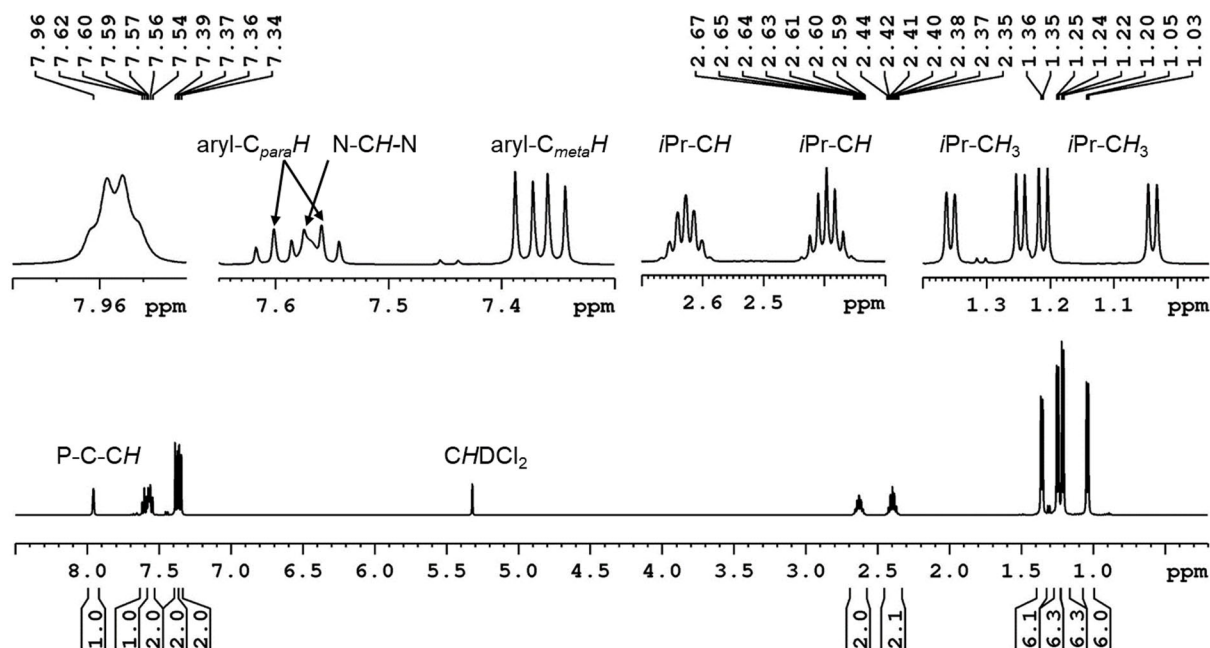
### 3.2.2 Bildung „abnormal“ koordinierter $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ -Addukte mit sterisch anspruchsvollen *N*-heterozyklischen Carbenen

Im Gegensatz zu den NHCs mit kleinen Alkylsubstituenten an den Stickstoffatomen, die im vorherigen Abschnitt behandelt werden, findet zwischen den sterisch anspruchsvolleren Carbenen  $\text{Dipp}_2\text{Im}$  (1,3-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)imidazolin-2-yliden) bzw.  $t\text{Bu}_2\text{Im}$  (1,3-Di-*tert*-butylimidazolin-2-yliden) und  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  innerhalb eines Zeitraums von 30 Minuten keine Reaktion statt. Dies geht aus den  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Reaktionsmischungen, die außer den Resonanzen des Phosphorans keine weiteren Signale zeigen, hervor. Allerdings kristallisierten über einen Zeitraum von vier Wochen die Addukte mit „abnormal“ koordinierenden NHC-Liganden („abnormaler“ Koordinationsmodus beschreibt hier eine Koordination des NHCs über das Kohlenstoffatom in 4-Position)  $a\text{Dipp}_2\text{Im}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**9**) bzw.  $at\text{Bu}_2\text{Im}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**10**) aus einer Lösung des entsprechenden Carbens und  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  in Diethylether aus (Schema 47).



**Schema 47:** Synthese der „abnormal“ koordinierten Addukte  $a\text{NHC}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (NHC =  $\text{Dipp}_2\text{Im}$ , **9**;  $t\text{Bu}_2\text{Im}$ , **10**).

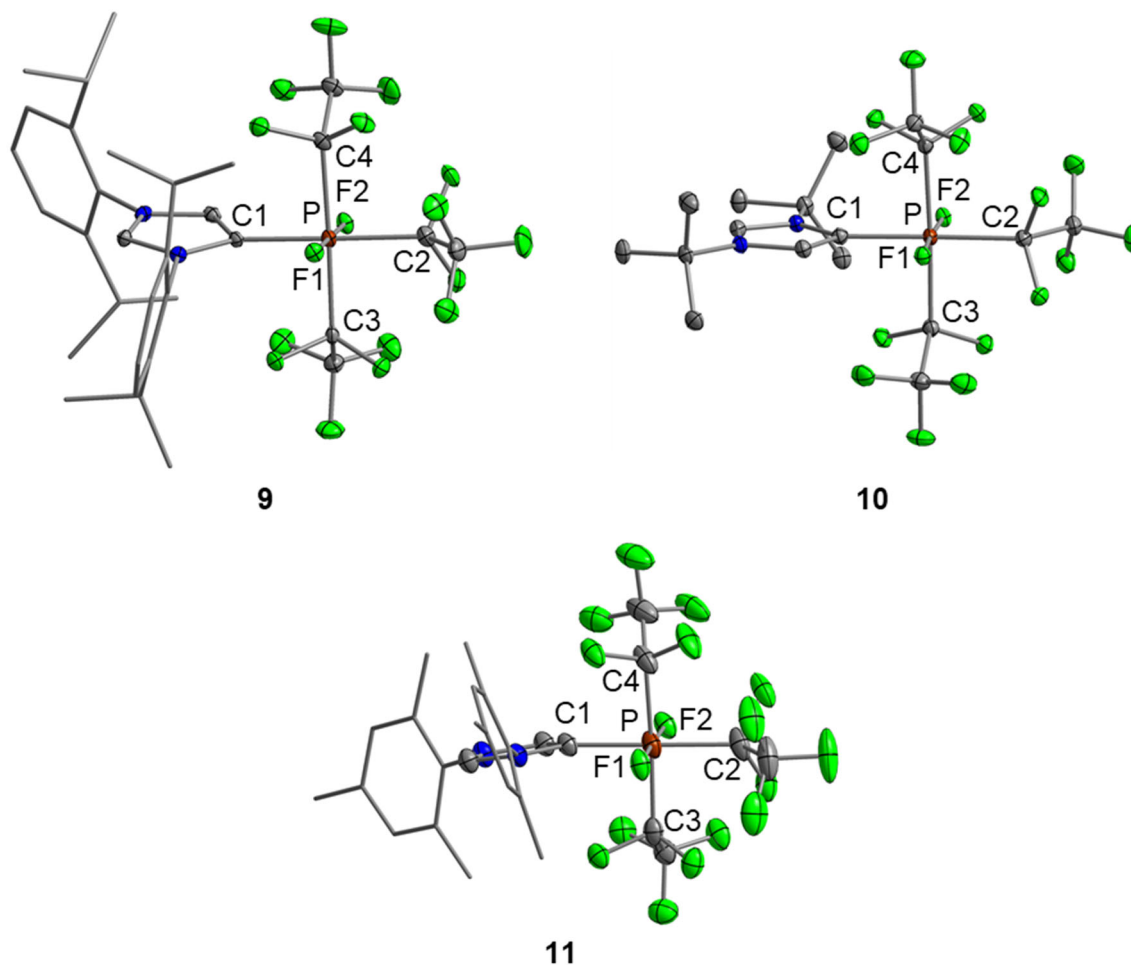
Im Gegensatz zu den Addukten **1–8** sind die Verbindungen **9** und **10** kaum löslich in Benzol, lösen sich aber gut in polarerer Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Acetonitril. Aufgrund der Asymmetrie, die sich durch die „abnormale“ Koordination des NHCs ergibt, werden in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Addukte **9** und **10** zwei Signalsätze für die Substituenten an den Stickstoffatomen beobachtet, was anhand des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums der Verbindung **9** veranschaulicht ist (Abbildung 26).



**Abbildung 26:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von *a*Dipp<sub>2</sub>Im·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (**9**) bei Raumtemperatur in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Verbindung **9** sind die Methylprotonen der *iso*-Propylgruppen bei 1.36 ppm, 1.25 ppm, 1.21 ppm und 1.04 ppm und die zugehörigen Methinprotonen bei 2.64 ppm und 2.40 ppm zu beobachten. Außerdem werden die Phenylprotonen bei 7.60 ppm, 7.56 ppm (aryl-C<sub>para</sub>H), 7.38 ppm und 7.35 ppm (aryl-C<sub>meta</sub>H) detektiert. Das Imidazolium-Proton ist als breites Signal bei 7.57 ppm und das Proton des Rückgrats als Multiplett bei 7.96 ppm zu sehen. Die <sup>19</sup>F-NMR-Spektren der Addukte *a*Dipp<sub>2</sub>Im·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (**9**) und *t*Bu<sub>2</sub>Im·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (**10**) sind ähnlich zu denen der Verbindungen *i*PrMelIm·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (**7**) und EtMelIm<sup>Me</sup>·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (**8**) und zeigen jeweils zwei separate Resonanzen für die diastereotopen Fluorsubstituenten am Phosphoratom. Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der „abnormal“ koordinierten Addukte **9** und **10** sind in Tabelle 2 festgehalten (siehe Kapitel 3.2.1).

Die Reaktion des Phosphorans mit Mes<sub>2</sub>Im führt zu einem Produktgemisch und im zugehörigen <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum werden unter anderem die Signale des **FAP**-Anions beobachtet. Dieser Befund stimmt mit der Beobachtung von Arduengo und Mitarbeitern überein, dass bei der Reaktion von PF<sub>5</sub> mit Mes<sub>2</sub>Im das [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>-Anion gebildet wird.<sup>[332]</sup> Obwohl die Verbindung *a*Mes<sub>2</sub>Im·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (**11**) nicht isoliert werden konnte, wurden einzelne zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle dieses „abnormal“ koordinierten Addukts, erhalten (Abbildung 27, unten). Die Verbindungen **9** und **10** wurden ebenfalls kristallisiert und im Festkörper strukturell charakterisiert (Abbildung 27, oben).

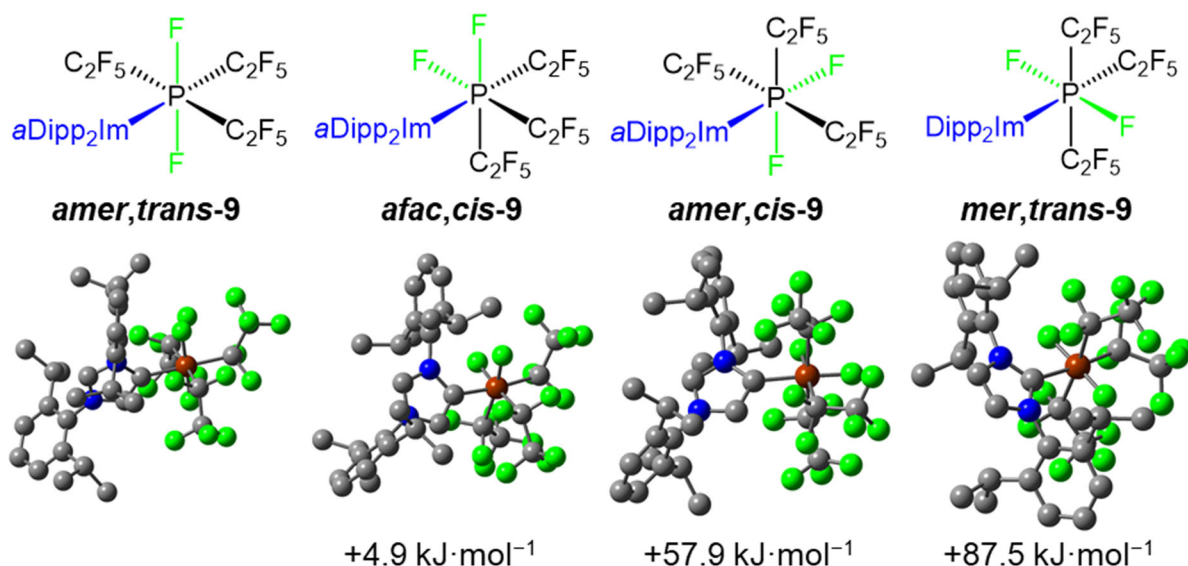


**Abbildung 27:** Molekülstrukturen von  $aDipp_2Im \cdot PF_2(C_2F_5)_3$  (**9**, oben links),  $a^tBu_2Im \cdot PF_2(C_2F_5)_3$  (**10**, oben rechts) und  $aMes_2Im \cdot PF_2(C_2F_5)_3$  (**11**, unten) im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; Methyl-, *i*Pr- und Phenylgruppen sind als Drahtmodell dargestellt). Wasserstoffatome und ein Lösungsmittel-Molekül (**9**) sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**9**): P–C1 1.914(2), P–C2 1.984(2), P–C3 1.995(3), P–C4 1.970(2), P–F1 1.6238(14), P–F2 1.6385(14); C1–P–C2 176.87(11), C3–P–C4 177.86(10), F1–P–F2 178.75(8); (**10**): P–C1 1.9113(14), P–C2 1.9920(14), P–C3 1.9882(15), P–C4 1.9882(14), P–F1 1.6338(8), P–F2 1.6250(8); C1–P–C2 177.03(6), C3–P–C4 177.25(5), F1–P–F2 175.76(4); (**11**): P–C1 1.906(2), P–C2 1.985(3), P–C3 1.971(3), P–C4 2.001(3), P–F1 1.6231(14), P–F2 1.6478(14); C1–P–C2 177.4(1), C3–P–C4 177.22(11), F1–P–F2 178.16(9).

Die *a*NHC-Addukte kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P1$  (**9**) und in den orthorhombischen Raumgruppen  $Pbca$  (**10**) bzw.  $Pna2_1$  (**11**), mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Wie in den Addukten **1–8** stehen die Phosphor-gebundenen Fluoratome in *trans*-Position zueinander und das Carben steht *trans* zu einer  $C_2F_5$ -Gruppe (*mer,trans*-Isomer). Im Gegensatz zu den NHC-Liganden in den „normal“ koordinierten Addukten **1–8** sind die sterisch anspruchsvolleren Carbene in den Verbindungen **9–11** nicht über das Carben-Kohlenstoffatom, sondern über ein Kohlenstoffatom des Rückgrats an das Phosphoratom gebunden. Eine „abnormale“ Koordination wurde auch für andere Verbindungen, die diese Carbene enthalten,

beobachtet.<sup>[339]</sup> Die P–C1 -Abstände (**9**: 1.914(2) Å; **10**: 1.9113(14) Å; **11**: 1.906(2) Å) sind innerhalb der Standardabweichung ( $3\sigma$ ) identisch und kürzer als die Abstände zwischen dem Phosphoratom und dem Carben-Kohlenstoffatom in den Addukten **1–8** (1.953(10) Å bis 1.984(2) Å). Die Bindungslängen P–C2 zu den C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>-Gruppen sind hingegen unabhängig vom Koordinationsmodus. Diese betragen 1.984(2) Å (**9**), 1.9920(14) Å (**10**) bzw. 1.985(3) Å (**11**) und liegen damit im Bereich der entsprechenden Abstände in den Verbindungen **1–8** (1.964(10)–1.9949(15) Å). Die Winkel C1-P-C2 in **9–11** betragen nahezu 180° und sind ähnlich zu den entsprechenden Winkeln in den „normal“ koordinierten Addukten (vgl. Tabelle 3; Kapitel 3.2.1).

Wie für die Isomere von Me<sub>2</sub>Im·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (**1**) wurden auch für die möglichen Addukte von Dipp<sub>2</sub>Im und (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> quantenchemische Rechnungen durchgeführt (DFT, PBE0/def2-TZVP; Abbildung 28). Das „abnormal“ koordinierte *mer,trans*-Isomer des Addukts **9** (Abbildung 28, links) ist stabiler als das entsprechende *fac,cis*- (+ 4.9 kJ·mol<sup>-1</sup>; Abbildung 28, zweite von links) bzw. *mer,cis*-Isomer (+ 57.9 kJ·mol<sup>-1</sup>; Abbildung 28, zweite von rechts). Das *mer,trans*-Isomer des „normal“ koordinierten Addukts ist 87.5 kJ·mol<sup>-1</sup> (Abbildung 28, rechts) energiereicher als das entsprechende Isomer mit „abnormaler“ Koordination, was in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen ist.



**Abbildung 28:** Stereoisomere von Dipp<sub>2</sub>Im·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (**9**) und ihre relativen Energien (DFT, PBE0/def2-TZVP).

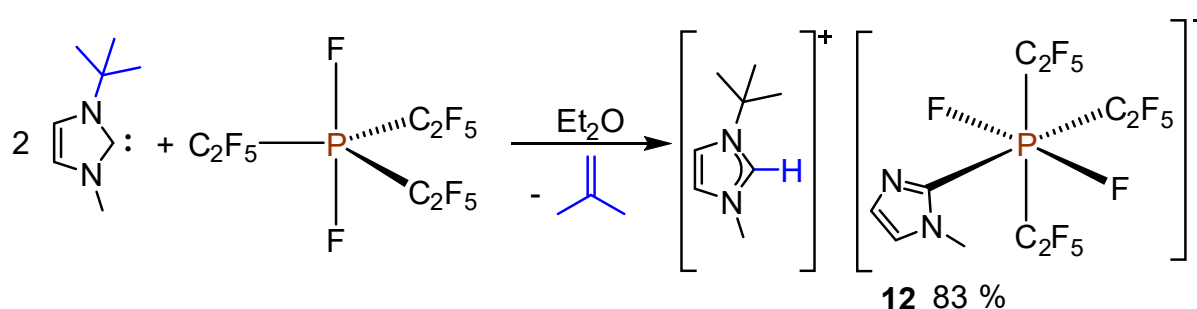
Die Carbene Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H2</sup> (1,3-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)imidazolidin-2-yliden) und cAAC<sup>Me</sup> (1-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden) reagieren



auch über einen Zeitraum von mehreren Wochen nicht mit  $(C_2F_5)_3PF_2$ , da das Carben-Kohlenstoffatom dieser Carbene sterisch abgeschirmt ist und in diesen Carbenen eine „abnormale“ Koordination nicht möglich ist.

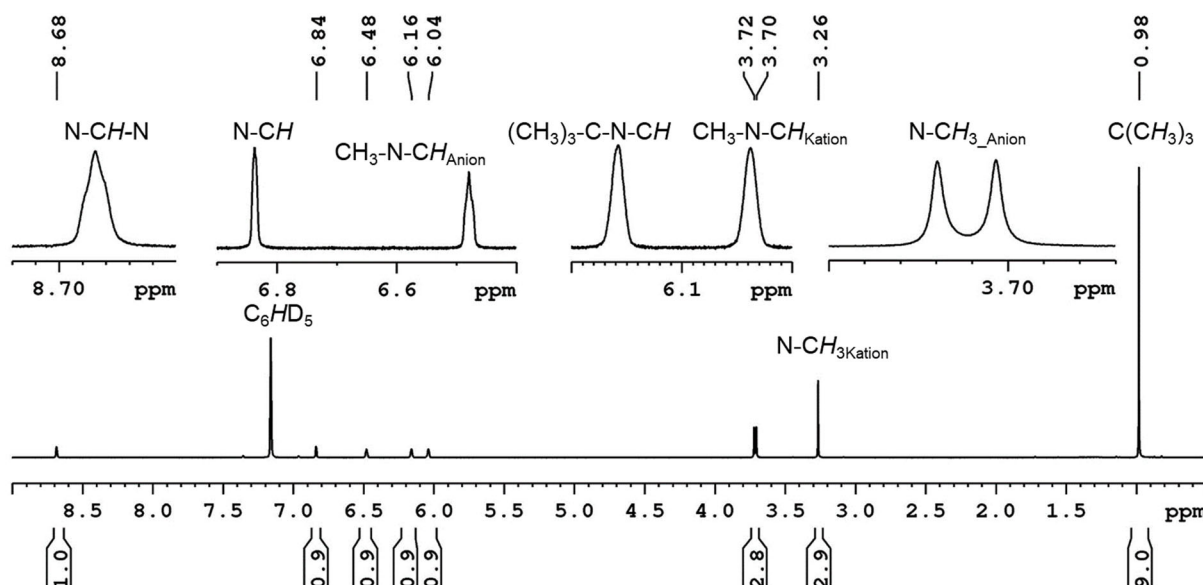
### 3.2.3 Addukt-Bildung von $(C_2F_5)_3PF_2$ mit *t*BuMelm

Im Gegensatz zu den Carbenen, die in den beiden vorherigen Abschnitten besprochen werden, bildet *t*BuMelm (1-*tert*-Butyl-3-methylimidazolin-2-yliden) kein 1:1-Addukt mit dem Phosphan, sondern das Salz  $[tBuMelm-H][Melm \cdot PF_2(C_2F_5)_3]$  (**12**; Schema 48).



**Schema 48:** Bildung von  $[tBuMelm-H][Melm \cdot PF_2(C_2F_5)_3]$  (**12**) aus *t*BuMelm und  $(C_2F_5)_3PF_2$  unter Abspaltung von Isobuten.

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum des Salzes **12** werden für alle Protonen des Carbens mit Ausnahme der *tert*-Butylgruppe zwei Signalsätze beobachtet, was die Abspaltung einer *tert*-Butylgruppe aus einem Äquivalent des Carbens belegt (Abbildung 29).



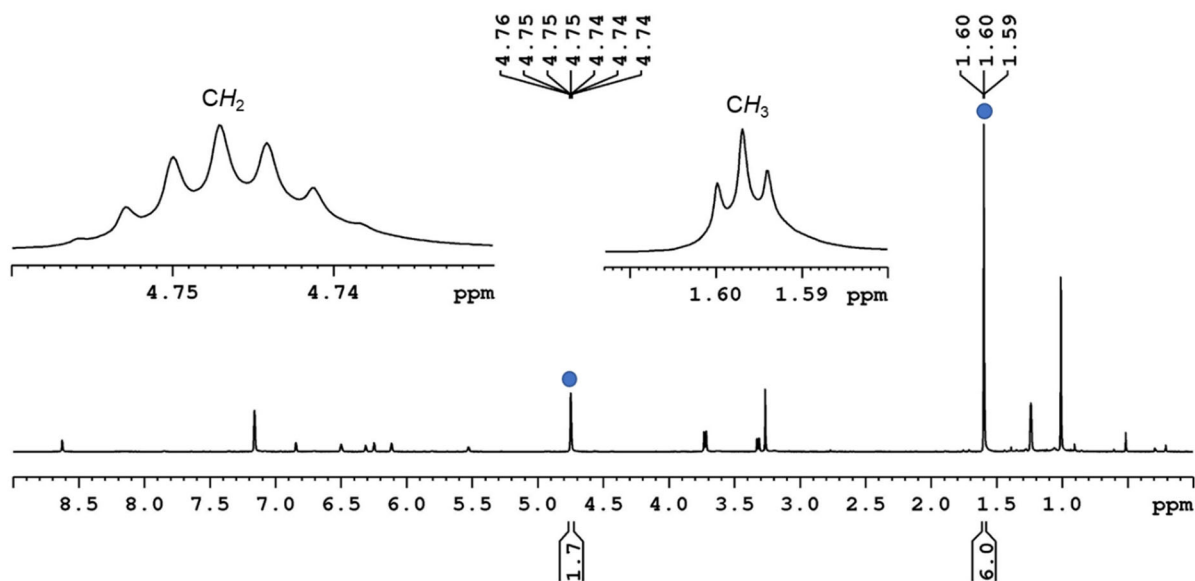
**Abbildung 29:**  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $[tBuMelm-H][Melm \cdot PF_2(C_2F_5)_3]$  (**12**) bei Raumtemperatur in  $C_6D_6$ .

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung [*t*BuMelm-H][Melm·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] (**12**) sind das Imidazolium-Proton bei 8.68 ppm und die Protonen des Rückgrats des Kations bei 6.16 ppm und 6.04 ppm zu sehen. Die Protonen der Stickstoff-gebundenen Methylgruppe des Kations werden bei 3.26 ppm und die Methylprotonen der *tert*-Butylgruppe werden bei 0.98 ppm detektiert. Die Rückgrat-Protonen des Anions erscheinen bei 6.84 ppm und 6.48 ppm. Für die Methylgruppe am Stickstoffatom des Anions wird ein Dublett bei 3.71 ppm ( $J_{\text{F-H}} = 6.6$  Hz) beobachtet.

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **12** weist das gleiche Aufspaltungsmuster wie die NMR-Spektren der unsymmetrisch substituierten Addukte *i*PrMelm·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (**7**) und EtMelm<sup>Me</sup>·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (**8**) auf. Die chemischen Verschiebungen der Fluorsignale von **12** sind in Tabelle 2 (Kapitel 3.2.1) aufgelistet. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **12** zeigt eine Resonanz bei -145.7 ppm, die im Vergleich zu den Signalen der Addukte **1–8** zu etwas höherem Feld verschoben ist.

Das Imidazolium-Kation von **12** wird im HRMS-Spektrum (positiver Modus; HRMS = high resolution mass spectrometry) bei  $m/z = 139.12$  detektiert, das Phosphat-Anion im negativen Modus bei  $m/z = 506.99$ .

Die Entstehung des Salzes **12** kann durch die Abspaltung eines *tert*-Butyl-Kations des Intermediats *t*BuMelm·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> und die anschließende Deprotonierung des *tert*-Butyl-Kations durch *t*BuMelm erklärt werden. Dabei wird Isobuten frei, welches in einem Experiment im NMR-Maßstab NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde (Abbildung 30).

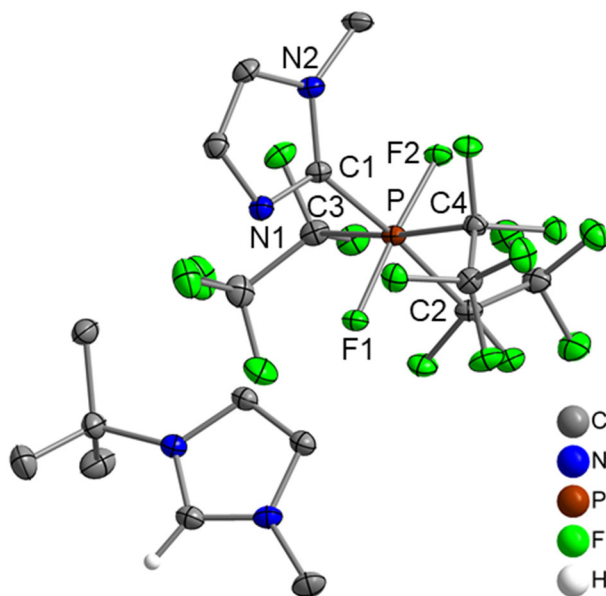


**Abbildung 30:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung aus *t*BuMelm und  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  bei Raumtemperatur in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Die Signale von Isobuten sind mit einem Kreis (●) gekennzeichnet.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung aus *t*BuMelm und  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  werden die charakteristischen Signale von Isobuten, ein Septett bei 4.75 ppm sowie ein Triplet bei 1.60 ppm, detektiert. Selbst bei der Zusammengabe der Ausgangsverbindungen bei  $-80^\circ\text{C}$  und der NMR-spektroskopischen Untersuchung bei dieser Temperatur wurden weder im  $^{19}\text{F}$ - noch im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum die Signale der postulierten Zwischenstufe *t*BuMelm $\cdot$ PF $_2$ (C $_2$ F $_5$ ) $_3$  beobachtet.

Die Dissoziation eines Substituenten vom Stickstoffatom und die damit verbundene Zersetzung von Carbenen ist literaturbekannt und wurde bereits bei der Reaktion von NHCs mit Übergangsmetall-Komplexen beobachtet.<sup>[340]</sup>

Kristalle von  $[\textit{t}\text{BuMelm-H}][\text{Melm}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$  (**12**), die zur Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, wurden durch Diffusion von *n*-Hexan in eine Lösung von **12** in Benzol, erhalten (Abbildung 31).



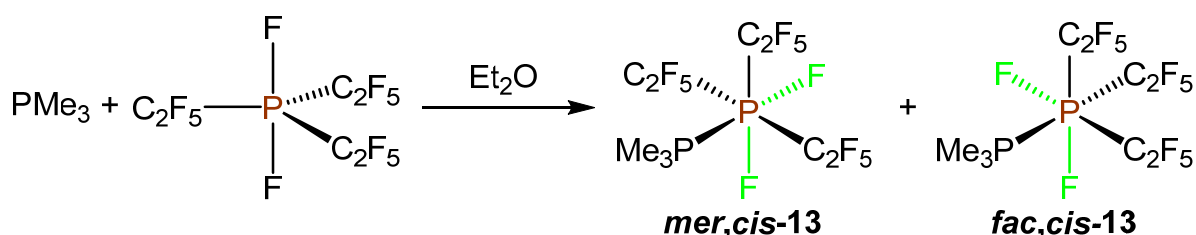
**Abbildung 31:** Molekülstruktur von  $[t\text{BuMelm-H}][\text{Melm}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$  (**12**) im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome (mit Ausnahme des Imidazolium-Protons) sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P–C1 1.8892(12), P–C2 2.0002(12), P–C3 1.9825(13), P–C4 1.9843(13), N1–C1 1.3297(16), N2–C1 1.3761(15), P–F1 1.6268(7), P–F2 1.6431(7); C1–P–C2 175.62(5), C3–P–C4 173.68(5), F1–P–F2 174.80(4).

Die Verbindung **12** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbca$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Festkörperstruktur zeigt das  $[t\text{BuMelm-H}]^+$ -Kation sowie das NHC-substituierte Phosphat-Anion  $[\text{Melm}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ . Die Abwesenheit der *tert*-Butylgruppe im Anion, die an eines der Stickstoffatome gebunden war, bestätigt die teilweise Zersetzung des Carbens, die spektroskopisch beobachtet wird. Der Abstand zwischen dem Carben-Kohlenstoffatom und dem Phosphoratom beträgt 1.8892(12) Å und ist damit deutlich kürzer als die P–C1-Abstände in den Addukten **1–8** (1.9530(10) Å bis 1.9888(14) Å). Dies kann damit begründet werden, dass der Imidazolylsubstituent der Verbindung **12**, der durch die Zersetzung des Carbens entsteht, eine andere elektronische Struktur als NHCs besitzt, was einen deutlichen Einfluss auf die endo- und exozyklischen Bindungslängen hat. Im Imidazolylsubstituenten von **12** ist eines der freien Elektronenpaare des unsubstituierten Stickstoffatoms in einem  $sp^2$ -Orbital lokalisiert und das 6-Elektronen- $\pi$ -System des Rings besteht aus zwei Doppelbindungen und dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms, das mit der Methylgruppe substituiert ist. Diese Tatsache spiegelt sich in der Festkörperstruktur von **12** wieder. Der N1–C1-Abstand (1.3297(16) Å) ist kürzer als  $d(\text{N2–C1})$  (1.3761(15) Å) und die P–C1-Bindungslänge ist deutlich kürzer im Vergleich zu den entsprechenden Bindungslängen in den Addukten **1–8**. Folglich wird der Carbensubstituent von **12**, der

an das Phosphoratom gebunden ist, am besten als anionischer Vinyl/Arylsubstituent, welcher ein stärkerer Elektronendonorigand als ein Carben ist, beschrieben. Daraus folgt, dass der Abstand zwischen dem Phosphoratom und dem Kohlenstoffatom der  $C_2F_5$ -Gruppe in *trans*-Position zum NHC (2.0002(12) Å) in **12** gegenüber den P–C2-Bindungslängen in den Addukten **1–8** (1.964(10) Å bis 1.9949(15) Å) etwas vergrößert ist.

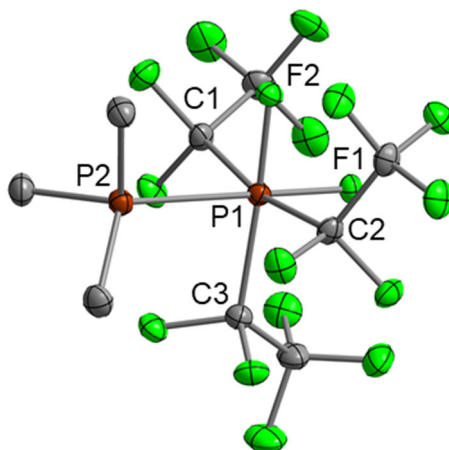
### 3.2.4 Addukt-Bildung von $(C_2F_5)_3PF_2$ mit Phosphanen

Aufgrund ähnlicher Donor-, aber unterschiedlicher sterischer Eigenschaften verglichen mit NHCs,<sup>[51,52a,52c,341]</sup> wurde die Reaktivität von  $(C_2F_5)_3PF_2$  gegenüber ausgewählter Phosphane untersucht, um den Einfluss des sterischen Anspruchs des Phosphans auf die Addukt-Bildung zu untersuchen. Hierbei wurde zunächst die Reaktion von  $PMe_3$  mit  $(C_2F_5)_3PF_2$ , welche bereits in einem Patent beschrieben wurde,<sup>[338a]</sup> wiederholt und die beschriebene Bildung eines Isomerengemisches wurde bestätigt (Schema 49).



**Schema 49:** Addukt-Bildung zwischen  $PMe_3$  und  $(C_2F_5)_3PF_2$ .

Bei der Reaktion bildet sich ein Gemisch des *mer,cis*- und des *fac,cis*-Isomers des Addukts  $Me_3P \cdot PF_2(C_2F_5)_3$  (**13**). Durch das Lagern einer etherischen Lösung des Isomerengemisches bei  $-30^\circ C$  wurden Kristalle des Addukts **mer,cis-13**, die zur Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, erhalten (Abbildung 32).



**Abbildung 32:** Molekülstruktur von *mer,cis*- $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (***mer,cis*-13**) im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1 1.962(3), P1–C2 1.973(3), P1–C3 1.977(3), P1–F1 1.6172(18), P1–F2 1.6292(18), P1–P2 2.4184(10); C1–P1–C2 169.04(13), C3–P–F2 175.76(12), F1–P1–P2 179.67(8).

Das Addukt ***mer,cis*-13** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Phosphoratom des  $\text{PMe}_3$ -Liganden ist an das Phosphoratom des Phosphorans gebunden und ist in *trans*-Position zu einem der Fluorsubstituenten des sechsfach substituierten Phosphoratoms ( $\angle\text{F1-P1-P2} = 179.67(8)^\circ$ ) lokalisiert. Dies steht im Gegensatz zu den Festkörperstrukturen der  $\text{NHC}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ -Addukte **1–12**, die in der *mer,trans*-Konfiguration vorliegen. Der F1–P1-Abstand in ***mer,cis*-13** (1.6172(18) Å) ist innerhalb von  $3\sigma$  identisch mit dem entsprechenden Abstand in  $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{PF}_5$  (1.597(10) Å). Allerdings ist der Abstand zwischen den beiden Phosphoratomen in ***mer,cis*-13** mit 2.4184(10) Å deutlich länger als der in  $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{PF}_5$  (2.246(4) Å),<sup>[337]</sup> was auf den größeren sterischen Anspruch der  $\text{C}_2\text{F}_5$ -Gruppen im Vergleich zu den Fluoratomen in  $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{PF}_5$ , zurückzuführen ist.

Weder in den  $^{19}\text{F}$ - noch in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von Mischungen aus  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  und  $\text{PPh}_3$  oder  $\text{PCy}_3$  wurden Signale beobachtet, die auf die Bildung neuer Verbindungen schließen lassen.

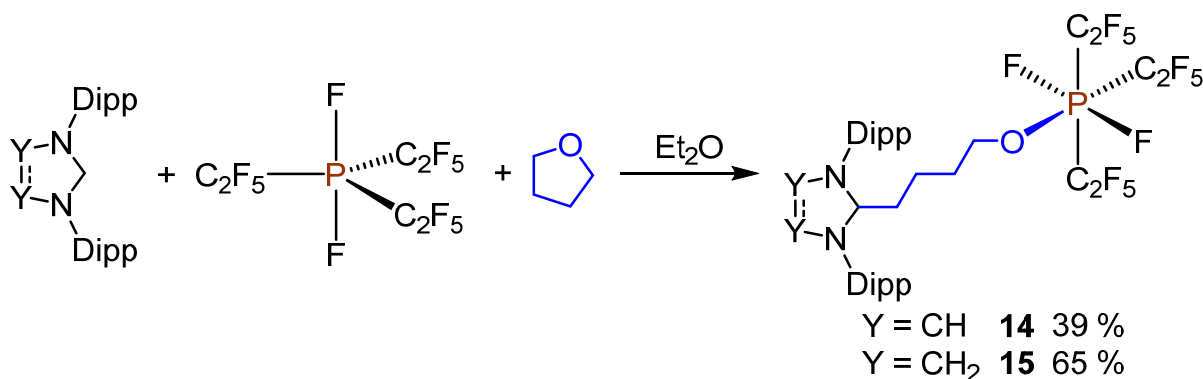
### 3.2.5 N-heterozyklische Carbene und $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ als Frustrierte Lewis-Paare

Obwohl das erste Frustrierte Lewis-Paar (FLP)<sup>[3]</sup> bereits 1942 von Brown *et al.*, die keine Addukt-Bildung zwischen 2,6-Lutidin und  $\text{BMe}_3$  beobachteten,<sup>[342]</sup> beschrieben wurde, dauerte es über ein halbes Jahrhundert bis der Term „Frustriertes Lewis-Paar“ von Stephan geprägt wurde.<sup>[3a]</sup> FLPs bestehen aus einer Lewis-Base und einer Lewis-

Säure, die aufgrund sterischer Effekte kein *Lewis*-Säure/Base-Addukt bilden. Die Anwesenheit der beiden reaktiven Zentren führt allerdings zu einem synergistischen Effekt, der die Reaktion mit Molekülen, die in Abwesenheit einer der beiden Komponenten des FLPs inert sind, ermöglicht. 2006 beschrieben Stephan und Mitarbeiter in einer wegweisenden Veröffentlichung die heterolytische Spaltung und die Addition von elementarem Wasserstoff an das intramolekulare FLP  $\text{Mes}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ . Das Reaktionsprodukt  $\text{Mes}_2\text{PH}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{BH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  kann bei  $80^\circ\text{C}$  wieder in die Ausgangsverbindung überführt werden. Dies bedeutet, dass die  $\text{H}_2$ -Addition reversibel ist.<sup>[3a]</sup> Auf dieser Beobachtung basierend wurde eine Vielzahl weiterer FLPs entwickelt. Diese wurden als Katalysatoren für Hydrierungsreaktionen, die zuvor auf Übergangsmetall-Katalysatoren beschränkt waren, verwendet.<sup>[343]</sup> In den folgenden Jahren wurden viele weitere kleine Moleküle wie beispielsweise  $\text{CO}$ ,<sup>[344]</sup>  $\text{CO}_2$ ,<sup>[345]</sup>  $\text{N}_2\text{O}$ ,<sup>[345d,346]</sup>  $\text{SO}_2$ ,<sup>[347]</sup> Azide<sup>[348]</sup> oder Moleküle mit schwach aciden C–H-Bindungen<sup>[349]</sup> mit Hilfe von FLPs aktiviert. Daraus folgte ein Interesse an FLPs als Katalysatoren für verschiedene organische Reaktionen.<sup>[350]</sup> Mischungen von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  und sterisch anspruchsvollen NHCs wie  $\text{Dipp}_2\text{Im}$  oder  $t\text{Bu}_2\text{Im}$  sind wichtige Beispiele für FLPs, die in der Lage sind,  $\text{H}_2$ ,<sup>[351]</sup>  $\text{P}_4$ ,<sup>[352]</sup>  $\text{S}_8$  oder  $\text{Se}$  zu aktivieren.<sup>[353]</sup>

Da die Reaktion von  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  mit  $\text{Dipp}_2\text{Im}$  und  $t\text{Bu}_2\text{Im}$  mehrere Wochen dauert und zwischen  $\text{Dipp}_2\text{Im}^{\text{H}_2}$  und dem Phosphoran auch über einen Zeitraum von mehreren Wochen keine Addukt-Bildung zu beobachten ist, wurden die Systeme  $\text{NHC}/(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  ( $\text{NHC} = \text{Dipp}_2\text{Im}$ ,  $t\text{Bu}_2\text{Im}$ ,  $\text{Dipp}_2\text{Im}^{\text{H}_2}$ ) in Bezug auf ihr Potential als FLPs zur Aktivierung kleiner Moleküle untersucht. Tamm und Mitarbeiter berichteten bereits von FLPs, die aus NHCs und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  bestehen und die THF spalten können.<sup>[354]</sup>

Die Reaktion von  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  mit den Carbenen  $\text{Dipp}_2\text{Im}$  oder  $\text{Dipp}_2\text{Im}^{\text{H}_2}$  in einem  $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ -Gemisch führt zu den Verbindungen  $\text{NHC}-(\text{CH}_2)_4\text{O}-\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  ( $\text{NHC} = \text{Dipp}_2\text{Im}$ , **14**;  $\text{Dipp}_2\text{Im}^{\text{H}_2}$ , **15**), in denen eine  $(\text{CH}_2)_4\text{O}$ -Einheit des Ringgeöffneten Tetrahydrofurans das Carben mit dem Phosphoran verknüpft (Schema 50).



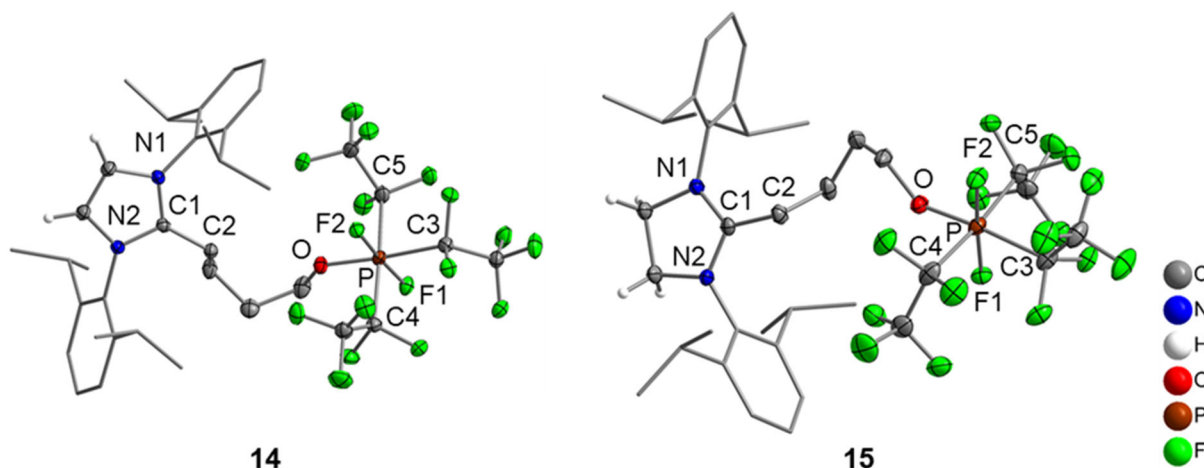
**Schema 50:** Ringöffnung von THF mit den FLPs  $\text{Dipp}_2\text{Im}/(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  und  $\text{Dipp}_2\text{Im}^{\text{H}^2}/(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ .

Im Gegensatz hierzu ist die Reaktion zwischen  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ , THF und  $t\text{Bu}_2\text{Im}$  unselektiv und im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum des Produktgemisches werden unter anderem die Signale des „abnormal“ koordinierten Addukts  $t\text{Bu}_2\text{Im} \cdot \text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**10**) detektiert.

Die Bildung von  $\text{Dipp}_2\text{Im}-(\text{CH}_2)_4\text{O}-\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**14**) und  $\text{Dipp}_2\text{Im}^{\text{H}^2}-(\text{CH}_2)_4\text{O}-\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**15**) kann durch NMR-Spektroskopie nachvollzogen werden. Zusätzlich zu den Resonanzen des Imidazolylsubstituenten werden die  $\text{CH}_2$ -Gruppen der enthaltenen THF-Einheit als Multipletts bei 3.61 ppm, 2.45 ppm, 1.25 ppm und 1.14 ppm (**14**) bzw. 3.58 ppm, 2.04 ppm, 1.21 ppm und 1.07 ppm (**15**) in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **14** und **15** in  $\text{CD}_3\text{CN}$  detektiert. Die Resonanzen der Methylen-Kohlenstoffatome werden im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **14** bei 66.2 ppm (O- $\text{CH}_2$ ), 31.8 ppm (O- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ), 25.2 ppm ((N-C-N)- $\text{CH}_2$ ) und 24.0 ppm ((N-C-N)- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ) beobachtet, die entsprechenden Signale von **15** bei 66.1 ppm, 32.0 ppm, 26.4 ppm und 22.4 ppm. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **14** werden bei -80.4 ppm und -81.5 ppm die Multipletts der  $\text{CF}_3$ -Gruppen, ein Dublett von Multipletts bei -94.3 ppm mit einer  $^1J_{\text{P-F}}$ -Kopplungskonstante von 894 Hz für die Fluorsubstituenten am Phosphoratom, sowie zwei Dubletts von Multipletts bei -113.3 ppm und -113.9 ppm ( $^2J_{\text{P-F}} = 83$  Hz, 87 Hz) für die  $\text{CF}_2$ -Gruppen beobachtet. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **14** zeigt ein Triplett von Quintetts von Triplets bei -149.8 ppm ( $^1J_{\text{P-F}} = 894$  Hz,  $^2J_{\text{P-F}} = 87$  Hz, 83 Hz). Die  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von **15** weisen keine signifikanten Unterschiede zu den entsprechenden NMR-Spektren der Verbindung **14** auf.

Farblose Kristalle der Verbindungen **14** und **15**, die zur Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, wurden durch Gasdiffusion von  $n$ -Pentan in eine Lösung von **14** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bzw. eine Lösung von **15** in THF, erhalten (Abbildung 33).



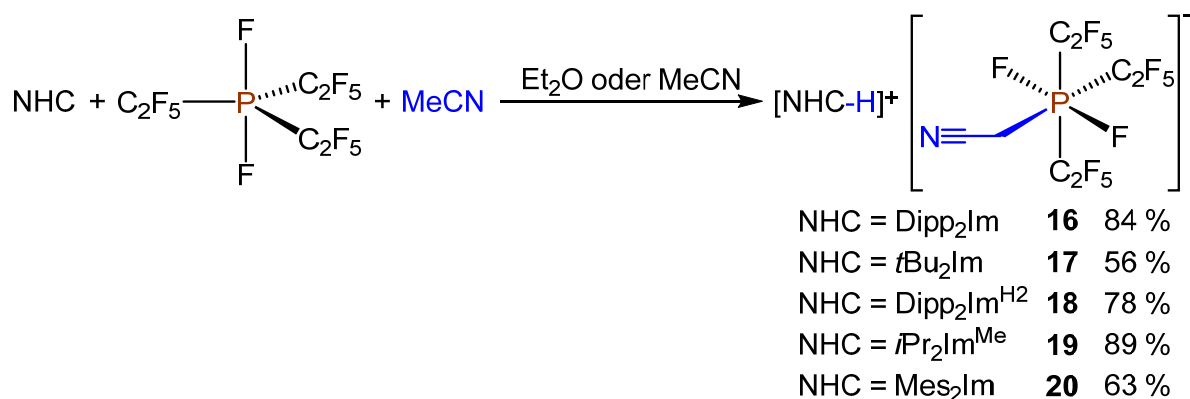


**Abbildung 33:** Molekülstrukturen von  $\text{Dipp}_2\text{Im}-(\text{CH}_2)_4\text{O}-\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**14**; links) und  $\text{Dipp}_2\text{Im}^{\text{H}_2}-(\text{CH}_2)_4\text{O}-\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**15**; rechts) im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; *i*Pr- und Phenylgruppen sind als Drahtmodell dargestellt). Wasserstoffatome (mit Ausnahme der Wasserstoffatome des Rückgrats) und ein Lösungsmittel-Molekül (**14**) sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **14**: C1–C2 1.495(2), N1–C1 1.343(2), N2–C1 1.345(2), P–O 1.6486(16), P–C3 1.9819(19), P–C4 1.9634(18), P–C5 1.9628(19), P–F1 1.6421(10), P–F2 1.6214(10); C3–P–O 172.62(7), C4–P–C5 173.63(8), F1–P–F2 175.31(6); **15**: C1–C2 1.4892(19), N1–C1 1.3244(18), N2–C1 1.3227(17), P–O 1.6414(10), P–C3 1.9778(16), P–C4 1.9623(17), P–C5 1.9675(16), P–F1 1.6227(8), P–F2 1.6451(9); C3–P–O 173.33(6), C4–P–C5 174.73(7), F1–P–F2 175.44(5).

Die Verbindung **14** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbca$  und die Verbindung **15** in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ , beide mit jeweils einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Festkörperstrukturen bestätigen die Spaltung des THF-Rings und die Addition des Carbens an die  $\alpha\text{-CH}_2$ -Einheit von THF. Das Sauerstoffatom ist an das Phosphoratom gebunden, was zu einem inneren Salz führt. In *trans*-Position zum Sauerstoffatom der Phosphat-Einheit steht eine der  $\text{C}_2\text{F}_5$ -Gruppen mit C3-P-O-Winkeln von  $172.67(7)^\circ$  (**14**) bzw.  $173.33(6)^\circ$  (**15**). Die Phosphoratomere der *mer,trans*-Phosphate sind oktaedrisch von den Pentafluorethyl-Gruppen, dem Sauerstoffatom des ehemaligen THF-Moleküls, sowie den beiden Fluoratomen, die in gegenseitiger *trans*-Position stehen, umgeben. Die C1–C2-Bindungslängen (**14**: 1.495(2) Å; **15**: 1.4892(19) Å) sind innerhalb von  $3\sigma$  identisch mit denen in  $t\text{Bu}_2\text{Im}-(\text{CH}_2)_4\text{O}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (1.498(2) Å)<sup>[354a]</sup> und  $\text{Ad}_2\text{Im}-(\text{CH}_2)_4\text{O}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (1.4946(19) Å;  $\text{Ad}_2\text{Im}$  = 1,3-Diadamantylimidazolin-2-yliden),<sup>[354b]</sup> aber etwas länger als  $d(\text{C1}-\text{C2})$  in  $\text{Dipp}_2\text{Im}-(\text{CH}_2)_4\text{O}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (1.479(3) Å).<sup>[354b]</sup> Die Abstände zwischen dem Sauerstoff- und dem Phosphoratom (**14**: 1.6486(16) Å; **15**: 1.6414(10) Å) sind ähnlich zu dem Abstand, der im Phosphat-Anion von  $[\text{PPh}_4][\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{OH})]$  (1.647(3) Å) gefunden wird,<sup>[338b]</sup> aber etwas kürzer als der Abstand, der für  $[\text{DMAP}-\text{H}][\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{OEt})]$  (1.662(2) Å; DMAP = 4-Dimethylaminopyridin) berichtet

wurde.<sup>[338b]</sup> Die Bindungslängen zwischen dem Phosphoratom und dem Kohlenstoffatom der C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>-Gruppe in *trans*-Position zum Sauerstoffatom betragen 1.9819(19) Å (**14**) und 1.9778(16) Å (**15**) und sind beide im Bereich der P–C-Bindungslängen der Addukte **1–8** (vgl. Tabelle 3; Kapitel 3.2.1).

Neben der Ringöffnung von THF wurde auch die Aktivierung schwach acider C–H-Bindungen untersucht. Wie bereits erwähnt, wurde die Deprotonierung von Acetonitril durch NEt<sub>3</sub> in Anwesenheit von (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> und die Bildung des Salzes [Et<sub>3</sub>NH][PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CN)] von Ignat'ev, Hoge und Mitarbeitern berichtet.<sup>[329]</sup> Durch den Austausch der Base NEt<sub>3</sub> durch NHCs können die entsprechenden Imidazolium-Salze [NHC–H][PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CN)] (NHC = Dipp<sub>2</sub>Im, **16**; *t*Bu<sub>2</sub>Im, **17**; Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H2</sup>, **18**) erhalten werden. Obwohl die Carbene *i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> und Mes<sub>2</sub>Im bereits nach kurzer Zeit Addukte mit dem Phosphoran bilden, werden die Verbindungen [*i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>–H][PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CN)] (**19**) und [Mes<sub>2</sub>Im–H][PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CN)] (**20**) durch die Zugabe von (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> zu einer Lösung des entsprechenden Carbens in Acetonitril oder in Et<sub>2</sub>O in Anwesenheit einer stöchiometrischen Menge Acetonitril erhalten (Schema 51).

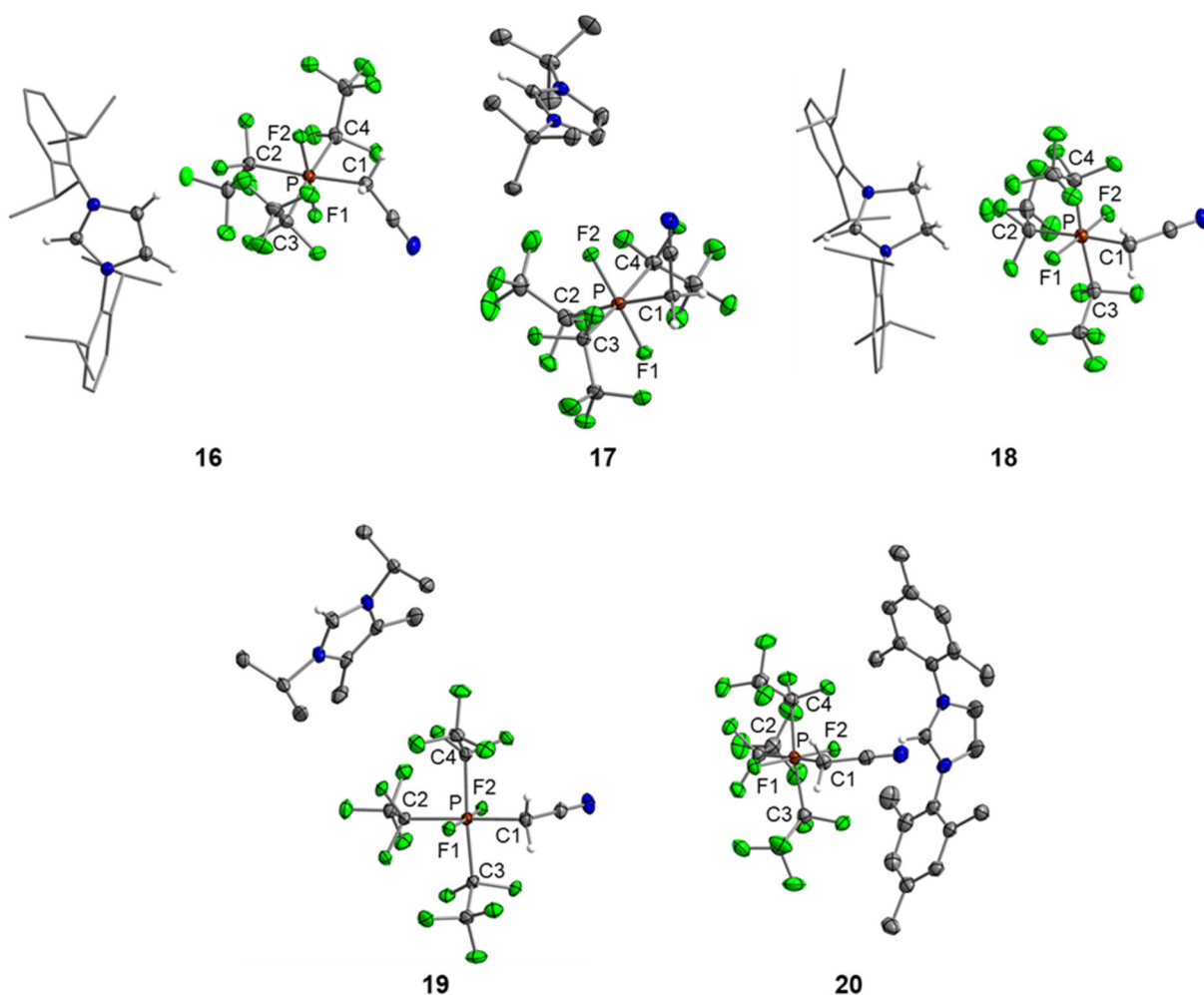


**Schema 51:** Deprotonierung von MeCN durch NHC/(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub>-FLPs.

Die <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Verbindungen **16–20** stimmen mit denen des Ammonium-Salzes [Et<sub>3</sub>NH][PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CN)] überein, was die Bildung des Phosphat-Anions [PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CN)]<sup>–</sup> belegt.<sup>[329]</sup> Zusätzlich wird in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der isolierten Verbindungen das charakteristische Dublett von Multipletts der CH<sub>2</sub>-Gruppe des deprotonierten Acetonitrils bei 2.33 ppm (<sup>2</sup>J<sub>P–H</sub> = 15 Hz) detektiert, was ebenfalls mit der Literatur übereinstimmt.<sup>[329]</sup> Darüber hinaus wird das Signal des entsprechenden Imidazolium-Protons bei 8.92 ppm (**16**), 8.41 ppm (**17**), 8.30 ppm (**18**), 8.33 ppm (**19**) bzw. 8.69 ppm (**20**) beobachtet, was die Bildung der Imidazolium-Kationen belegt. In den <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der Salze **16–20** werden neben den

Resonanzen des entsprechenden Imidazolium-Kations die Signale des Nitril- bzw. Methylen-Kohlenstoffatoms des  $[\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{CH}_2\text{CN})]^-$ -Anions bei 120.2 ppm und 28.8 ppm beobachtet.

Weiterhin werden die entsprechenden Kationen in den HRMS-Spektren (positiver Modus) der Verbindungen **16–20** detektiert (**16**:  $m/z = 389.29$ ; **17**:  $m/z = 181.17$ ; **18**:  $m/z = 391.31$ ; **19**:  $m/z = 181.17$ ; **20**:  $m/z = 305.20$ ). Im negativen Modus wird jeweils das Anion  $[\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{CH}_2\text{CN})]^-$  bei  $m/z = 465.96$  detektiert. Außerdem wurden von den Verbindungen **16–20** Kristalle, die zur Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, erhalten (Abbildung 34).



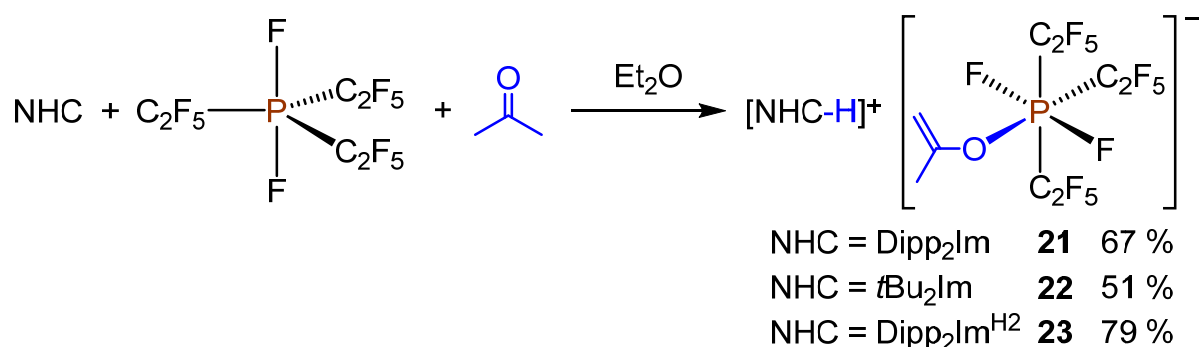
**Abbildung 34:** Molekülstrukturen von  $[\text{Dipp}_2\text{Im-H}][\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{CH}_2\text{CN})]$  (**16**; oben links)  $[\text{tBu}_2\text{Im-H}][\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{CH}_2\text{CN})]$  (**17**; oben Mitte),  $[\text{Dipp}_2\text{Im}^{\text{H}^2}\text{-H}][\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{CH}_2\text{CN})]$  (**18**; oben rechts),  $[\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}}\text{-H}][\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{CH}_2\text{CN})]$  (**19**; unten links) und  $[\text{Mes}_2\text{Im-H}][\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{CH}_2\text{CN})]$  (**20**; unten rechts) im Festkörper (Schwingeellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; *iPr*- und Phenylgruppen sind als Drahtmodell dargestellt). Wasserstoffatome (mit Ausnahme der Imidazolium-Protonen, der  $\text{CH}_2$ -Gruppen und der Wasserstoffatome des Rückgrats von **16** und **18**) sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Von Verbindung **20** ist nur eines von zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **16**: P–C1 1.916(3), P–C2 1.987(3), P–C3 1.995(3), P–C4 1.983(3), P–F1 1.6310(15), P–F2 1.6344(15); C1–P–C2 174.62(11), C3–P–C4 174.57(12), F1–P–F2 176.18(9); **17**: P–C1 1.9176(12), P–C2 1.9853(13), P–C3 1.9825(12), P–C4 1.9865(13), P–F1 1.6374(7), P–F2 1.6350(7); C1–P–C2 174.55(5), C3–P–C4 174.34(5), F1–P–F2 176.96(4); **18**: P–C1 1.921(2), P–C2 1.983(2), P–C3 1.978(2), P–C4 1.978(2), P–F1 1.6408(12), P–F2 1.6294(12); C1–P–C2 174.94(9), C3–P–C4 174.66(9), F1–P–F2 176.84(7); **19**: P–C1 1.9169(15), P–C2 1.9827(15), P–C3 1.9867(15), P–C4 1.9901(15), P–F1 1.6402(9), P–F2 1.6321(9); C1–P–C2 175.30(6), C3–P–C4 175.10(6), F1–P–F2 176.33(5); **20** (Durchschnitt aus zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit): P–C1 1.9175(16), P–C2 1.9862(16), P–C3 1.9816(16), P–C4 1.9813(17), P–F1 1.6327(9), P–F2 1.6466(9); C1–P–C2 173.70(7), C3–P–C4 173.15(7), F1–P–F2 176.56(5).

Das Phosphat-Anion in den Verbindungen **16–20** liegt jeweils in der *mer,trans*-Konfiguration vor und es sind keine signifikanten Unterschiede der Bindungslängen und -winkel verglichen mit dem Anion von  $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{CH}_2\text{CN})]$  zu

beobachten.<sup>[329]</sup> Da die Imidazolium-Kationen von **16–20** sowie das Anion  $[\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{CH}_2\text{CN})]^-$  bereits bekannt sind, wird von einer detaillierten Diskussion der Bindungsparameter abgesehen.

Im Gegensatz hierzu führt die Reaktion von  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  und Acetonitril mit den NHCs  $\text{Me}_2\text{Im}$ ,  $n\text{Pr}_2\text{Im}$ ,  $i\text{Pr}_2\text{Im}$ ,  $\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$  bzw.  $n\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$  zu Produktgemischen, die nicht weiter aufgereinigt werden konnten.

Obwohl kürzlich berichtet wurde, dass die Reaktion von  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  mit  $\text{NEt}_3$  und Aceton unselektiv ist,<sup>[329]</sup> werden unter Verwendung der NHCs  $\text{Dipp}_2\text{Im}$ ,  $t\text{Bu}_2\text{Im}$  bzw.  $\text{Dipp}_2\text{Im}^{\text{H}_2}$  als Lewis-Base selektiv die Salze  $[\text{NHC-H}][\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3\{\text{OC}(=\text{CH}_2)\text{Me}\}]^-$  (NHC =  $\text{Dipp}_2\text{Im}$ , **21**;  $t\text{Bu}_2\text{Im}$ , **22**;  $\text{Dipp}_2\text{Im}^{\text{H}_2}$ , **23**) in Ausbeuten von 51–79 % erhalten (Schema 52).

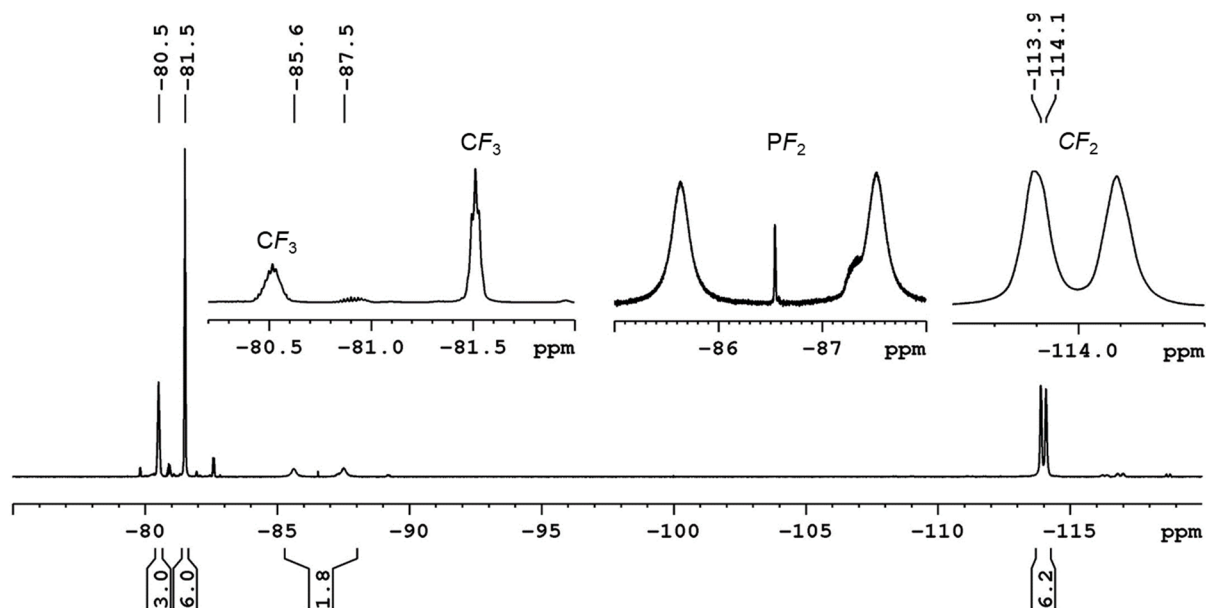


**Schema 52:** Deprotonierung von Aceton durch die FLPs  $\text{NHC}/(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ .

Das charakteristische Signal des entsprechenden Imidazolium-Protons in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **21–23** belegt die Bildung der Imidazolium-Salze. Außerdem werden für das Phosphat-Anion  $[\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3\{\text{OC}(=\text{CH}_2)\text{Me}\}]^-$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$  zwei breite Singulettts bei 4.29 ppm und 3.88 ppm für die diastereotopen olefinischen Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe sowie ein weiteres Singulett bei 1.69 ppm für die Methylprotonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet. Im Vergleich zu dem Signal von Aceton in  $\text{CD}_3\text{CN}$  (2.08 ppm)<sup>[355]</sup> ist die Resonanz der Methylgruppe des Phosphat-Anions zu höherem Feld verschoben. Aufgrund der deutlichen Unterschiede in der Multiplizität und den chemischen Verschiebungen der olefinischen Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe im Vergleich zu dem Signal des  $[\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{CH}_2\text{CN})]^-$ -Anions kann geschlossen werden, dass das Acetonat mit dem Sauerstoffatom an das Phosphoratom gebunden ist. Stephan, Lips und Mitarbeiter deprotonierten mit einem FLP, das aus einem Trisila-cyclopropylen und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4\text{H})_3$  bestand, Aceton und

demonstrierten, dass im gebildeten Salz die Acetonat-Gruppe über das Sauerstoffatom mit dem Boratom verknüpft war.<sup>[349c]</sup>

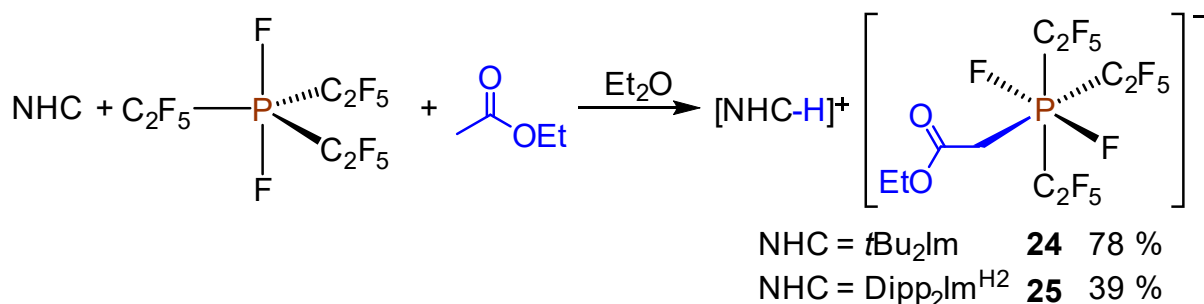
Im Gegensatz zu allen anderen in dieser Arbeit diskutierten Phosphat-Anionen bzw. Verbindungen, die eine  $(C_2F_5)_3PF_2$ -Einheit enthalten, wird für die  $CF_2$ -Gruppen des Phosphat-Anions  $[PF_2(C_2F_5)_3\{OC(=CH_2)Me\}]^-$  der Verbindungen **21–23** im  $^{19}F$ -NMR-Spektrum nur ein Dublett bei  $-114.0$  ppm ( $^1J_{P-F} = 92$  Hz) beobachtet (Abbildung 35).



**Abbildung 35:**  $^{19}F$ -NMR-Spektrum von  $[Dipp_2Im-H][PF_2(C_2F_5)_3\{OC(=CH_2)Me\}]$  (**21**) bei Raumtemperatur in  $CD_3CN$ .

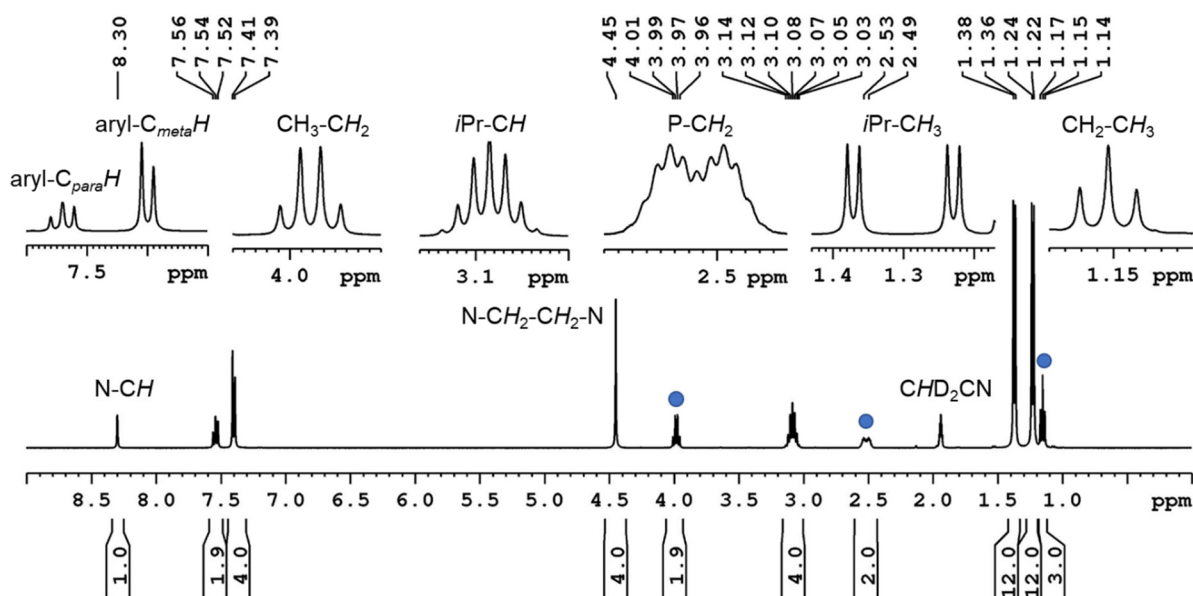
Außerdem werden in den  $^{19}F$ -NMR-Spektren der Verbindungen **21–23** die Multipletts der  $CF_3$ -Gruppen des Phosphat-Anions bei  $-80.5$  ppm und  $-81.5$  ppm mit relativen Intensitäten von 3 bzw. 6 detektiert. Für die Fluorsubstituenten am Phosphoratom wird ein Dublett von Multipletts bei  $-86.6$  ppm mit einer  $^1J_{P-F}$ -Kopplungskonstante von 888 Hz beobachtet. Die  $^{31}P$ -NMR-Spektren von **21–23** zeigen ein Triplet von Septetts bei  $-148.0$  ppm.

Zusätzlich zu Acetonitril und Aceton wurde auch Essigsäureethylester als schwach C-H-acide Verbindung mit den NHC/Phosphoran-Gemischen deprotoniert. Die Reaktion der FLPs  $tBu_2Im/(C_2F_5)_3PF_2$  bzw.  $Dipp_2Im^{H^2}/(C_2F_5)_3PF_2$  mit Essigsäureethylester ergibt die Salze  $[NHC-H][PF_2(C_2F_5)_3(CH_2CO_2Et)]$  (NHC =  $tBu_2Im$ , **24**;  $Dipp_2Im^{H^2}$ , **25**) (Schema 53).



**Schema 53:** Darstellung der Salze [NHC-H][PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et)] (NHC = *t*Bu<sub>2</sub>Im, **24**; Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sub>2</sub></sup>, **25**).

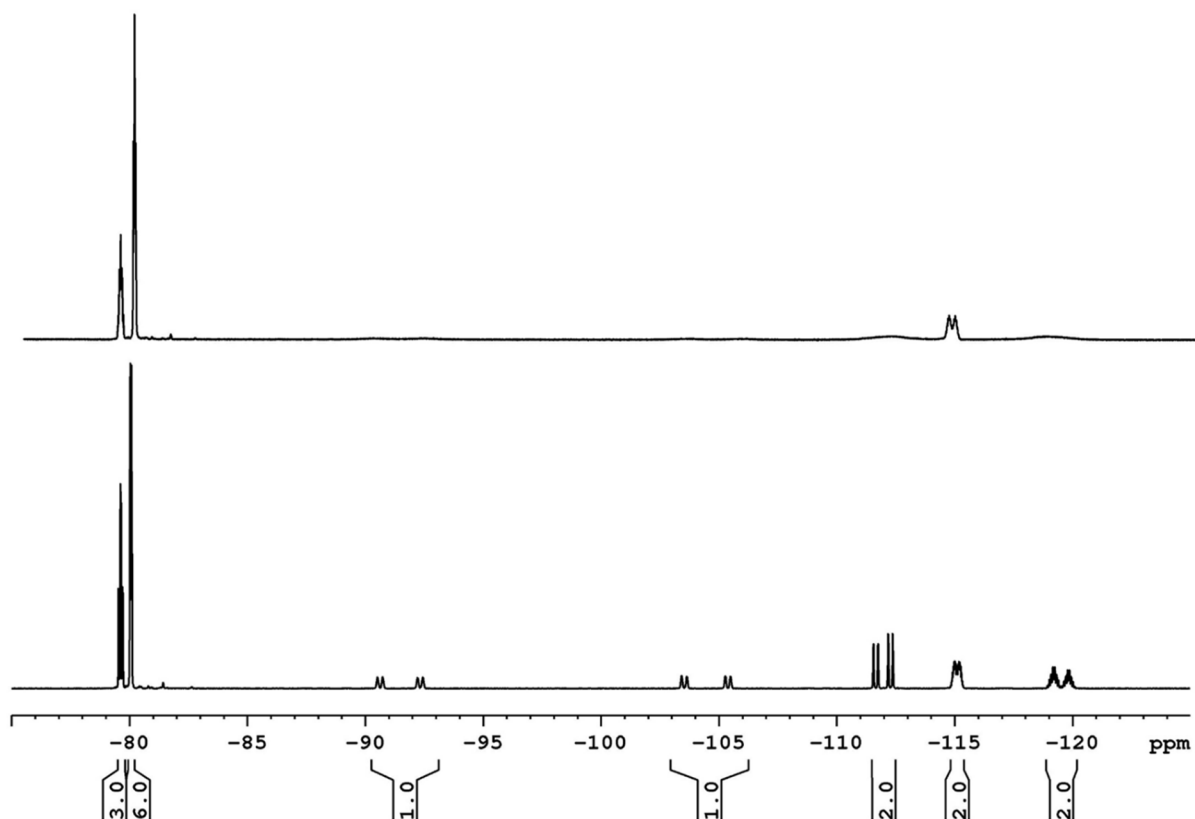
Die Bildung der Imidazolium-Phosphate geht unter anderem aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen **24** und **25** (Abbildung 36) hervor.



**Abbildung 36:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sub>2</sub></sup>-H][PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et)] (**25**) bei Raumtemperatur in CD<sub>3</sub>CN. Die Signale des Phosphat-Anions sind mit einem Kreis (●) gekennzeichnet.

Neben den Resonanzen des Imidazolium-Kations, werden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Salzes **25** ein Quartett bei 3.98 ppm (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>) und ein Triplett bei 1.15 ppm (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) für die Ethylgruppe des Anions detektiert. Außerdem ist bei 2.51 ppm ein Dublett von Multipletts mit <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 15 Hz für die Methylengruppe am Phosphoratom zu sehen. Die Kopplung dieser Protonen mit dem Phosphoratom sowie die chemische Verschiebung der Resonanz, die ähnlich dem Signal der CH<sub>2</sub>-Gruppe in den Verbindungen [NHC-H][PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CN)] (**16–20**) sowie des Ammonium-Salzes [Et<sub>3</sub>NH][PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CN)] ist,<sup>[329]</sup> legt nahe, dass die deprotonierte Ethylacetat-Einheit über das Kohlenstoffatom an das Phosphoratom gebunden ist.

Die Signale im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **25** bei Raumtemperatur (Abbildung 37, oben) sind sehr breit und kaum vom Rauschen zu unterscheiden. Allerdings werden bei  $-35^\circ\text{C}$  gut aufgelöste Signale erhalten (Abbildung 37, unten).



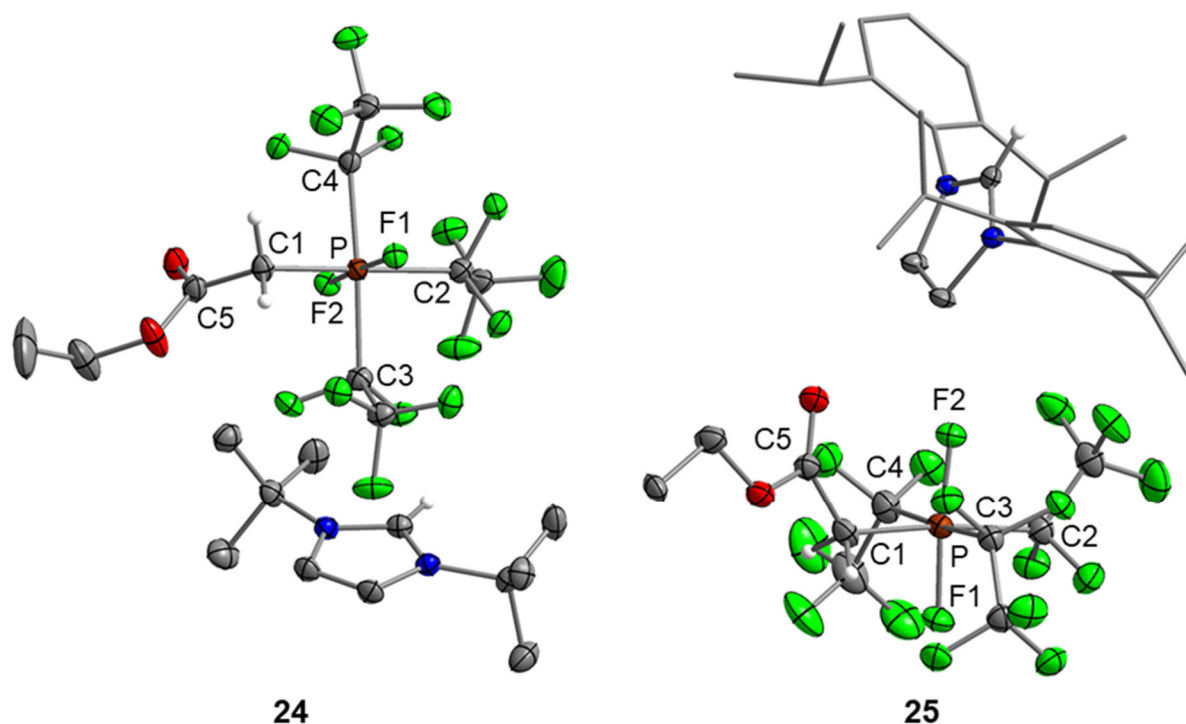
**Abbildung 37:**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Dipp}_2\text{Im}^{\text{H}^2-\text{H}}][\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et})]$  (**25**) bei Raumtemperatur (oben) und bei  $-35^\circ\text{C}$  (unten) in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Bei  $-35^\circ\text{C}$  werden die Multipletts der  $\text{CF}_3$ -Gruppen bei  $-79.6$  ppm und  $-80.1$  ppm detektiert. Die Resonanzen der Fluorsubstituenten am Phosphoratom sind jeweils als Dublett von Dubletts bei  $-91.5$  ppm und  $-104.5$  ppm mit  $^1J_{\text{P-F}}$ -Kopplungskonstanten von  $800$  Hz bzw.  $875$  Hz zu sehen ( $^2J_{\text{F-F}} = 103$  Hz). Die  $\text{CF}_2$ -Gruppen rufen ein Dublett von Dubletts von Quartetts bei  $-112.0$  ppm ( $^2J_{\text{F-F}} = 293$  Hz,  $^2J_{\text{P-F}} = 91$  Hz,  $^3J_{\text{F-F}} = 7.9$  Hz), ein Dublett von Multipletts bei  $-115.1$  ppm ( $^2J_{\text{P-F}} = 97$  Hz), sowie ein Dublett von Multipletts bei  $-119.5$  ppm ( $^2J_{\text{F-F}} = 293$  Hz) hervor. Für das Phosphoratom wird im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Multiplett bei  $-143.0$  ppm detektiert. In den  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von **24** sind keine signifikanten Unterschiede der Resonanzen des Phosphat-Anions zu beobachten.

Das Phosphat-Anion  $[\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et})]^-$  wird außerdem in den HRMS-Spektren von **24** und **25** im negativen Modus bei  $m/z = 512.99$  detektiert. Zusätzlich wurden zur



Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle durch Gasdiffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **24** in THF bzw. eine Lösung von **25** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhalten (Abbildung 38).

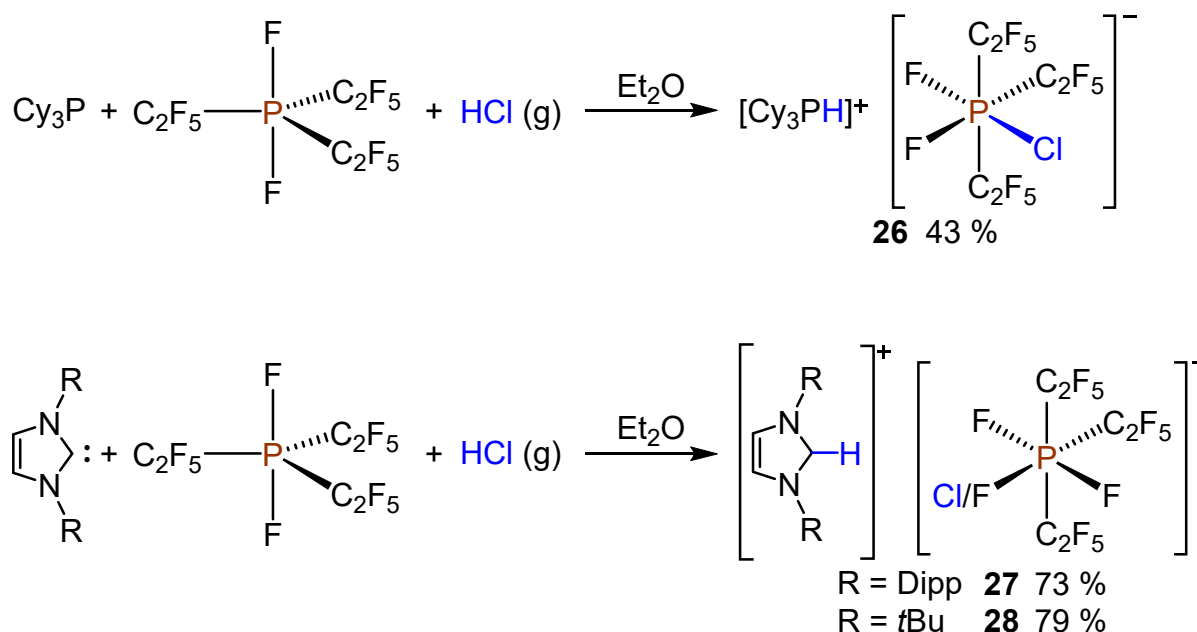


**Abbildung 38:** Molekülstrukturen von [tBu<sub>2</sub>Im-H][PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et)] (**24**; links) und [Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H2</sup>-H][PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et)] (**25**; rechts) im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; *i*Pr- und Phenylgruppen sind als Drahtmodell dargestellt). Wasserstoffatome (mit Ausnahme der Imidazolium-Protonen und der CH<sub>2</sub>-Gruppen am Phosphoratom) sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **24**: P–C1 1.905(3), P–C2 2.000(3), P–C3 1.998(3), P–C4 1.987(3), C1–C5 1.508(4), P–F1 1.6431(16), P–F2 1.6346(16); C1–P–C2 174.93(13), C3–P–C4 176.25(12), F1–P–F2 174.90(9); **25**: P–C1 1.886(4), P–C2 2.004(4), P–C3 1.980(4), P–C4 1.990(3), C1–C5 1.518(5), P–F1 1.651(2), P–F2 1.632(2); C1–P–C2 174.17(16), C3–P–C4 175.58(17), F1–P–F2 174.13(12).

Sowohl Verbindung **24** als auch Verbindung **25** kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> mit jeweils einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Festkörperstrukturen belegen die Anwesenheit des entsprechenden Imidazolium-Kations sowie des [PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et)]<sup>-</sup>-Anions, welches in der *mer,trans*-Konfiguration vorliegt. Die Bindungsparameter der Anionen in den Verbindungen **24** und **25** weisen keine signifikanten Unterschiede zueinander auf. Die P–C1-Bindungslängen von 1.905(3) Å (**24**) und 1.886(4) Å (**25**) sind etwas kürzer als *d*(P–C<sub>NHC</sub>) in den Addukten **1–8** (vgl. Tabelle 3; Kapitel 3.2.1) und ähnlich zu *d*(P–C1) in den Phosphat-Anionen von [tBuMelm-H][Melm·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] (**12**) (1.8892(12) Å) und [Et<sub>3</sub>NH][PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CN)] (1.9206(12) Å).<sup>[329]</sup> Die P–C2-Abstände (**24**: 2.000(3) Å;

**25:** 2.004(4) Å) sind nahezu unbeeinflusst vom Substituenten in *trans*-Position (vgl. Tabelle 3; Kapitel 3.2.1).

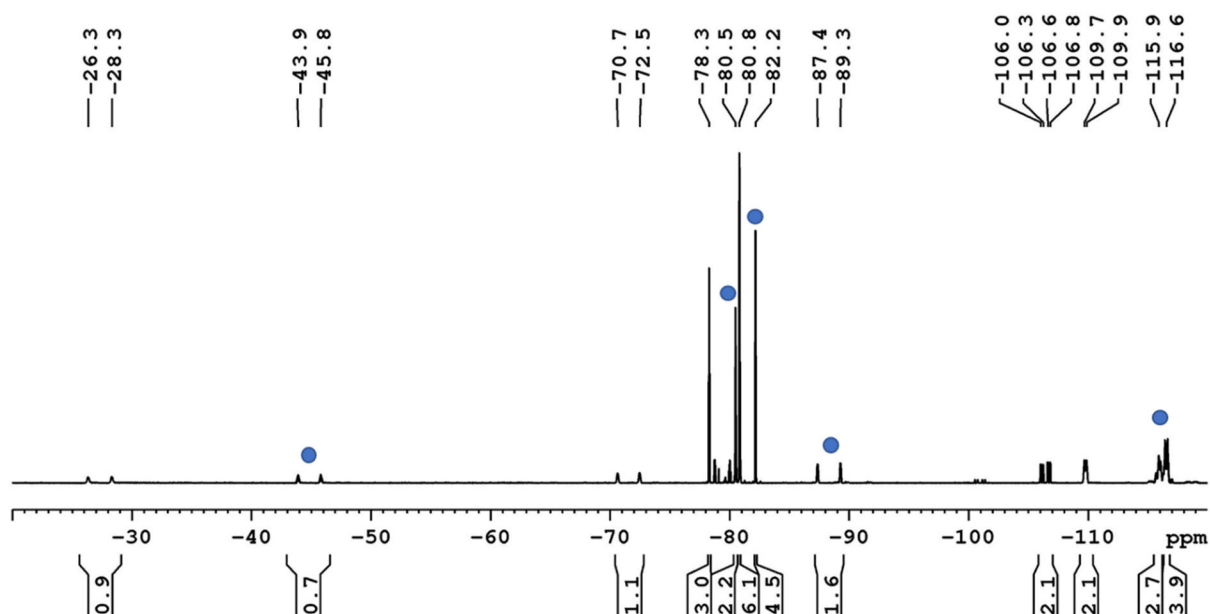
Die FLPs  $\text{NHC}/(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  ( $\text{NHC} = \text{Dipp}_2\text{Im}$ ,  $t\text{Bu}_2\text{Im}$ ) und  $\text{PCy}_3/(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  wurden auch mit gasförmiger  $\text{HCl}$  umgesetzt. Dazu wurde durch drei „freeze-pump-thaw“-Durchgänge die Argonatmosphäre entfernt und anschließend durch eine  $\text{HCl}$ -Atmosphäre ersetzt. Nach drei Stunden Reaktionszeit werden die Verbindungen  $[\text{Cy}_3\text{PH}][\text{PF}_2\text{Cl}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$  (**26**; Schema 54, oben) und  $[\text{NHC-H}][\text{PF}_{3-n}\text{Cl}_n(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$  ( $n = 0, 1$ ;  $\text{NHC} = \text{Dipp}_2\text{Im}$ , **27**;  $t\text{Bu}_2\text{Im}$ , **28**; Schema 54, unten) erhalten.



**Schema 54:** Reaktion der FLPs  $\text{PCy}_3/(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  (oben) und  $\text{NHC}/(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  ( $\text{NHC} = \text{Dipp}_2\text{Im}$ ,  $t\text{Bu}_2\text{Im}$ ; unten) mit  $\text{HCl}$ .

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Phosphonium-Phosphats **26** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ist zusätzlich zu den Signalen der Cyclohexylsubstituenten (Multipletts bei 2.43 ppm, 1.94 ppm, 1.83 ppm, 1.58 ppm und 1.38 ppm) ein Dublett von Quartetts bei 5.32 ppm mit einer  $^1J_{\text{P-H}}$ -Kopplungskonstante von 448 Hz zu sehen ( $^3J_{\text{H-H}} = 4.0$  Hz), welches dem Proton am Phosphoratom zuzuordnen ist. Dieselbe Kopplungskonstante wird auch im Dublett bei 31.9 ppm im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachtet, welches dem Phosphoratom des Phosphonium-Kations zugeordnet werden kann. Im Vergleich zu dem Signal von  $\text{PCy}_3$  (10.6 ppm) ist das Dublett des  $[\text{Cy}_3\text{PH}]^+$ -Kations zu deutlich tieferem Feld verschoben. Außerdem ist bei  $-146.3$  ppm ein Dublett von Dubletts von Multipletts ( $^1J_{\text{P-F}} = 928$  Hz, 862 Hz) des  $[\text{PF}_2\text{Cl}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ -Anions zu sehen, was in Übereinstimmung mit den Literaturwerten für dieses Anion ist.<sup>[322]</sup> Die Resonanzen des Chlordifluorphosphat-





**Abbildung 40:**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{tBu}_2\text{Im-H}][\text{PF}_{3-n}\text{Cl}_n(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$  (**28**;  $n = 0, 1$ ) bei Raumtemperatur in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Die Signale des Trifluorphosphat-Anions  $[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$  sind mit einem Kreis (●) gekennzeichnet.

Auf die Resonanzen des  $[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ -Anions (**FAP**-Anions) wird in Kapitel 3.3.1 näher eingegangen, weshalb an dieser Stelle die Lage, die Intensität und die Multiplizität dieser Signale nicht eingehender diskutiert werden. Aus der Integration der Signale im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum geht hervor, dass die Phosphat-Anionen  $[\text{PF}_2\text{Cl}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$  und  $[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$  in einem Verhältnis von ca. 1:1 vorliegen. In den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Salze **27** und **28** sind zwei sich überlagernde Signale bei ca.  $-147.5$  ppm zu sehen, was ebenfalls für die Bildung von zwei verschiedenen Anionen spricht. Außerdem werden in den HRMS-Spektren der Verbindungen **27** und **28** im negativen Modus sowohl das  $[\text{PF}_2\text{Cl}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ -Anion ( $m/z = 460.92$ ) als auch das  $[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ -Anion ( $m/z = 444.95$ ) detektiert.

### 3.3 Fluorid-Transfer von Übergangsmetall-Fluoridkomplexen auf $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2^3$

Wie bereits erwähnt wurde, kann durch die Reaktion einer geeigneten Fluoridquelle mit  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  ein Salz des **FAP**-Anions dargestellt werden. Solche **FAP**-Salze wurden bereits in Bezug auf unterschiedliche Anwendungsmöglichkeiten untersucht. Die Umsetzung von LiF mit  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  ergibt **LiFAP**,<sup>[356]</sup> welches intensiv als mögliches Ersatzmaterial für  $\text{Li}[\text{PF}_6]$  als Elektrolyt in Lithium-Ionen-Batterien untersucht wurde.<sup>[357]</sup> Außerdem wurden ionische Flüssigkeiten auf Basis des **FAP**-Anions synthetisiert.<sup>[18d,358]</sup>

$(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  wurde von Hoge, Ignat'ev und Mitarbeitern bereits als Fluorid-Akzeptor für die Synthese (kationischer) Hauptgruppenelement-Verbindungen verwendet. Beispielsweise ergab die Reaktion von  $\text{Ph}_3\text{EF}_2$  mit  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  die Verbindungen  $[\text{Ph}_3\text{EF}]\text{FAP}$  (E = P, Bi).<sup>[106]</sup> Zudem wurde durch die Fluorid-Abstraktion von  $\text{Et}_2\text{N}-\text{CF}_2-\text{CHF}-\text{CF}_3$  (Ishikawa Reagenz) durch das Phosphoran das Iminium-Phosphat  $[\text{Et}_2\text{N}=\text{CF}-\text{CHF}-\text{CF}_3]\text{FAP}$  dargestellt.<sup>[359]</sup> Des Weiteren wurde die neutrale Verbindung  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{GeF}$  ausgehend von  $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{GeF}_2]^-$ -Salzen durch die Umsetzung mit  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  erhalten.<sup>[360]</sup>

Bisher sind nur wenige Übergangsmetall-Komplexe mit einem **FAP**-Gegenion bekannt und diese wurden alle durch Salzmetathese dargestellt. Beispielsweise wurde eine Reihe von Silbersalzen mit dem **FAP**-Anion ausgehend von  $\text{AgNO}_3$  und **KFAP** in verschiedenen Lösungsmitteln synthetisiert. Diese Silber-Komplexe wurden hinsichtlich ihrer Fähigkeit, Propen und Propan voneinander zu trennen, untersucht.<sup>[361]</sup> Außerdem wurde die Synthese der Verbindungen  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]\text{FAP}$  und  $[(\text{Cp})\text{Ru}(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)]\text{FAP}$  aus den entsprechenden Chlorido-Komplexen und **NaFAP** berichtet.<sup>[362]</sup> Der Transfer eines Fluoridions von Übergangsmetall-Fluoridverbindungen auf das Phosphoran, was eine effiziente Synthesemethode für kationische Übergangsmetall-Komplexe mit einem **FAP**-Gegenion darstellen sollte, ist bislang allerdings nicht erforscht.

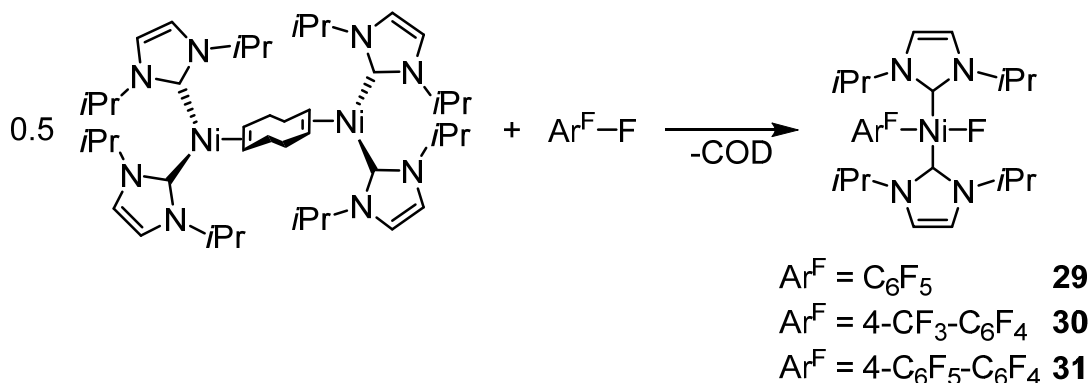
---

<sup>3</sup> Teile dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht in:  
S. A. Föhrenbacher, M. J. Krahfuss, L. Zapf, A. Friedrich, N. V. Ignat'ev, M. Finze, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 3504–3516.

Für die Untersuchung des Fluorid-Transfers von Übergangsmetall-Fluoridokomplexen auf das Phosphoran  $(C_2F_5)_3PF_2$  wurden Nickel-, Kupfer- und Titanverbindungen ausgewählt, da diese häufiger in der Natur vorkommen als die schwereren Metalle der 4d- und 5d-Reihe<sup>[363]</sup> und deshalb immer wichtiger für katalytische Prozesse werden.<sup>[364]</sup> Darüber hinaus sind Übergangsmetall-Fluoridverbindungen dieser Metalle wie zum Beispiel *trans*- $[Ni(iPr_2Im)_2(Ar^F)(F)]$  ( $Ar^F = C_6F_5$ , **29**; 4- $CF_3-C_6F_4$ , **30**; 4- $C_6F_5-C_6F_4$ , **31**),<sup>[365]</sup>  $[(Dipp_2Im)Cu(F)]$  (**32**)<sup>[366]</sup> und  $[(Cp)_2Ti(F)_2]$  (**33**)<sup>[367]</sup> leicht zugänglich.

### 3.3.1 Fluorid-Transfer von Nickel-Verbindungen des Typs *trans*- $[Ni(iPr_2Im)_2(Ar^F)(F)]$ auf das Phosphoran $(C_2F_5)_3PF_2$

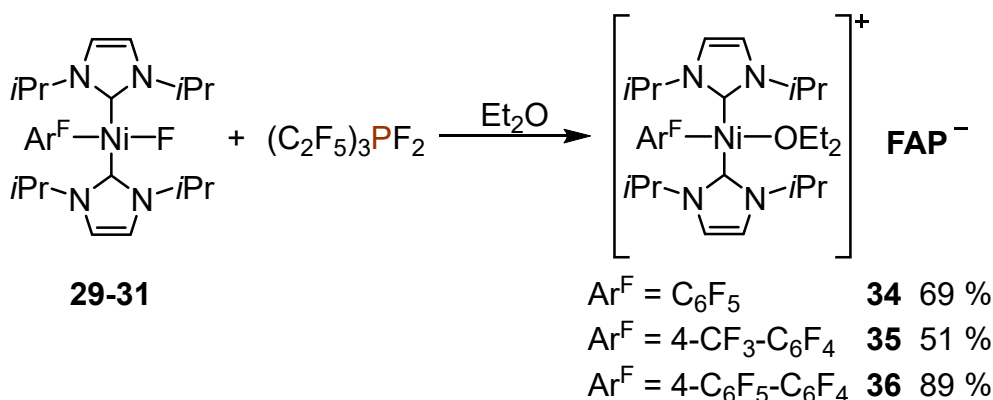
Einen idealen Startpunkt zur Untersuchung der Übertragung eines Fluoridions von Übergangsmetall-Fluoridokomplexen auf das Phosphoran  $(C_2F_5)_3PF_2$  stellen die Nickel-Verbindungen **29–31** dar.<sup>[365]</sup> Diese wurden in der eigenen Arbeitsgruppe bereits in Nickel-vermittelten C–F-Bindungsaktivierungen sowohl in stöchiometrischen als auch in katalytischen Reaktionen verwendet.<sup>[365,368]</sup> Diese Nickel-Komplexe lassen sich durch die Reaktion von  $[Ni_2(iPr_2Im)_4\{\mu-(\eta^2:\eta^2)-COD\}]$  (COD = Cycloocta-1,5-dien) mit dem entsprechenden perfluorierten Aromat darstellen (Schema 55).<sup>[365]</sup>



**Schema 55:** Darstellung der Ausgangsverbindungen *trans*- $[Ni(iPr_2Im)_2(Ar^F)(F)]$  ( $Ar^F = C_6F_5$ , **29**; 4- $CF_3-C_6F_4$ , **30**; 4- $C_6F_5-C_6F_4$ , **31**) durch die Reaktion von  $[Ni_2(iPr_2Im)_4\{\mu-(\eta^2:\eta^2)-COD\}]$  mit dem entsprechenden perfluorierten Aromat.<sup>[365]</sup>

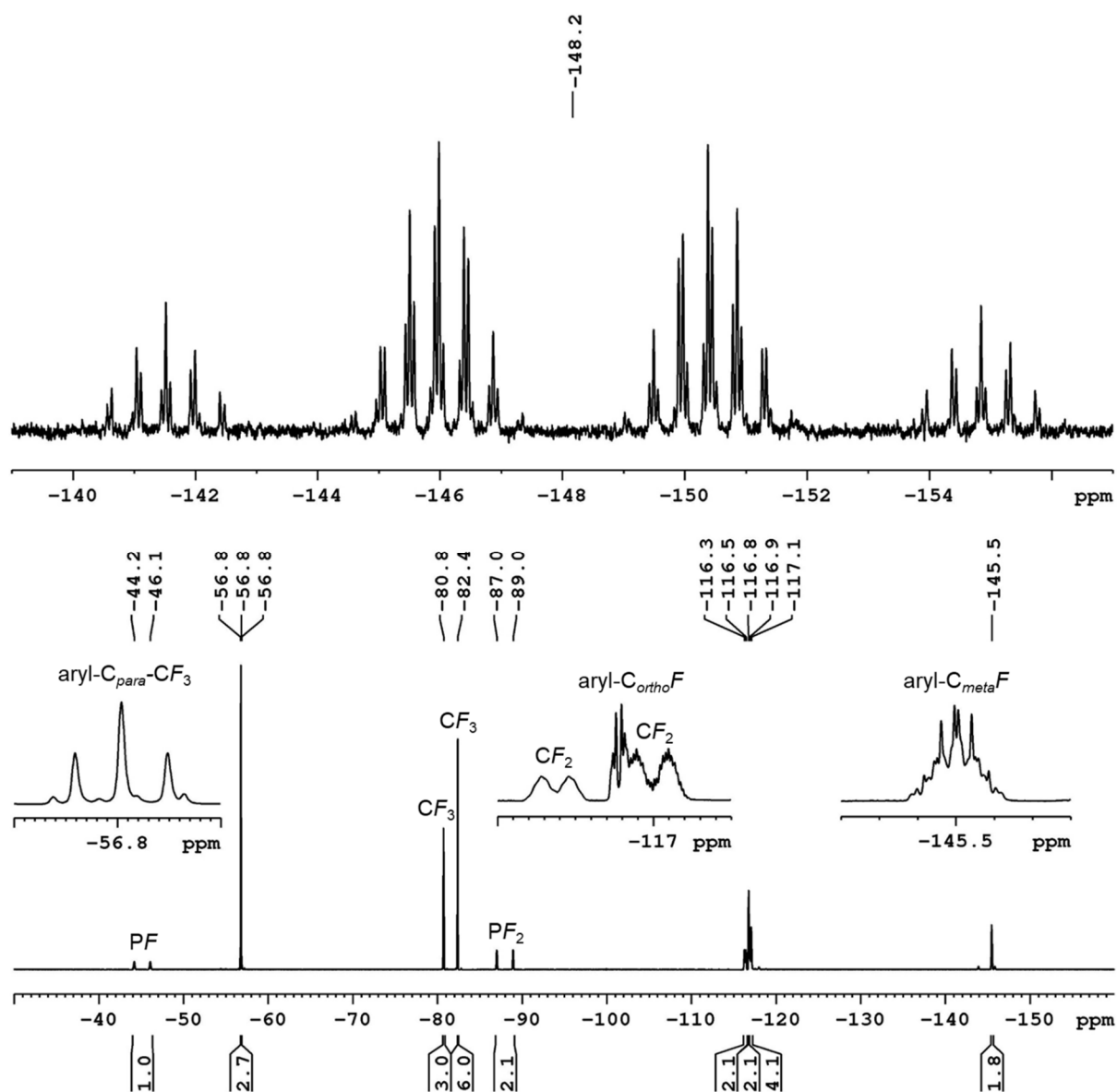
Die Verbindungen **29–31** weisen im  $^{19}F$ -NMR-Spektrum jeweils eine Resonanz im Bereich von  $-370$  ppm bis  $-376$  ppm für das Fluoratom, das direkt an das Nickelatom gebunden ist, auf.<sup>[365]</sup> Dadurch kann die Abstraktion dieses Fluoridions von den Nickel-Komplexen **29–31** leicht NMR-spektroskopisch nachvollzogen werden.

Bei der Reaktion der Nickel-Komplexe mit dem Phosphoran erweist sich die Wahl des Lösungsmittels als entscheidend für das Reaktionsgeschehen. THF stellt kein geeignetes Lösungsmittel dar, da dieses in Anwesenheit von  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  polymerisiert wird und das Reaktionsgemisch dadurch bereits nach wenigen Minuten fest wird. Chloroform kann ebenfalls nicht verwendet werden, da dieses zu einem Halogen-Austausch am entsprechenden Nickel-Komplex führt. Benzol und Toluol scheiden aus, da das Phosphoran unlöslich in diesen beiden Lösungsmitteln ist. Als geeignetes Lösungsmittel für die Reaktion von **29–31** mit  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  erwies sich Diethylether ( $\text{Et}_2\text{O}$ ). Obwohl die Nickel-Verbindungen **29–31** kaum löslich in Diethylether sind, wird nach der Zugabe des Phosphorans zu einer Suspension des entsprechenden Nickel-Komplexes in  $\text{Et}_2\text{O}$  eine klare Lösung erhalten. Nach 30 Minuten Reaktionszeit und dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* werden die Komplexe *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{Ar}^{\text{F}})(\text{OEt}_2)]\text{FAP}$  ( $\text{Ar}^{\text{F}} = \text{C}_6\text{F}_5$ , **34**; 4- $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{F}_4$ , **35**; 4- $\text{C}_6\text{F}_5\text{-C}_6\text{F}_4$ , **36**) in Ausbeuten von 51 bis 89 % als gelbe Feststoffe erhalten (Schema 56).



**Schema 56:** Darstellung der Komplexe *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{Ar}^{\text{F}})(\text{OEt}_2)]\text{FAP}$  ( $\text{Ar}^{\text{F}} = \text{C}_6\text{F}_5$ , **34**; 4- $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{F}_4$ , **35**; 4- $\text{C}_6\text{F}_5\text{-C}_6\text{F}_4$ , **36**) durch die Reaktion der Fluorido-Komplexe **29–31** mit  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  in  $\text{Et}_2\text{O}$ .

Der Transfer des Fluoridions von den Nickel-Komplexen auf das Phosphoran und die damit einhergehende Bildung des **FAP**-Anions geht aus den  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der erhaltenen Verbindungen hervor, was anhand der NMR-Spektren der Verbindung **35** verdeutlicht wird (Abbildung 41).



**Abbildung 41:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (oben) und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (unten) von *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{F}_4)(\text{OEt}_2)]\text{FAP}$  (**35**) bei Raumtemperatur in  $\text{THF-}d_8$ .

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **35** in  $\text{THF-}d_8$  (Abbildung 41, oben) wird das charakteristische Triplet von Dubletts von Multipletts des **FAP**-Anions bei  $-148.2$  ppm detektiert. Sowohl die Multiplizität des Signals als auch die Kopplungskonstanten ( $^1J_{\text{P-F}} = 905$  Hz,  $891$  Hz) stimmen mit den Literaturwerten für dieses Anion überein.<sup>[106,325a]</sup> Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum des Komplexes **35** (Abbildung 41, unten) werden neben den Signalen des Fluorarylsubstituenten bei  $-56.8$  ppm (aryl- $\text{C}_{para}\text{-CF}_3$ ),  $-116.8$  ppm (aryl- $\text{C}_{ortho}\text{F}$ ) und  $-145.5$  ppm (aryl- $\text{C}_{meta}\text{F}$ ) die Signale des **FAP**-Anions bei  $-45.1$  ppm ( $\text{PF}$ ),  $-80.8$  ppm ( $\text{CF}_3$ ),  $-82.4$  ppm ( $\text{CF}_3$ ),  $-88.0$  ppm ( $\text{PF}_2$ ),  $-116.4$  ppm ( $\text{CF}_2$ ) und  $-117.0$  ppm ( $\text{CF}_2$ ) mit relativen Intensitäten von 1:3:6:2:2:4 beobachtet. Da die Signale der Fluoratome am Phosphoratom sowie die Signale der  $\text{CF}_2$ - und  $\text{CF}_3$ -Gruppen der Pentafluorethyl-Gruppen jeweils in zwei Signalsätze mit



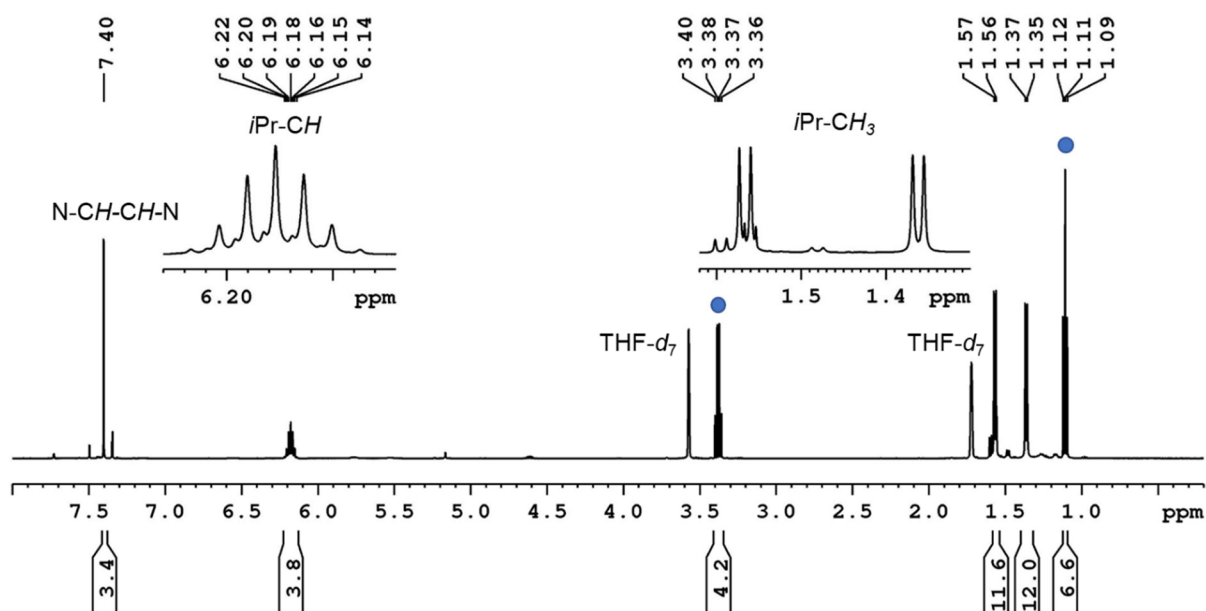
relativen Intensitäten von 2:1 aufspalten, kann auf die Bildung des *mer*-Isomers des **FAP**-Anions, das eine geringere Symmetrie als das *fac*-Isomer besitzt (vgl. Abbildung 17; Kapitel 3.1), geschlossen werden. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen aus Kapitel 3.1, die das *mer*-Isomer als stabileres Isomer ergaben. Da sich die  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren des **FAP**-Anions nur minimal in Abhängigkeit des Kations ändern, wird in den folgenden Abschnitten nicht mehr auf die Signale des **FAP**-Anions eingegangen. Dennoch wurden diese Spektren für alle kationischen Verbindungen zur Verifizierung des Fluorid-Transfers und der Bildung des **FAP**-Anions aufgenommen.

In den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **34–36** werden keine Ni–F-Resonanzen detektiert, was für eine vollständige Übertragung des Fluoridions auf das Phosphoran  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  spricht. Die Signale der Perfluorarylsubstituenten sind nahezu unbeeinflusst von der Fluorid-Abstraktion (Tabelle 4).

**Tabelle 4:** Chemische Verschiebungen [ppm] der Fluorarylsubstituenten in den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **29–31** und **34–36** in  $\text{THF-}d_8$ .

|           | $C_{ortho}\text{F}/C_{2,6}\text{F}$ | $C_{meta}\text{F}/C_{3,5}\text{F}$ | $C_{para}\text{F}$ | $C_{para}\text{-CF}_3/\text{C}_4'\text{F}$ | $\text{C}_{2',6'}\text{F}$ | $\text{C}_{3',5'}\text{F}$ |
|-----------|-------------------------------------|------------------------------------|--------------------|--|----------------------------|----------------------------|
| <b>29</b> | -116.6                              | -167.3                             | -166.0             |  |                            |                            |
| <b>34</b> | -117.7                              | -165.1                             | -162.5             |  |                            |                            |
| <b>30</b> | -116.2                              | -148.1                             |                    | -56.4                                      |                            |                            |
| <b>35</b> | -116.8                              | -145.5                             |                    | -56.8                                      |                            |                            |
| <b>31</b> | -116.8                              | -145.7                             |                    | -155.7                                     | -140.5                     | -164.3                     |
| <b>36</b> | -117.7                              | -143.1                             |                    | -154.1                                     | -140.5                     | -163.7                     |

Die Bildung  $\text{Et}_2\text{O}$ -koordinierter Komplexe geht aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **34–36** hervor. In Abbildung 42 ist beispielhaft das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Komplexes **34** gezeigt.

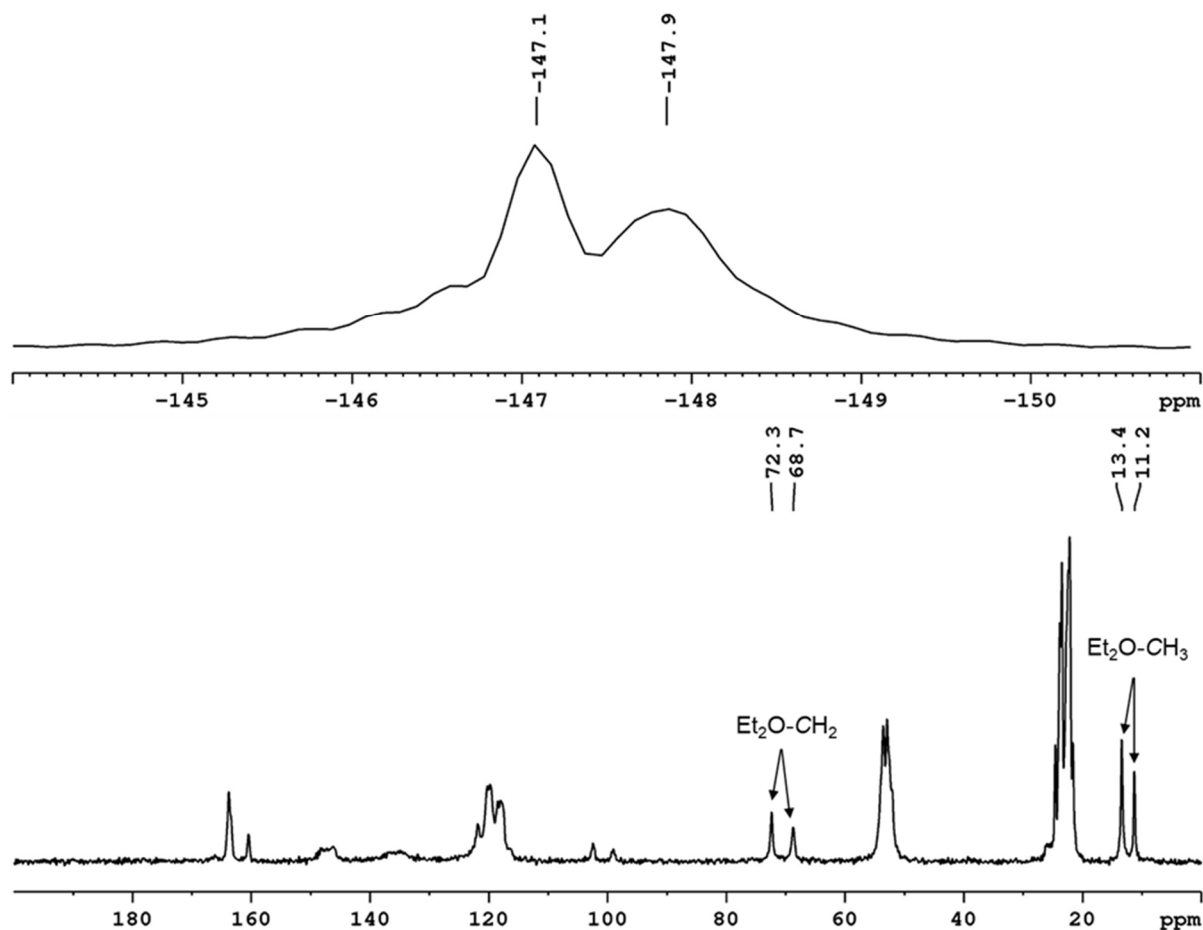


**Abbildung 42:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{OEt}_2)]\text{FAP}$  (**34**) bei Raumtemperatur in  $\text{THF-}d_8$ . Die Signale von freiem  $\text{Et}_2\text{O}$  sind mit einem Kreis (●) gekennzeichnet.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{OEt}_2)]\text{FAP}$  (**34**) weist neben einem Singulett bei 7.40 ppm für die Protonen des Rückgrats, einem Septett bei 6.18 ppm für die Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen und zwei scharfen Dubletts bei 1.57 ppm und 1.36 ppm ( $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz) für die Methylgruppen, die alle den NHC-Liganden zugeordnet werden können, zusätzlich ein Quartett bei 3.38 ppm und ein Tripletts bei 1.11 ppm auf. Die beiden letztgenannten Signale entsprechen den Signalen von nicht-koordinierendem  $\text{Et}_2\text{O}$  in  $\text{THF-}d_8$ .<sup>[355]</sup> Die Integration der Methylsignale der *iso*-Propylgruppen und der Signale der Methylgruppen des Ethers ergeben ein 1:1-Verhältnis von Komplex zu  $\text{Et}_2\text{O}$ . Dies bedeutet, dass in  $\text{THF-}d_8$  ein Ligandenaustausch am Nickelatom stattfindet und der  $\text{Et}_2\text{O}$ -Ligand durch  $\text{THF-}d_8$  substituiert wird. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **34** werden die Signale von freiem Diethylether<sup>[355]</sup> bei 66.1 ppm und 15.5 ppm beobachtet. Die Substitution des  $\text{Et}_2\text{O}$ -Liganden durch das deuterierte Lösungsmittel wird auch beim Lösen der Komplexe  $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{F}_4)(\text{OEt}_2)]\text{FAP}$  (**35**) und  $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(4\text{-C}_6\text{F}_5\text{-C}_6\text{F}_4)(\text{OEt}_2)]\text{FAP}$  (**36**) in  $\text{THF-}d_8$  beobachtet. Nach dem Entfernen des deuterierten Lösungsmittels *in vacuo* und dem erneuten Lösen des Rückstands in  $\text{THF-}d_8$  werden die Signale des Ethers in den entsprechenden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren nicht mehr detektiert.

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum (cross polarization magic-angle spinning) des Komplexes **34** werden jeweils zwei Signalsätze für die Methyl- (13.4 ppm und 11.2 ppm) und die Methylen-Kohlenstoffatome (72.3 ppm und 68.7 ppm) des

koordinierenden Ethers detektiert (Abbildung 43, unten). Im  $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **34** werden ebenfalls zwei Signale, eines bei  $-147.1$  ppm und ein weiteres bei  $-147.9$  ppm, detektiert (Abbildung 43, oben). Beide Beobachtungen sind Indizien dafür, dass die Verbindung **34** im Festkörper zwei unabhängige Positionen besetzt.

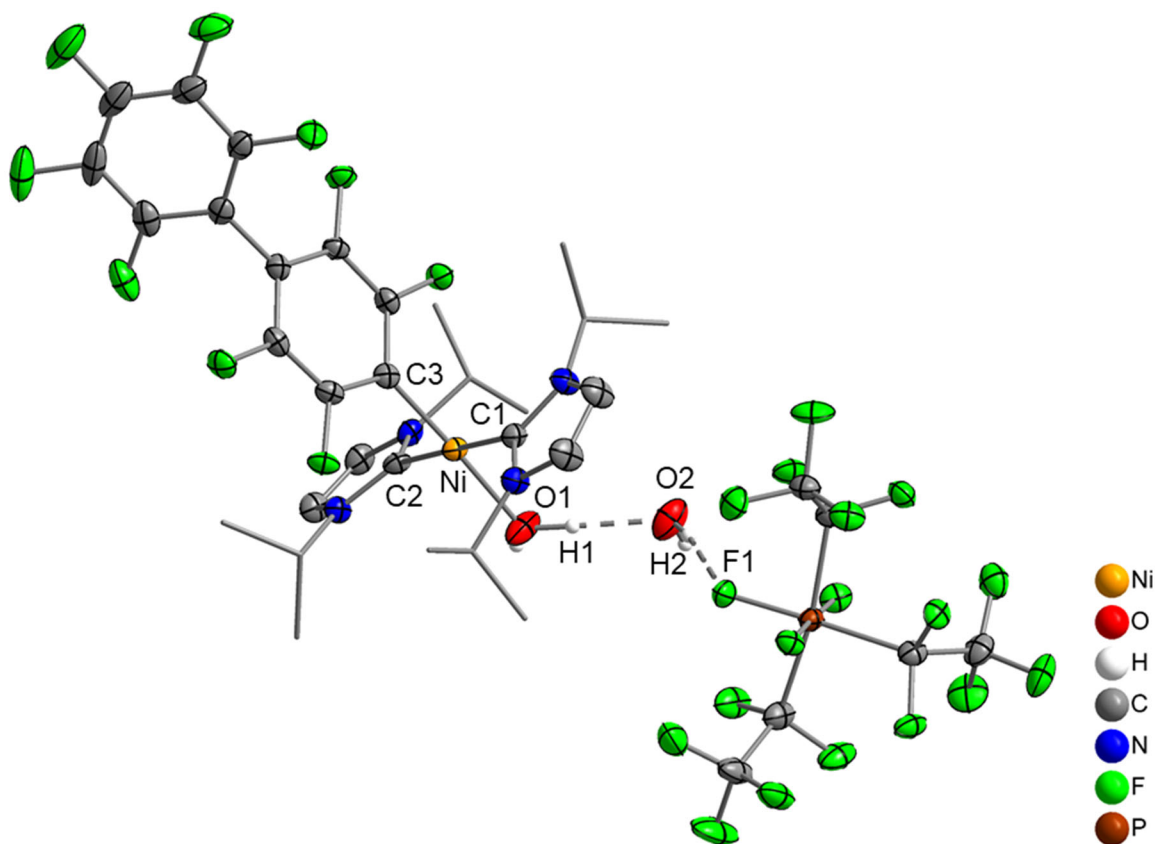


**Abbildung 43:**  $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -MAS-NMR-Spektrum (oben) und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum (unten) von *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{OEt}_2)]\text{FAP}$  (**34**) bei Raumtemperatur im Festkörper.

Die Bildung kationischer Metall-Komplexe geht außerdem aus den HRMS-Spektren der Verbindungen **34–36** hervor. Im Spektrum jeder Verbindung wird im negativen Modus bei  $m/z = 444.94$  ein Signal für das **FAP**-Anion beobachtet. Im positiven Modus wird jeweils das entsprechende  $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{Ar}^{\text{F}})]^+$ -Kation detektiert (**34**:  $m/z = 529.19$ ; **35**:  $m/z = 579.19$ ; **36**:  $m/z = 677.18$ ).

Obwohl verschiedene Lösungsmittel-Kombinationen verwendet wurden, konnten keine Kristalle der Verbindungen **34–36**, die zur Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, erhalten werden. Allerdings bildeten sich nach der Zugabe von *n*-Pentan zu

einer Lösung von **36** in nicht trockenem Toluol Kristalle des Hydrolyse-Produkts *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(4-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)(OH<sub>2</sub>)]FAP·H<sub>2</sub>O (**37**) (Abbildung 44).

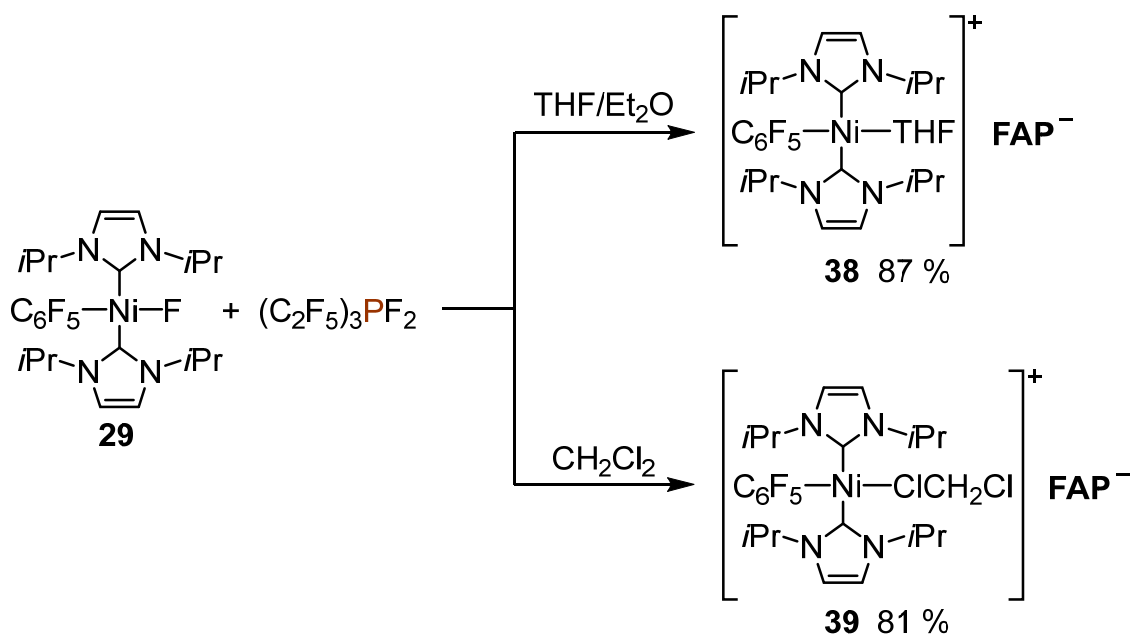


**Abbildung 44:** Molekülstruktur von *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(4-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)(OH<sub>2</sub>)]FAP·H<sub>2</sub>O (**37**) im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; *i*Pr-Gruppen sind als Drahtmodell dargestellt). Wasserstoffatome (mit Ausnahme der verbrückenden H<sub>2</sub>O-Einheiten) sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni–C1 1.920(2), Ni–C2 1.931(2), Ni–C3 1.8851(18), Ni–O1 1.9425(16), O2···H1 1.74(4), F1···H2 2.04(4); C1–Ni–C2 179.01(8), C1–Ni–C3 89.96(8), C1–Ni–O1 89.55(8), C2–Ni–C3 90.97(8), C2–Ni–O1 89.53(8), C3–Ni–O1 177.00(8).

Die Verbindung **37** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Vorliegen einer ionischen Verbindung wird durch die Festkörperstruktur bestätigt. Das Nickelatom ist nahezu ideal quadratisch-planar von den beiden NHC-Liganden, die *trans* zueinander stehen, dem Perfluoraryl-Liganden und einem H<sub>2</sub>O-Molekül umgeben. Die Abstände der Carben-Kohlenstoffatome C1 und C2 zum Nickelatom (1.920(2) Å und 1.931(2) Å) sind innerhalb der Standardabweichung ( $3\sigma$ ) identisch und die Fluorid-Abstraktion hat keinen signifikanten Einfluss auf die Ni–C<sub>NHC</sub>-Bindungslängen (vgl.: 1.924(2) Å und 1.933(2) Å in **29**;<sup>[368a]</sup> 1.932(8) Å und 1.911(8) Å in **30**).<sup>[365b]</sup> Das FAP-Anion liegt in der *meridionalen* Form vor, was in Übereinstimmung mit den <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Verbindungen **34–36** in Lösung ist, in denen ausschließlich die Signale des *mer-*

Isomers detektiert werden. In den Festkörperstrukturen der kationischen Übergangsmetall-Komplexe von Mochida<sup>[362]</sup> und Wasserscheid,<sup>[361]</sup> sowie des Fluorophosphonium-Salzes von Ignat'ev, Hoge und Mitarbeitern liegt das **FAP**-Anion ebenfalls in der *mer*-Konfiguration vor.<sup>[106]</sup> Der an das Nickelatom gebundene H<sub>2</sub>O-Ligand bildet zusammen mit einem weiteren Wassermolekül, welches durch eine Wasserstoffbrückenbindung mit einem Fluoratom des Anions verbunden ist, eine Brücke zwischen dem Kation und dem Anion. Der Ni–O1-Abstand beträgt 1.9425(16) Å und ist etwas länger als die beobachtete Ni–O-Bindungslänge in *cis*-[Ni{MesIm(C<sub>2</sub>OMe)}<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (1.907(4) Å; MesIm(C<sub>2</sub>OMe) = 1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-3-(2-methoxyethyl)imidazolin-2-yliden).<sup>[369]</sup> Mit 1.74(4) Å ist die Distanz zwischen O2 und H1 im Bereich, der für Wasserstoffbrücken zu erwarten ist (1.72–2.19 Å).<sup>[370]</sup> Der F1–H2-Abstand (2.04(4) Å) ist relativ kurz für eine Wasserstoffbrücken-Bindung zu einem Fluoratom. Dies könnte daran liegen, dass das Fluoratom Teil eines Anions und damit besonders elektronenreich ist. Auf diese Voraussetzung für kurze Wasserstoff–Fluor-Bindungen wiesen bereits Dunitz und Taylor hin.<sup>[371]</sup>

Um einen genaueren Einblick in die Koordination des Lösungsmittels zu erhalten, wurde der Fluorid-Transfer von *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(F)] (**29**) auf das Phosphoran (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> in einer 1:1-Mischung aus Diethylether und THF durchgeführt. Eine Polymerisation von THF durch das Phosphoran kann durch die Verwendung des Lösungsmittelgemisches verhindert werden. Nach der Aufarbeitung wird die Verbindung *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(THF)]**FAP** (**38**), mit einem koordinierendem THF-Molekül, als gelber Feststoff erhalten (Schema 57, oben).



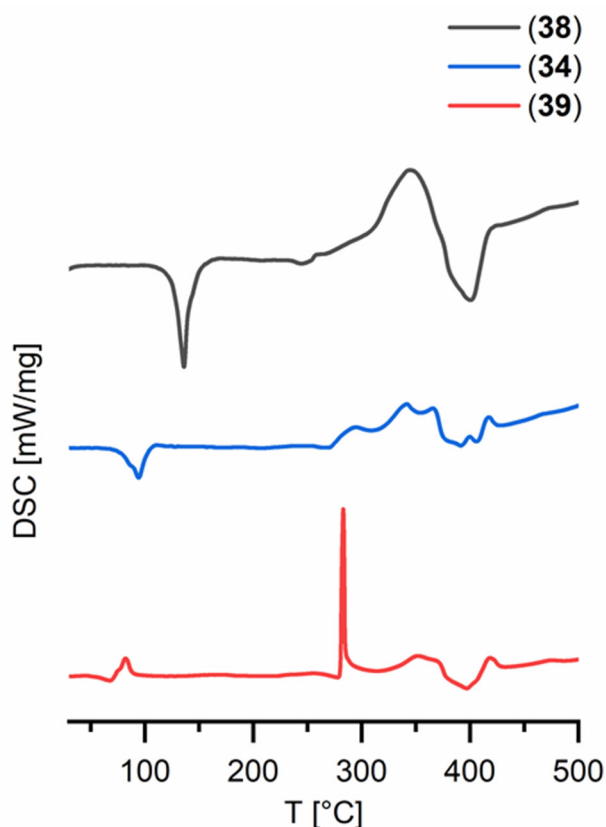
**Schema 57:** Fluorid-Transfer von *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(F)] (**29**) auf das Phosphoran (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> in verschiedenen koordinierenden Lösungsmitteln.

Im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum von *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(THF)]FAP<sup>-</sup> (**38**) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden zusätzlich zu den Signalen der NHC-Liganden Multipletts bei 3.20 ppm und 1.83 ppm detektiert, die dem koordinierenden THF zuzuordnen sind. Diese Resonanzen sind im Vergleich zu denen von nicht koordinierendem THF in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3.67 ppm und 1.81 ppm) leicht verschoben, was eine Koordination des Lösungsmittels nahe legt. Auch im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum weisen die Signale des THF-Liganden (74.1 ppm und 25.6 ppm) verglichen mit den Resonanzen von freiem THF (68.2 ppm und 26.0 ppm) eine signifikante Verschiebung auf, die aus der Koordination an das Nickelatom resultiert.

Da Diethylether und THF relativ stark koordinierende Lösungsmittel sind, wurde der Fluorid-Transfer von **29** auf das Phosphoran auch in den schwächer koordinierenden Lösungsmitteln CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 1,2-Difluorbenzol untersucht. Bei der Reaktion von **29** mit (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> in 1,2-Difluorbenzol wird die Zersetzung des Nickel-Komplexes beobachtet. Im Gegensatz dazu ist CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ein geeignetes Lösungsmittel für den Fluorid-Transfer. Obwohl das Phosphoran unlöslich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ist, wird nach der Zugabe des Phosphorans zu einer Lösung von **29** in Dichlormethan eine klare Lösung und nach 30 Minuten Reaktionszeit und dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* die Verbindung *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(ClCH<sub>2</sub>Cl)]FAP<sup>-</sup> (**39**) erhalten (Schema 57, unten). Die Anwesenheit eines Moleküls CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, das beim Lösen der Verbindung in THF-*d*<sub>8</sub> durch die Substitution mit dem deuterierten Lösungsmittel frei wird, wird durch die <sup>1</sup>H-

und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindung **39** bestätigt. Diese zeigen, neben den NHC-Signalen, eine Resonanz bei 5.49 ppm ( $^1\text{H}$ ) und 54.7 ppm ( $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ), was in Einklang mit den Literaturwerten für Dichlormethan in THF- $d_8$  ist.<sup>[355]</sup>

Um einen weiteren Beleg für die Koordination des entsprechenden Solvens sowie Informationen über die thermische Stabilität der Verbindungen zu erhalten, wurden DSC-Messungen (differential scanning calorimetry) an den Komplexen *trans*- $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{OEt}_2)]\text{FAP}$  (**34**), *trans*- $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{THF})]\text{FAP}$  (**38**) und *trans*- $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{ClCH}_2\text{Cl})]\text{FAP}$  (**39**) durchgeführt (Abbildung 45).

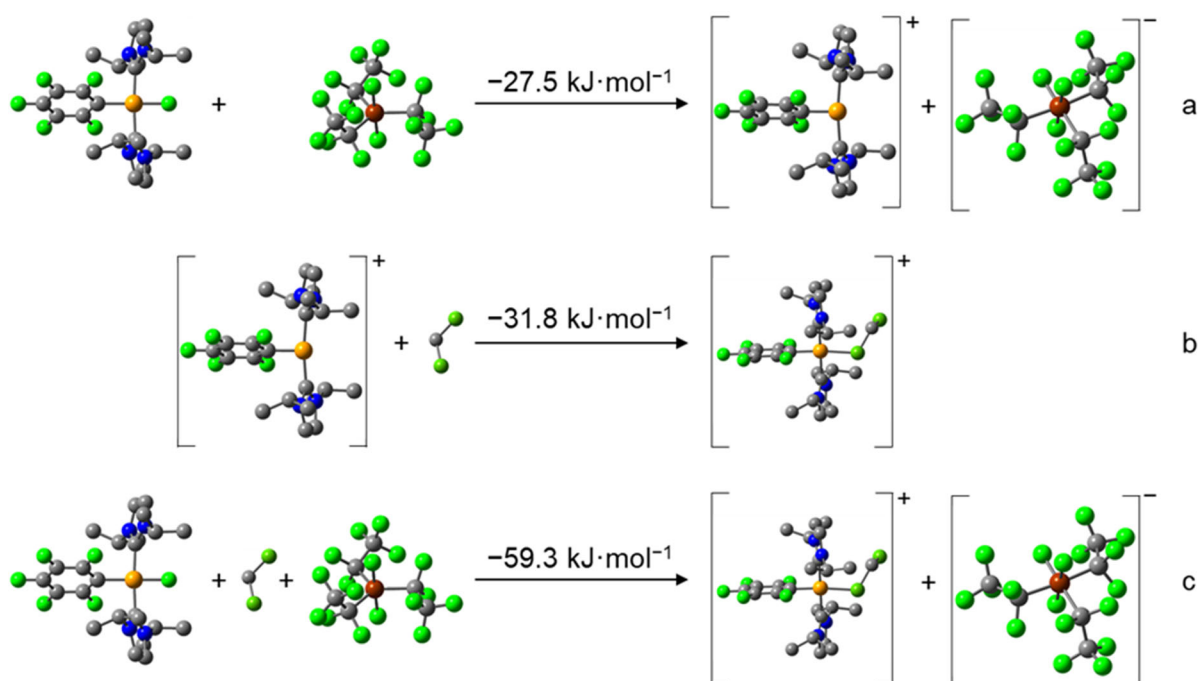


**Abbildung 45:** DSC-Kurven von *trans*- $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{OEt}_2)]\text{FAP}$  (**34**; blau), *trans*- $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{THF})]\text{FAP}$  (**38**; schwarz) und *trans*- $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{ClCH}_2\text{Cl})]\text{FAP}$  (**39**; rot). Heizrate:  $10\text{ K min}^{-1}$ .

Alle drei DSC-Kurven zeigen endotherme Prozesse bei Onset-Temperaturen von  $50^\circ\text{C}$  (**39**),  $73^\circ\text{C}$  (**34**) bzw.  $125^\circ\text{C}$  (**38**), die auf das Verdampfen des entsprechenden Lösungsmittels zurückzuführen sind. Diese Onset-Temperaturen liegen deutlich höher als die Siedepunkte des jeweiligen Solvens, was ein Indiz für eine Koordination des Lösungsmittels ist. Aus den Onset-Temperaturen und den Unterschieden im Vergleich zu den Siedepunkten der Lösungsmittel kann geschlossen werden, dass die Bindungsstärke zwischen dem Nickelatom und den Lösungsmitteln in der Reihenfolge  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{Et}_2\text{O} < \text{THF}$  zunimmt. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit der NMR-

spektroskopischen Beobachtung, dass in THF- $d_8$  ein Austausch von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{Et}_2\text{O}$  und dem deuterierten Lösungsmittel stattfindet. Außerdem wird bei Raumtemperatur sowohl im Festkörper als auch in Lösung innerhalb eines Tages die Zersetzung der Verbindungen **34** und **39** beobachtet. Allerdings können bei  $-80^\circ\text{C}$  die Salze **34** und **39** mehrere Monate ohne Zersetzung gelagert werden. Im Gegensatz hierzu ist der Komplex **38** auch bei Raumtemperatur stabil.

Um einen detaillierten Einblick in die Thermochemie des Fluorid-Transfers zu erhalten, wurden quantenchemische Rechnungen zur Übertragung des Fluoridions von *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{F})]$  (**29**) auf  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  durchgeführt (Schema 58).



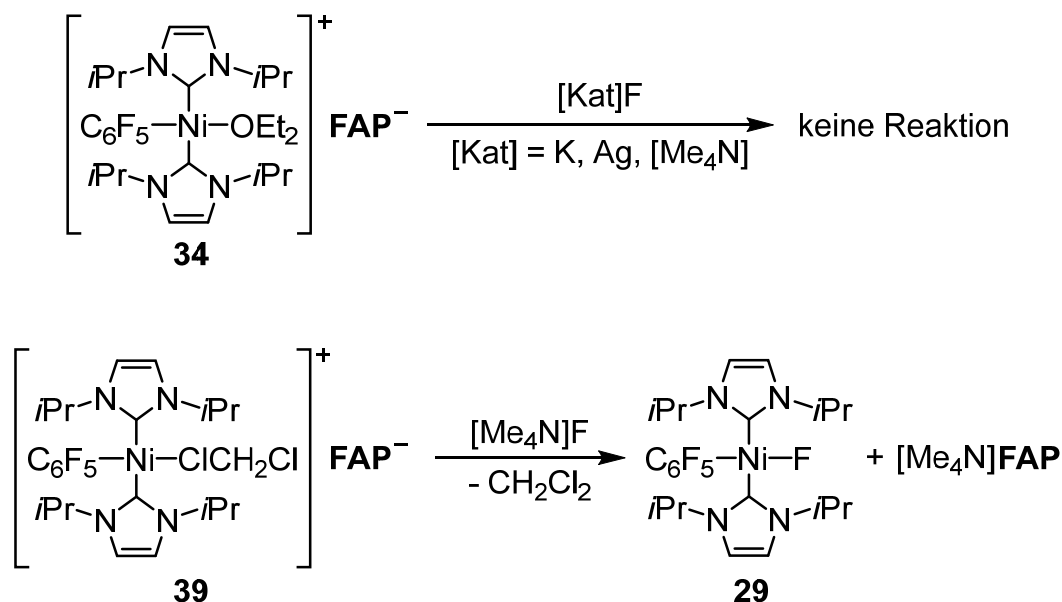
**Schema 58:** Optimierte Geometrien (Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet) und berechnete Reaktionsenergien (DFT, PBE0/def2-TZVP/COSMO) für den Fluorid-Transfer von *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{F})]$  (**29**) auf das Phosphoran  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  und der anschließenden Bildung von *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{ClCH}_2\text{Cl})]$  (**39**).

Der Fluorid-Transfer vom Nickel-Komplex **29** auf  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ , bei dem das dreifach koordinierte Nickel-Kation  $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)]^+$  und das **FAP**-Anion entstehen, ist ein exothermer Vorgang ( $-27.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und sollte folglich selbst in der Abwesenheit weiterer Donorliganden, die an das Nickelatom koordinieren und damit das Kation stabilisieren, stattfinden (Schema 58a). Dennoch führt selbst die Koordination des schwachen Donorliganden  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu einem Energiegewinn von  $31.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Schema 58b), was erheblich zur Stabilisierung des kationischen Nickel-Komplexes und damit zur Exothermie der Gesamtreaktion ( $-59.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; Schema 58c) beiträgt.



### 3.3.2 Reaktivität von *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Ar<sup>F</sup>)(Solv)]FAP gegenüber 2-Elektronen-Donorliganden

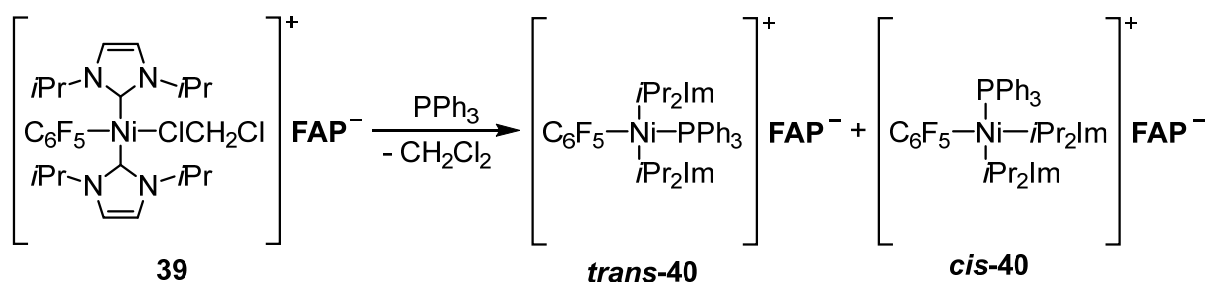
Um die Reaktivität der Komplex-Kationen der Verbindungen *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(Solv)] (Solv = OEt<sub>2</sub>, **34**; THF, **38**; ClCH<sub>2</sub>Cl, **39**) gegenüber 2-Elektronen-Donorliganden zu untersuchen, wurde zunächst versucht, mit Hilfe verschiedener Fluorierungsreagenzien die Ni–F-Bindung wieder zu knüpfen. Hierbei zeigte sich, dass keiner der Versuche zur Refluorierung der Verbindung **34** mit AgF, [Me<sub>4</sub>N]F, KF oder [C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>ClFN<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (Selectfluor) zum Fluorido-Komplex *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(F)] (**29**) führte (Schema 59, oben). Dies geht aus den <sup>19</sup>F-NMR-Spektren der Reaktionsmischungen hervor, in denen keine Resonanz im Bereich der Ni–F-Bindung (–370 ppm bis –376 ppm) detektiert wurde.



**Schema 59:** Versuche zur Refluorierung der Verbindungen *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(OEt<sub>2</sub>)] (**34**) und *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(ClCH<sub>2</sub>Cl)] (**39**) mit verschiedenen Fluorierungsreagenzien.

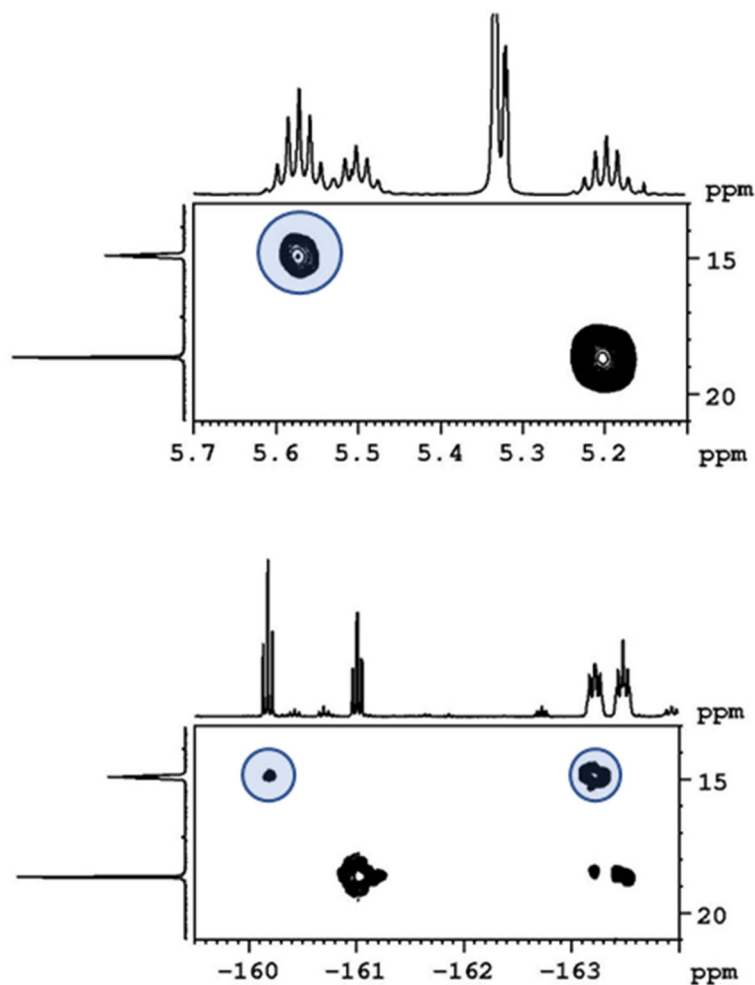
Da es sich bei den kationischen Nickel-Komplexen um Lösungsmittel-stabilisierte Verbindungen handelt, wurde versucht, die Ni–F-Bindung ausgehend von Komplex **39** erneut zu knüpfen. Das Lösungsmittel-Molekül in **39** ist schwächer gebunden als das in **34**, was zu einer höheren Elektrophilie des Metallzentrums in **39** führt. Im Gegensatz zum Kation der Verbindung **34** war es möglich, das Kation des Komplexes **39** mit [Me<sub>4</sub>N]F als Fluoridquelle zu refluorieren (Schema 59, unten), was durch das charakteristische Ni–F-Signal der Verbindung **29** im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches von **39** und [Me<sub>4</sub>N]F belegt wurde.

Da das Nickel-Kation  $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)]^+$  durch die Koordination eines Lösungsmittel-Moleküls stabilisiert wird, wurde untersucht, ob dieses Lösungsmittel durch andere Lewis-Basen substituiert werden kann. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung aus *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{ClCH}_2\text{Cl})]\text{FAP}$  (**39**) und  $\text{PPh}_3$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  weist neue Signale bei 18.6 ppm und 14.9 ppm auf, die in einem Verhältnis von 1:1 vorliegen. Diese Signale sind im Vergleich zur Resonanz von freiem  $\text{PPh}_3$  (-5.4 ppm) zu deutlich tieferem Feld verschoben und legen nahe, dass bei der Reaktion von **39** mit  $\text{PPh}_3$  ein Gemisch aus *cis/trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)]\text{FAP}$  (*cis/trans*-**40**) entsteht (Schema 60).



**Schema 60:** Reaktion von *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{ClCH}_2\text{Cl})]\text{FAP}$  (**39**) mit  $\text{PPh}_3$ .

Die Bildung eines *cis/trans*-Isomerengemisches ist auch in Übereinstimmung mit den  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösung. Für die Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen werden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum drei Septetts bei 5.57 ppm, 5.50 ppm und 5.20 ppm mit relativen Intensitäten von 4:2:2 beobachtet. Im *cis*-Isomer sind die Protonen der NHC-Liganden nicht mehr chemisch äquivalent und deshalb werden für dieses Isomer zwei Septetts beobachtet. Aus den relativen Signalintensitäten geht hervor, dass die Septetts bei 5.50 ppm und 5.20 ppm dem *cis*-Isomer und das Septett bei 5.57 ppm dem *trans*-Isomer zuzuordnen sind. Darüber hinaus ist im  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -HMQC-Spektrum (heteronuclear multiple-quantum correlation) eine Kopplung zwischen den Methinprotonen, die bei 5.20 ppm detektiert werden, und dem Phosphorsignal bei 18.6 ppm zu sehen. Zudem wird ein Kreuzsignal für das Septett bei 5.57 ppm und der Phosphor-Resonanz bei 14.9 ppm beobachtet (Abbildung 46, oben). Daraus folgt, dass im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum das Signal bei 14.9 ppm der Verbindung *trans*-**40** zuzuordnen ist und das Signal bei 18.6 ppm dem *cis*-Isomer.

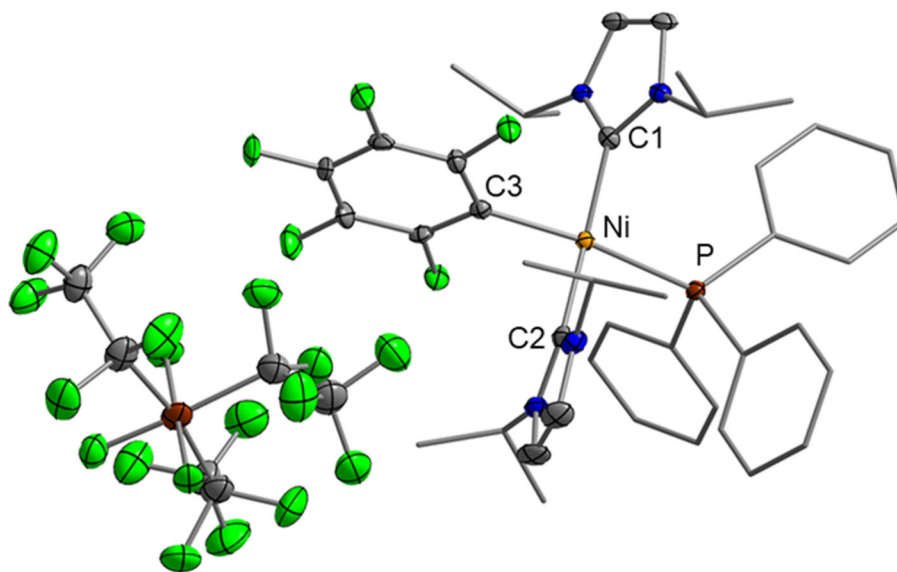


**Abbildung 46:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -HMQC-Spektrum (oben) und dem  $^{19}\text{F}$ - $^{31}\text{P}$ -HMQC-Spektrum (unten) des Reaktionsgemisches aus *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{ClCH}_2\text{Cl})]\text{FAP}$  (**39**) und  $\text{PPh}_3$  bei Raumtemperatur in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Die Signale von *trans*-**40** sind mit Kreisen (○) gekennzeichnet.

Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung werden zwei Signalsätze für die Fluoratome des Fluorarylsubstituenten detektiert. Eine Zuordnung ist mit Hilfe des  $^{19}\text{F}$ - $^{31}\text{P}$ -HMQC-Spektrums möglich (Abbildung 46, unten). In diesem wird eine Kopplung zwischen dem Phosphoratom bei 14.9 ppm und den Fluorsubstituenten bei -115.3 ppm, -160.2 ppm und -163.2 ppm beobachtet. Die Fluoratome bei -116.4 ppm, -161.0 ppm und -163.5 ppm koppeln mit dem Phosphoratom bei 18.6 ppm. Folglich sind die Signale bei -115.3 ppm, -160.2 ppm und -163.2 ppm *trans*-**40** zuzuordnen und die Signale bei -116.4 ppm, -161.0 ppm und -163.5 ppm *cis*-**40**.

Nach der Zugabe von *n*-Pentan zu der Reaktionsmischung aus **39** und  $\text{PPh}_3$ , die beide Stereoisomere von **40** enthielt, bildeten sich über Nacht gelbe Kristalle der Verbindung

*trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)]FAP (***trans*-40**), die zur Einkristallstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 47).



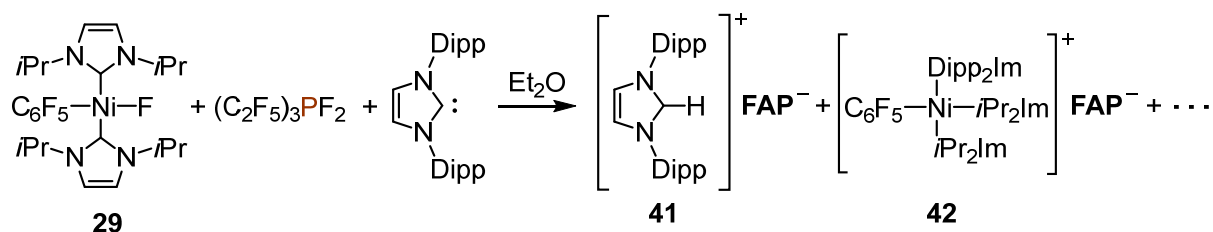
**Abbildung 47:** Molekülstruktur von *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)]FAP (***trans*-40**) im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; *i*Pr- und Phenylgruppen sind als Drahtmodell dargestellt). Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni–C1 1.905(4), Ni–C2 1.936(4), Ni–C3 1.942(4), Ni–P 2.2588(12); C1–Ni–C2 166.15(16), C1–Ni–C3 88.68(16), C1–Ni–P 93.33(12), C2–Ni–C3 88.25(16), C2–Ni–P 90.52(12), C3–Ni–P 167.49(12).

Der Komplex ***trans*-40** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Nickelatom ist von den zwei NHC-Liganden, dem Fluorarylsubstituenten und dem Phosphan-Liganden verzerrt quadratisch-planar koordiniert. Der PPh<sub>3</sub>-Ligand ist in *trans*-Position zum Pentafluorphenyl-Liganden und der Ni–P-Abstand beträgt 2.2588(12) Å, was innerhalb der Standardabweichung identisch mit dem durchschnittlichen Ni–P-Abstand in [Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(SO<sub>2</sub>)] (2.260(4) Å)<sup>[372]</sup> und etwas länger als  $d(\text{Ni–P})$  im Kation der Verbindung *trans*-[Ni{(MeO)<sub>2</sub>Im}<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(Br)][PF<sub>6</sub>] (2.1811(8) Å;<sup>[373]</sup> (MeO)<sub>2</sub>Im = 1,3-Dimethoxyimidazolin-2-yliden) und im neutralen Komplex [Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(N≡CPh)] (durchschnittlicher Ni–P-Abstand: 2.190(5) Å) ist.<sup>[374]</sup> Die Abstände Ni–C2 (1.936(4) Å) und Ni–C3 (1.942(4) Å) sind innerhalb von  $3\sigma$  identisch und etwas länger als  $d(\text{Ni–C1})$  (1.905(4) Å). Die Ebenen, die durch die beiden Carben-Liganden aufgespannt werden, sind um 27.74(18) ° gegeneinander verdreht.

Die Fluorid-Abstraktion von *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(F)] (**29**) durch (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> in Anwesenheit von PPh<sub>3</sub> führt laut <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie ebenfalls zu einem Isomerengemisch ( $\delta^{31}\text{P} = 18.6 \text{ ppm}, 14.9 \text{ ppm}$ ) von ***cis/trans*-40**. Zudem wird im ESI-

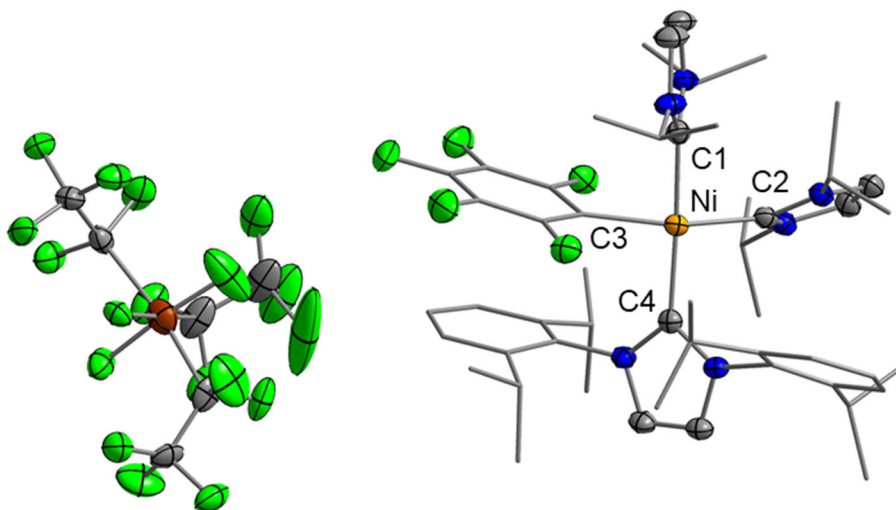
MS-Massenspektrum des erhaltenen Pulvers im positiven Modus das Kation  $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)]^+$  bei  $m/z = 791.28$  detektiert. Allerdings enthielt der erhaltene Feststoff dieser Reaktion unbekannte Verunreinigungen, die nicht entfernt werden konnten.

Der Fluorid-Transfer von **29** auf das Phosphoran wurde auch in Anwesenheit von NHCs untersucht, wobei diese Reaktionen ebenfalls unselektiv waren und Produktgemische lieferten. Zum Beispiel ergab die Reaktion von **29** mit  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  und  $\text{Dipp}_2\text{Im}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  einen gelben Feststoff, der laut NMR-Spektroskopie aus verschiedenen Produkten bestand, deren Zusammensetzung nicht vollständig aufgeklärt werden konnte (Schema 61).



**Schema 61:** Reaktion von  $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{F})]$  (**29**) mit  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  und  $\text{Dipp}_2\text{Im}$  zu den Salzen  $[\text{Dipp}_2\text{Im-H}]\text{FAP}$  (**41**) und  $\text{cis-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{Dipp}_2\text{Im})]\text{FAP}$  (**42**).

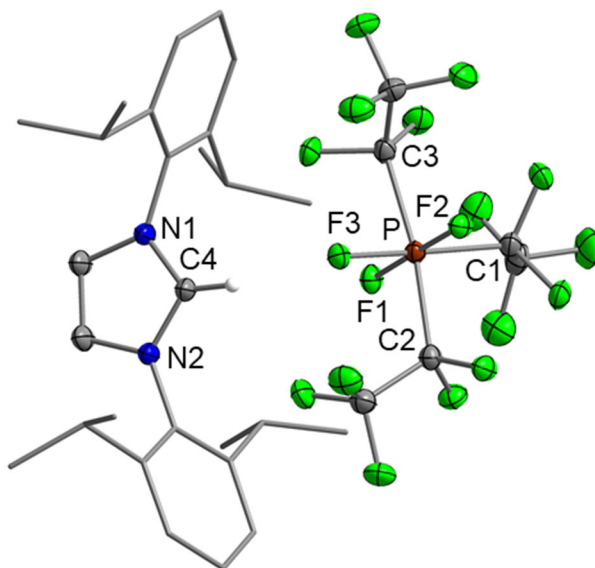
Allerdings wurde das Imidazolium-Salz  $[\text{Dipp}_2\text{Im-H}]\text{FAP}$  (**41**) als ein Produkt identifiziert, da im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktgemisches das charakteristische Triplet des Imidazolium-Protons bei 9.59 ppm zu beobachten war. Zusätzlich erschienen die Protonen des Rückgrats als Dublett bei 8.22 ppm, was ebenfalls für die Entstehung eines Imidazolium-Salzes spricht. Die Bildung dieser Verbindung ist unerwartet, da weder während der Reaktion noch bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung ein protisches Lösungsmittel verwendet wurde. Als ein weiteres Reaktionsprodukt wurde die Verbindung  $\text{cis-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{Dipp}_2\text{Im})]\text{FAP}$  (**42**) ermittelt. Durch Gasdiffusion von  $n$ -Hexan in eine Lösung des Produktgemisches aus der Reaktion von **29**,  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  und  $\text{Dipp}_2\text{Im}$  in Isopropanol wurden gelbe Kristalle von **42**, die zur Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, erhalten (Abbildung 48).



**Abbildung 48:** Molekülstruktur von *cis*-[Ni(*iPr*<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(Dipp<sub>2</sub>Im)]FAP (**42**) im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; *iPr*- und Phenylgruppen sind als Drahtmodell dargestellt). Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni–C1 1.9545(18), Ni–C2 1.9709(18), Ni–C3 1.9548(18), Ni–C4 1.9904(17); C1–Ni–C2 89.35(7), C1–Ni–C3 82.91(7), C1–Ni–C4 173.88(7), C2–Ni–C3 163.00(7), C2–Ni–C4 94.92(7), C3–Ni–C4 94.09(7).

Die Verbindung **42** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und das Nickelatom ist wie in den Festkörperstrukturen der Komplexe *trans*-[Ni(*iPr*<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(4-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)(OH<sub>2</sub>)]FAP·H<sub>2</sub>O (**37**) und *trans*-[Ni(*iPr*<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)]FAP (**trans-40**) verzerrt quadratisch-planar koordiniert. Im Gegensatz zu den genannten Komplexen und der Ausgangsverbindung *trans*-[Ni(*iPr*<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(F)] (**29**),<sup>[368a]</sup> stehen die *iPr*<sub>2</sub>Im-Liganden in **42** in *cis*-Position zueinander. Der Winkel C1–Ni–C2 beträgt 89.35(7) ° und die Abstände vom Nickelatom zu den Carben-Kohlenstoffatomen C1, C2 und C4 sowie der Abstand zum *ipso*-ständigen Kohlenstoffatom des Fluoraryl-Substituenten C3 sind ähnlich (1.9545(18)–1.9904(17) Å). Der Winkel C1–Ni–C4 beträgt 173.88(7) °, während die Ebenen des Dipp<sub>2</sub>Im-Liganden und des *iPr*<sub>2</sub>Im-Liganden in *trans*-Position hierzu um 68.747(204) ° verdreht sind, was deutlich größer als die Verdrehung der *iPr*<sub>2</sub>Im-Liganden in *trans*-[Ni(*iPr*<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)]FAP (**trans-40**) (27.74(18) °) ist. Dies könnte auf eine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung<sup>[364f,364h,375]</sup> zwischen dem Fluoraryl-Liganden und einem der beiden Dipp-Substituenten von Dipp<sub>2</sub>Im zurückzuführen sein, welche das Kation zusätzlich stabilisiert. Das Vorliegen einer  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung wird durch die geringe Verdrehung der Ebenen dieser beiden Phenylringe (8.67(9) °) sowie dem geringen Abstand zwischen den Zentren dieser Ringe (3.2402 Å; vgl. 3.35 Å in Graphit) nahe gelegt.<sup>[376]</sup>

Neben den Kristallen der Verbindung **42** waren unter dem Mikroskop auch farblose Kristalle des Imidazolium-Salzes [Dipp<sub>2</sub>Im-H]FAP (**41**) zu selektieren, die ebenfalls zur Einkristallstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 49).



**Abbildung 49:** Molekülstruktur von [Dipp<sub>2</sub>Im-H]FAP (**41**) im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; *i*Pr- und Phenylgruppen sind als Drahtmodell dargestellt). Wasserstoffatome (mit Ausnahme des Imidazolium-Protons) sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Nur eines von zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit ist dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (Durchschnitt aus zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit): P–C1 1.9548(14), P–C2 1.9473(14), P–C3 1.9450(14), P–F1 1.6299(8), P–F2 1.6303(8), P–F3 1.6239(8), N1–C4 1.3323(16), N2–C2 1.3352(16); C1–P–F3 175.77(5), C2–P–C3 170.10(6), F1–P–F2 178.37(4), N1–C4–N2 108.21(11).

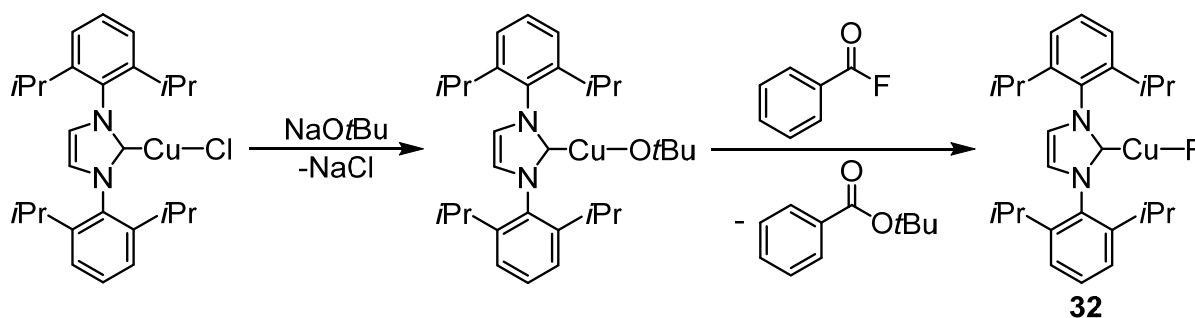
Die Festkörperstruktur des Imidazolium-Salzes **41** ist ein weiterer Beleg dafür, dass diese Verbindung bei der Reaktion von *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(F)] (**29**) mit (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> und Dipp<sub>2</sub>Im gebildet wird. Da bereits eine Vielzahl von Festkörperstrukturen, die entweder das Imidazolium-Kation oder das FAP-Anion der Verbindung **41** enthalten, bekannt sind, wird von einer Diskussion der Strukturdaten abgesehen.

### 3.3.3 Fluorid-Transfer von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(F)] (**32**) auf das Phosphoran (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub>

NHC-stabilisierte Kupfer-Komplexe spielen eine wichtige Rolle als Katalysatoren. Der Komplex [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(F)] (**32**)<sup>[366,377]</sup> sowie die verwandte Verbindung [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(Cl)] wurden bereits auf ihre katalytischen Eigenschaften für eine Reihe organischer Transformationen untersucht.<sup>[378]</sup> Außerdem wurde in der eigenen Arbeitsgruppe bereits der Chlorido-Komplex [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(Cl)] als Katalysator für die Borylierung von 4-Chlorbenzotrifluorid mit B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (Bis(pinakolato)diboran)

untersucht.<sup>[375]</sup> Im Gegensatz zum Komplex  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{OtBu})]$  reagiert  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{F})]$  (**32**) nicht mit 4-(Me) $\text{C}_6\text{H}_4\text{Bpin}$  (pin= pinakolato).<sup>[379]</sup>

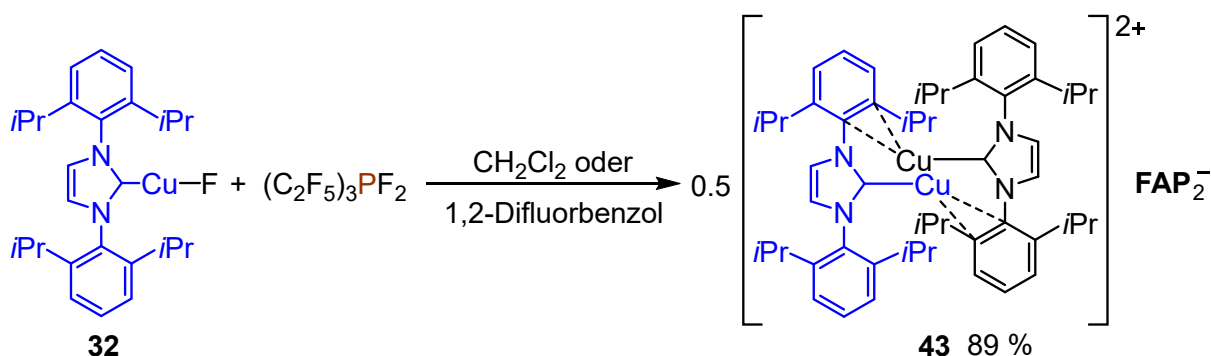
Die Verbindung **32** kann ausgehend vom Chlorido-Komplex  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{Cl})]$  in zwei Stufen dargestellt werden (Schema 62).<sup>[366,380]</sup>



**Schema 62:** Darstellung von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{F})]$  (**32**) durch die Umsetzung von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{Cl})]$  mit NaOtBu und die anschließende Reaktion des *tert*-Butoxylato-Komplexes mit Benzoylfluorid.<sup>[366,380]</sup>

Dafür wird zunächst der Chlorido-Ligand von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{Cl})]$  mit Natrium-*tert*-butanolat gegen einen *tert*-Butoxylato-Liganden ausgetauscht.<sup>[380]</sup> In einem weiteren Reaktionsschritt wird der *tert*-Butoxylato-Komplex durch die Reaktion mit  $\text{NEt}_3 \cdot 3\text{HF}$  in den Fluorido-Komplex **32** überführt.<sup>[366]</sup> Anstelle von  $\text{NEt}_3 \cdot 3\text{HF}$  kann auch Benzoylfluorid als Fluorierungsmittel eingesetzt werden.

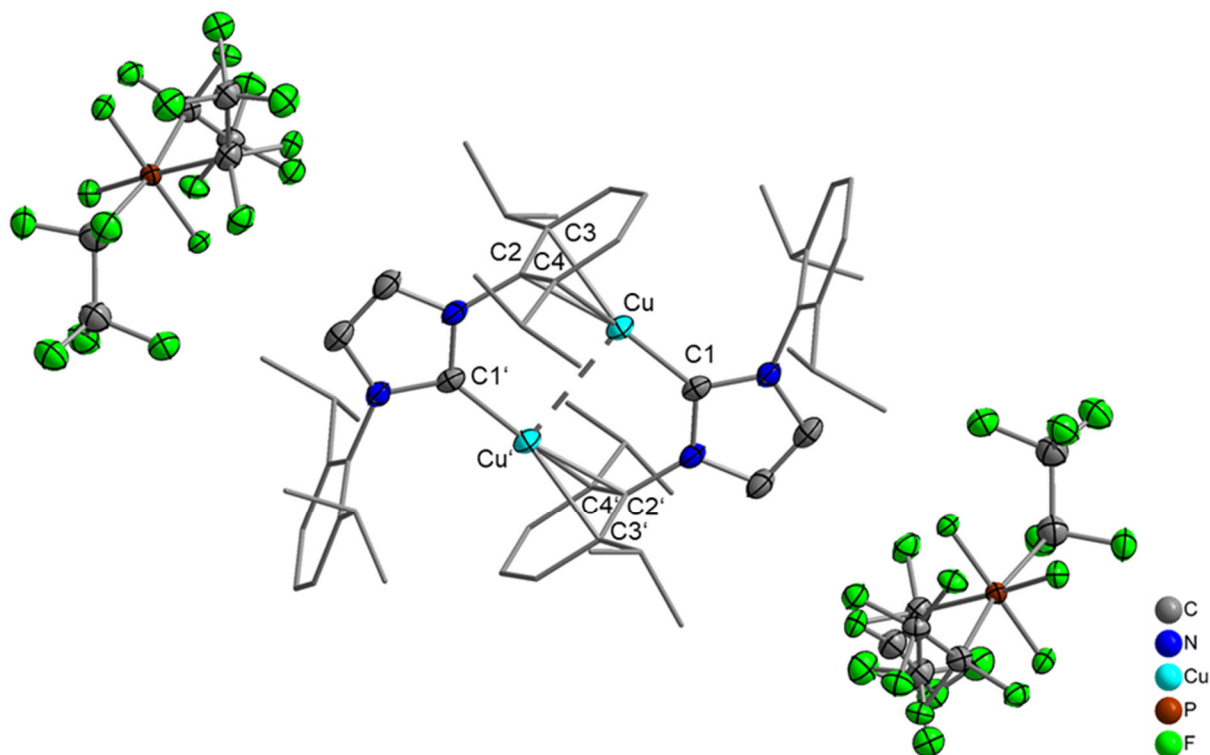
Die anschließende Reaktion von **32** mit  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder 1,2-Difluorbenzol ergibt nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* den dikationischen, dinuklearen Komplex  $[\{(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}\}_2]\text{FAP}_2$  (**43**) als farblosen Feststoff (Schema 63).



**Schema 63:** Darstellung des dinuklearen Komplexes  $[\{(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}\}_2]\text{FAP}_2$  (**43**) durch die Reaktion von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{F})]$  (**32**) mit  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  in schwach koordinierenden Lösungsmitteln.

Aus einer gesättigten Lösung von **43** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden Kristalle, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet waren, erhalten (Abbildung 50).



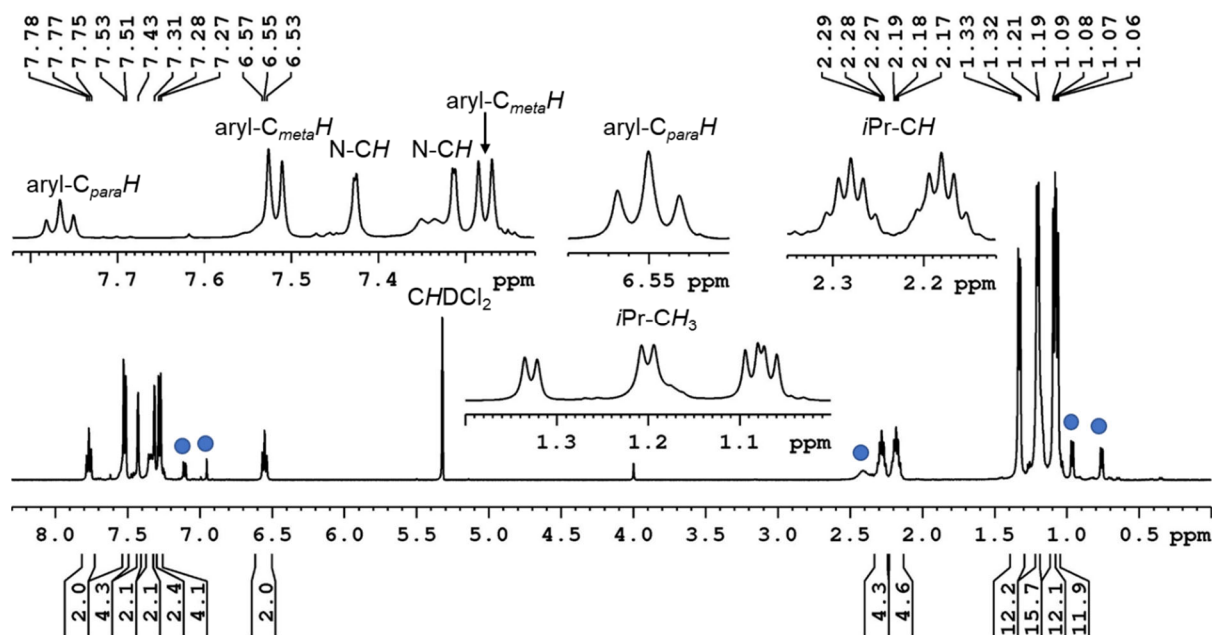


**Abbildung 50:** Molekülstruktur von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}]_2\text{FAP}_2$  (**43**) im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; *i*Pr- und Phenylgruppen sind als Drahtmodell dargestellt). Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu–C1 1.890(4), Cu–C2 2.156(4), Cu–C3 2.312(5), Cu–C4 2.355(5), Cu–Cu' 2.8014(13); C1–Cu–C2 170.22(19).

Der Komplex **43** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  und enthält die Hälfte des dikationischen, dinuklearen Komplexes  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}]_2^{2+}$ , ein fehlgeordnetes **FAP**-Gegenion (*mer*-Isomer) und ein fehlgeordnetes  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Molekül in der asymmetrischen Einheit. Zwischen den beiden Cu-Atomen liegt ein Inversionszentrum. Zusätzlich zu der Koordination der NHC-Liganden werden die Kupferatome der  $[\text{Dipp}_2\text{ImCu}]^+$ -Einheiten durch eine Wechselwirkung mit einem Phenylsubstituenten des benachbarten  $[\text{Dipp}_2\text{ImCu}]^+$ -Fragments stabilisiert. Dabei tritt eine  $\eta^3$ -Koordination durch die *ipso*- und *ortho*-ständigen Kohlenstoffatome auf. Eine  $\eta^n$ -Koordination eines Arylsubstituenten am NHC-Imidazolin-Stickstoffatom an ein Metallzentrum wurde bereits bei den niedervalenten, dinuklearen Komplexen  $[(\text{Ar}_2\text{Im})\text{M}]_2$  (Ar = Mes, M = Fe;<sup>[381]</sup> Ar = Dipp, M = Co,<sup>[382]</sup> Ni<sup>[383]</sup>),  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Ir}(\text{H})]_2[\text{BF}_4]_2$ <sup>[384]</sup> und  $[(\text{Dipp}_2\text{Im}^{\text{H}_2})\text{M}]_2[\text{SbF}_6]_2$  (M = Ag, Au)<sup>[385]</sup> beobachtet. In diesen ist jeder NHC-Ligand *end-on* an ein Metallatom koordiniert und einer der Arylsubstituenten über das  $\pi$ -System an das andere Metallatom gebunden. Der Cu–C-Abstand zum Carben-Kohlenstoffatom in Komplex **43** beträgt 1.890(4) Å und ist damit etwas länger als die entsprechende Bindungslänge in der Ausgangsverbindung

$[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{F})]$  (1.857(3) Å)<sup>[379]</sup> und dem *tert*-Butoxylato-Komplex  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{O}^t\text{Bu})]$  (1.8641(18) Å),<sup>[380]</sup> jedoch kürzer als die Abstände im verwandten Chlorido-Komplex  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{Cl})]$  (1.953(8) Å)<sup>[378c]</sup> und in den Bis(NHC)-Komplexen  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})_2\text{Cu}][\text{PF}_6]_2$  (1.938(5) Å) und  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})_2\text{Cu}][\text{BF}_4]_2$  (1.939(18) Å).<sup>[386]</sup> Die Distanz zwischen dem Kupferatom und dem *ipso*-Kohlenstoffatom C2 des Dipp-Substituenten ist mit 2.156(4) Å deutlich kürzer als die Abstände zu den Kohlenstoffatomen in *ortho*-Position C3 und C4 (2.312(5) Å und 2.355(5) Å). Ein ähnlicher  $\eta^3$ -Koordinationsmodus wurde von Khan und Mitarbeitern im Komplex  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{C}_6\text{Me}_6)][\text{SbF}_6]$ , der durch die Bromid-Abstraktion von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{Br})]$  mit  $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$  in Anwesenheit von  $\text{C}_6\text{Me}_6$  erhalten wurde, beobachtet.<sup>[387]</sup> Sowohl die Cu–C<sub>Carben</sub>-Abstände als auch die Abstände des Kupferatoms zu den *ipso/ortho*-ständigen Kohlenstoffatomen des Hexamethylbenzols in Khans Komplex sind ähnlich zu den Bindungslängen in  $\{[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}]_2\}\text{FAP}_2$  (**43**).<sup>[387]</sup> Außerdem liegt in **43** mit einem Cu–Cu-Abstand von 2.8014(13) Å, der etwas länger ist als in den ähnlichen NHC-stabilisierten, dinuklearen, dikationischen Kupfer-Komplexen  $\{[(\text{R}^{\text{NHCP}}^t\text{Bu})\text{Cu}]_2\}[\text{PF}_6]_2$  ( $\text{R}^{\text{NHCP}}^t\text{Bu}$  = 3-Alkyl/Aryl-1-(di-*tert*-butylphosphino)imidazolin-2-yliden; R = Me, Mes) und  $\{[(\text{R}^{\text{NHC}}(\text{CH}_2)\text{P}^t\text{Bu})\text{Cu}]_2\}[\text{PF}_6]_2$  ( $\text{R}^{\text{NHC}}(\text{CH}_2)\text{P}^t\text{Bu}$  = 3-Alkyl/Aryl-1-(di-*tert*-butylphosphinomethyl)imidazolin-2-yliden; R = Me, Mes) (2.575–2.744 Å),<sup>[388]</sup> eine „cuprophile“ Wechselwirkung vor.<sup>[389]</sup>

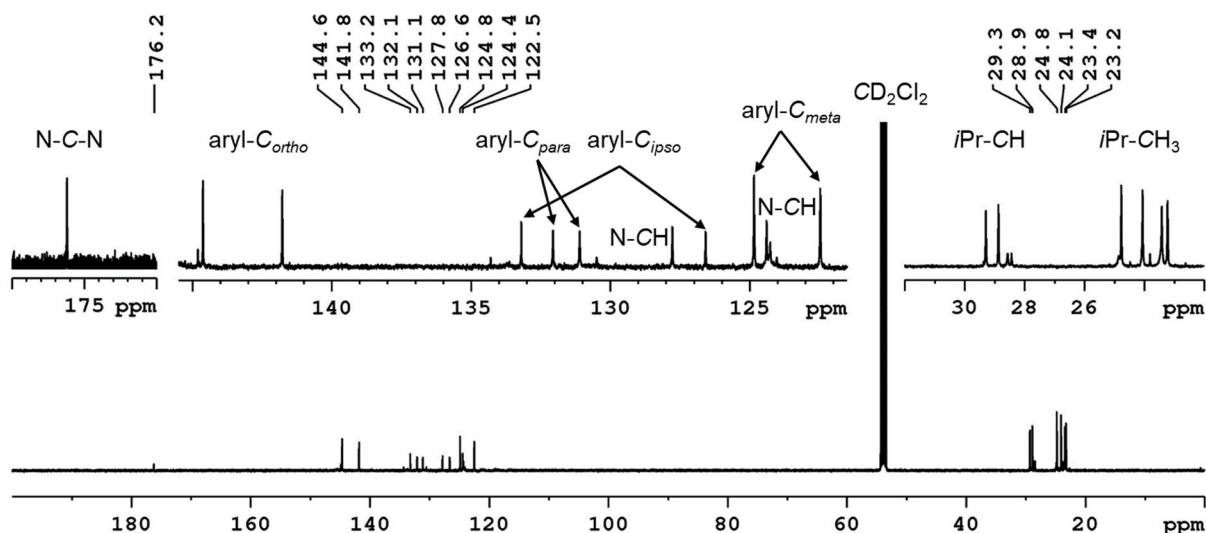
Aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des isolierten Feststoffes der Reaktion von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{F})]$  (**32**) mit  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  geht hervor, dass neben **43** geringe Mengen (ca. 5 %) des Bis(NHC)-Komplexes  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})_2\text{Cu}]\text{FAP}$  (**44**) gebildet werden. Der Bis(NHC)-Komplex **44** wurde anschließend durch die Reaktion von **43** mit  $\text{Dipp}_2\text{Im}$  dargestellt (siehe unten). Die Signale im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum von **43** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  sind sehr breit bei Raumtemperatur. Allerdings werden die Signale bei tieferen Temperaturen schärfer und bei –40°C werden gut aufgelöste Signale beobachtet (Abbildung 51).



**Abbildung 51:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\{[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}]_2\text{FAP}_2$  (**43**) bei  $-40^\circ\text{C}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Die Signale von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})_2\text{Cu}]\text{FAP}$  (**44**) sind mit einem Kreis (●) gekennzeichnet.

Aufgrund der lokalen Asymmetrie in den Carben-Liganden, die durch die Koordination des aromatischen  $\pi$ -Systems an das Kupferatom hervorgerufen wird, spalten alle Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **43** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  in zwei Signalsätze auf. Die Methylprotonen der *iso*-Propylgruppen sind als 4 Dubletts bei 1.33 ppm, 1.20 ppm, 1.09 ppm und 1.07 ppm mit einer Kopplungskonstante von 6.8 Hz zu beobachten. Die Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen erscheinen als Septetts bei 2.28 ppm und 2.18 ppm. Bei 7.77 ppm und 6.55 ppm werden die *para*-ständigen Protonen der Dipp-Substituenten detektiert, die Protonen in *meta*-Position bei 7.52 ppm und 7.28 ppm ( $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz). Die Singulettts bei 7.43 ppm und 7.31 ppm können den Protonen des Rückgrats zugeordnet werden.

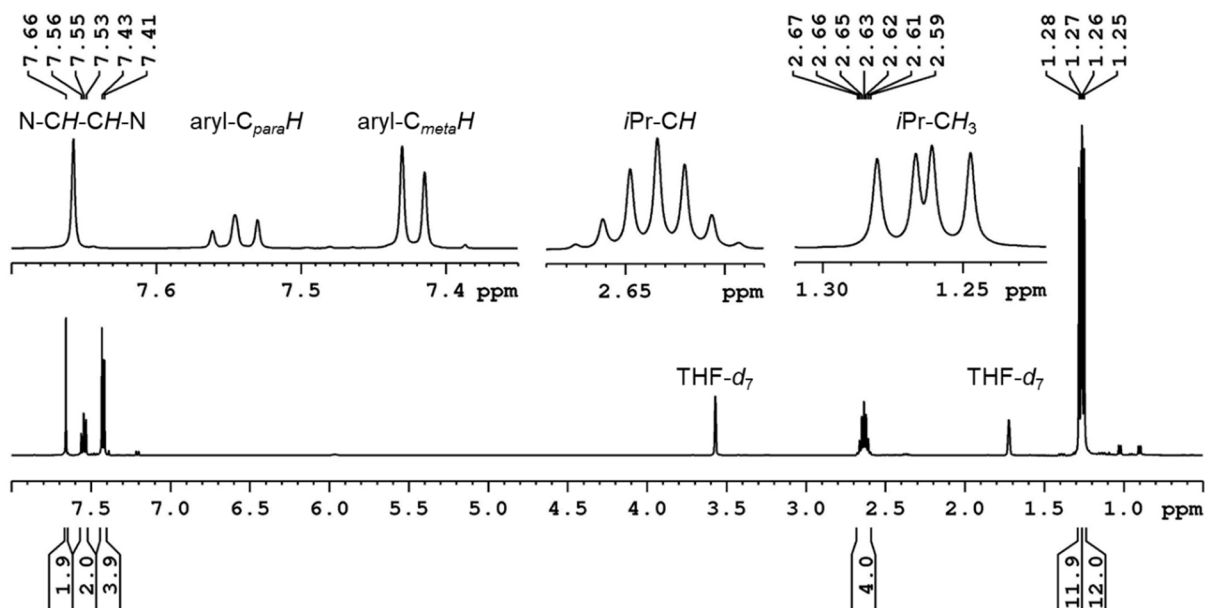
Die Asymmetrie im NHC spiegelt sich auch im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **43** wider. Bei  $-40^\circ\text{C}$  werden für alle Kohlenstoffatome außer für die Carben-Kohlenstoffatome zwei Signalsätze beobachtet (Abbildung 52).



**Abbildung 52:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}]_2\text{FAP}_2$  (**43**) bei  $-40^\circ\text{C}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **43** werden die primären Kohlenstoffatome der *iso*-Propylgruppen bei 24.8 ppm, 24.1 ppm, 23.4 ppm und 23.2 ppm beobachtet, die tertiären Kohlenstoffatome bei 29.3 ppm und 28.9 ppm. Im aromatischen Bereich sind bei 127.8 ppm und 124.4 ppm die Kohlenstoffatome des Rückgrats (N-CH) und bei 144.6 ppm (*aryl-C<sub>ortho</sub>*), 141.8 ppm (*aryl-C<sub>ortho</sub>*), 133.2 ppm (*aryl-C<sub>ipso</sub>*), 132.1 ppm (*aryl-C<sub>para</sub>*), 131.1 ppm (*aryl-C<sub>para</sub>*), 126.6 ppm (*aryl-C<sub>ipso</sub>*), 124.8 ppm (*aryl-C<sub>meta</sub>*) und 122.5 ppm (*aryl-C<sub>meta</sub>*) die Kohlenstoffatome der Phenylringe zu sehen. Die Resonanz der Carben-Kohlenstoffatome wird bei 176.2 ppm detektiert, was im typischen Bereich für NHC-stabilisierte Kupfer-Komplexe liegt.

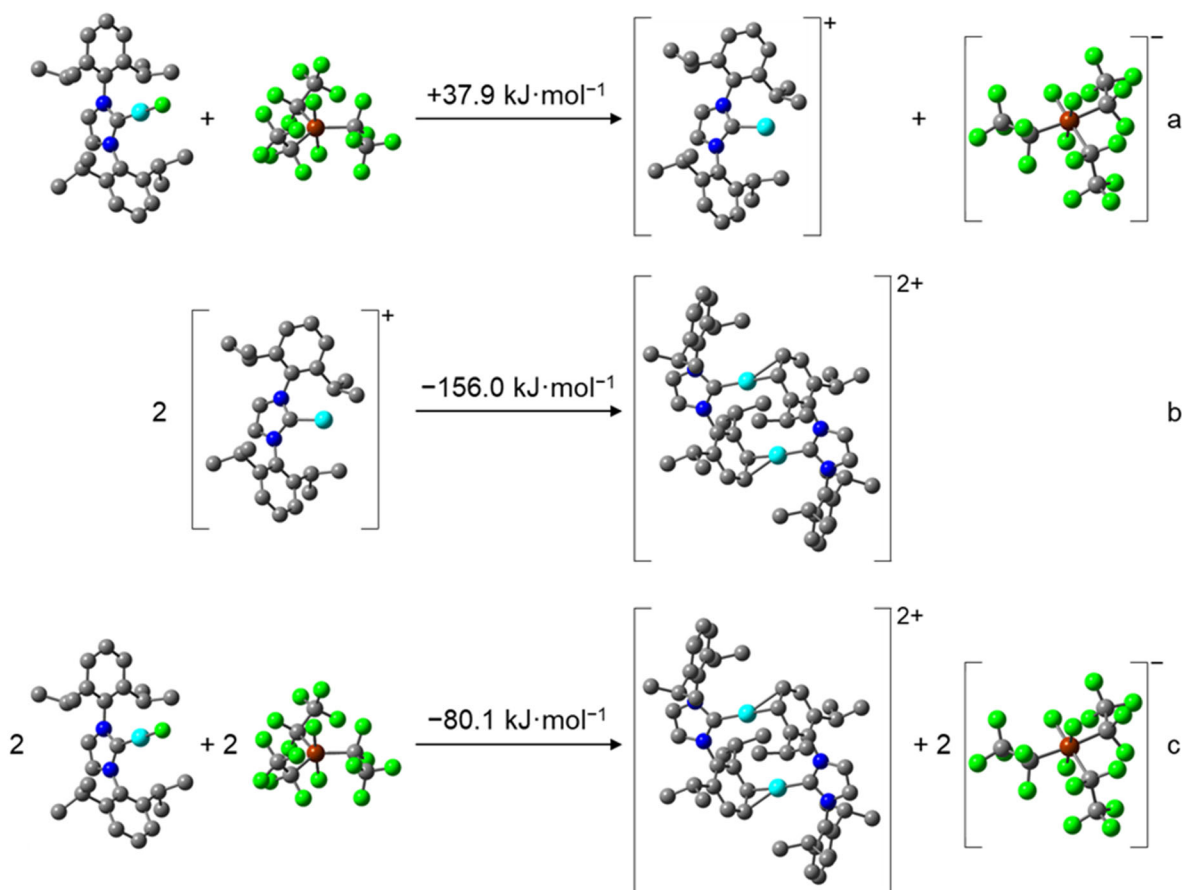
Im Gegensatz dazu wird im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Komplexes **43** in  $\text{THF-}d_8$  nur ein Signalsatz für den Carben-Liganden beobachtet (Abbildung 53).



**Abbildung 53:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Lösung von  $\{[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}]_2\}\text{FAP}_2$  (**43**) in  $\text{THF-}d_8$  bei Raumtemperatur.

Die geringere Anzahl an Signalen der Lösung von Verbindung **43** in  $\text{THF-}d_8$  im Vergleich zur Lösung in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  kann damit erklärt werden, dass durch die Koordination von THF an das Kupferatom die Kupfer-Aryl-Wechselwirkung gebrochen wird und damit die Symmetrie im Carben-Liganden wieder hergestellt wird. Die Dubletts der Methylprotonen der *iso*-Propylgruppen werden bei 1.25 ppm und 1.27 ppm beobachtet. Die dazu gehörenden Methinprotonen werden bei 2.63 ppm und die Protonen der Phenylgruppen bei 7.55 ppm und 7.42 ppm detektiert. Das Singulett bei 7.66 ppm ist den Protonen des Rückgrats zuzuordnen.

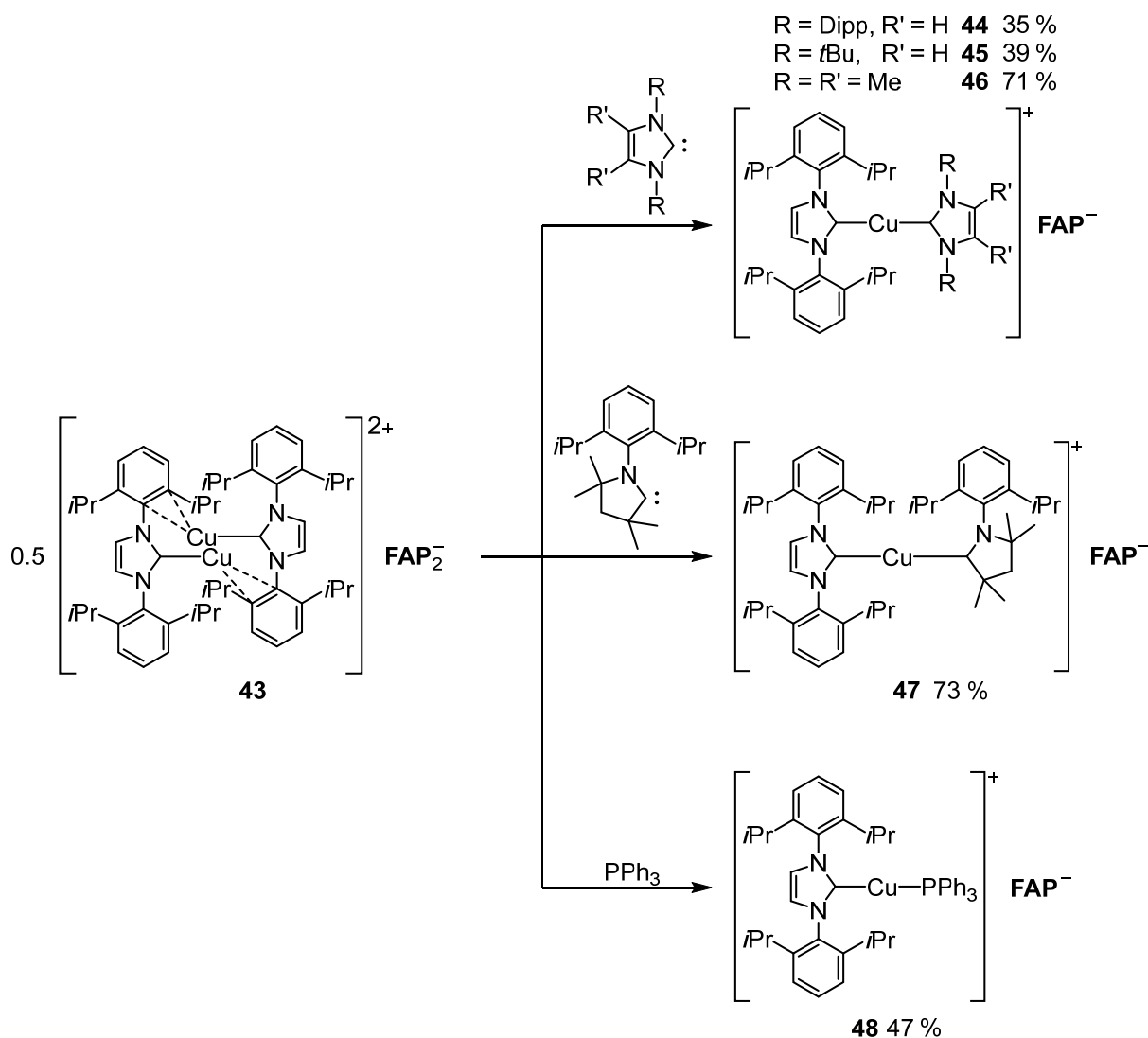
Die Bildung des zweikernigen Dikations  $\{[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}]_2\}^{2+}$  ist auch in Übereinstimmung mit quantenchemischen Rechnungen, die bezüglich der Reaktion von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{F})]$  (**32**) mit  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  durchgeführt wurden (DFT, PBE0/def2-TZVP/COSMO; Schema 64).



**Schema 64:** Optimierte Geometrien (Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet) und berechnete Reaktionsenergien (DFT, PBE0/def2-TZVP/COSMO) des Fluorid-Transfers von  $[(Dipp_2Im)Cu(F)]$  (**32**) auf  $(C_2F_5)_3PF_2$  und der anschließenden Bildung von  $\{[(Dipp_2Im)Cu]_2\}FAP_2$  (**43**).

Der Fluorid-Transfer vom Komplex **32** auf das Phosphoran ist ein endothermer Prozess (+37.9 kJ·mol<sup>-1</sup>; Schema 64a), aber die Dimerisierung von zwei Kationen  $[(Dipp_2Im)Cu]^+$  und die Bildung des Dikations der Verbindung **43** ist exotherm (-156.0 kJ·mol<sup>-1</sup>; -78.0 kJ·mol<sup>-1</sup> je Kupferatom; Schema 64b), was signifikant zur Exothermie der Gesamtreaktion beiträgt (-80.1 kJ·mol<sup>-1</sup>; Schema 64c).

Im HRMS-Spektrum einer Lösung der Verbindung **43** in THF wird das Lösungsmittelkoordinierte Kation  $[(Dipp_2Im)Cu(THF)]^+$  bei  $m/z = 523.27$  detektiert. Dieser Befund bestätigt die NMR-spektroskopische Beobachtung, dass die Bindung zwischen dem Kupferatom und dem Dipp-Substituenten durch THF gebrochen werden kann und veranschaulicht, dass der zweikernige Komplex **43** als Quelle für das Kation  $[(Dipp_2Im)Cu]^+$  dient. Deshalb wurde die Verbindung **43** mit  $PPh_3$  und ausgewählten NHCs zur Reaktion gebracht. Dabei wurden die Komplexe  $[(Dipp_2Im)Cu(NHC)]FAP$  (NHC =  $Dipp_2Im$ , **44**;  $tBu_2Im$  **45**;  $Me_2Im^{Me}$  **46**;  $cAAC^{Me}$  **47**) und  $[(Dipp_2Im)Cu(PPh_3)]FAP$  (**48**) in Ausbeuten von 35–73 % erhalten (Schema 65).



**Schema 65:** Reaktion von  $[\{(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}\}_2]\text{FAP}_2$  (**43**) mit Carbenen und  $\text{PPh}_3$ .

Die Verbindungen **44–48** wurden durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse, IR-Spektroskopie und Massen-Spektrometrie charakterisiert. In Tabelle 5 sind ausgewählte chemische Verschiebungen der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **44–48** zusammengefasst.

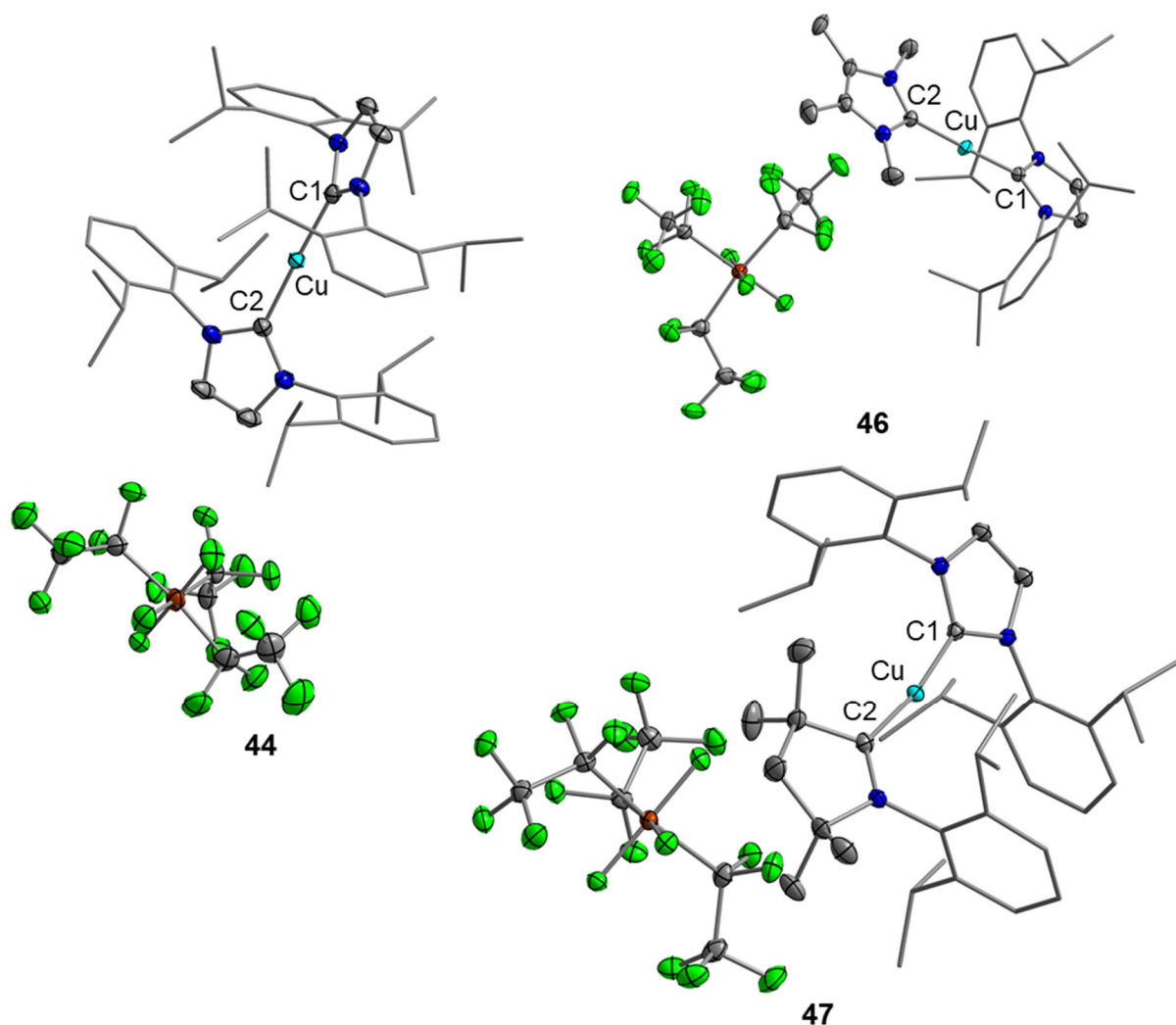
**Tabelle 5:** Ausgewählte chemische Verschiebungen [ppm] der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der  $\text{Dipp}_2\text{Im}$ -Liganden von den Verbindungen **44–48** in  $\text{THF-}d_8$ .

|           | $\delta(^{13}\text{C})$ | $\delta(^1\text{H})$ |             |             |               |                            |
|-----------|-------------------------|----------------------|-------------|-------------|---------------|----------------------------|
|           | N-C-N                   | N-CH-CH-N            | $C_{paraH}$ | $C_{metaH}$ | <i>iPr-CH</i> | <i>iPr-CH</i> <sub>3</sub> |
| <b>44</b> | 178.1                   | 7.38                 | 7.48        | 7.20        | 2.37          | 1.02/0.90                  |
| <b>45</b> | 179.8                   | 7.75                 | 7.55        | 7.43        | 2.79          | 1.27/1.23                  |
| <b>46</b> | 180.7                   | 7.75                 | 7.56        | 7.43        | 2.64          | 1.27                       |
| <b>47</b> | 178.8                   | 7.60                 | 7.51        | 7.33        | 2.51          | 1.13/1.12                  |
| <b>48</b> | 178.0                   | 7.81                 | 7.65        | 7.46        | 2.63          | 1.26/1.15                  |

Aus Tabelle 5 geht hervor, dass die Natur des zweiten Liganden am Kupferatom nur einen geringen Einfluss auf die chemischen Verschiebungen des  $\text{Dipp}_2\text{Im}$ -Liganden in den Verbindungen  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{NHC})]\text{FAP}$  (**44–47**) und  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{PPh}_3)]\text{FAP}$  (**48**) hat.

Verbindungen mit den Kationen der Komplexe **44**,<sup>[386,390]</sup> **45**<sup>[391]</sup> und **48**<sup>[392]</sup> wurden bereits dargestellt. Allerdings wurden diese ausgehend von einkernigen Cu-Komplexen synthetisiert. Kristalle der Verbindungen **44**, **46** und **47**, die zur Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, wurden durch das Verdampfen einer Lösung von **44** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder durch Gasdiffusion von *n*-Hexan in eine Lösung von **46** in THF bzw. **47** in Toluol erhalten (Abbildung 54).





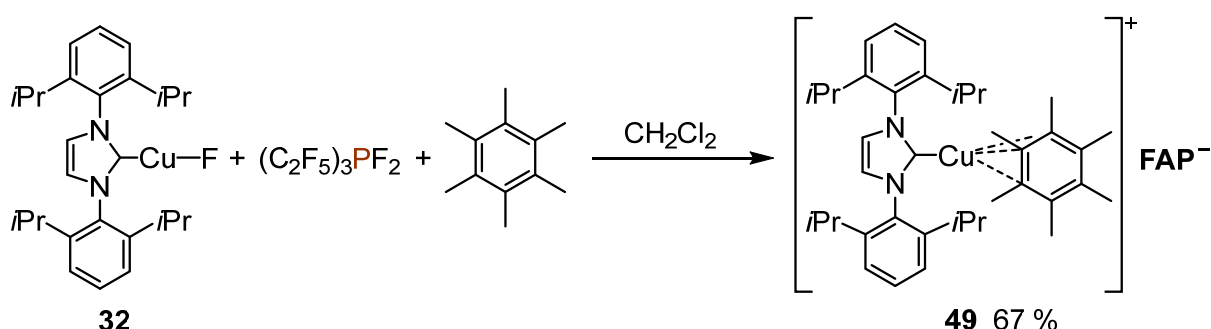
**Abbildung 54:** Molekülstrukturen von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})_2\text{Cu}]\text{FAP}$  (**44**; links),  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})]\text{FAP}$  (**46**; rechts oben) und  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{cAAC}^{\text{Me}})]\text{FAP}$  (**47**; rechts unten) im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; *i*Pr- und Phenylgruppen sind als Drahtmodell dargestellt). Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **44**: Cu–C1 1.9272(15), Cu–C2 1.9272(15); C1–Cu–C2 178.27(6); **46**: Cu–C1 1.8955(19), Cu–C2 1.898(2); C1–Cu–C2 176.23(8); **47**: Cu–C1 1.9129(14), Cu–C2 1.9136(14); C1–Cu–C2 170.41(6).

Die Verbindung **44** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ , während die Komplexe **46** und **47** in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  kristallisieren. In allen drei Strukturen sind der entsprechende kationische Komplex  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{NHC})]^+$  sowie das *mer*-Isomer des **FAP**-Anions zu sehen. Das Kupferatom in diesen Verbindungen ist linear von den beiden NHC-Liganden koordiniert. Die Abstände zwischen den Carben-Kohlenstoffatomen und dem Kupferatom sind innerhalb der Standardabweichung identisch (**44**: Cu–C1 = Cu–C2 1.9272(15) Å; **46**: Cu–C1 1.8955(19) Å, Cu–C2 1.898(2) Å; **47**: Cu–C1 1.9129(14) Å, Cu–C2 1.9136(14) Å). Beim Vergleich der Kationen untereinander fällt auf, dass die Cu–C-Bindungen in

[(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)]FAP (**46**) etwas kürzer als die entsprechenden Bindungen in [(Dipp<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Cu]FAP (**44**) und [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(cAAC<sup>Me</sup>)]FAP (**47**) sind. Die Cu–C-Bindungslängen im Kation von **44** sind ähnlich zu denen in den Verbindungen [(Dipp<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Cu][X] (X = PF<sub>6</sub>: 1.938(5) Å;<sup>[386]</sup> BF<sub>4</sub>: 1.939(18) Å;<sup>[386]</sup> BPh<sub>4</sub>: 1.872(4) Å;<sup>[390b]</sup> Bneop<sub>2</sub>: 1.9204(14) Å;<sup>[390c]</sup> Bpin<sub>2</sub>: 1.920(4) Å;<sup>[390a]</sup> neop = neopentylglycolato), die dasselbe Kation, aber unterschiedliche Anionen enthalten. Die Cu–C1-Bindungslängen in **46** und **47** sind innerhalb der Standardabweichung im Bereich der Bindungslängen zwischen dem Kupferatom und dem Carben-Kohlenstoffatom des Dipp<sub>2</sub>Im-Liganden in den heteroleptischen Bis(NHC)-Komplexen von Cazin und Mitarbeitern (1.898(6)–1.908(7) Å).<sup>[391]</sup> In den Komplexen **46** und **47** sind die Abstände *d*(Cu–C2) etwas länger als in den verwandten Chlorido-Komplexen [(Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)Cu(Cl)] (1.878(2) Å)<sup>[393]</sup> und [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(Cl)] (1.878(2) Å).<sup>[394]</sup>

In den HRMS-Spektren der Verbindungen **44–47** wird im positiven Modus das entsprechende Kation detektiert (**44**: *m/z* = 839.50; **45**: *m/z* = 631.38; **46**: *m/z* = 575.31; **47**: *m/z* = 736.46). Darüber hinaus wird im negativen Modus jeweils das FAP-Anion bei *m/z* = 444.94 beobachtet.

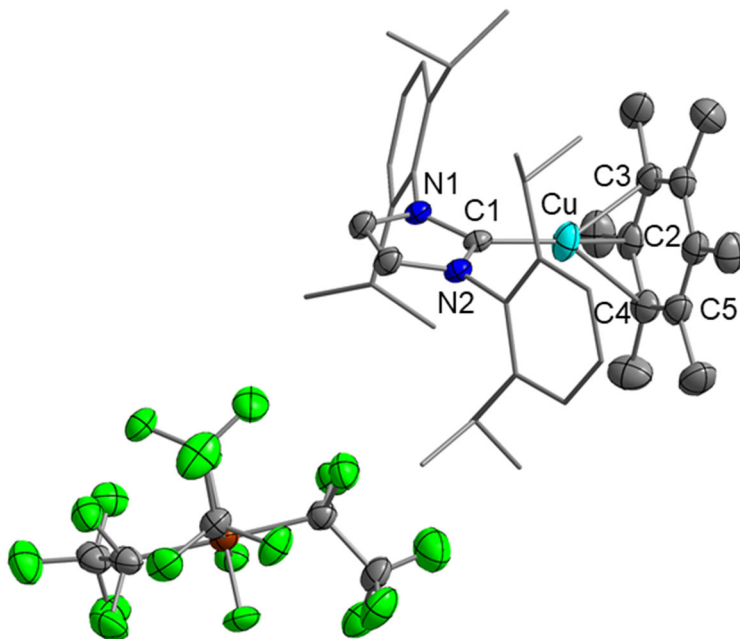
Das Hexamethylbenzol-substituierte Cu-Kation der Verbindung [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)]<sup>+</sup>[SbF<sub>6</sub>]<sup>−</sup><sup>[387]</sup> kann auch ausgehend von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(F)] (**32**) erhalten werden. Die Reaktion von **32** mit dem Phosphoran (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> in Anwesenheit von Hexamethylbenzol ergibt die Verbindung [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)]FAP (**49**) in einer Ausbeute von 67 % (Schema 66).



**Schema 66:** Darstellung von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)]FAP (**49**) ausgehend von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(F)] (**32**) und (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> in Anwesenheit von Hexamethylbenzol.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Komplexes **49** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> weist ein charakteristisches Signal bei 1.90 ppm auf, welches den Methylgruppen des C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>-Liganden zugeordnet werden kann. Dieses ist im Vergleich zu nicht-koordinierendem Hexamethylbenzol (2.20 ppm) zu etwas höherem Feld verschoben.<sup>[355]</sup> Die Signale des Kupfer-

gebundenen Hexamethylbenzols weisen auch im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **49** (129.8 ppm und 17.5 ppm) eine Verschiebung gegenüber freiem  $\text{C}_6\text{Me}_6$  (132.1 ppm und 16.9 ppm) auf.<sup>[355]</sup> Der Komplex **49** kann auch ausgehend von  $\{[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}]_2\}\text{FAP}_2$  (**44**) durch die Reaktion mit  $\text{C}_6\text{Me}_6$  in schwach koordinierenden Lösungsmitteln erhalten werden. Kristalle der Verbindung **49**, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet waren, wurden durch Gasdiffusion von *n*-Pentan in eine Lösung des Komplexes **49** in 1,2-Difluorbenzol erhalten (Abbildung 55).



**Abbildung 55:** Molekülstruktur von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{C}_6\text{Me}_6)]\text{FAP}$  (**49**) im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; *i*Pr- und Phenylgruppen sind als Drahtmodell dargestellt). Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Cu–C1 1.893(2), Cu–C2 2.212(2), Cu–C3 2.305(2), Cu–C4 2.338(2), Cu–C5 2.512(2), C1–N1 1.362(2), C1–N2 1.357(3).

Die Verbindung **49** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Kupferatom ist wie in der verwandten Verbindung  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{C}_6\text{Me}_6)][\text{SbF}_6]$ ,<sup>[387]</sup> die sich lediglich im Gegenion unterscheidet,  $\eta^3$  vom Hexamethylbenzol-Liganden koordiniert. Auch die Bindungslängen zwischen dem Kupferatom und dem Carben-Kohlenstoffatom Cu–C1 (1.893(2) Å) sowie die Abstände Cu–C<sub>Aren</sub> (2.212(2) Å, 2.305(2) Å und 2.338(2) Å) sind mit Ausnahme der Bindungslänge Cu–C4 (2.338(2) Å) innerhalb der Standardabweichung identisch mit den entsprechenden Bindungslängen im Komplex  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{C}_6\text{Me}_6)][\text{SbF}_6]$  (1.890(3) Å, 2.114(4) Å, 2.289(4) Å und 2.319(4) Å).<sup>[387]</sup>

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer Lösung der Verbindung **49** in  $\text{THF-}d_8$  weist das Signal von freiem Hexamethylbenzol auf. Außerdem zeigen die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der

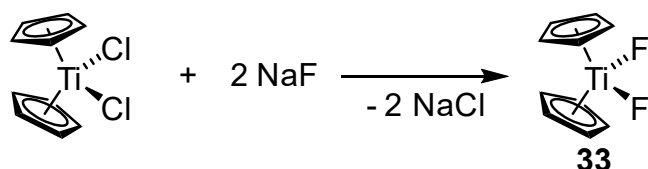
Komplexe **49** und  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}]_2\text{FAP}_2$  (**43**) in THF- $d_8$  die gleichen Signale (mit Ausnahme des Singulets von freiem Hexamethylbenzols). Folglich kann der Aryl-Ligand sowohl in der Verbindung **43** als auch in der Verbindung **49** durch andere Lewis-Basen ersetzt werden. Dieses Verhalten wurde auch bei der Untersuchung des Komplexes  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}\{4\text{-(Me)C}_6\text{H}_5\}][\text{SbF}_6]$ , der einen koordinierenden Toluol-Liganden hat, beobachtet.<sup>[395]</sup>

Die Fluorid-Abstraktion mit  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  hat gegenüber der Bromid-Abstraktion mit einem Silbersalz eines schwach koordinierenden Anions einige Vorteile. Einerseits weist der Fluorid-Transfer auf das Phosphoran eine höhere Atomökonomie auf, da keine Nebenprodukte in stöchiometrischer Menge entstehen. Deshalb ist es auch nicht notwendig, die Reaktionslösung zu filtrieren, um unlösliche Silbersalze zu entfernen, wodurch bei der Aufarbeitung ein Arbeitsschritt entfällt. Zudem ist das Phosphoran  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  kostengünstiger als Silbersalze und außerdem, im Gegensatz zu Silber(I)-Verbindungen, nicht oxidierend.

### 3.3.4 Fluorid-Transfer von $[(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{F})_2]$ (**33**) auf das Phosphoran $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$

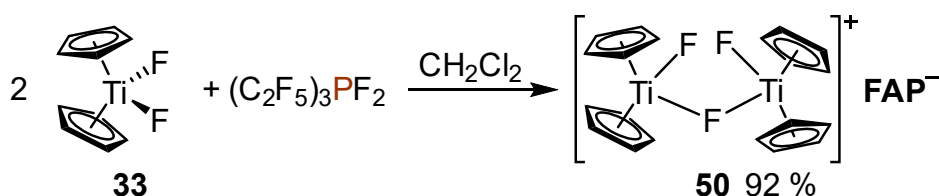
Um den Anwendungsbereich von  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  als Fluorid-Akzeptor zu untersuchen, wurde auch der Fluorid-Transfer von einem Titan-Komplex als Vertreter eines elektronenarmen 3d-Metalls, analysiert. Für die Ti-F-Bindungsenergie in der Gasphase wurde massenspektrometrisch ein Wert von  $569 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ermittelt.<sup>[396]</sup> Für Ni-F und Cu-F wurden deutlich geringere Dissoziationsenergien berichtet. Diese betragen  $430 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Ni-F; IR-spektroskopisch ermittelt)<sup>[397]</sup> bzw.  $413 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Cu-F; massenspektrometrisch ermittelt).<sup>[398]</sup> Demnach sollte die Fluorid-Abstraktion von einem Titan-Komplex eine deutlich stärkere Lewis-Säure erfordern als der Transfer von einem Nickel- oder Kupfer-Komplex.

Als geeignete Titan-Verbindung für den Fluorid-Transfer auf  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  erwies sich  $[(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{F})_2]$  (**33**), welches einstufig aus dem kommerziell erhältlichen  $[(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{Cl})_2]$  synthetisiert werden kann (Schema 67).<sup>[367]</sup>



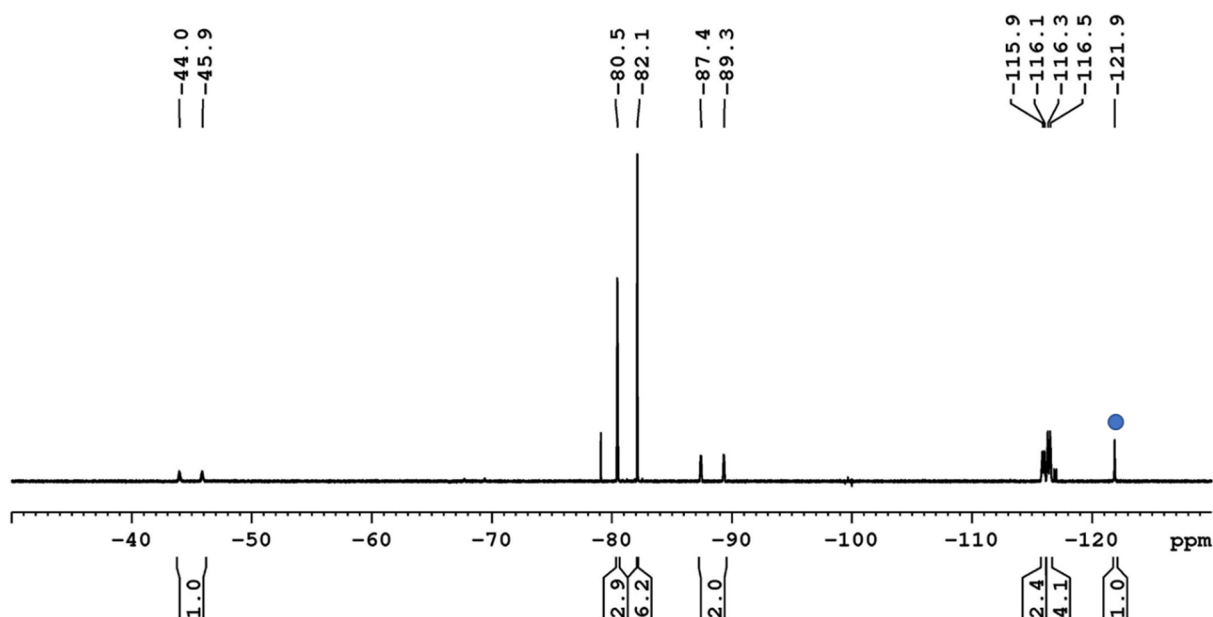
**Schema 67:** Darstellung von  $[(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{F})_2]$  (**33**) aus  $[(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{Cl})_2]$  und NaF.<sup>[367]</sup>

Dabei wird  $[(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{Cl})_2]$  mit zwei Äquivalenten NaF umgesetzt und nach Filtration und anschließender Sublimation wird der Fluorido-Komplex **33** als gelber Feststoff erhalten. Nach der Zugabe des Phosphorans zu einer Lösung von **33** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  färbt sich die Reaktionslösung sofort orange und über einen Zeitraum von 15 Minuten fällt ein Feststoff aus. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt  $[(\text{F})(\text{Cp})_2\text{Ti}(\mu\text{-F})\text{Ti}(\text{Cp})_2(\text{F})]\text{FAP}$  (**50**) in 92 % Ausbeute erhalten (Schema 68).



**Schema 68:** Fluorid-Transfer von  $[(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{F})_2]$  (**33**) auf  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  und Bildung des dinuklearen Komplexes  $[(\text{F})(\text{Cp})_2\text{Ti}(\mu\text{-F})\text{Ti}(\text{Cp})_2(\text{F})]\text{FAP}$  (**50**).

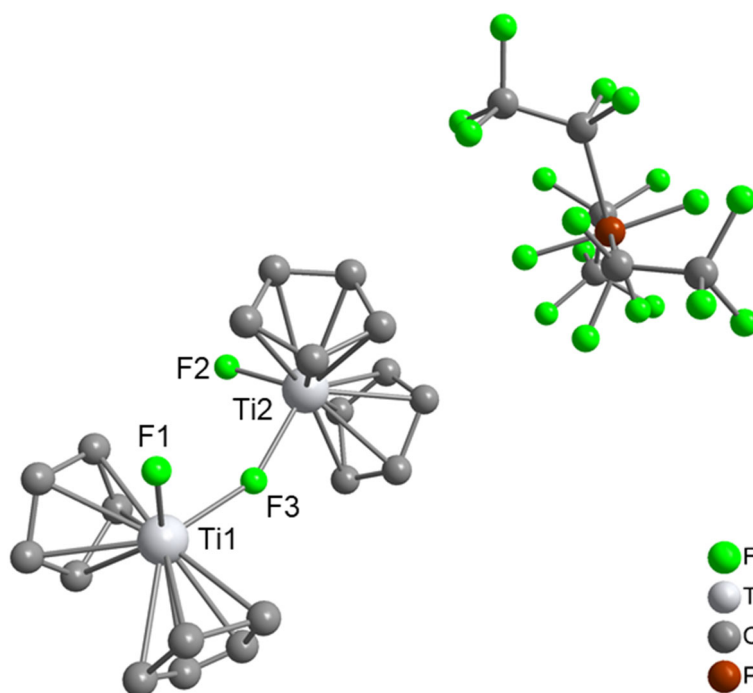
Wie bei den zuvor diskutierten kationischen Nickel- und Kupfer-Verbindungen sind sowohl im  $^{19}\text{F}$ - (Abbildung 56) als auch im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **50** die Signale des **FAP**-Anions zu sehen.



**Abbildung 56:**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $[(\text{F})(\text{Cp})_2\text{Ti}(\mu\text{-F})\text{Ti}(\text{Cp})_2(\text{F})]\text{FAP}$  (**50**) bei Raumtemperatur in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Das Signal des verbrückenden Fluorido-Liganden ist mit einem Kreis (●) gekennzeichnet.

Außerdem werden im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **50** zwei weitere Singulets bei 168.2 ppm und  $-121.9$  ppm detektiert. Die Integration des Singulets bei  $-121.9$  ppm und der Signale des **FAP**-Anions (Abbildung 56) legt nahe, dass es sich bei diesem Signal um den verbrückenden Fluorido-Liganden handelt. Folglich kann das Signal bei 168.2 ppm den terminalen Fluorido-Liganden zugeordnet werden. Diese Zuordnung ist in Übereinstimmung mit den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren literaturbekannter mehrkerniger Fluorido-verbrückter Titan-Komplexe.<sup>[399]</sup>

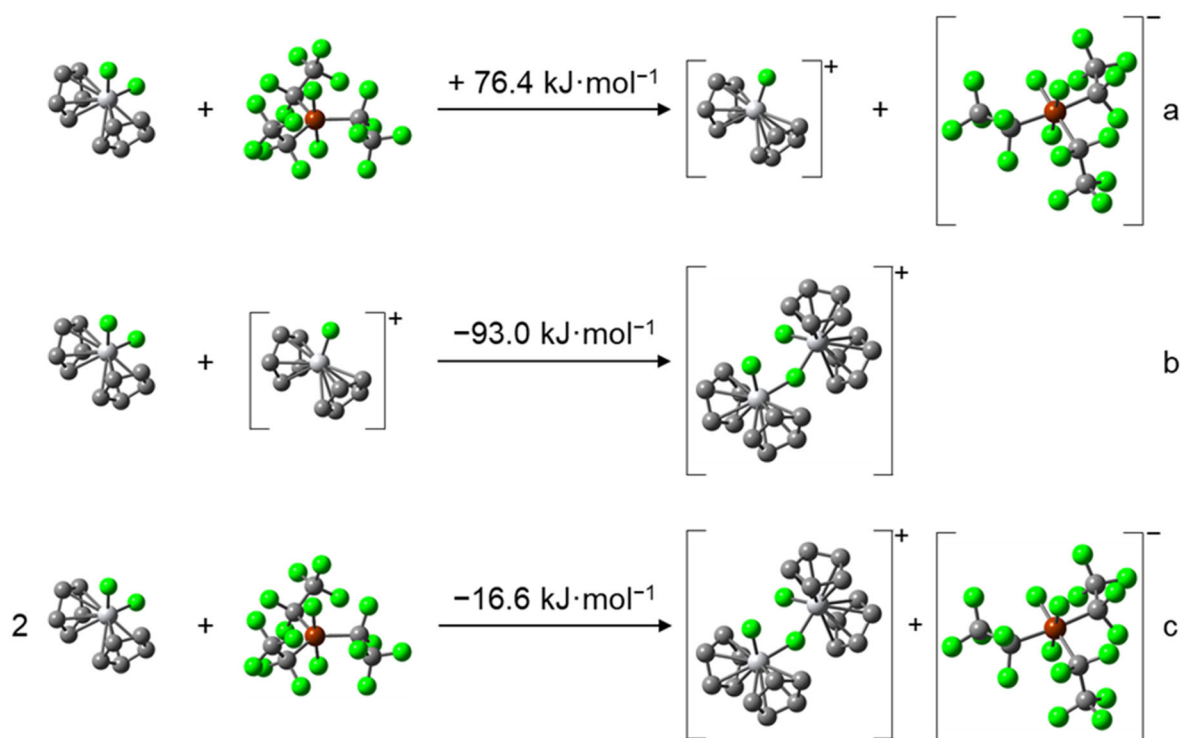
Das Reaktionsgeschehen ist unabhängig von der Stöchiometrie des Phosphorans, da auch unter Verwendung von 0.5 oder 5 Äquivalenten  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  der dinukleare Komplex  $[(\text{F})(\text{Cp})_2\text{Ti}(\mu\text{-F})\text{Ti}(\text{Cp})_2(\text{F})]\text{FAP}$  (**50**) als einziges Produkt erhalten wird. Die Zusammensetzung von **50** wird zudem durch das Ergebnis der Elementaranalyse und das HRMS-Spektrum bestätigt. Im positiven Modus wird das zweikernige Kation  $[(\text{F})(\text{Cp})_2\text{Ti}(\mu\text{-F})\text{Ti}(\text{Cp})_2(\text{F})]^+$  bei  $m/z = 413.05$  und im negativen Modus das **FAP**-Anion bei  $m/z = 444.95$  detektiert. Außerdem wurden durch Diffusion von *n*-Hexan in eine Lösung von **50** in 1,2-Difluorbenzol Kristalle, die zur Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, erhalten (Abbildung 57).



**Abbildung 57:** Molekülstruktur von  $[(\text{F})(\text{Cp})_2\text{Ti}(\mu\text{-F})\text{Ti}(\text{Cp})_2(\text{F})]\text{FAP}$  (**50**) im Festkörper.

Obwohl die Qualität der Daten für eine detaillierte Diskussion der Bindungsparameter nicht ausreicht, belegt die Festkörperstruktur die Konnektivität des dinuklearen Komplexes **50** mit einem verbrückenden und zwei terminalen Fluorido-Liganden.

Die Bildung eines dinuklearen Komplexes wird zusätzlich durch quantenchemische Rechnungen bestätigt (Schema 69).



**Schema 69:** Optimierte Geometrien (Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet) und berechnete Reaktionsenergien (DFT, PBE0/def2-TZVP/COSMO) des Fluorid-Transfers von  $[(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{F})_2]$  (**33**) auf  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  und der anschließenden Bildung des dinuklearen Komplexes  $[(\text{F})(\text{Cp})_2\text{Ti}(\mu\text{-F})\text{Ti}(\text{Cp})_2(\text{F})]$  **FAP** (**50**).

Ähnlich wie beim Kupfer-Komplex  $[(\text{Dipp})_2\text{ImCu}(\text{F})]$  (**32**) ist die Bildung eines nicht-stabilisierten einkernigen Kations  $[(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{F})]^+$  thermodynamisch unvorteilhaft und der Fluorid-Transfer von  $[(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{F})_2]$  (**33**) auf  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  ist endotherm ( $+76.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; Schema 69a). Da dieser Prozess für den Titan-Komplex **33** ( $76.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) deutlich endothermer als für die Kupfer-Verbindung **32** ( $37.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; vgl. Schema 64) ist, sollte die Metall-Fluor-Bindung in **33** stärker sein als in **32**. Allerdings ist die Addition von einem weiteren Molekül **33** an das Kation  $[(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{F})]^+$  exotherm ( $-93.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; Schema 69b), was die Triebkraft für die Gesamtreaktion darstellt ( $-16.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; Schema 69c).

### 3.4 Fluorid-Transfer von Verbindungen des Typs [(NHC)Cu(F)] auf das Phosphoran (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub>

Kationische Carben-stabilisierte Kupfer-Komplexe spielen eine immer wichtigere Rolle für verschiedene Anwendungen aufgrund ihrer katalytischen<sup>[391,392,400]</sup> und photophysikalischen Eigenschaften.<sup>[401]</sup> In den meisten Fällen werden Komplexe der Form [(NHC)Cu(LB)]<sup>+</sup> (LB = Lewis-Base) durch die Abstraktion eines Chloridions von Verbindungen des Typs [(NHC)Cu(Cl)] unter Verwendung eines Silbersalzes in Anwesenheit der entsprechenden Lewis-Base erhalten. Zum Beispiel wurde der Kupfer-Komplex [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(Phen)][OTf] (Phen = 1,10-Phenanthrolin) durch die Reaktion des entsprechenden Chlorido-Komplexes mit Ag(OTf) und Phenanthrolin erhalten, und diese Verbindung zeigte sowohl in Lösung als auch im Festkörper Phosphoreszenz.<sup>[402]</sup> Eine Reihe kationischer Komplexe mit bidentaten Dipyridylamin-Liganden (N<sup>^</sup>N) [(NHC)Cu(N<sup>^</sup>N)][PF<sub>6</sub>], die ebenfalls interessante photophysikalische Eigenschaften aufweisen, wurde durch die Chlorid-Abstraktion von den Verbindungen [(NHC)Cu(Cl)] durch K[PF<sub>6</sub>] in Anwesenheit des entsprechenden Dipyridylamins erhalten.<sup>[403]</sup> Die Arbeitsgruppe von Steffen wählte den gleichen synthetischen Ansatz, mit Ausnahme der Verwendung von Ag[PF<sub>6</sub>] anstelle von K[PF<sub>6</sub>], zur Darstellung von 2-(2-Pyridinyl)benzothiazol- und 2-(2-Quinoly)-2,3-dihydrobenzothiazol-koordinierten Kupfer-Komplexen, die ebenfalls in Bezug auf ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht wurden.<sup>[404]</sup> Die Reaktion von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(Cl)] mit Ag[BF<sub>4</sub>] und verschiedenen Pyridinen führt in Abhängigkeit der Stöchiometrie des eingesetzten Pyridins zu den Verbindungen [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(Py)<sub>n</sub>][BF<sub>4</sub>] (Py = Pyridin, 2-Methylpyridin, 2-Phenylpyridin; n = 1, 2).<sup>[405]</sup> Die Chlorid-Abstraktion von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(Cl)] mit K[PF<sub>6</sub>] in Anwesenheit unterschiedlicher Phosphane ergibt die Verbindungen [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(Phosphan)][PF<sub>6</sub>] (Phosphan = PPh<sub>3</sub>, 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen), welche effiziente Katalysatoren für Azid-Alkin-Cycloadditionen sind.<sup>[392]</sup> Die Abstraktion eines Chloridions von [(Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H2</sup>)Cu(Cl)] oder [(cAAC<sup>Et</sup>)Cu(Cl)] (cAAC<sup>Et</sup> = 1-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)-3,3-diethyl-5,5-dimethylpyrrolidin-2-yliden) durch Ag[SbF<sub>6</sub>] in einer Mischung aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Et<sub>2</sub>O führt zur Bildung der Diethylether-koordinierten Komplexe [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(OEt<sub>2</sub>)][SbF<sub>6</sub>] und [(cAAC<sup>Et</sup>)Cu(OEt<sub>2</sub>)][SbF<sub>6</sub>].<sup>[406]</sup> Auf die gleiche Art und Weise wie ein Chloridion kann auch ein Bromidion von Komplexen der Form [(NHC)Cu(Br)] abstrahiert werden, um kationische Kupfer-Komplexe darzustellen. Zum Beispiel beschrieben Dias und Mitarbeiter die Synthese der Kupfer-Azid-Komplexe [(Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H2</sup>)Cu{NR(=N=N)}][SbF<sub>6</sub>]



(R = 1-Adamantyl, 2-Adamantyl, Cyclohexyl) ausgehend von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im}^{\text{H}_2})\text{Cu}(\text{Br})]$ ,  $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$  und dem jeweiligen Azid.<sup>[385]</sup> Solche Azid-Komplexe sind wichtige Zwischenstufen der Kupfer-katalysierten Funktionalisierung von Aziden.<sup>[407]</sup> Außerdem ergibt die Bromid-Abstraktion von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im}^{\text{H}_2})\text{Cu}(\text{Br})]$  bzw.  $[(\text{Dipp}_2\text{Im}^*)\text{Cu}(\text{Br})]$  ( $\text{Dipp}_2\text{Im}^* = 1,3\text{-Bis}(2,6\text{-bis}(\text{diphenylmethyl})\text{-4-methylphenyl})\text{imidazolin-2-yliden}$ ) durch  $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$  unter CO-Atmosphäre die Dicarbonyl-Komplexe  $[(\text{Dipp}_2\text{Im}^{\text{H}_2})\text{Cu}(\text{CO})_2][\text{SbF}_6]$  bzw.  $[(\text{Dipp}_2\text{Im}^*)\text{Cu}(\text{CO})_2][\text{SbF}_6]$ .<sup>[408]</sup>

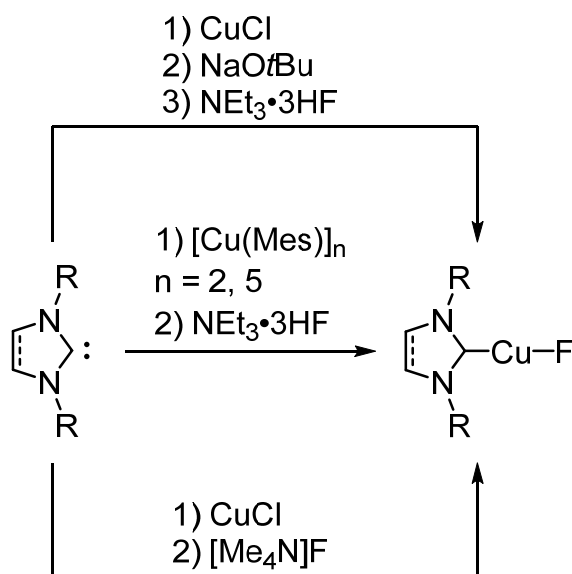
Im Gegensatz zur Chlorid- und Bromid-Abstraktion ist die Abstraktion eines Fluoridions von Verbindungen des Typs  $[(\text{NHC})\text{Cu}(\text{F})]$  zur Darstellung kationischer Komplexe nahezu unerforscht. Ein Beispiel hierfür wurde 2014 von Sadighi *et al.* publiziert. Die Reaktion von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im}^{\text{H}_2})\text{Cu}(\text{F})]$  mit 0.5 Äquivalenten  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BF}_4]$  ergibt den dinuklearen, Fluorido-verbrückten Komplex  $[(\text{Dipp}_2\text{Im}^{\text{H}_2})\text{Cu}(\mu\text{-F})\text{Cu}(\text{Dipp}_2\text{Im}^{\text{H}_2})][\text{BF}_4]$ .<sup>[409]</sup>

Eigene Arbeiten (vgl. Kapitel 3.3.3) haben gezeigt, dass der Fluorid-Transfer vom Fluoridokomplex  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{F})]$  (**32**) auf das Phosphoran  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  möglich ist und zum Aryl-stabilisierten Komplex  $\{[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}]_2\}\text{FAP}_2$  (**43**) führt. Bei der Durchführung der Reaktion in Gegenwart einer stöchiometrischen Menge Hexamethylbenzol wurde der Komplex  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{C}_6\text{Me}_6)]\text{FAP}$  (**49**), in dem eine  $\eta^3$ -Koordination des Hexamethylbenzol-Liganden an das Kupferatom vorliegt, erhalten. Die anschließende Untersuchung der Verbindungen **43** und **49** zeigte, dass der Aryl-Ligand beider Verbindungen durch stärkere Donorliganden wie zum Beispiel THF oder Carbene substituiert werden kann.

Ein Nachteil dieses Verfahrens ist die aufwändige Synthese des Fluorido-Komplexes **32**, der als Ausgangsverbindung zur Darstellung der ionischen Komplexe **43** und **49** dient. Die Verbindung **32** wird in drei Stufen synthetisiert. Als erstes reagiert das freie NHC  $\text{Dipp}_2\text{Im}$  mit  $\text{CuCl}$  zum Chlorido-Komplex  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{Cl})]$ . Der Austausch des Chlorido-Liganden durch einen *tert*-Butoxylato-Liganden mit  $\text{NaOtBu}$  und die anschließende Substitution des *tert*-Butoxylato-Liganden von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{OtBu})]$  durch einen Fluorido-Liganden mit  $\text{NEt}_3 \cdot 3\text{HF}$  oder Benzoylfluorid ergibt schließlich den Komplex **32**. Deshalb wurde eine einfachere Syntheseroute zur Darstellung NHC-stabilsierter Kupfer-Fluoridokomplexe entwickelt. Außerdem wurde die Reaktivität des Kations  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}]^+$  der Verbindung  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{C}_6\text{Me}_6)]\text{FAP}$  (**49**) eingehender untersucht.

### 3.4.1 Darstellung von Verbindungen des Typs [(NHC)Cu(F)]

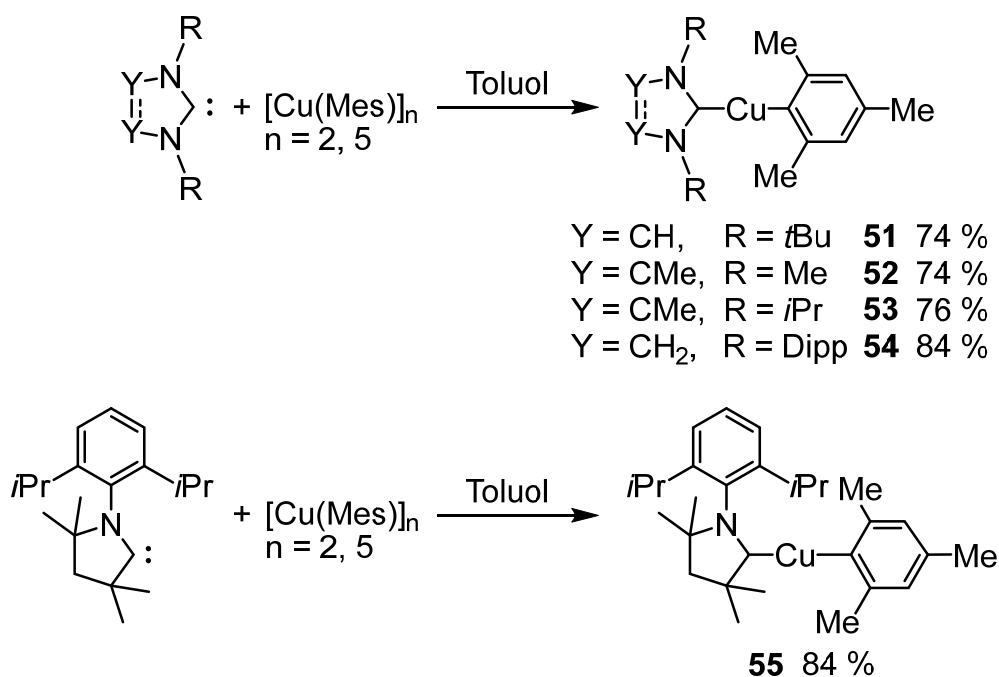
Verbindungen des Typs [(NHC)Cu(F)] sind bereits seit über zehn Jahren bekannt. Die ursprüngliche Synthese NHC-stabilsierter Kupfer-Fluoridokomplexe beinhaltet die Umsetzung des entsprechenden Chlorido-Komplexes [(NHC)Cu(Cl)] zum *tert*-Butoxylato-Komplex [(NHC)Cu(O*t*Bu)] mittels NaO*t*Bu oder KO*t*Bu<sup>[380]</sup> und die anschließende Reaktion des *tert*-Butoxylato-Komplexes mit NEt<sub>3</sub>·3HF,<sup>[366]</sup> wobei der entsprechende Fluorido-Komplex [(NHC)Cu(F)] erhalten wird (Schema 70, oben). Eine andere Syntheseroute wurde jüngst von Whittlesey und Mitarbeitern vorgestellt. Dabei wurden die Mesityl-Komplexe [(NHC)Cu(Mes)], welche zuvor durch die Reaktion der entsprechenden NHCs mit [Cu(Mes)]<sub>n</sub> (n = 2, 5)<sup>[410]</sup> erhalten worden waren, mit NEt<sub>3</sub>·3HF umgesetzt (Schema 70, Mitte).<sup>[411]</sup> Außerdem führt die Substitution eines Chlorido-Liganden von Verbindungen des Typs [(NHC)Cu(Cl)] durch [Me<sub>4</sub>N]F zu den Verbindungen [(NHC)Cu(F)] (Schema 70, unten).<sup>[412]</sup>



**Schema 70:** Verschiedene Darstellungsmöglichkeiten NHC-stabilsierter Kupfer-Fluoridokomplexe [(NHC)Cu(F)].<sup>[366,380,411,412]</sup>

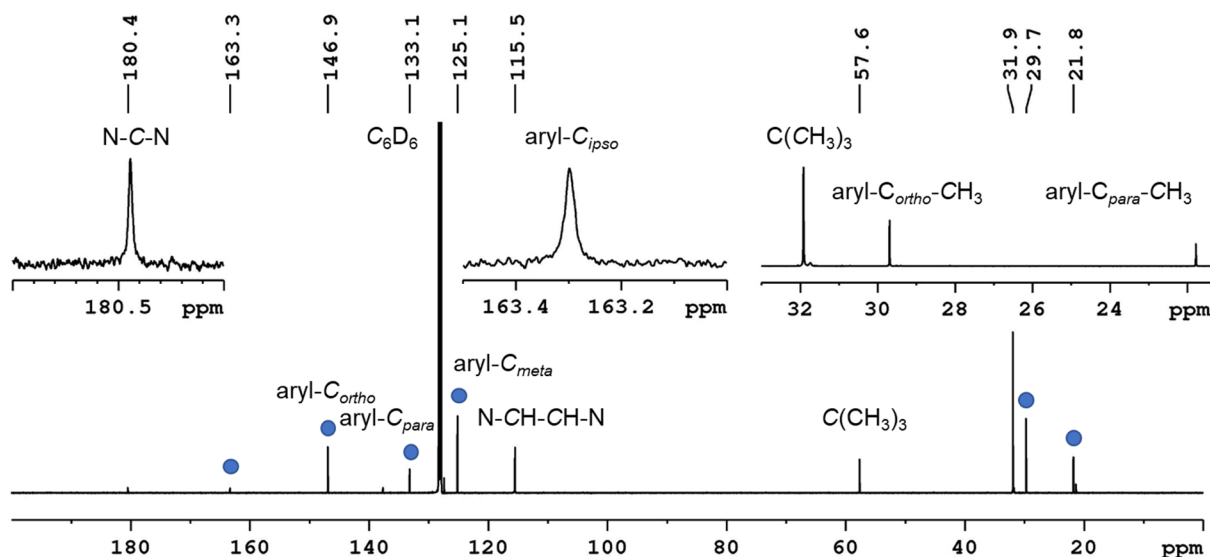
Von allen Verbindungen [(NHC)Cu(F)] gibt es nur zwei Vertreter, die Alkylsubstituenten an den Stickstoffatomen tragen. Diese sind [(Cy<sub>2</sub>Im<sup>H<sub>2</sub></sup>)Cu(F)]<sup>[413]</sup> (Cy<sub>2</sub>Im<sup>H<sub>2</sub></sup> = 1,3-Di-cyclohexylimidazolidin-2-yliden) und [(Ad<sub>2</sub>Im)Cu(F)].<sup>[412]</sup> Deshalb wurden einige Vertreter dieses Typs nach der Methode von Whittlesey, d.h. durch die Reaktion von NHCs mit [Cu(Mes)]<sub>n</sub> (n = 2, 5) und die anschließende Umsetzung mit NEt<sub>3</sub>·3HF dargestellt.<sup>[411]</sup> Die Reaktion der Carbene *t*Bu<sub>2</sub>Im, Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>, *i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> und Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sub>2</sub></sup> mit einem Äquivalent [Cu(Mes)]<sub>n</sub> (n = 2, 5) ergibt die Verbindungen [(NHC)Cu(Mes)] (NHC = *t*Bu<sub>2</sub>Im, **51**; Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>, **52**; *i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>, **53**; Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sub>2</sub></sup>, **54**)

(Schema 71, oben). Die Synthese der Verbindung **53** wurde bereits in der Literatur beschrieben.<sup>[414]</sup> Da bislang nur ein cAAC-stabilisierter Kupfer-Fluoridokomplex, [(cAAC<sup>Ad</sup>)Cu(F)] (cAAC<sup>Ad</sup> = 1-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)-5,5-dimethylspiro-pyrrolidin-3,2'-tricyclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decyl-2-yliden), bekannt ist,<sup>[411]</sup> wurde zudem das Carben cAAC<sup>Me</sup> mit [Cu(Mes)]<sub>n</sub> (n = 2, 5) umgesetzt, wobei der Komplex [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(Mes)] (**55**) erhalten wurde (Schema 71, unten).



**Schema 71:** Darstellung der Verbindungen [(NHC)Cu(Mes)] (**51–54**; oben) und [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(Mes)] (**55**; unten) durch die Reaktion der entsprechenden Carbene mit [Cu(Mes)]<sub>n</sub> (n = 2, 5).

Die Bildung der Komplexe **51–55** wurde anhand der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren belegt. Mit Ausnahme der Verbindung **52** sind alle Verbindungen gut in Benzol und Toluol löslich. Als Folge der Koordination des Carben-Kohlenstoffatoms an das Kupferatom sind die Signale der Carben-Kohlenstoffatome der Verbindungen **51–55** im Vergleich zu den Resonanzen der freien Carbene um ca. 50 ppm zu höherem Feld verschoben. In Abbildung 58 ist beispielhaft das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Verbindung **51** dargestellt.



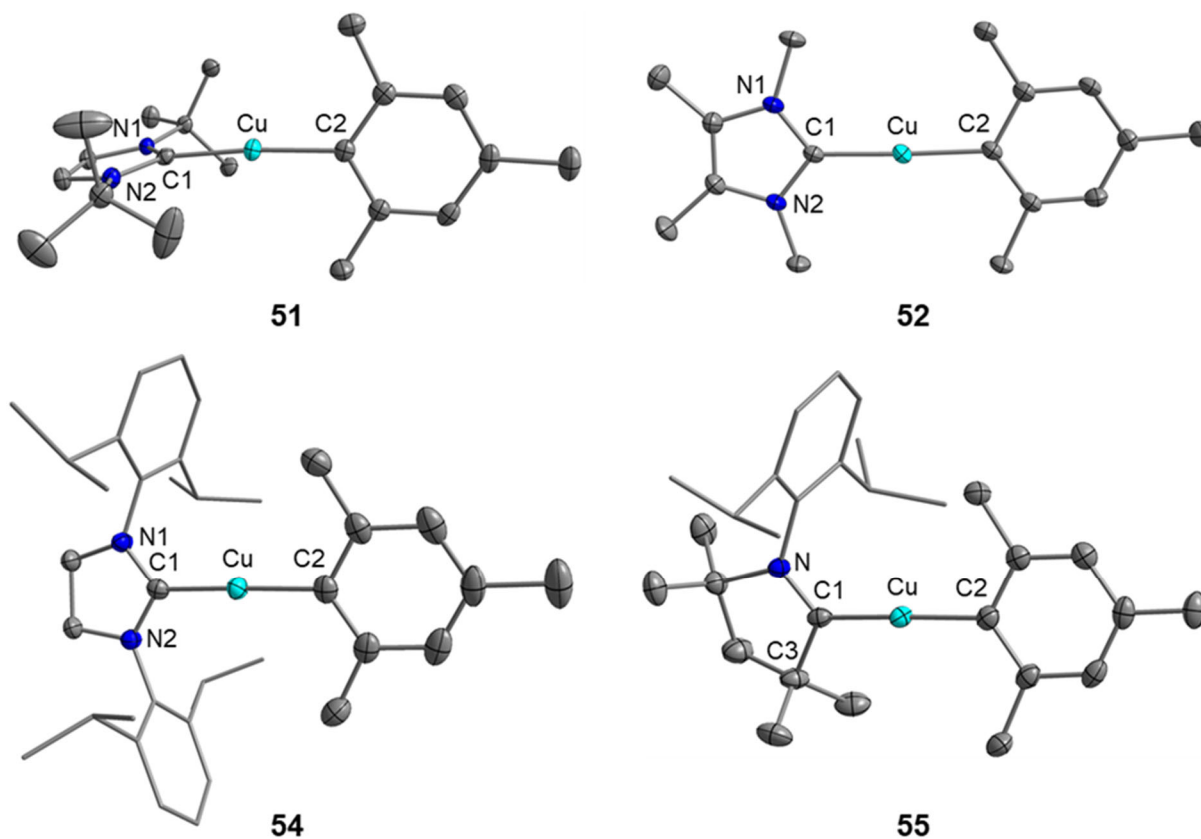
**Abbildung 58:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $[(t\text{Bu}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{Mes})]$  (**51**) bei Raumtemperatur in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Die Resonanzen des Mesityl-Liganden sind mit einem Kreis (●) gekennzeichnet.

Das Signal des Carben-Kohlenstoffatoms im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **51** wird bei 180.4 ppm detektiert. Außerdem werden die charakteristischen Signale des Mesityl-Liganden bei 163.3 ppm ( $\text{aryl-C}_{ipso}$ ), 146.9 ppm ( $\text{aryl-C}_{ortho}$ ), 133.1 ppm ( $\text{aryl-C}_{para}$ ), 125.1 ppm ( $\text{aryl-C}_{meta}$ ), 29.7 ppm ( $\text{aryl-C}_{ortho}\text{-CH}_3$ ) und 21.8 ppm ( $\text{aryl-C}_{para}\text{-CH}_3$ ) beobachtet. Zusätzlich sind bei 115.5 ppm (Rückgrat-C), 57.6 ppm ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) und 31.9 ppm ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) weitere Resonanzen zu sehen, die dem Carben-Liganden zuzuordnen sind. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **51** weist neben dem Singulett der Protonen in *meta*-Position der Mesitylgruppe bei 7.19 ppm und dem Singulett der Protonen des Rückgrats bei 6.36 ppm drei weitere Singuletts für die Methylgruppen bei 2.99 ppm ( $\text{aryl-C}_{ortho}\text{-CH}_3$ ), 2.47 ppm ( $\text{aryl-C}_{para}\text{-CH}_3$ ) und 1.49 ppm ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) auf. Die Resonanzen des Mesityl-Liganden in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **51**, **52**, **54** und **55** sind nahezu unbeeinflusst vom verwendeten Carben und sind in Tabelle 6 festgehalten.

**Tabelle 6:** Ausgewählte  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR chemische Verschiebungen [ppm] der Verbindungen **51**, **52**, **54** und **55** bei Raumtemperatur in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

|           | $\delta(^1\text{H})$ |                           |                           | $\delta(^{13}\text{C})$  |                   |                    |                   |                   |                           |                           |
|-----------|----------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-------------------|---------------------------|---------------------------|
|           | <i>m</i> -CH         | <i>o</i> -CH <sub>3</sub> | <i>p</i> -CH <sub>3</sub> | $\text{C}_{\text{N-CN}}$ | $\text{C}_{ipso}$ | $\text{C}_{ortho}$ | $\text{C}_{meta}$ | $\text{C}_{para}$ | <i>o</i> -CH <sub>3</sub> | <i>p</i> -CH <sub>3</sub> |
| <b>51</b> | 7.19                 | 2.99                      | 2.47                      | 180.4                    | 163.3             | 146.9              | 125.1             | 133.1             | 29.7                      | 21.8                      |
| <b>52</b> | 7.24                 | 3.11                      | 2.52                      | 179.5                    | 164.6             | 147.0              | 125.1             | 133.3             | 29.9                      | 21.9                      |
| <b>54</b> | 6.88                 | 1.95                      | 2.27                      | 207.9                    | 162.8             | 147.3              | 124.6             | 133.1             | 27.6                      | 21.6                      |
| <b>55</b> | 7.02                 | 2.49                      | 2.37                      | 255.0                    | 163.5             | 147.2              | 124.9             | 133.3             | 28.8                      | 21.7                      |

Kristalle der Verbindungen **51**, **52**, **54** und **55**, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet waren, wurden durch Gasdiffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **51** in 1,2-Difluorbenzol bzw. durch Diffusion von *n*-Hexan in Lösungen von **52**, **54** und **55** in Toluol erhalten (Abbildung 59).



**Abbildung 59:** Molekülstrukturen von  $[(t\text{Bu}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{Mes})]$  (**51**; oben links),  $[(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})\text{Cu}(\text{Mes})]$  (**52**; oben rechts),  $[(\text{Dipp}_2\text{Im}^{\text{H}_2})\text{Cu}(\text{Mes})]$  (**54**; unten links) und  $[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{Cu}(\text{Mes})]$  (**55**; unten rechts) im Festkörper (Schwingsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; *i*Pr- und Phenylgruppen sind als Drahtmodell dargestellt). Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Von den Verbindungen **54** und **55** ist nur eines von vier unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **51**: Cu–C1 1.9184(15), Cu–C2 1.9205(15), N1–C1 1.3624(19), N2–C1 1.3626(19); C1–Cu–C2 174.53(6); **52**: Cu–C1 1.912(3), Cu–C2 1.922(3), N1–C1 1.360(4), N2–C1 1.355(4); C1–Cu–C2 178.06(12); **54** (Durchschnitt aus vier unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit): Cu–C1 1.907(3), Cu–C2 1.919(3), N1–C1 1.337(4), N2–C1 1.336(4); C1–Cu–C2 176.97(14); **55** (Durchschnitt aus vier unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit): Cu–C1 1.904(3), Cu–C2 1.925(3), N1–C1 1.300(3), C1–C3 1.517(4); C1–Cu–C2 176.45(13).

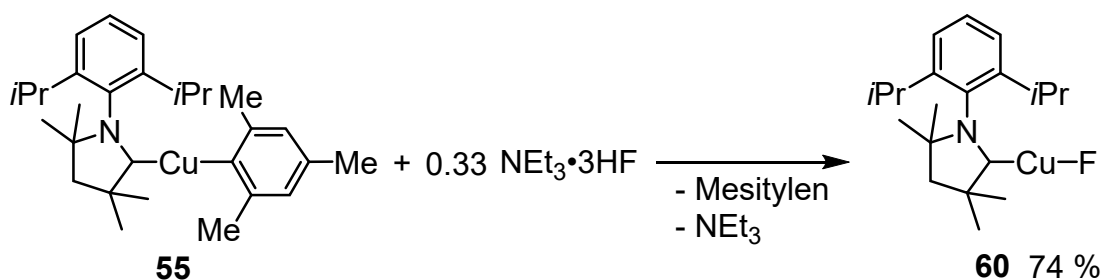
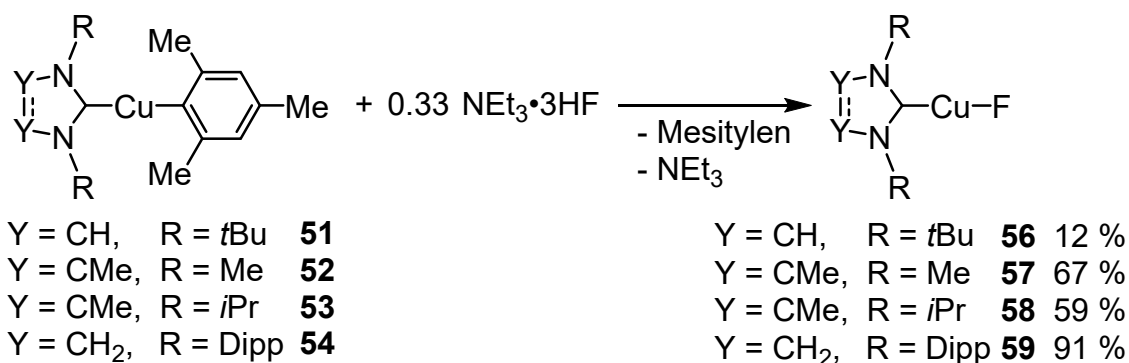
Die Verbindungen  $[(\text{NHC})\text{Cu}(\text{Mes})]$  bzw.  $[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{Cu}(\text{Mes})]$  kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen  $C2/c$  (**51**),  $P2_1/m$  (**52**),  $P2_1$  (**54**) und  $Pc$  (**55**) mit einem (**51**, **52**) bzw. vier unabhängigen Molekülen (**54**, **55**) in der asymmetrischen Einheit. Das Kupferatom ist in allen Komplexen linear von dem entsprechenden Carben- und dem Mesityl-Liganden mit Bindungswinkeln im Bereich von 174.53(6)° bis 178.06(12)°

koordiniert. Die Abstände der Carben-Kohlenstoffatome zum Kupferatom Cu–C1 (1.904(3)–1.9184(15) Å) sind innerhalb der Standardabweichung ( $3\sigma$ ) identisch und dasselbe gilt für die Cu–C2-Bindungslängen (1.919(3)–1.925(3) Å), welche etwas länger sind als  $d(\text{Cu–C1})$ . Im Vergleich mit den Strukturen der bekannten Verbindungen [(Mes<sub>2</sub>Im)Cu(Mes)], [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(Mes)],<sup>[379]</sup> und [(*i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)Cu(Mes)]<sup>[414]</sup> fallen keine signifikanten Unterschiede der Strukturen der Verbindungen **51**, **52**, **54** und **55** auf. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 7 wiedergegeben.

**Tabelle 7:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Mesityl-Komplexe **51**, **52**, **54** und **55**.

|           | Cu–C1      | Cu–C2      | N1–C1      | N2–C1      | C1–C3    | C1–Cu–C2   |
|-----------|------------|------------|------------|------------|----------|------------|
| <b>51</b> | 1.9184(15) | 1.9205(15) | 1.3624(19) | 1.3626(19) | /        | 174.53(6)  |
| <b>52</b> | 1.912(3)   | 1.922(3)   | 1.360(4)   | 1.355(4)   | /        | 178.06(12) |
| <b>54</b> | 1.907(3)   | 1.919(3)   | 1.337(4)   | 1.336(4)   | /        | 176.97(14) |
| <b>55</b> | 1.904(3)   | 1.925(3)   | 1.300(3)   | /          | 1.517(4) | 176.45(13) |

Anschließend wurden die Mesityl-Komplexe **51–55**, wie in der Literatur für verwandte Kupfer-Komplexe beschrieben wurde,<sup>[411]</sup> mit 0.33 Äquivalenten NEt<sub>3</sub>·3HF umgesetzt. Dabei werden die Fluorido-Komplexe [(NHC)Cu(F)] (NHC = *t*Bu<sub>2</sub>Im, **56**; Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>, **57**; *i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>, **58**; Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H2</sup>, **59**) und [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(F)] (**60**) erhalten (Schema 72).



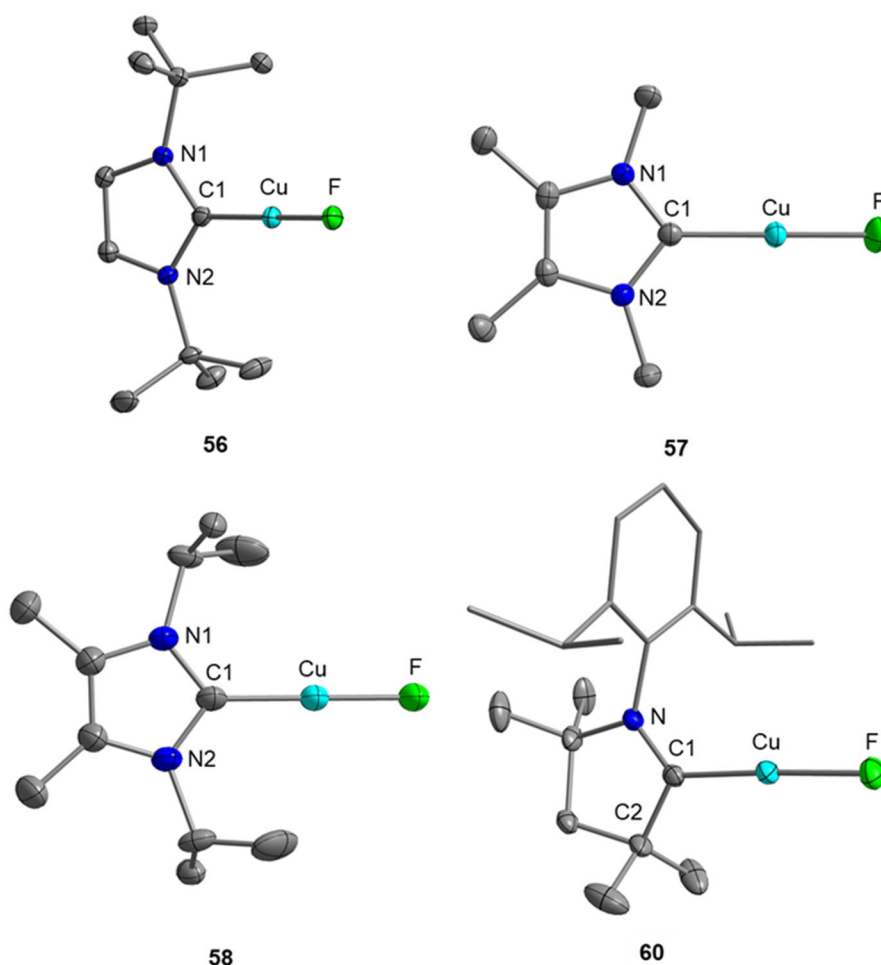
**Schema 72:** Darstellung der Verbindungen [(NHC)Cu(F)] (**56–59**; oben) und [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(F)] (**60**; unten) durch die Umsetzung der entsprechenden Mesityl-Komplexe mit NEt<sub>3</sub>·3HF.

Die Verbindung **59** ist literaturbekannt, aber wurde durch die Reaktion des entsprechenden *tert*-Butoxylato-Komplexes mit Benzoylfluorid synthetisiert.<sup>[409]</sup> Die Reaktion der Komplexe **52–55** mit NEt<sub>3</sub>·3HF verläuft selektiv und die Fluorido-Komplexe **57–60** werden in guten Ausbeuten (59–91 %) erhalten. Im Gegensatz dazu fällt bei der Reaktion des Mesityl-Komplexes **51** mit NEt<sub>3</sub>·3HF in Toluol nach kurzer Zeit ein gelber Feststoff unbekannter Zusammensetzung aus, wodurch die geringe Ausbeute des Produkts **56** (12 %) erklärt werden kann. Im Gegensatz zum gelben Neben- bzw. Zersetzungsprodukt weist die Verbindung **56** eine geringe Löslichkeit in Toluol auf und kann aus der Mutterlauge durch Entfernen des Lösungsmittels isoliert werden. Die Synthese des Komplexes **56** wurde auch ausgehend von [(*t*Bu<sub>2</sub>Im)Cu(O*t*Bu)]<sup>[415]</sup> durch die Umsetzung mit NEt<sub>3</sub>·3HF versucht. Allerdings führte dies zum gleichen Ergebnis wie bei der Verwendung des Mesityl-Komplexes **51** als Kupferquelle.

Die Substitution des Mesityl-Liganden durch einen Fluorido-Liganden in den Verbindungen **56–60** kann NMR-spektroskopisch nachvollzogen werden. In den <sup>19</sup>F-NMR-Spektren der Verbindungen **56–59** wird jeweils ein charakteristisches Signal für das Kupfer-gebundene Fluoratom detektiert (**56**: –252.7 ppm, **57**: –240.3 ppm, **58**: –241.8 ppm, **59**: –236.9 ppm). Lediglich für die Verbindung **60** kann keine Resonanz

im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden. Allerdings sind die anderen experimentellen Daten im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur der Verbindung **60**. Zudem belegt die Reaktivität dieser Verbindung gegenüber  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  (siehe Kapitel 3.4.3), dass ein Fluorido-Komplex gebildet wurde. Außerdem werden weder im  $^1\text{H}$ - noch im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieser Verbindung Resonanzen beobachtet, die einem Mesityl-Liganden zugeordnet werden können, was die Abwesenheit dieses Liganden bestätigt. Das Gleiche gilt auch für die Komplexe **56–59**.

Zusätzlich wurden von den Verbindungen **56–58** und **60** zur Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten (Abbildung 60).



**Abbildung 60:** Molekülstrukturen von  $[(t\text{Bu}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{F})]$  (**56**; oben links),  $[(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})\text{Cu}(\text{F})]$  (**57**; oben rechts),  $[(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}})\text{Cu}(\text{F})]$  (**58**; unten links) und  $[(c\text{AAC}^{\text{Me}})\text{Cu}(\text{F})]$  (**60**; unten rechts) im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; *i*Pr- und Phenylgruppen sind als Drahtmodell dargestellt). Wasserstoffatome und ein Lösungsmittel-Molekül (**60**) sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **56**: Cu–C1 1.8702(18), Cu–F 1.8126(11), N1–C1 1.365(2), N2–C1 1.367(2); C1–Cu–F 174.53(6); **57**: Cu–C1 1.861(3), Cu–F 1.7972(17), N1–C1 1.356(2), N2–C12 1.356(2); C1–Cu–F 180.00(11); **58**: Cu–C1 1.861(3), Cu–F 1.7941(9), N1–C1 1.359(2), N2–C1 1.359(2); C1–Cu–F 180.00; **60**: Cu–C1 1.8553(15), Cu–F 1.7964(9), N–C1 1.304(2), C1–C2 1.521(2); C1–Cu–F 176.56(6).



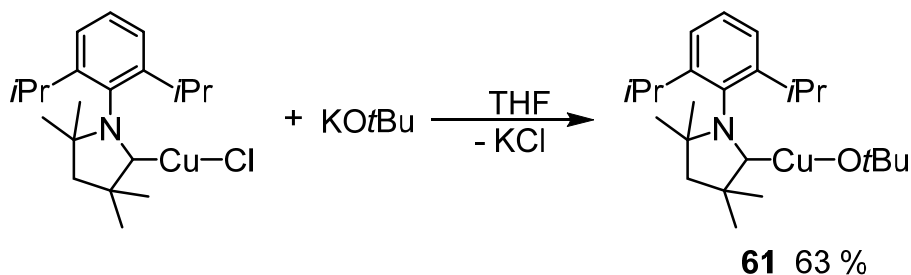
Die Kupfer-Fluoridokomplexe kristallisieren in der tetragonalen Raumgruppe  $P4_32_12$  (**57**), den monoklinen Raumgruppen  $P2_1/c$  (**56**) und  $C2/c$  (**58**) bzw. der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (**60**) mit jeweils einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das zentrale Kupferatom ist linear von dem entsprechenden Carben und dem Fluorido-Liganden umgeben ( $\angle C1-Cu-F = 174.53(6)^\circ$ , **56**;  $180.00(11)^\circ$ , **57**;  $180^\circ$ , **58**;  $176.56(6)^\circ$ , **60**). Die Abstände Cu–C1 zwischen dem Kupferatom und dem Carben-Kohlenstoffatom in den Fluorido-Komplexen **56–58** und **60** (1.8553(15)–1.8702(18) Å) sind nahezu identisch, etwas kürzer als in den Mesityl-Komplexen **51**, **52**, **54** und **55** (1.904(3)–1.9184(15) Å) und im Bereich der entsprechenden Bindungslängen in den Kupfer-Fluoridokomplexen von Whittlesey und Mitarbeitern (1.8525(13)–1.8737(15) Å).<sup>[411]</sup> Die Cu–F-Bindungslängen der Verbindungen **57**, **58** und **60** (1.7941(18)–1.7972(17) Å) sind innerhalb der Standardabweichung identisch und etwas kürzer als der Cu–F-Abstand in **56** (1.8126(11) Å). Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **56–58** und **60** sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

**Tabelle 8:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Fluorido-Komplexe **56–58** und **60**.

|           | Cu–C1      | Cu–F       | N1–C1    | N2–C1    | C1–C3    | C1–Cu–F    |
|-----------|------------|------------|----------|----------|----------|------------|
| <b>56</b> | 1.8702(18) | 1.8126(11) | 1.365(2) | 1.367(2) | /        | 174.53(6)  |
| <b>57</b> | 1.861(3)   | 1.7972(17) | 1.356(2) | 1.356(2) | /        | 180.00(11) |
| <b>58</b> | 1.861(3)   | 1.7941(18) | 1.359(2) | 1.359(2) | /        | 180.00     |
| <b>60</b> | 1.8553(15) | 1.7964(9)  | 1.304(2) | /        | 1.521(2) | 176.56(6)  |

Die Syntheseroute zur Darstellung der Verbindungen **58–60** konnte anschließend optimiert werden. Diese Verbindungen sind in einer Eintopfreaktion zugänglich und die Isolierung der entsprechenden Mesityl-Komplexe **53–55** ist nicht notwendig. In diesem Fall wird eine Lösung aus  $[Cu(Mes)]_n$  ( $n = 2, 5$ ) und dem jeweiligen Carben in Toluol über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit  $NEt_3 \cdot 3HF$  versetzt. Nach weiteren 2–3 h Reaktionszeit werden die Fluorido-Komplexe **58–60** erhalten. Im Gegensatz dazu war es nicht möglich, die Verbindungen **56** und **57** selektiv einstufig darzustellen. Beim Versuch der einstufigen Synthese dieser Fluorido-Komplexe bildeten sich unbekannte Nebenprodukte, was aus den  $^1H$ -NMR-Spektren der erhaltenen Produkte hervorgeht.

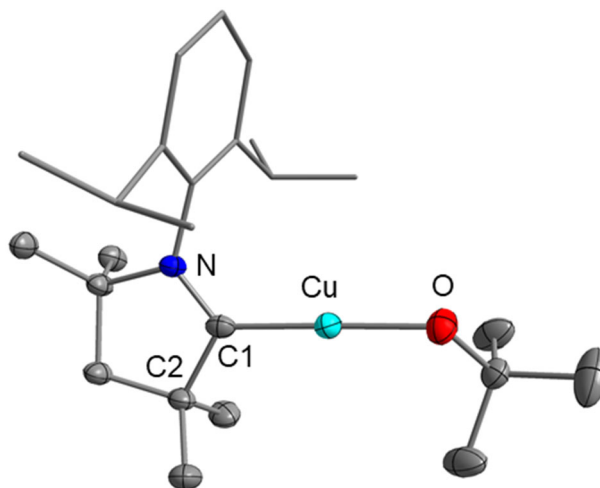
Der Komplex [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(F)] (**60**) kann nicht nur durch die Reaktion des Mesityl-Komplexes [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(Mes)] (**55**) mit NEt<sub>3</sub>·3HF dargestellt werden, sondern auch ausgehend von [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(O*t*Bu)] (**61**). Die Verbindung **61** ist durch die Umsetzung des literaturbekannten Chlorido-Komplexes [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(Cl)]<sup>[394]</sup> mit KO*t*Bu zugänglich (Schema 73).



**Schema 73:** Darstellung von [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(O*t*Bu)] (**61**).

Die anschließende Reaktion von **61** mit NEt<sub>3</sub>·3HF liefert den Fluorido-Komplex **60**. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung **61** ist neben den Signalen des Carben-Liganden ein charakteristisches Singulett bei 1.56 ppm zu beobachten, welches den Methylgruppen des *tert*-Butoxylato-Liganden zuzuordnen ist. Außerdem werden im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> das quartäre Kohlenstoffatom des *tert*-Butoxylato-Liganden bei 69.5 ppm und die Kohlenstoffatome der zugehörigen Methylgruppen bei 37.5 ppm detektiert.

Durch das Lagern einer Lösung der Verbindung **61** in einer Mischung aus *n*-Hexan und Toluol bei -30°C wurden Kristalle erhalten, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 61).



**Abbildung 61:** Molekülstruktur von  $[(cAAC^{Me})Cu(OtBu)]$  (**61**) im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; *i*Pr- und Phenylgruppen sind als Drahtmodell dargestellt). Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu–C1 1.855(17), Cu–O 1.8066(13), N–C1 1.306(2), C1–C2 1.523(2); C1–Cu–O 177.25(6).

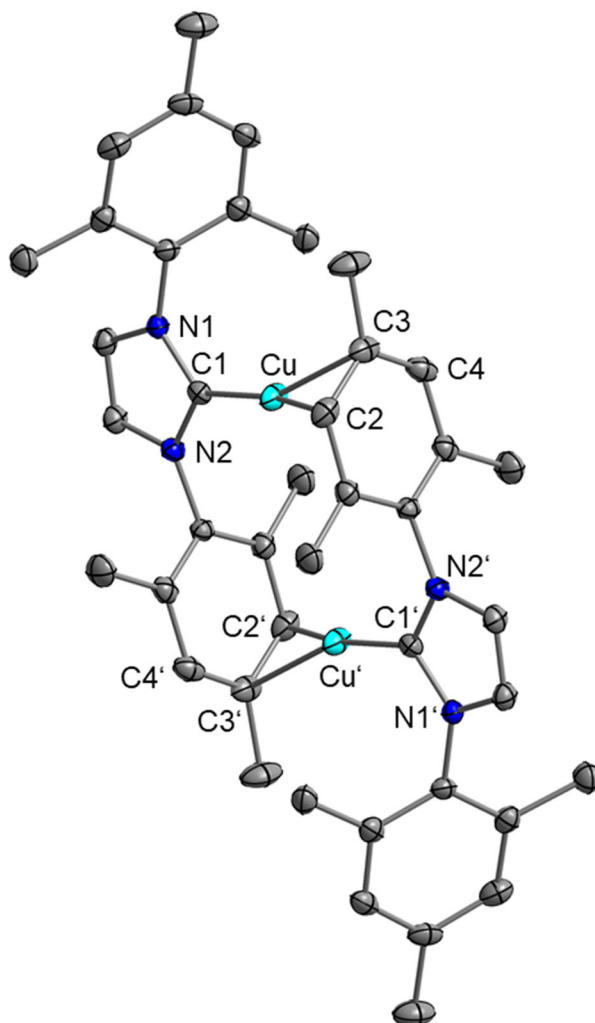
Der Komplex **61** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Der Carben- und der *tert*-Butoxy-Ligand sind mit einem C1–Cu–O Winkel von  $177.25(6)^\circ$  linear um das Kupferatom angeordnet. Die Abstände Cu–C1 ( $1.855(17) \text{ \AA}$ ) und Cu–O ( $1.8066(13) \text{ \AA}$ ) sind im Bereich der Bindungslängen bekannter Komplexe der Form  $[(NHC)Cu(OtBu)]$  (Cu–C1:  $1.844(3)$ – $1.885(3) \text{ \AA}$ ; Cu–O:  $1.7882(2)$ – $1.816(2) \text{ \AA}$ ).<sup>[380,415,416]</sup> Der Abstand zwischen dem Carben-Kohlenstoffatom und dem Kupferatom in **61** ( $1.855(17) \text{ \AA}$ ) ist innerhalb der Standardabweichung identisch mit dem entsprechenden Abstand im Fluorido-Komplex **60** ( $1.8553(15) \text{ \AA}$ ) und etwas kürzer als der im verwandten Chlorido-Komplex  $[(cAAC^{Me})Cu(Cl)]$  ( $1.878(2) \text{ \AA}$ ).<sup>[394]</sup>

### 3.4.2 Fluorid-Transfer auf das Phosphoran $(C_2F_5)_3PF_2$ in Abwesenheit stabilisierender Donorliganden

Nach der Synthese der Fluorido-Komplexe **56–60**, wurden diese auf ihre Reaktivität gegenüber  $(C_2F_5)_3PF_2$  untersucht. Die Reaktion dieser Verbindungen mit dem Phosphoran in  $CH_2Cl_2$  führte zur Zersetzung der Kupfer-Komplexe. In den  $^1H$ -NMR-Spektren der erhaltenen Produktgemische sind unter anderem die charakteristischen Signale der entsprechenden Imidazolium-Kationen zu sehen.

Außerdem wurde der Fluorid-Transfer vom literaturbekannten Komplex  $[(Mes_2Im)Cu(F)]$ <sup>[377b]</sup> auf das Phosphoran untersucht. Auch bei dieser Reaktion wurde

ein Produktgemisch erhalten. Allerdings wurde eines der Reaktionsprodukte als dinuklearer Komplex  $[\{(Mes_2Im)Cu\}_2]FAP_2$  (**62**) identifiziert, da diese Verbindung durch Gasdiffusion von *n*-Pentan in eine Lösung des Produktgemisches in 1,2-Difluorbenzol auskristallisierte. Diese Kristalle waren zur Kristallstrukturanalyse geeignet und zeigten die Verbindung **62** (Abbildung 62).



**Abbildung 62:** Molekülstruktur von  $[\{(Mes_2Im)Cu\}_2]FAP_2$  (**62**) im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und die beiden **FAP**-Anionen sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Cu–C1 1.894(3), Cu–C2 2.171(3), Cu–C3 2.146(3), Cu–C4 2.541(3), Cu–Cu' 4.4903(8), C1–N1 1.359(4), N2–C1 1.360(4).

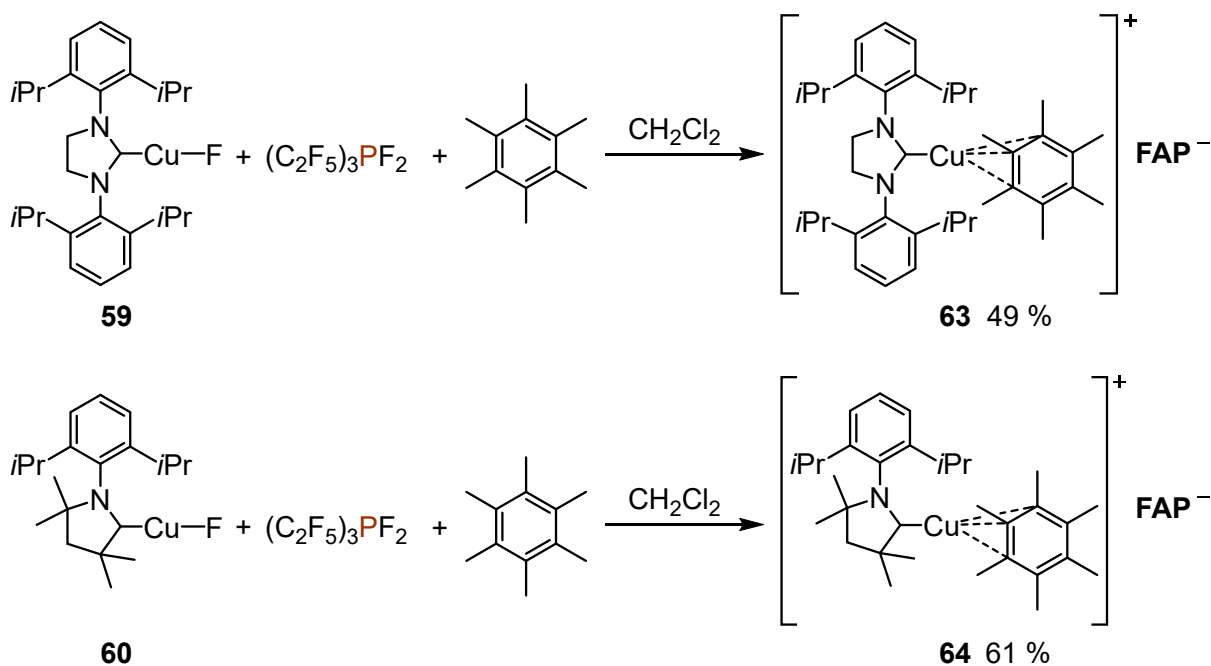
Die Verbindung **62** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Dikation von **62**, welches auf einem Inversionszentrum liegt, ist ähnlich wie das Kation der Verbindung  $[\{(Dipp_2Im)Cu\}_2]FAP_2$  (**43**) aufgebaut: zwei  $[(Mes_2Im)Cu]^+$ -Kationen werden über einen Mesitylsubstituenten des jeweils anderen  $[(NHC)Cu]^+$ -Kations miteinander verknüpft. Allerdings gibt es auch einige Unterschiede im Vergleich zur Struktur der Verbindung

**43.** Am auffälligsten ist, dass der Cu–Cu-Abstand von 4.4903(8) Å (**62**) deutlich größer als in **43** (2.8014(13) Å) ist und somit keine „cuprophile“ Wechselwirkung vorliegt.<sup>[389]</sup> Außerdem sind die Kupfer-Kationen in **43**  $\eta^3$  an die *ipso* und *ortho*-Kohlenstoffatome gebunden, wohingegen in **62** eine  $\eta^2$ -Koordination an das *para*- und eines der beiden *meta*-ständigen Kohlenstoffatome des Arylsubstituenten zu beobachten ist. Die Bindungslängen zwischen diesen Kohlenstoffatomen und dem Kupferatom Cu–C2 und Cu–C3 betragen 2.171(3) Å und 2.146(3) Å und sind ähnlich zum kürzesten Cu–C<sub>Aryl</sub>-Abstand in **43** (2.156(4) Å). Der nächst kürzere Abstand Cu–C4 beträgt 2.541(3) Å, was gegen eine Wechselwirkung dieser beiden Atome spricht.<sup>[387]</sup> Die Distanz zwischen dem Carben-Kohlenstoffatom und dem Kupferatom Cu–C1 in **62** (1.894(3) Å) ist innerhalb der Standardabweichung identisch mit dem entsprechenden Abstand in Komplex **43** (1.890(4) Å).

### 3.4.3 Fluorid-Transfer auf das Phosphoran (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> in Anwesenheit stabilisierender Donorliganden

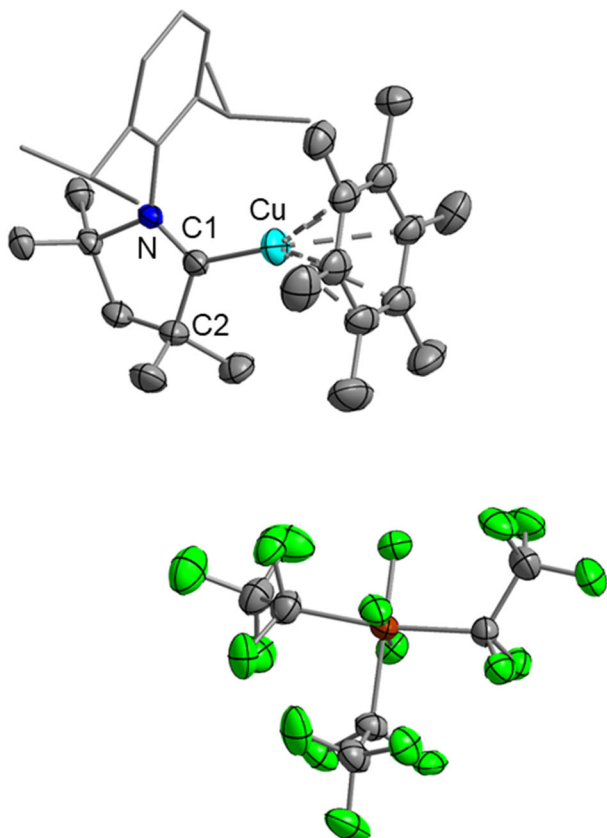
Wie bereits in Kapitel 3.3.3 diskutiert wurde, führt der Fluorid-Transfer von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(F)] (**32**) auf das Phosphoran in Anwesenheit von Hexamethylbenzol zum Komplex [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)]FAP (**49**). Folglich wurde der Fluorid-Transfer von den Komplexen **56–58** in Anwesenheit von Hexamethylbenzol durchgeführt, um die entstehenden kationischen Kupfer-Komplexe durch die Koordination von Hexamethylbenzol zu stabilisieren. Außerdem wurde 1,2-Difluorbenzol anstelle von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Lösungsmittel verwendet, da mit 1,2-Difluorbenzol keine Protonenquelle zur Bildung von Imidazolium-Salzen zur Verfügung stehen sollte. Jedoch wurden auch hierbei nicht selektiv die gewünschten Kupfer-Komplexe, sondern Produktgemische erhalten. Unter Verwendung der Kupfer-Komplexe **56** und **58** wurden massenpektrometrisch die Bis(NHC)-Kationen [(*t*Bu<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Cu]<sup>+</sup> und [(*i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>Cu]<sup>+</sup> nachgewiesen, die jeweils bei *m/z* = 423.25 detektiert wurden. Solche Bis(carben)-Kationen sind bereits bekannt<sup>[386,400a,400c]</sup> und wurden auch als Zersetzungsprodukte anderer in dieser Arbeit beschriebener Verbindungen beobachtet (siehe Abbildung 73).

Im Gegensatz hierzu führt die Fluorid-Abstraktion von den Komplexen **59** und **60** durch das Phosphoran in Anwesenheit von Hexamethylbenzol selektiv zu den Verbindungen [(Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H2</sup>)Cu(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)]FAP (**63**) und [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)]FAP (**64**; Schema 74).



**Schema 74:** Umsetzung von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im}^{\text{H}_2})\text{Cu}(\text{F})]$  (**59**) und  $[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{Cu}(\text{F})]$  (**60**) mit  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  in Anwesenheit von Hexamethylbenzol.

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **63** und **64** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  wird, neben den Signalen des entsprechenden Carbens jeweils ein Singulett für die Methylgruppen des koordinierenden Hexamethylbenzols detektiert (**63**: 1.84 ppm; **64**: 2.19 ppm). In den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren werden die Signale dieses Liganden bei 130.4 ppm und 17.6 ppm (**63**) bzw. bei 130.7 ppm und 17.7 ppm (**64**) beobachtet. Außerdem wurden durch Gasdiffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **64** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Kristalle erhalten, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 63).

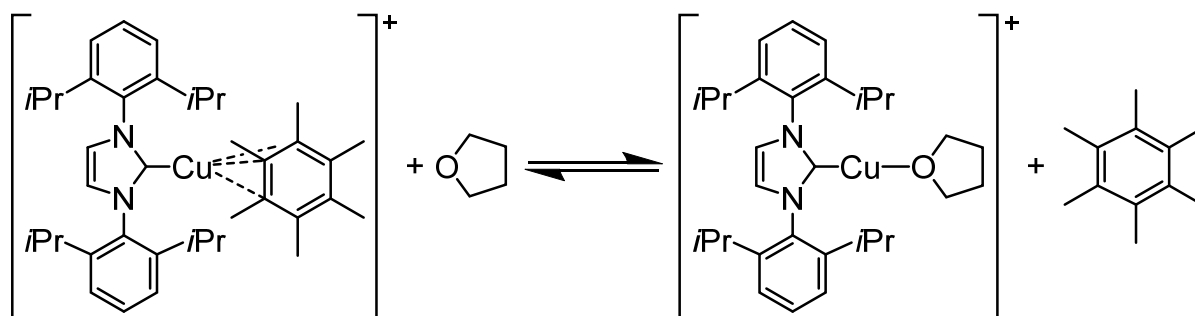


**Abbildung 63:** Molekülstruktur von  $[(cAAC^{Me})Cu(C_6Me_6)]FAP$  (**64**) im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; *i*Pr- und Phenylgruppen sind als Drahtmodell dargestellt). Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu–C1 1.906(2), N–C1 1.297(3), C2–C1 1.517(3).

Der Komplex **64** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Kupferatom ist vom NHC- und dem Hexamethylbenzol-Liganden koordiniert und der Cu–C<sub>Carben</sub>-Abstand beträgt 1.906(2) Å, welcher innerhalb der Standardabweichung identisch mit dem entsprechenden Abstand im Kation von  $[(Dipp_2Im)Cu(cAAC^{Me})]FAP$  (**47**; 1.9136(14) Å) und etwas länger als im Fluorido-Komplex  $[(cAAC^{Me})Cu(F)]$  (**60**; 1.8553(15) Å) ist. Der Hexamethylbenzol-Ligand weist eine Fehlordnung auf, was eine detaillierte Analyse des Bindungsmodus dieses Liganden sowie die Bestimmung der Haptizität verhindert, da sich die Abstände vom Kupferatom zu den Kohlenstoffatomen in den beiden fehlgeordneten Einheiten deutlich unterscheiden. Da der Hexamethylbenzol-Ligand in  $[(Dipp_2Im)Cu(C_6Me_6)]FAP$  (**49**)  $\eta^3$ -koordiniert vorliegt, ist davon auszugehen, dass dieser Koordinationsmodus auch im verwandten Kation der Verbindung **64** vorliegt.

Wie bereits in Kapitel 3.3.3 diskutiert wurde, führt das Lösen der Verbindung **49** in THF zur vollständigen Substitution des Hexamethylbenzol-Liganden durch das Lösungsmittel. Da zudem bei der massenspektrometrischen Untersuchung des

dinuklearen Komplexes  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}]_2\text{FAP}_2$  (**43**) in THF die Bildung des Lösungsmittel-koodinierten Kations  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{THF})]^+$  zu beobachten war, wurde versucht, dieses Kation ausgehend vom Hexamethylbenzol-koodinierten Komplex **49** durch Ligandenaustausch darzustellen. Dazu wurde der Komplex **49** in THF gelöst und die Lösung 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung (Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo*) wurde jedoch nicht  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{THF})]\text{FAP}$  (**65**) in Reinform isoliert, sondern ein Gemisch der Verbindung **65** und der Ausgangsverbindung **49**, was vermutlich auf ein Gleichgewicht zwischen den Kationen  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{C}_6\text{Me}_6)]^+$  und  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{THF})]^+$  zurückzuführen ist (Schema 75, rechts). Beim Entfernen des Lösungsmittels ist die Rückreaktion bevorzugt (Schema 75, links), da Hexamethylbenzol weniger flüchtig ist als THF und dieses somit dem Gleichgewicht entzogen wird.

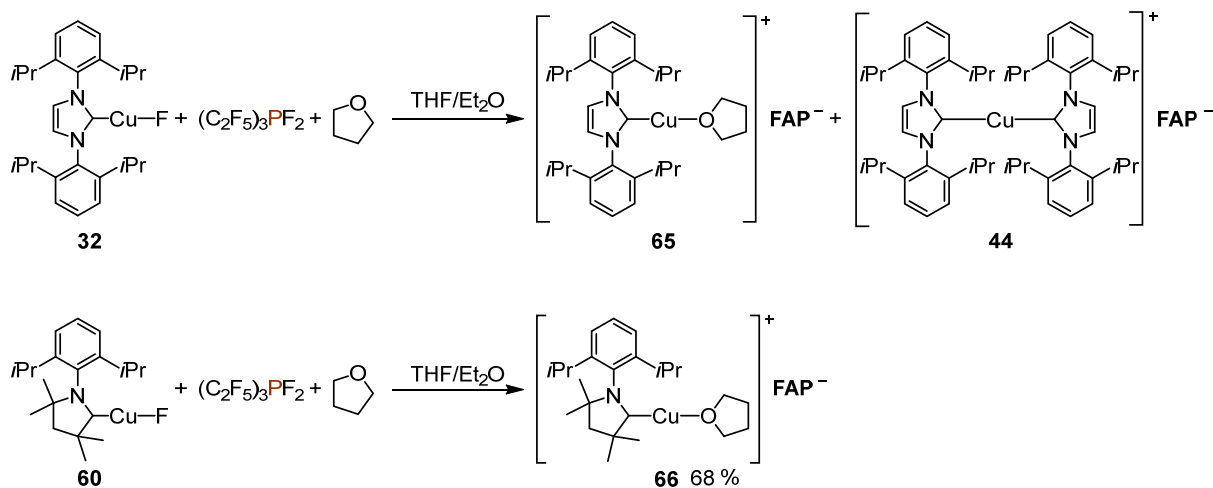


**Schema 75:** Gleichgewicht der Kationen  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{THF})]^+$  und  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{C}_6\text{Me}_6)]^+$  in Lösung.

In der Folge wurde die Verbindung **65** direkt aus dem Fluorido-Komplex  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{F})]$  (**32**) dargestellt, indem **32** und  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  in einer Mischung aus THF und Diethylether umgesetzt wurden. Allerdings entstanden hierbei ca. 5–10 % des Bis(NHC)-Komplexes  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})_2\text{Cu}]\text{FAP}$  (**44**) als Nebenprodukt.

Durch die Verwendung von  $[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{Cu}(\text{F})]$  (**60**) anstelle von **32** wurde der Komplex  $[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{Cu}(\text{THF})]\text{FAP}$  (**66**) isoliert (Schema 76).

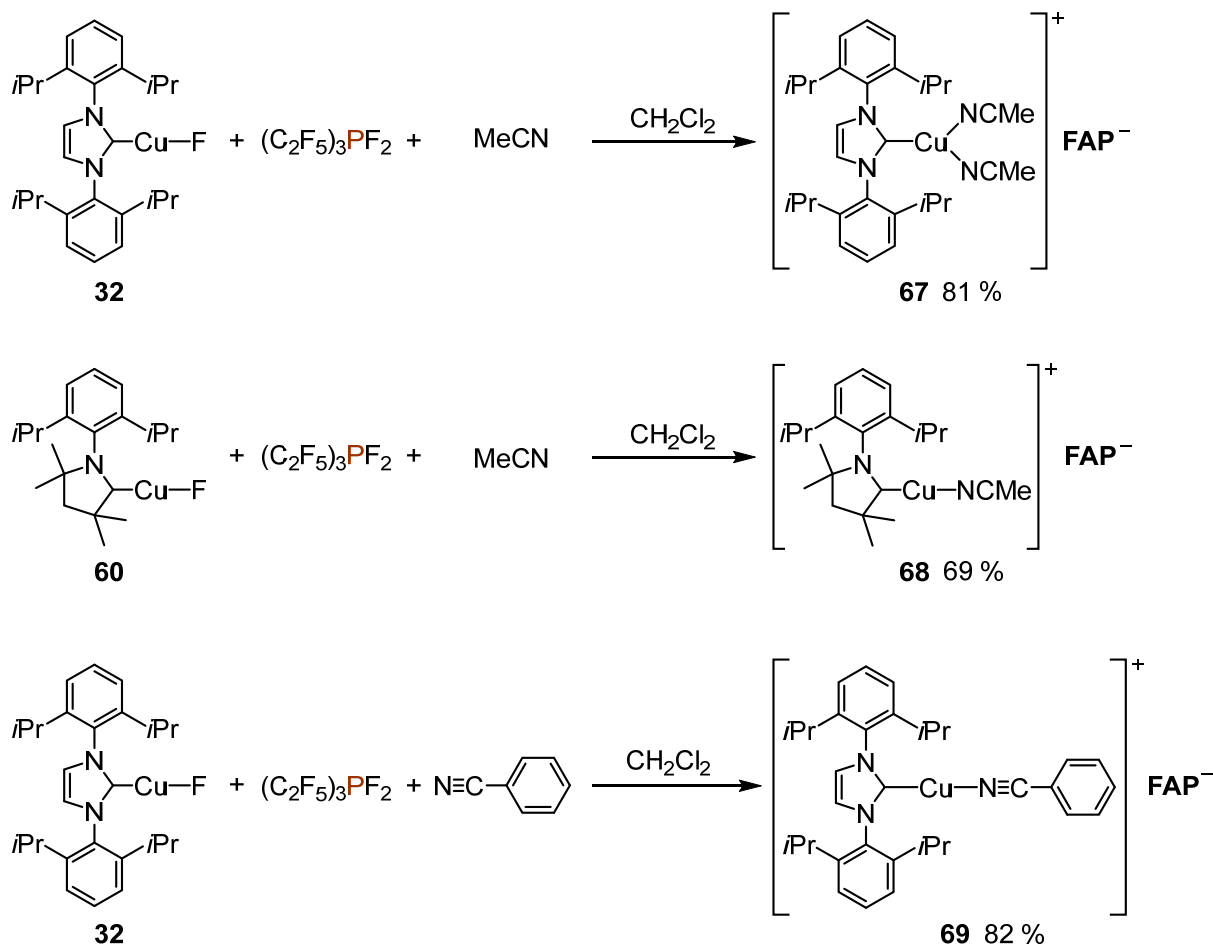




**Schema 76:** Umsetzung von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(F)] (**32**) und [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(F)] (**60**) mit (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> in THF/Et<sub>2</sub>O.

Zusätzlich zu den Signalen des Carben-Liganden weisen die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen **65** (in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und **66** (in CDCl<sub>3</sub>) jeweils zwei weitere Multipletts bei 3.61 ppm und 1.82 ppm (**65**) bzw. 3.72 ppm und 1.90 ppm (**66**) auf, die im Vergleich zu freiem THF (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 3.69 ppm und 1.82 ppm; CDCl<sub>3</sub>: 3.76 ppm und 1.85 ppm)<sup>[355]</sup> leicht verschoben sind und somit und dem koordinierenden THF-Liganden zuzuordnen sind. Die zugehörigen Resonanzen in den <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren (**65**: 72.0 ppm und 25.4 ppm; **66**: 73.5 ppm und 24.8 ppm) sind ebenfalls im Vergleich zu den Signalen von THF im entsprechenden Lösungsmittel (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 68.2 ppm und 26.0 ppm; CDCl<sub>3</sub>: 68.0 ppm und 25.6 ppm) verschoben.<sup>[355]</sup>

Wird Acetonitril anstelle von THF/Et<sub>2</sub>O als Lösungsmittel beim Fluorid-Transfer von den Verbindungen **32** bzw. **60** auf (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> verwendet, werden die Acetonitril-kordinierten Komplexe [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(N≡CMe)<sub>2</sub>]FAP<sup>-</sup> (**67**) und [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(N≡CMe)]FAP<sup>-</sup> (**68**) erhalten (Schema 77).



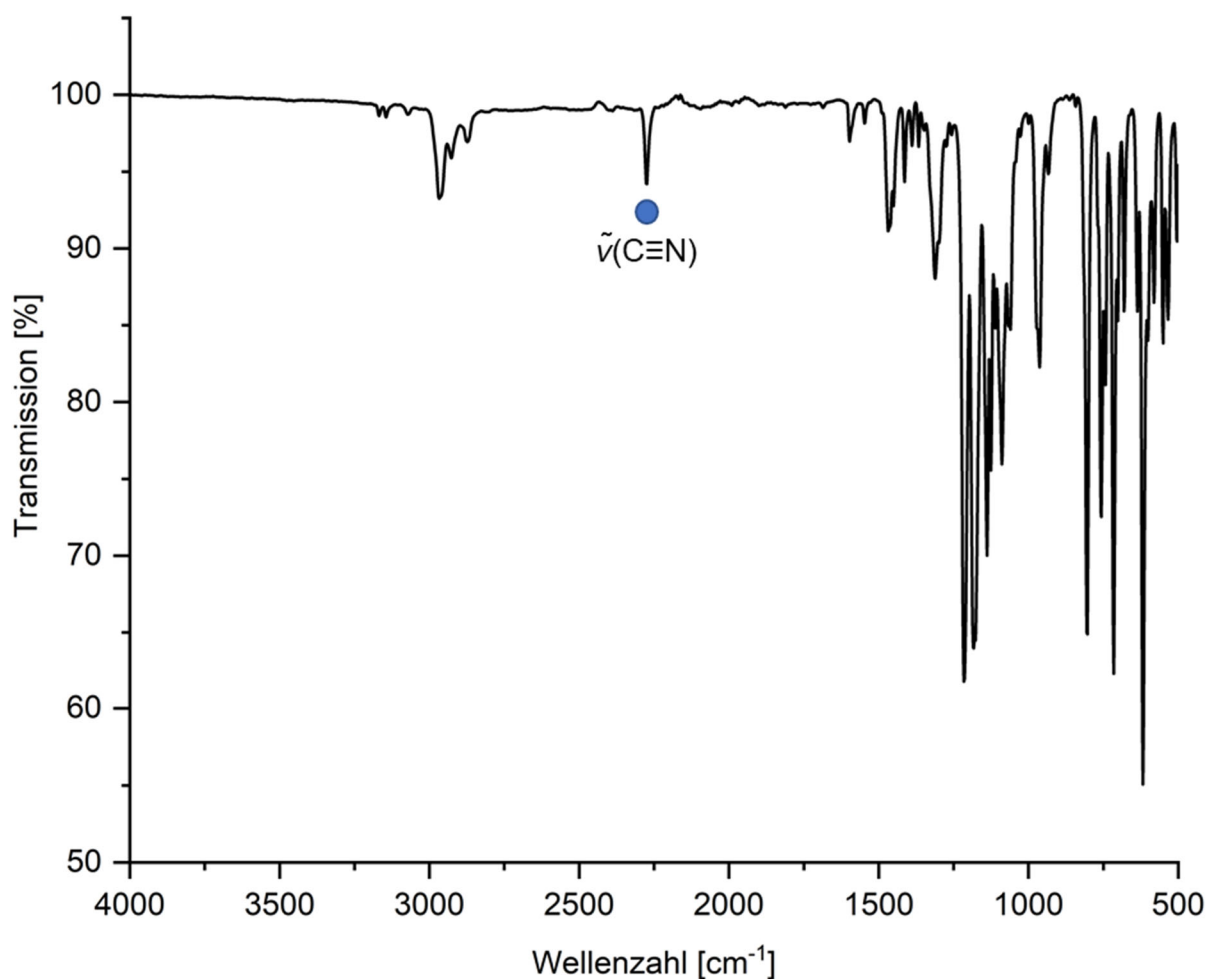
**Schema 77:** Fluorid-Transfer von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(F)] (**32**) und [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(F)] (**60**) auf (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> in Anwesenheit von Nitrilen.

Die Reaktion von **32** mit dem Phosphoran in Acetonitril liefert den Bis(acetonitril)-Komplex **67** (Schema 77, oben), wohingegen ausgehend von **60** der Mono(acetonitril)-Komplex **68** erhalten wird (Schema 77, Mitte), was vermutlich auf eine stärkere Koordination des cAAC<sup>Me</sup>-Liganden im Vergleich zum Dipp<sub>2</sub>Im-Liganden zurückzuführen ist. Das Kation der Verbindung **67** ist bereits bekannt und wurde zuvor als [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>-Salz synthetisiert.<sup>[395]</sup> Aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung **68** kann auf die Bildung eines Mono(acetonitril)-Komplexes geschlossen werden. Neben den Signalen des Carben-Liganden wird für die Methylgruppe des Acetonitrils bei 2.22 ppm ein Singulett mit einem relativen Integral von 3 beobachtet, was die Koordination von lediglich einem Acetonitril-Molekül an das Kupferatom belegt. Zudem ist das Ergebnis der Elementaranalyse in Übereinstimmung mit einem einfach Acetonitril-kordinierten Komplex. Außerdem wird bei der massenspektrometrischen Untersuchung der Verbindung **68** im positiven Modus das Kation [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(N≡CMe)]<sup>+</sup> bei *m/z* = 389.20 detektiert. Allerdings ist hierbei anzumerken, dass während des Messvorgangs ein weiterer Acetonitril-Ligand vom Kupfer-Komplex dissoziieren

könnte, wie dies auch beim Bis(acetonitril)-Komplex **67** beobachtet wird. Im Massenspektrum der Verbindung **67** wird ausschließlich das Mono(acetonitril)-Kation  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{N}\equiv\text{CMe})]^+$  bei  $m/z = 492.24$  detektiert.

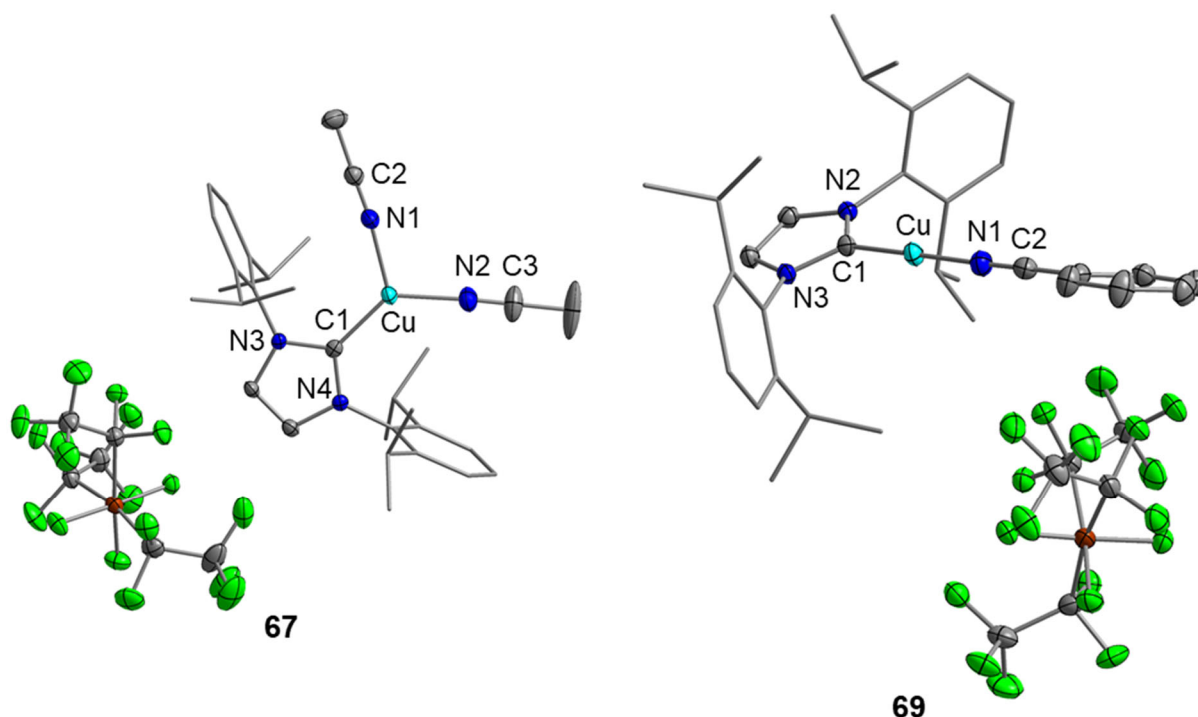
Als nächstes wurde die Koordination von Benzonitril an das Kation  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}]^+$  untersucht. Bei der Umsetzung von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{F})]$  (**32**) mit  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  in Anwesenheit von Benzonitril in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (um eine Konkurrenzreaktion mit dem Lösungsmittel zu verhindern) wurde die Verbindung  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{N}\equiv\text{CPh})]$  **FAP** (**69**) in 82 % Ausbeute erhalten (Schema 77, unten). Im Gegensatz zum Bis(acetonitril)-Komplex **67** ist in der Verbindung **69** nur ein Nitril-Ligand an das Kupferatom koordiniert, was am höheren sterischen Anspruch des Phenylsubstituenten im Vergleich zu einer Methylgruppe liegen sollte. Für den Benzonitril-Liganden von **69** werden im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Triplets bei 7.77 ppm (aryl- $C_{para}H$ ) und 7.54 ppm (aryl- $C_{meta}H$ ) sowie ein breites Dublett bei 7.65 ppm (aryl- $C_{ortho}H$ ) beobachtet. Die relativen Intensitäten dieser Signale zu den Signalen des NHC-Liganden ergeben ein Verhältnis Carben:Benzonitril von 1:1, was für die Bildung eines einfach Benzonitril-koordinierten Kupfer-Komplexes spricht. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden die Resonanzen des Benzonitril-Liganden bei 136.3 ppm (aryl- $C_{para}$ ), 133.6 ppm (aryl- $C_{ortho}$ ), 130.0 ppm (aryl- $C_{meta}$ ) und 106.9 ppm (aryl- $C_{ipso}$ ) detektiert. Das IR-Spektrum von **69** weist bei  $2275\text{ cm}^{-1}$  eine charakteristische Bande für  $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$  auf (Abbildung 64), welche im Vergleich zur Bande von freiem Benzonitril ( $2234\text{ cm}^{-1}$ ) zu höheren Wellenzahlen verschoben ist.<sup>[417]</sup> Nitril-Liganden können in Abhängigkeit des Metall-Komplexes sowohl *end-on* als auch *side-on* an ein Metallzentrum gebunden sein. Eine Verschiebung von  $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$  zu höheren Wellenzahlen ist oftmals ein Indiz für das Vorliegen eines *end-on* koordinierten Nitril-Liganden. Eine *side-on*-Koordination führt hingegen meist zu einer Verringerung der Schwingungsfrequenz. Die Erhöhung von  $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$  im Komplex **69** im Vergleich zu freiem Benzonitril legt folglich nahe, dass der Benzonitril-Ligand *end-on* an das Kupferatom gebunden ist. Außerdem geht daraus hervor, dass vom Kupferatom keine  $\pi$ -Rückbindung zum Benzonitril-Liganden ausgeht, da diese zu einer Verringerung der Schwingungsfrequenz führen würde.<sup>[417,418]</sup> Die Stärkung der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung in der Verbindung **69** gegenüber dem freien Liganden kann mit einer Umhybridisierung des Stickstoffatoms erklärt werden. Im freien Benzonitril ist das Stickstoffatom nicht hybridisiert und das Kohlenstoffatom  $\text{sp}$ -hybridisiert. Die  $\sigma$ -Bindung zwischen diesen beiden Atomen wird aus einem p-Orbital des Stickstoffatoms und einem  $\text{sp}$ -Hybridorbital des Kohlenstoffatoms gebildet.

Durch die Koordination des Stickstoffatoms an das Metallzentrum findet eine Hybridisierung des Stickstoffatoms statt und dieses wird ebenfalls  $sp$ -hybridisiert. Dadurch wird die  $\sigma$ -Bindung zwischen dem Stickstoff- und dem Kohlenstoffatom gestärkt, da eine  $sp$ - $sp$ -Bindung stärker als eine  $p$ - $sp$ -Bindung ist.<sup>[419]</sup> Eine Erhöhung von  $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$  von Benzonitril-Liganden wurde auch in anderen *end-on*-koordinierten Cu(I)-Komplexen beobachtet.<sup>[420]</sup>



**Abbildung 64:** IR-Spektrum der Verbindung  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{N}\equiv\text{CPh})]\text{FAP}$  (**69**). Die Bande der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Stretschwingung des koordinierten Benzonitril-Liganden ist mit einem Kreis (●) gekennzeichnet.

Durch Gasdiffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **69** in Toluol wurden Kristalle von **69** erhalten, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 65, rechts). Zudem wurde auch  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{N}\equiv\text{CMe})_2]\text{FAP}$  (**67**) röntgenographisch untersucht (Abbildung 65, links).



**Abbildung 65:** Molekülstrukturen von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{N}\equiv\text{CMe})_2]\text{FAP}$  (**67**; links) und  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{N}\equiv\text{CPh})]\text{FAP}$  (**69**; rechts) im Festkörper (Schwingeellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; *i*Pr- und Phenylgruppen sind als Drahtmodell dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **67**: Cu–C1 1.909(2), Cu–N1 1.967(2), Cu–N2 1.938(2), N3–C1 1.360(3), N4–C1 1.358(3), N1–C2 1.133(3), N2–C3 1.123(4); C1–Cu–N1 121.11(9), C1–Cu–N2 131.08(10), N1–Cu–N2 107.71(9); **69**: Cu–C1 1.8848(15), Cu–N1 1.8453(14), N2–C1 1.350(2), N3–C1 1.3503(19), N1–C2 1.141(2); C1–Cu–N1 178.03(7), Cu–N1–C2 176.85(15).

Die Verbindungen **67** und **69** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit jeweils einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Kupferatom in **67** ist verzerrt trigonal-planar mit Bindungswinkeln von  $121.11(9)^\circ$  (C1–Cu–N1),  $131.08(10)^\circ$  (C1–Cu–N2) und  $107.71(9)^\circ$  (N1–Cu–N2) koordiniert, wohingegen das Zentralatom in **69** linear ( $\sphericalangle\text{C1–Cu–N1} = 178.03(7)^\circ$ ) vom NHC- und dem Benzonitril-Liganden umgeben ist. Die Festkörperstruktur des Komplexes **69** belegt die *end-on*-Koordination des Benzonitril-Liganden über das Stickstoffatom. Aufgrund der geringeren Koordinationszahl des Zentralatoms der Verbindung **69** ist der Abstand zwischen dem Kupferatom und dem Nitril-Stickstoffatom Cu–N1 (1.8453(14) Å) deutlich kürzer als  $d(\text{Cu–N1})$  und  $d(\text{Cu–N2})$  im dreifach koordinierten Kupferkomplex **67** (1.967(2) Å und 1.938(2) Å). Dagegen ist die Bindungslänge Cu–C1 (**67**: 1.909(2) Å; **69**: 1.8848(15) Å) kaum beeinflusst von der Koordinationszahl.

Die Reaktion zwischen  $[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{Cu}(\text{F})]$  (**60**), dem Phosphoran und Benzonitril verläuft nicht selektiv und das erhaltene Produktgemisch konnte nicht aufgereinigt werden.

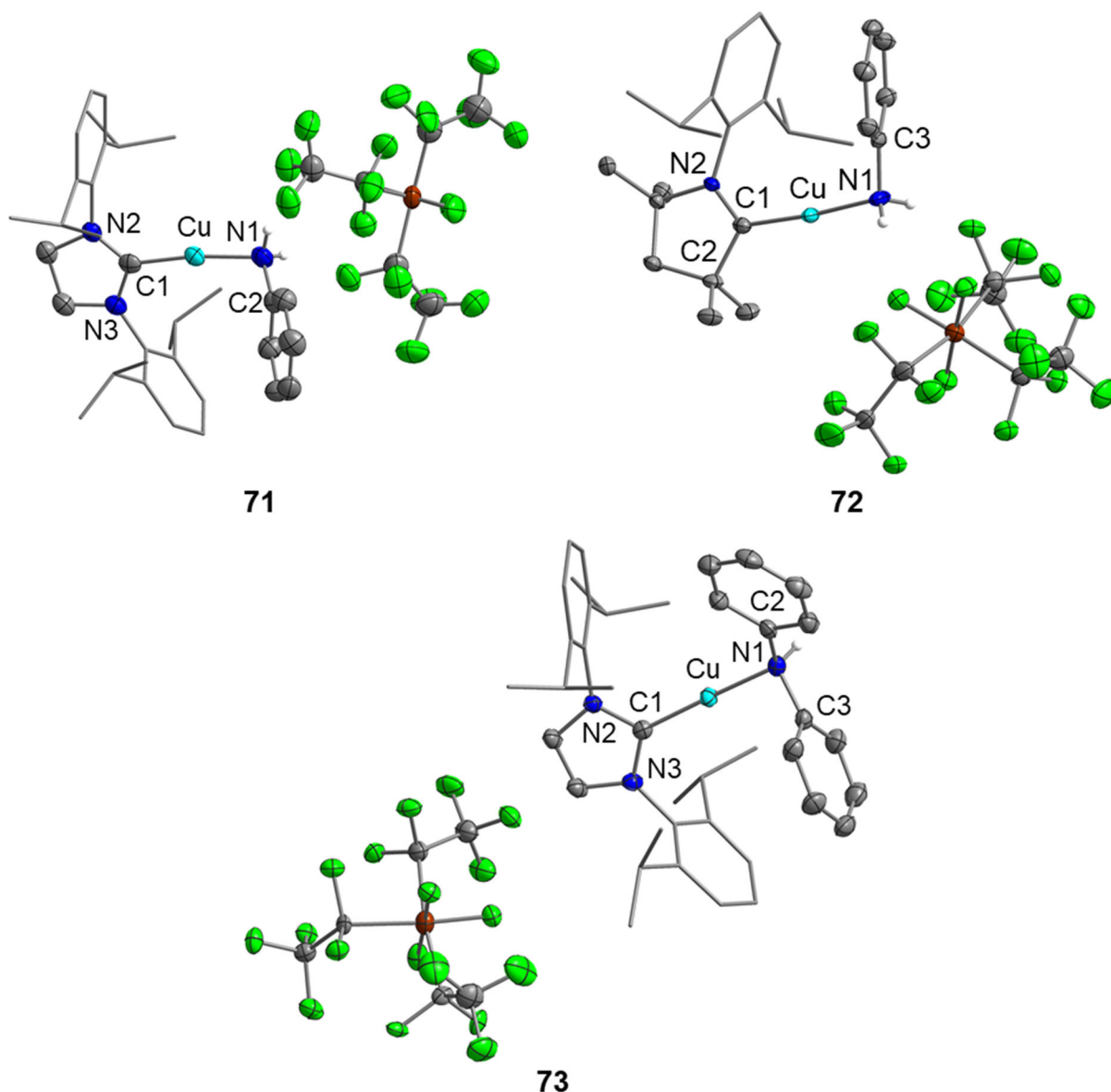


Protonen der Phenylsubstituenten können nicht eindeutig zugeordnet werden, da diese sich überlagern. In Tabelle 9 sind ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **70–72** aufgelistet.

**Tabelle 9:** Chemische Verschiebungen [ppm] der Anilin-Liganden in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **70–72** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

|           | $\delta(^1\text{H})$ |                            |                                | $\delta(^{13}\text{C})$ |                    |                   |                   |
|-----------|----------------------|----------------------------|--------------------------------|-------------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
|           | $\text{NH}_2$        | $\text{C}_{ortho}\text{H}$ | $\text{C}_{meta/para}\text{H}$ | $\text{C}_{ipso}$       | $\text{C}_{ortho}$ | $\text{C}_{meta}$ | $\text{C}_{para}$ |
| <b>70</b> | 4.74                 | 6.51                       | 7.16                           | 136.3                   | 120.5              | 130.6             | 126.5             |
| <b>71</b> | 4.24                 | 6.35                       | 7.08                           | 137.5                   | 119.9              | 130.5             | 125.7             |
| <b>72</b> | 4.58                 | 6.56                       | 7.16                           | 137.2                   | 120.9              | 130.4             | 126.5             |

Zusätzlich zur NMR-spektroskopischen Untersuchung wurden die Verbindungen **70–72** durch IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Außerdem wurden von den Verbindungen **71** und **72** Kristalle erhalten, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 66, oben).



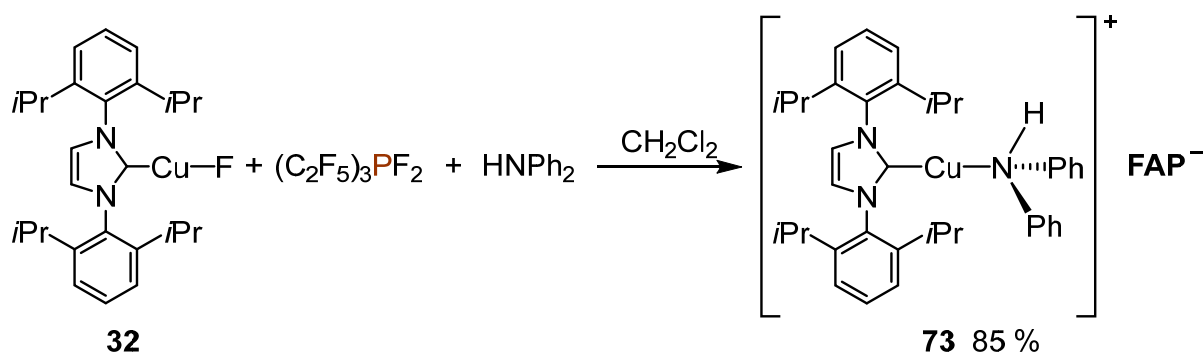
**Abbildung 66:** Molekülstrukturen von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im}^{\text{H}_2})\text{Cu}(\text{NH}_2\text{Ph})]\text{FAP}$  (**71**; oben links),  $[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{Cu}(\text{NH}_2\text{Ph})]\text{FAP}$  (**72**; oben rechts) und  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{NHPh}_2)]\text{FAP}$  (**73**; unten) im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; *i*Pr- und Phenylgruppen sind als Drahtmodell dargestellt). Wasserstoffatome (mit Ausnahme der Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen der Anilin- bzw. des Diphenylamin-Liganden) und ein Lösungsmittel-Molekül (**71**) sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Von Verbindung **71** ist nur eines von zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **71** (Durchschnitt aus zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit): Cu–C1 1.893(3), Cu–N1 1.935(3), N2–C1 1.331(4), N3–C1 1.335(4), N1–C2 1.452(4); C1–Cu–N1 171.88(13), Cu–N1–C2 110.9(2); **72**: Cu–C1 1.882(3), Cu–N1 1.942(3), N2–C1 1.298(4), C1–C2 1.519(4), N1–C3 1.457(4); C1–Cu–N1 175.47(12), Cu–N1–C3 109.99(18); **73**: Cu–C1 1.8716(17), Cu–N1 1.9492(15), N2–C1 1.358(2), N3–C1 1.353(2), N1–C2 1.471(2), N1–C2 1.471(2), N1–C3 1.461(2); C1–Cu–N1 175.97(7), Cu–N1–C2 113.95(11), Cu–N1–C3 95.36(10), C2–N1–C3 118.09(4).

Die Komplexe **71** und **72** kristallisieren jeweils in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit einem (**72**) bzw. zwei (**71**) unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Beide Festkörperstrukturen zeigen eine lineare Anordnung des Carben- und des



Anilin-Liganden um das Kupferatom mit Bindungswinkeln von  $171.88(13)^\circ$  (**71**) und  $175.47(12)^\circ$  (**72**). Die Abstände zwischen dem Kupferatom und dem Stickstoffatom des Anilins Cu–N1 (**71**: 1.935(3) Å; **72**: 1.942(3) Å) sind innerhalb der Standardabweichung identisch und kürzer als die entsprechenden Abstände in den Anilin-Komplexen [(dtbpe)Cu(NH<sub>2</sub>Ph)][BF<sub>4</sub>] (2.010(2) Å; dtbpe = 1,2-Bis(di-*tert*-butylphosphino)ethan)<sup>[422]</sup> und [(JohnPhos)Cu(NH<sub>2</sub>Ph)][PF<sub>6</sub>] (1.964(2) Å; JohnPhos = 2-(Di-*tert*-butylphosphino)-1,1'-biphenyl)<sup>[423]</sup> was eine Konsequenz der geringeren Koordinationszahl der Kupferatome in den Verbindungen **71** und **72** ist. Die Bindungslängen Cu–C<sub>carben</sub> (**71**: 1.893(3) Å; **72**: 1.882(3) Å) sind ebenfalls innerhalb von  $3\sigma$  identisch.

Um zu untersuchen, ob auch schwächere Stickstoff-Donorliganden an das Kation [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu]<sup>+</sup> koordinieren können, wurde die Reaktion von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(F)] (**32**) mit (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> in Anwesenheit von Diphenylamin durchgeführt, wobei der Komplex [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(NHPh<sub>2</sub>)]**FAP** (**73**) erhalten wurde (Schema 79).



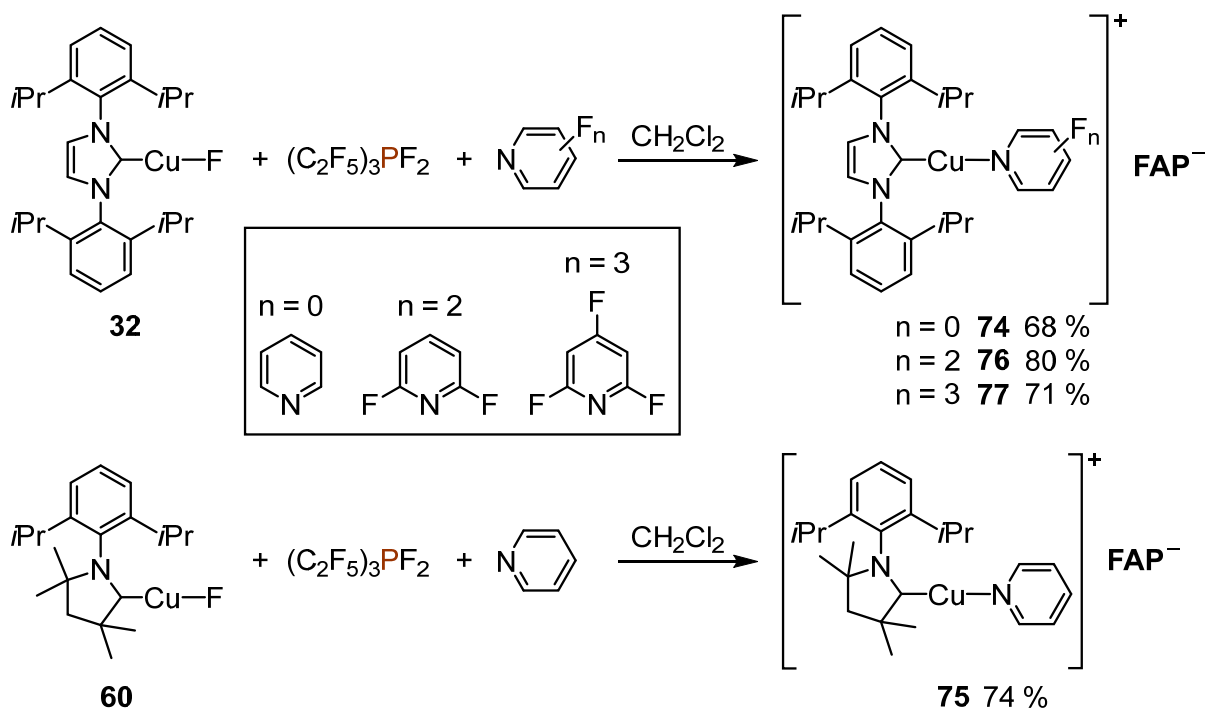
**Schema 79:** Darstellung von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(NHPh<sub>2</sub>)]**FAP** (**73**) ausgehend von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(F)] (**32**), (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> und Diphenylamin.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Verbindung **73** weist zusätzlich zu den Resonanzen des Carben-Liganden ein charakteristisches breites Signal bei 6.36 ppm für das am Stickstoffatom gebundene Proton auf. Wie in den Verbindungen **70–72** ist dieses verglichen mit dem Signal im freien Liganden (5.63 ppm) zu deutlich tieferem Feld verschoben.

Kristalle des Komplexes **73**, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet waren, wurden durch Diffusion von *n*-Hexan in eine Lösung von **73** in CHCl<sub>3</sub> erhalten, und die Molekülstruktur dieser Verbindung ist in Abbildung 66 (unten) dargestellt. Die Verbindung **73** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2*<sub>1</sub>/*c* mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Kupferatom ist linear koordiniert und der

Bindungswinkel zwischen den Liganden beträgt  $175.97(7)^\circ$ . Der Abstand zwischen dem Kupferatom und dem Stickstoffatom Cu–N1 beträgt  $1.9492(15) \text{ \AA}$  und ist etwas länger als der Kupfer–Stickstoff-Abstand in  $[(\text{Dipp}_2\text{Im}^{\text{H}_2})\text{Cu}(\text{NH}_2\text{Ph})]\text{FAP}$  (**71**;  $1.935(3) \text{ \AA}$ ). Gleichzeitig ist der Cu–C<sub>carben</sub>-Abstand Cu–C1 in **73** ( $1.8716(17) \text{ \AA}$ ) kürzer als  $d(\text{Cu}–\text{C1})$  in **71** ( $1.893(3) \text{ \AA}$ ). Sowohl  $d(\text{Cu}–\text{N1})$  als auch  $d(\text{Cu}–\text{C1})$  in **73** sind innerhalb der Standardabweichung identisch mit den entsprechenden Bindungslängen in  $[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{Cu}(\text{NH}_2\text{Ph})]\text{FAP}$  (**72**;  $1.942(3) \text{ \AA}$  und  $1.882(3) \text{ \AA}$ ).

Wie bereits erwähnt, wurde die Chlorid-Abstraktion vom Kupfer-Komplex  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{Cl})]$  durch  $\text{Ag}[\text{BF}_4]$  in Anwesenheit von Pyridin beschrieben, die zum kationischen Komplex  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{NC}_5\text{H}_5)][\text{BF}_4]$  führt.<sup>[405]</sup> Deshalb wurde untersucht, ob dieses Kation auch ausgehend von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{F})]$  zugänglich ist. Dazu wurde der Fluorid-Transfer von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{F})]$  (**32**) auf  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  in Anwesenheit von einem Äquivalent Pyridin in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durchgeführt und der Komplex  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{NC}_5\text{H}_5)]\text{FAP}$  (**74**) erhalten. Unter Verwendung von  $[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{Cu}(\text{F})]$  (**60**) wurde die entsprechende Verbindung  $[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{Cu}(\text{NC}_5\text{H}_5)]\text{FAP}$  (**75**) isoliert (Schema 80). Zudem wurden Pyridine mit unterschiedlichem Fluorierungsgrad eingesetzt, um die Elektronendichte am Stickstoffatom, und damit die Donorfähigkeit des Pyridins, zu verringern und den Einfluss auf die Koordination an das Kupferatom zu untersuchen. Hierzu wurde die Fluorid-Abstraktion von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{F})]$  (**32**) durch  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  in Anwesenheit von 2,6-Difluorpyridin, 2,4,6-Trifluorpyridin bzw. 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin durchgeführt, wobei die Verbindungen  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{NC}_5\text{H}_3\text{F}_2)]\text{FAP}$  (**76**) und  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{NC}_5\text{H}_2\text{F}_3)]\text{FAP}$  (**77**) isoliert wurden (Schema 80). Eine Koordination von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin an das Kation  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}]^+$  konnte nicht nachgewiesen werden. Stattdessen wurde bei der Reaktion der bereits diskutierte zweikernige Komplex  $\{[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}]_2\}\text{FAP}_2$  (**43**) erhalten. Folglich wird die Donorstärke des Pyridins durch die vier elektronenziehenden Fluorsubstituenten so weit erniedrigt, dass die Donorfähigkeit des Pyridins nicht mit der Donorstärke der Dipp-Substituenten des Carbens konkurrieren kann.



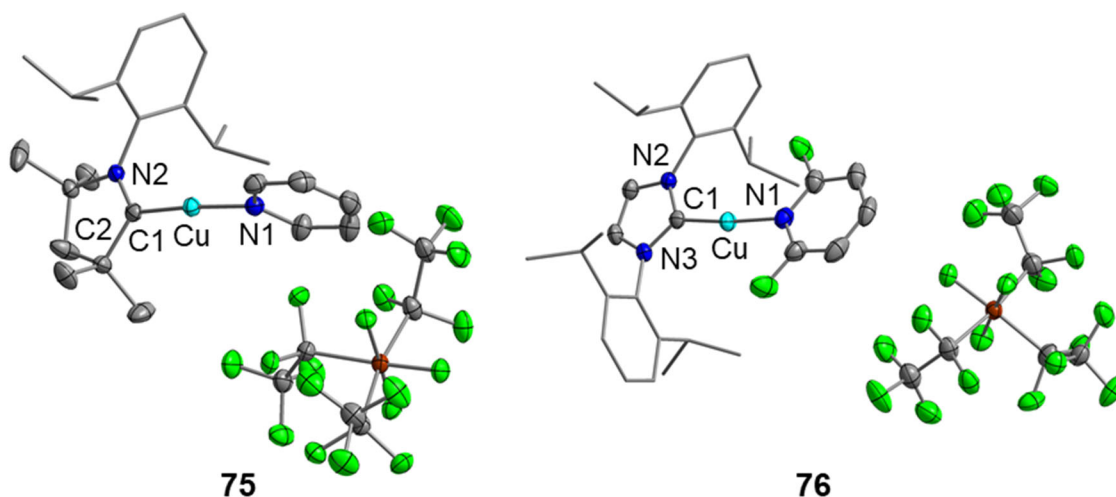
**Schema 80:** Fluorid-Transfer von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{F})]$  (**32**; oben) und  $[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{Cu}(\text{F})]$  (**60**; unten) auf  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  in Anwesenheit von Pyridinen mit unterschiedlichem Fluorierungsgrad.

Die chemischen Verschiebungen der Pyridin-Liganden in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **74** und **75** unterscheiden sich nur minimal (Tabelle 10). In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **74**, **76** und **77** nimmt die Resonanzfrequenz der Protonen in *meta*-Position mit zunehmendem Fluorgehalt ab (**74**: 7.77/7.50 ppm; **76**: 7.03 ppm; **77**: 6.75 ppm). Der gleiche Trend lässt sich auch in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren beobachten (**74**: 147.5/126.8 ppm; **76**: 108.3 ppm; **77**: 98.1 ppm). Die wichtigsten NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **74–77** sind in Tabelle 10 festgehalten.

**Tabelle 10:** Chemische Verschiebungen [ppm] der Pyridin-Liganden in den  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **74–77** in  $\text{CDCl}_3$ .

|           | $\delta(^1\text{H})$ |             |             | $\delta(^{13}\text{C})$ |            |            | $\delta(^{19}\text{F})$ |             |
|-----------|----------------------|-------------|-------------|-------------------------|------------|------------|-------------------------|-------------|
|           | $C_{orthoH}$         | $C_{metaH}$ | $C_{paraH}$ | $C_{ortho}$             | $C_{meta}$ | $C_{para}$ | $C_{orthoF}$            | $C_{paraF}$ |
| <b>74</b> | 7.77/                | 7.77/       | 8.02        | 147.5/                  | 147.5/     | 142.1      | /                       | /           |
|           | 7.50                 | 7.50        |             | 126.8                   | 126.8      |            |                         |             |
| <b>75</b> | 7.97/                | 7.97/       | 7.97        | 149.3/                  | 149.3/     | 141.4      | /                       | /           |
|           | 7.50                 | 7.50        |             | 126.7                   | 126.7      |            |                         |             |
| <b>76</b> | /                    | 7.03        | 8.20        | 160.5                   | 108.3      | 150.9      | -64.5                   | /           |
| <b>77</b> | /                    | 6.75        | /           | 162.0                   | 98.1       | 175.9      | -61.0                   | -76.0       |

Die Kationen der Verbindungen **74–77** wurden zudem alle massenspektrometrisch nachgewiesen (**74**:  $m/z = 530.26$ ; **75**:  $m/z = 427.22$ ; **76**:  $m/z = 566.24$ ; **77**:  $m/z = 584.23$ ). Außerdem wurden die Festkörperstrukturen der Verbindungen **75** und **76** durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 67).

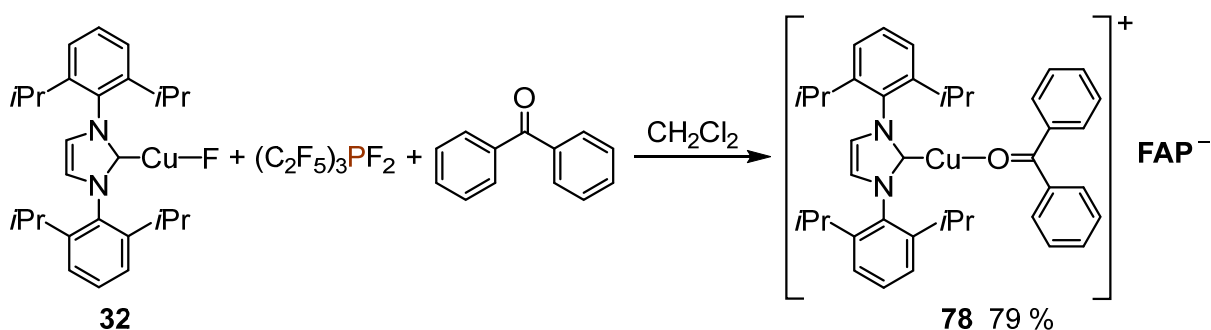


**Abbildung 67:** Molekülstrukturen von [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]FAP (**75**; links) und [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>)]FAP (**76**; rechts) im Festkörper. (Schwungungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; *i*Pr- und Phenylgruppen sind als Drahtmodell dargestellt). Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **75**: Cu–C1 1.8853(17), Cu–N1 1.9038(15), N2–C1 1.300(2), C1–C2 1.510(2); C1–Cu–N1 174.25(6); **76**: Cu–C1 1.878(2), Cu–N1 1.916(2), N2–C1 1.357(3), N3–C1 1.351(3); C1–Cu–N1 172.2(1).

Die Verbindungen **75** und **76** kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* (**76**) bzw. der monoklinen Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c* (**75**) mit jeweils einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Festkörperstrukturen bestätigen die lineare Koordination der Kupferatome (**75**:  $\sphericalangle$ C1–Cu–N1 = 174.25(6) °; **76**:  $\sphericalangle$ C1–Cu–N1 = 172.2(1) °) und die Kationen [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu]<sup>+</sup> bzw. [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu]<sup>+</sup> werden durch die Koordination des entsprechenden Pyridin-Liganden stabilisiert. Die Cu–C1-Bindungslängen in **75** (1.8853(17) Å) und **76** (1.878(2) Å) sind innerhalb der Standardabweichung identisch. Der Abstand zwischen dem Kupferatom und dem Stickstoffatom des Pyridin-Liganden Cu–N1 in **76** (1.916(2) Å) ist etwas länger als in **75** (1.9038(15) Å), was an der verringerten Basizität von 2,6-Difluorpyridin im Vergleich zu unsubstituiertem Pyridin liegt. Sowohl  $d(\text{Cu–C1})$  als auch  $d(\text{Cu–N1})$  in **75** sind geringfügig länger als die entsprechenden Bindungslängen im verwandten Pyridin-Komplex [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] [BF<sub>4</sub>] (Cu–C1: 1.872(2) Å; Cu–N1: 1.8900(18) Å).<sup>[405]</sup>

Mit den Verbindungen [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(THF)]FAP (**65**) und [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(THF)]FAP (**66**) wurde bereits die Koordination von Sauerstoff-Donorliganden an die Kationen

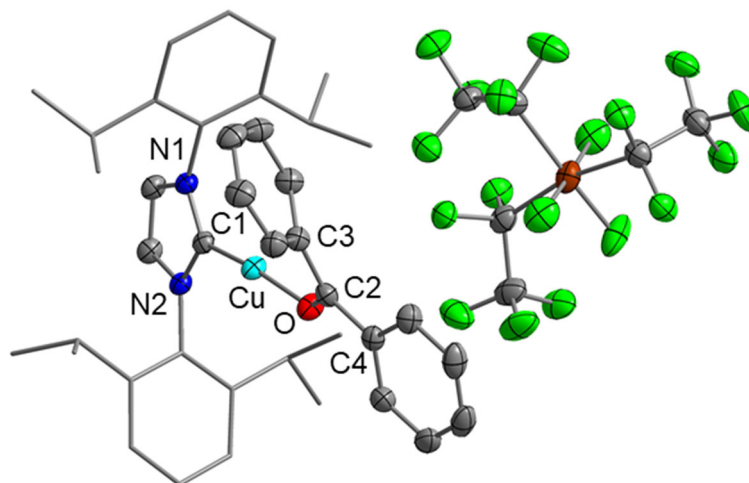
$[(\text{Carben})\text{Cu}]^+$  beschrieben. Weitere Sauerstoff-Donorliganden, die in Bezug auf ihre Fähigkeit das Kation  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}]^+$  zu stabilisieren, untersucht wurden, sind Aceton und Benzophenon. Die Reaktion von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{F})]$  (**32**) mit  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  und Aceton verlief nicht selektiv. Hierbei wurde unter anderem die Bildung des Bis(NHC)-Komplexes  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})_2\text{Cu}]\text{FAP}$  (**44**) beobachtet. Die Substitution von Hexamethylbenzol im Komplex  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{C}_6\text{Me}_6)]\text{FAP}$  (**49**) durch Aceton führte ebenfalls zu einem Produktgemisch, welches nicht aufgereinigt werden konnte. Im Gegensatz dazu wurde bei der Fluorid-Abstraktion von **32** in Anwesenheit von Benzophenon selektiv die Verbindung  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\eta^1\text{-O}=\text{CPh}_2)]\text{FAP}$  (**78**) erhalten (Schema 81).



**Schema 81:** Darstellung von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\eta^1\text{-O}=\text{CPh}_2)]\text{FAP}$  (**78**).

Die Signale der Phenylsubstituenten des Benzophenon-Liganden im  $^1\text{H}$ - und im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Komplex **78** ( $^1\text{H}$ : 7.70 ppm, 7.52 ppm und 7.39 ppm;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ : 136.0 ppm, 135.6 ppm, 131.1 ppm und 129.4 ppm) sind im Vergleich zu den Resonanzen von nicht-koordinierendem Benzophenon ( $^1\text{H}$ : 7.81 ppm, 7.48 ppm und 7.59 ppm;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ : 137.6 ppm, 132.4 ppm, 130.0 ppm und 128.3 ppm) deutlich verschoben.<sup>[424]</sup> Am charakteristischsten ist jedoch die Resonanz des Carbonyl-Kohlenstoffatoms bei 206.3 ppm im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **78**, welche verglichen mit der entsprechenden Resonanz im freien Benzophenon (196.8 ppm) um ca. 10 ppm zu tieferem Feld verschoben ist.<sup>[424]</sup> Diese Tieffeldverschiebung ist ein Indiz für eine *end-on*-Koordination ( $\eta^1$ ) des Benzophenons über das Sauerstoffatom, die auch für andere Metall-Komplexe, welche *end-on* von einem Benzophenon-Liganden koordiniert sind, beobachtet wurde.<sup>[172,425]</sup> Eine *side-on*-Koordination über das Sauerstoff- und das Carbonyl-Kohlenstoffatom ( $\eta^2$ ) geht typischerweise mit einer Verschiebung der Carbonyl-Resonanz zu höherem Feld einher<sup>[426]</sup> und wurde auch im eigenen Arbeitskreis in den Nickel-Komplexen  $[(\text{NHC})_2\text{Ni}(\eta^2\text{-O}=\text{CPh}_2)]$  (NHC = *iPr*<sub>2</sub>Im,

Mes<sub>2</sub>Im) beobachtet.<sup>[426d]</sup> Die *end-on*-Koordination wird durch die Festkörperstruktur der Verbindung **78** bestätigt (Abbildung 68).

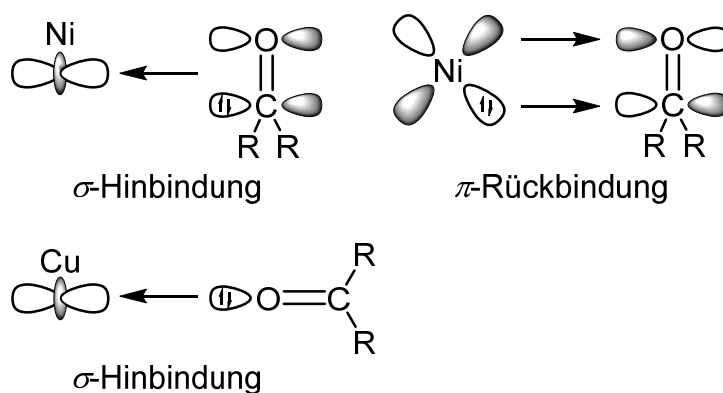


**Abbildung 68:** Molekülstruktur von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu( $\eta^1$ -O=CPh<sub>2</sub>)]FAP (**78**) im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; *iPr*- und Phenylgruppen sind als Drahtmodell dargestellt). Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu–C1 1.866(3), Cu–O 1.8624(19), N1–C1 1.352(3), N2–C1 1.359(2), O–C2 1.246(3); C1–Cu–O 167.61(9), Cu–O–C2 133.48(18), C3–C2–C4 123.0(2), O–C2–C3 119.1(2), O–C2–C4 117.9(2).

Der Komplex **78** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Festkörperstruktur zeigt die lineare Koordination des Kupferatoms, das vom NHC- und vom *end-on* koordinierenden Benzophenon-Liganden umgeben ist. Die  $\eta^1$ -Koordination spricht für eine schwache bzw. nicht vorhandene  $\pi$ -Donation des [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu]<sup>+</sup>-Kations.<sup>[427]</sup> In neutralen Ni(0)-Komplexen [(L<sub>2</sub>)Ni( $\eta^2$ -O=CPh<sub>2</sub>)] (L = unspezifizierter 2-Valenzelektronen-Donorligand), in denen die stark  $\pi$ -donierende [Ni(L<sub>2</sub>)]-Einheit vorliegt, wird hingegen eine *side-on*-Koordination des Benzophenon-Liganden beobachtet.<sup>[426a–c,428]</sup> Die Abweichung von der Linearität der Liganden in Komplex **78** ist mit einem C1–Cu–O-Winkel von 167.71(9) ° etwas größer als in den bisher diskutierten Verbindungen. Der Abstand zwischen dem Kupferatom und dem Carben-Kohlenstoffatom Cu–C1 beträgt 1.866(3) Å und ist innerhalb der Standardabweichung identisch mit dem Cu–O-Abstand (1.8624(19) Å), welcher etwas länger als  $d(\text{Cu–O})$  in den Alkoxylato- bzw. Carboxylato-Komplexen [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(OX)] (X = Et: 1.799(3) Å;<sup>[429]</sup> *t*Bu: 1.8104(13) Å;<sup>[380]</sup> C(=O)H: 1.848(2) Å;<sup>[430]</sup> C(=O)Me: 1.850(3) Å<sup>[431]</sup>; CH(Me)Ph: 1.794(3) Å<sup>[432]</sup>) ist. Die O–C2-Bindungslänge (1.246(3) Å) ist nahezu unverändert im Vergleich zum freien Liganden (1.23(1) Å)<sup>[433]</sup> und deutlich kürzer als in Benzophenon-stabilisierten Ni(0)-Komplexen (1.331(3) Å bis 1.353(5) Å).<sup>[426a–c,428]</sup> Dieser Befund ist

ebenfalls auf die fehlende  $\pi$ -Rückbindung des Kations  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}]^+$  auf den Benzophenon-Liganden zurückzuführen. Der Cu-O-C2-Winkel von  $133.48(18)^\circ$  ist ein weiterer Beleg dafür, dass lediglich eine  $\sigma$ -Wechselwirkung zwischen dem kationischen Kupfer-Komplex und dem Benzophenon-Liganden vorliegt. Obwohl sowohl Ni(0) als auch Cu(I) eine  $d^{10}$ -Konfiguration aufweisen, gibt es deutliche Unterschiede in der  $\pi$ -Donorfähigkeit der beiden Metalle. Cu(I) ist ein deutlich schwächerer  $\pi$ -Donor, weil Kupfer ein späteres Übergangsmetall ist, wodurch die effektive Kernladung zunimmt und die Elektronen stärker gebunden werden. Zudem handelt es sich bei Cu(I) um ein Kation, wodurch die verbleibenden Elektronen noch fester gebunden werden. Beide Effekte sorgen dafür, dass die Elektronen des Kupfers weniger zur Ausbildung einer  $\pi$ -Rückbindung zur Verfügung stehen als die von Nickel.

Die unterschiedliche Bindungssituation in den Nickel-Komplexen  $[(\text{L}_2)\text{Ni}(\eta^2\text{-O=CPh}_2)]$ , in denen eine starke  $\pi$ -Rückbindung vom Nickelatom auf den Benzophenon-Liganden ausgebildet wird und dem Komplex  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\eta^1\text{-O=CPh}_2)]\text{FAP (78)}$ , in welchem keine  $\pi$ -Rückbindung vorhanden ist, lässt sich mit Hilfe des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells erklären (Abbildung 69).<sup>[434]</sup>

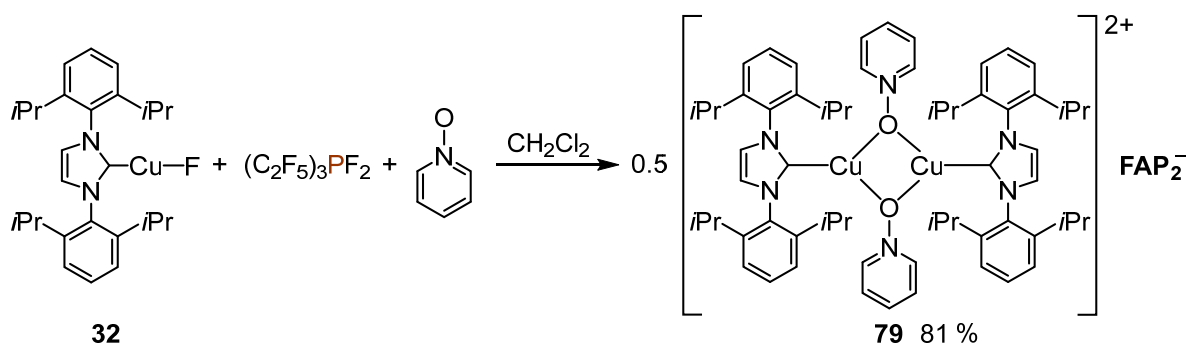


**Abbildung 69:** Dewar-Chatt-Duncanson-Modell zur Erklärung der Bindungssituation in  $[(\text{L}_2)\text{Ni}(\eta^2\text{-O=CPh}_2)]$  (L = unspezifizierter 2-Valenzelektronen-Donorligand; oben) und im Kation des Kupfer-Komplexes  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\eta^1\text{-O=CPh}_2)]\text{FAP (78)}$ ; unten).<sup>[434]</sup>

In den neutralen Nickel-Komplexen  $[(\text{L}_2)\text{Ni}(\eta^2\text{-O=CPh}_2)]$  wird eine  $\sigma$ -Hinbindung von einem besetzten  $\pi$ -Orbital des Benzophenon-Liganden zum Nickelatom ausgebildet. Außerdem findet eine  $\pi$ -Rückbindung aus einem besetzten  $d$ -Orbital des Nickelatoms in ein antibindendes  $\pi^*$ -Orbital des Benzophenon-Liganden statt (Abbildung 69, oben). Beide Effekte schwächen die C=O-Bindung, wodurch diese im Vergleich zum freien Liganden verlängert wird. Im Gegensatz hierzu findet im Kation  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\eta^1\text{-O=CPh}_2)]^+$  lediglich die Koordination eines freien Elektronenpaares

vom Sauerstoffatom des Benzophenon-Liganden an das Kupferatom statt (Abbildung 69, unten). Diese hat allerdings keine signifikante Auswirkung auf die C=O-Bindung, weshalb sich die Bindungslänge zwischen dem Sauerstoffatom und dem Kohlenstoffatom durch die Koordination kaum verändert.

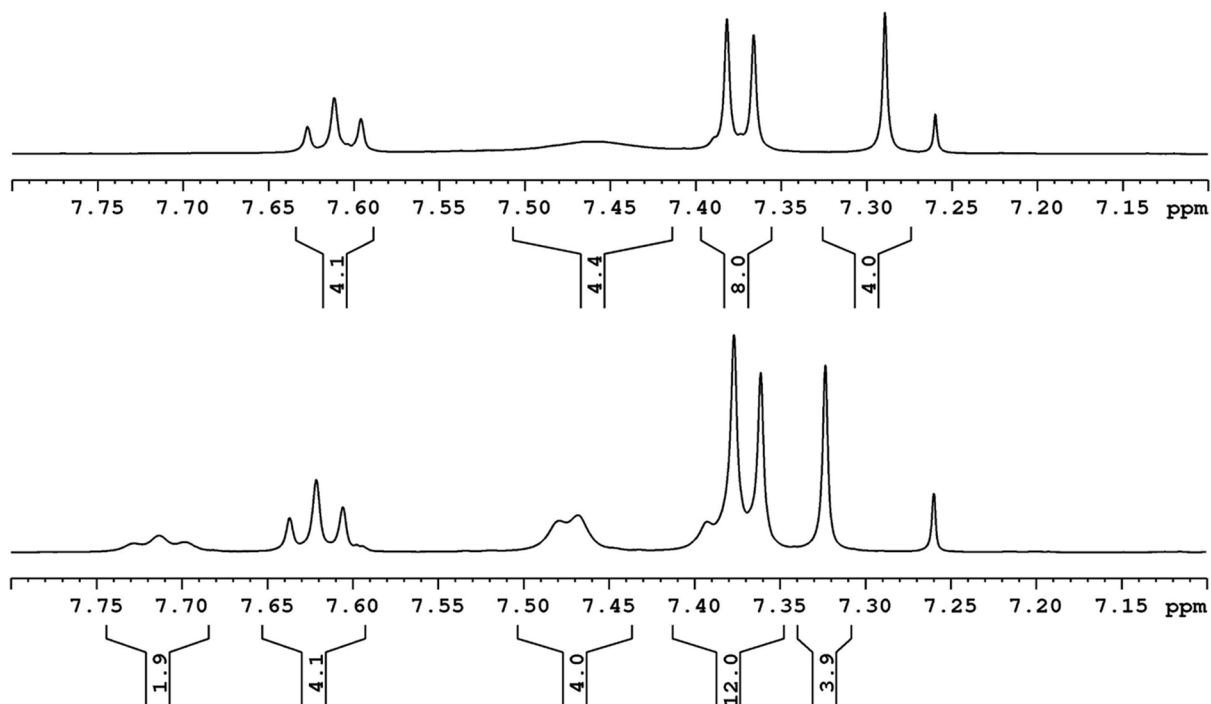
Einen anderen Verlauf nimmt die Reaktion von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(F)] (**32**) mit (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> in Anwesenheit von Pyridin-*N*-oxid. Dabei wird nicht der erwartete einkernige Komplex [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(ONC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]**FAP** gebildet, sondern die dinukleare Verbindung [{(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(μ-ONC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)}<sub>2</sub>]**FAP**<sub>2</sub> (**79**; Schema 82).



**Schema 82:** Darstellung des dinuklearen Komplexes [{(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(ONC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)}<sub>2</sub>]**FAP**<sub>2</sub> (**79**).

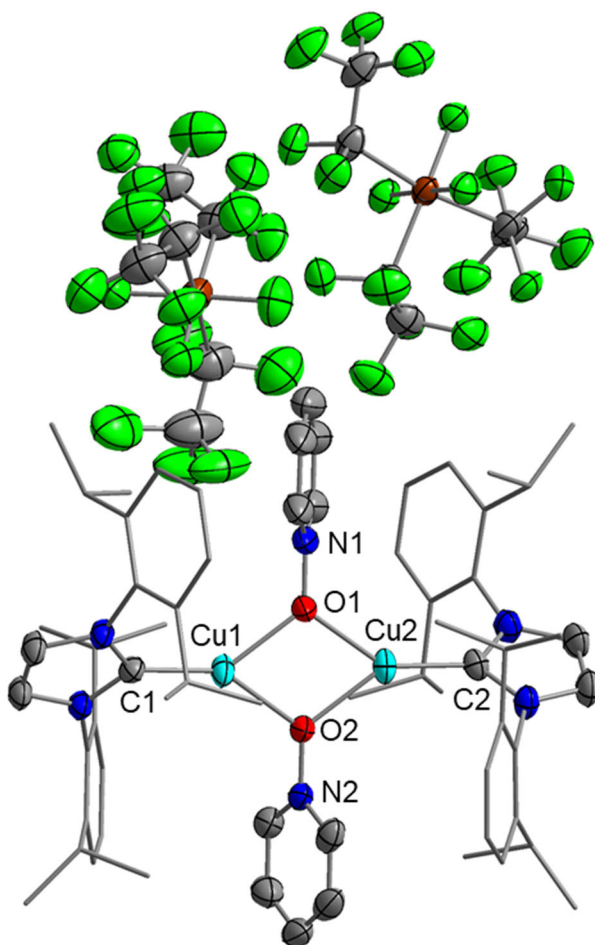
Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von Verbindung **79** sind bei Raumtemperatur keine Resonanzen zu beobachten, die dem Pyridin-*N*-oxid zugeordnet werden können und im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wird lediglich ein breites Signal für die Protonen des Pyridin-*N*-oxid-Liganden bei 7.46 ppm mit einer Intensität von 4 relativ zu den Signalen der NHC-Liganden detektiert (Abbildung 70, oben). Allerdings spaltet dieses Signal bei tieferen Temperaturen (−36.5°C) in drei Signale bei 7.71 ppm (aryl-*C<sub>para</sub>H*), 7.47 ppm (aryl-*C<sub>ortho</sub>H*) und 7.38 ppm (aryl-*C<sub>meta</sub>H*) auf. Dabei überlagert sich das Signal der *meta*-ständigen Protonen des Pyridinsubstituenten mit dem Dublett der *meta*-Protonen des Dipp-Substituenten des Carben-Liganden (Abbildung 70, unten).





**Abbildung 70:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{ONC}_5\text{H}_5)]_2\text{FAP}_2$  (**79**) bei Raumtemperatur (oben) und bei  $-36.5^\circ\text{C}$  (unten) in  $\text{CDCl}_3$ .

Die Resonanzen der zugehörigen Kohlenstoffatome werden im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 138.3 ppm (aryl- $C_{ortho}$ ), 134.3 ppm (aryl- $C_{para}$ ) und 127.7 ppm (aryl- $C_{meta}$ ) detektiert. Die Unterscheidung zwischen der monomeren Verbindung  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{ONC}_5\text{H}_5)]\text{FAP}$  und den oligomeren Verbindungen  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\mu\text{-ONC}_5\text{H}_5)]_n\text{FAP}_n$  ( $n = 2, 3, 4, \dots$ ) ist weder durch NMR-Spektroskopie noch durch Massenspektrometrie oder Elementaranalyse möglich. Allerdings wurden Kristalle der Verbindung **79**, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet waren, durch Gasdiffusion von *n*-Hexan in eine Lösung des isolierten Feststoffes in 1,2-Difluorbenzol erhalten. Die Molekülstruktur belegt die Bildung eines dinuklearen Komplexes (Abbildung 71).

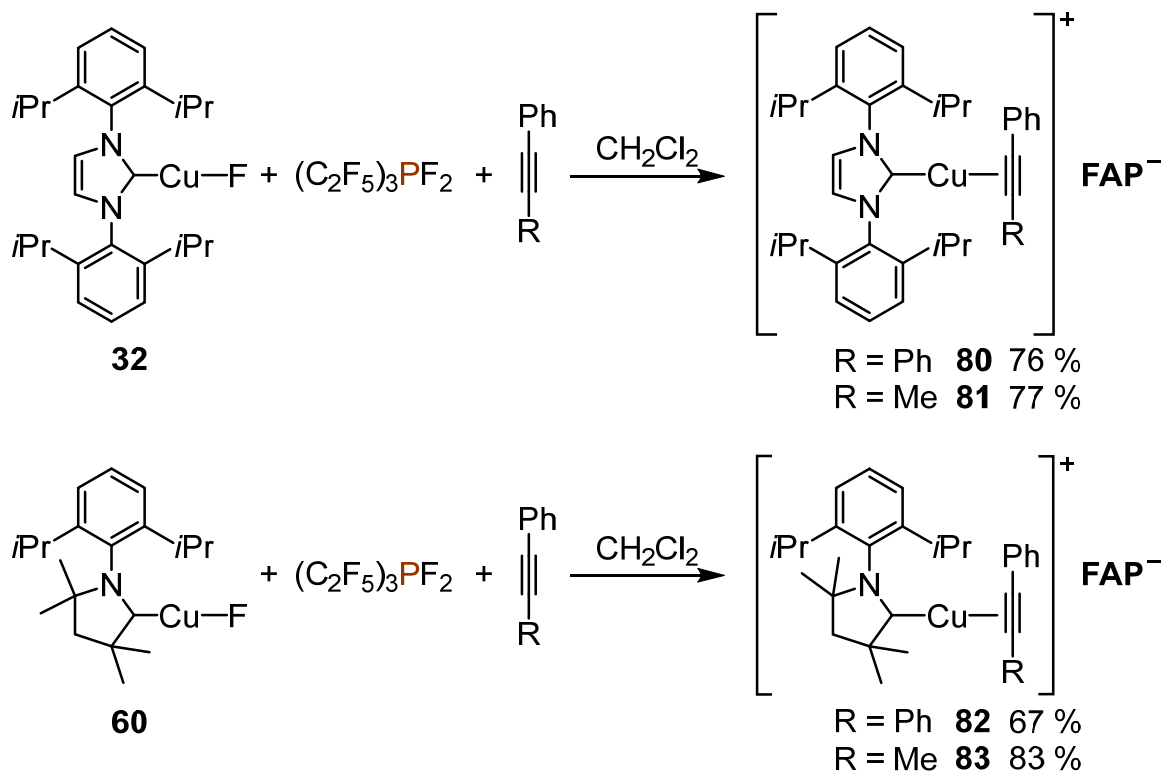


**Abbildung 71:** Molekülstruktur von  $[\{(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\mu\text{-ONC}_5\text{H}_5)\}_2]\text{FAP}_2$  (**79**) im Festkörper (Schwungungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; *i*Pr- und Phenylgruppen sind als Drahtmodell dargestellt). Wasserstoffatome und zwei Lösungsmittel-Moleküle sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu1–C1 1.873(3), Cu2–C2 1.876(3), Cu1–O1 2.054(2), Cu2–O1 2.027(2), Cu1–O2 2.028(2), Cu2–O2 2.070(2), Cu1–Cu2 3.3117(8), O1–N1 1.357(4), O2–N2 1.348(3); C1–Cu1–O1 142.16(11), C1–Cu1–O2 145.85(11), C2–Cu2–O1 144.71(12), C2–Cu2–O2 143.59(11), Cu1–O1–Cu2 108.47(11), Cu1–O2–Cu2 107.84(10).

Der dinukleare Komplex **79** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Zwei Pyridin-*N*-oxid-Liganden verbrücken zwei  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}]^+$ -Kationen und bilden dadurch den zentralen  $\text{Cu}_2\text{O}_2$ -Vierring. Die Cu–C<sub>Carben</sub>-Bindungslängen betragen 1.873(3) (Cu1–C1) und 1.876(3) Å (Cu2–C2) und sind innerhalb des Bereichs, in dem die Cu–C-Abstände der Verbindung  $[\{(\text{Cy}_2\text{Im}^{\text{H}_2})\text{Cu}(\text{O}t\text{Bu})\}_2]$  (1.833(5)–1.874(6) Å<sup>[413]</sup>) beobachtet werden, aber etwas länger als die entsprechenden Abstände in  $[\{(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{H}_2})\text{Cu}(\text{O}t\text{Bu})\}_2]$  (1.858(4) Å<sup>[435]</sup>  $i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{H}_2}$  = 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolidin-2-yliden). Die Bindungslängen  $d(\text{Cu}–\text{O})$  (2.027(9)–2.070(2) Å) sind gegenüber den Kupfer–Sauerstoff-Bindungslängen der *tert*-Butoxylato-Komplexe  $[\{(\text{Cy}_2\text{Im}^{\text{H}_2})\text{Cu}(\text{O}t\text{Bu})\}_2]$  und  $[\{(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{H}_2})\text{Cu}(\text{O}t\text{Bu})\}_2]$  (1.954(4)–1.988(4) Å<sup>[413,435]</sup>) vergrößert. Auch der Cu–Cu-Abstand von 3.3117(8) Å ist

deutlich länger als  $d(\text{Cu}-\text{Cu})$  in  $[\{(\text{Cy}_2\text{Im}^{\text{H}2})\text{Cu}(\text{OtBu})\}_2]$  und  $[\{(i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{H}2})\text{Cu}(\text{OtBu})\}_2]$  ( $2.9381(9)-2.9906(12)$  Å).<sup>[413,435]</sup> Im Gegensatz zu den neutralen *tert*-Butoxylato-Komplexen handelt es sich bei der Verbindung **79** um einen dikationischen Komplex.

Kationische Gold(I)-Alkin-Komplexe stellen wichtige Intermediate bei der Funktionalisierung von Alkinen dar, da das Alkin durch die Koordination an das Goldatom aktiviert und dadurch leichter für einen nukleophilen Angriff zugänglich wird.<sup>[308q,308s]</sup> Um verwandte Kupfer-Alkin-Komplexe darzustellen, wurde versucht, den Hexamethylbenzol-Liganden von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{C}_6\text{Me}_6)]\text{FAP}$  (**49**) durch ein Alkin auszutauschen. In Experimenten im NMR-Maßstab wurde allerdings keine Substitution von Hexamethylbenzol durch Phenylacetylen, Diphenylacetylen oder 1-Pentin beobachtet. Die Synthese von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{PhC}\equiv\text{CR})]\text{FAP}$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ , **80**;  $\text{Me}$ , **81**) gelingt hingegen ausgehend von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{F})]$  (**32**) und  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ , wenn während des Fluorid-Transfers das entsprechende Alkin anwesend ist (Schema 83, oben). Auf die gleiche Art und Weise können auch die Komplexe  $[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{Cu}(\text{PhC}\equiv\text{CR})]\text{FAP}$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ , **82**;  $\text{Me}$ , **83**) dargestellt werden (Schema 83, unten). Die Fluorid-Abstraktion in Gegenwart der terminalen Alkine Phenylacetylen oder 1-Pentin verläuft hingegen unselektiv und es wird in beiden Fällen ein komplexes Produktgemisch erhalten.



**Schema 83:** Darstellung der Kupfer-Alkinkomplexe [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(PhC≡CR)]FAP<sup>-</sup> (R = Ph, **80**; Me, **81**; oben) und [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(PhC≡CR)]FAP<sup>-</sup> (R = Ph, **82**; Me, **83**; unten).

Die Resonanzen der Alkin-Kohlenstoffatome in den <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der Verbindungen **80** und **82** (89.8 ppm und 89.7 ppm) sind nahezu unbeeinflusst von der Koordination an das Kupferatom (89.4 ppm in freiem Diphenylacetylen).<sup>[436]</sup> Dahingegen weisen die Signale der Alkin-Kohlenstoffatome der Verbindungen **81** (87.2 ppm und 84.0 ppm) und **83** (87.4 ppm und 84.7 ppm) eine etwas größere Abweichung von den Resonanzen der Ausgangsverbindung (85.8 ppm und 79.8 ppm) auf.<sup>[437]</sup> Die Resonanzen der Methylgruppen der Alkin-Liganden der Verbindungen **81** und **83** werden bei 5.3 ppm bzw. 5.9 ppm beobachtet. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum werden die Methylprotonen bei 1.69 ppm (**81**) und 1.99 ppm (**83**) detektiert. Die chemischen Verschiebungen der Alkin-Liganden der Verbindungen **80–83** sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

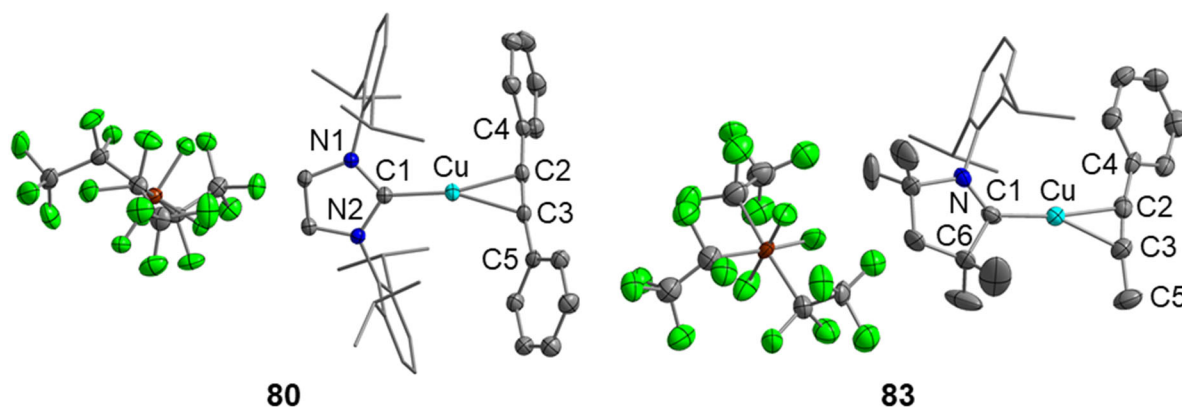
**Tabelle 11:** Chemische Verschiebungen [ppm] der Alkin-Liganden in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **80–83**.

|                          | $\delta(^1\text{H})$      |                          |                          |                      |                       | $\delta(^{13}\text{C})$ |                          |                         |                         |             |                         |                       |
|--------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------|-------------------------|-----------------------|
|                          | <i>C<sub>ortho</sub>H</i> | <i>C<sub>meta</sub>H</i> | <i>C<sub>para</sub>H</i> | <i>C<sub>H</sub></i> | <i>CH<sub>3</sub></i> | <i>C<sub>ipso</sub></i> | <i>C<sub>ortho</sub></i> | <i>C<sub>meta</sub></i> | <i>C<sub>para</sub></i> | <i>C-Ph</i> | <i>C-CH<sub>3</sub></i> | <i>CH<sub>3</sub></i> |
| <b>80</b> <sup>[a]</sup> | 6.95                      | 7.27                     | 7.48                     | /                    | /                     | 118.0                   | 132.3                    | 129.9                   | 132.0                   | 89.8        | /                       | /                     |
| <b>81</b> <sup>[b]</sup> | 6.80                      | 7.14                     | 7.38                     | 1.69                 |                       | 117.3                   | 131.8                    | 129.5                   | 131.5                   | 84.0        | 87.2                    | 5.3                   |
| <b>82</b> <sup>[b]</sup> | 7.25                      | 7.39                     | 7.53                     | /                    |                       | 117.9                   | 132.2                    | 129.7                   | 132.1/                  | 89.7        | /                       | /                     |
|                          |                           |                          |                          |                      |                       |                         |                          |                         | 130.8                   |             |                         |                       |
| <b>83</b> <sup>[b]</sup> | 7.18                      | 7.33                     | 7.50                     | 1.99                 |                       | 117.5                   | 132.4                    | 129.7                   | 131.9                   | 84.7        | 87.4                    | 5.9                   |

[a] in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . [b] in  $\text{CDCl}_3$ .

In den IR-Spektren der Verbindungen **80–83** sind im Bereich der  $C\equiv C$ -Schwingung keine Banden zu beobachten. In den Raman-Spektren der Verbindungen **80** und **82** werden drei bzw. zwei Banden in diesem Bereich detektiert (**80**:  $2221\text{ cm}^{-1}$ ,  $2139\text{ cm}^{-1}$  und  $2096\text{ cm}^{-1}$ ; **82**:  $2147\text{ cm}^{-1}$  und  $2106\text{ cm}^{-1}$ ), die im Vergleich zu den Banden von freiem Diphenylacetylen ( $2224\text{ cm}^{-1}$ ,  $2189\text{ cm}^{-1}$  und  $2154\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[438]</sup> zu geringeren Wellenzahlen verschoben sind. Folglich führt die Koordination der  $C\equiv C$ -Einheit an das Kupferatom zu einer geringen Schwächung der  $C\equiv C$ -Bindung. Allerdings ist im Raman-Spektrum der Verbindung **82** bereits eine schwache Fluoreszenz zu beobachten, weshalb vermutlich auch nur zwei Signale beobachtet werden. Die Komplexe **81** und **83** fluoreszieren so stark, dass die Aufnahme von Raman-Spektren nicht möglich ist. Die geringe Koordinationsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{Alkin}}$  und  $\Delta\tilde{\nu}(C\equiv C)$  belegen die schwache Koordination der Kationen  $[(\text{Carben})\text{Cu}]^+$  an das jeweilige Alkin sowie die fehlende  $\pi$ -Donation des kationischen Komplexes.

Außerdem wurden von den Komplexen **80** und **83** Kristalle erhalten, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 72).

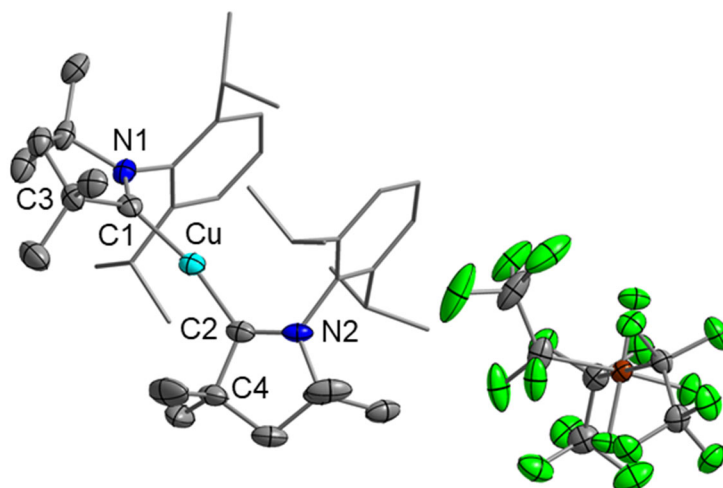


**Abbildung 72:** Molekülstrukturen von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]\text{FAP}$  (**80**; links) und  $[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{Cu}(\text{PhC}\equiv\text{CMe})]\text{FAP}$  (**83**; rechts) im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; *i*Pr- und Phenylgruppen sind als Drahtmodell dargestellt). Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Von Verbindung **80** ist nur eines von zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **80** (Durchschnitt aus zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit): Cu–C1 1.8873(18), Cu–C2 2.045(2), Cu–C3 2.066(2), C2–C3 1.218(3), C2–C4 1.443(3), C3–C5 1.444(3), N1–C1 1.352(2), N2–C1 1.356(2); C1–Cu–C2 164.12(8), C1–Cu–C3 161.15(8), C2–C3–C5 172.8(2), C3–C2–C4 174.5(2); **83**: Cu–C1 1.888(8), Cu–C2 2.069(7), Cu–C3 2.049(8), C2–C3 1.240(12), C2–C4 1.428(11), C3–C5 1.482(12), N–C1 1.292(11), C1–C6 1.529(9); C1–Cu–C2 171.4(3), C1–Cu–C3 153.4(3), C2–C3–C5 171.1(9), C3–C2–C4 168.5(8).

Die Verbindung **80** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  und der Komplex **83** in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pna2_1$  mit einem (**83**) bzw. zwei (**80**)

Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Das Kupferatom in beiden Komplexen ist vom NHC-Liganden und dem entsprechenden Alkin-Liganden koordiniert. Die Alkin-Liganden sind jeweils  $\eta^2$ -koordiniert. Die Cu–C<sub>Alkin</sub>-Bindungslängen betragen 2.045(2) Å und 2.066(2) Å (**80**) bzw. 2.049(8) Å und 2.069(7) Å (**83**). Diese Bindungslängen unterscheiden sich kaum und folglich hat das Substitutionsmuster des Alkins nur einen geringen Einfluss auf  $d(\text{Cu}-\text{C}_2)$  und  $d(\text{Cu}-\text{C}_3)$ . Die Bindungslängen zwischen dem Kupferatom und den Alkin-Kohlenstoffatomen in **80** sind etwas länger als die Cu–C-Abstände in den Verbindungen [(HFacac)Cu(PhC≡CPh)] (HFacac = Hexafluoracetylacetonat)<sup>[439]</sup> und [{" $\mu$ -PhC(=O)O}Cu(PhC≡CPh)]<sub>2</sub> (1.933(15)–1.992(12) Å).<sup>[440]</sup> Die Abstände zwischen den Alkin-Kohlenstoffatomen C2 und C3 betragen 1.218(3) (**80**) und 1.240(12) Å (**83**) und sind somit beide nur geringfügig länger als der C≡C-Abstand im freien Alkin (durchschnittlicher Wert für C≡C-Dreifachbindungen: 1.202(5) Å;<sup>[441]</sup> in Diphenylacetylen: 1.205(2) Å),<sup>[442]</sup> was ein weiterer Beleg für die geringe  $\pi$ -Rückbindung der Kationen [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu]<sup>+</sup> bzw. [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu]<sup>+</sup> zu den Alkin-Liganden ist. Ein weiteres Resultat der schwachen Rückbindung sind die großen Deformationswinkel C3–C2–C4 und C2–C3–C5 (168.5(8)–174.5(2) °) in den Verbindungen **80** und **83**.<sup>[440]</sup>

Einige der beschriebenen kationischen Komplexe sind nur begrenzt stabil in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder CHCl<sub>3</sub> und nach einigen Tagen in Lösung sind in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Lösungen die Signale der Bis(carben)-Komplexe [(Dipp<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Cu]FAP (**44**) bzw. [(cAAC<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>Cu]FAP (**84**) zu beobachten. Außerdem bildeten sich beim Versuch die Verbindung [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(N≡CMe)]FAP (**68**) zu kristallisieren, Kristalle von **84**, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 73).



**Abbildung 73:** Molekülstruktur von  $[(cAAC^{Me})_2Cu]FAP$  (**84**) im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; *i*Pr- und Phenylgruppen sind als Drahtmodell dargestellt). Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu–C1 1.928(3), Cu–C2 1.918(3), N1–C1 1.295(4), C1–C3 1.520(4), N2–C2 1.307(4), C2–C4 1.517(4); C1–Cu–C2 168.09(13).

Die Verbindung **84** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Kupferatom ist linear von den beiden  $cAAC^{Me}$ -Liganden umgeben ( $\angle C1-Cu-C2 = 168.09(13)^\circ$ ) und die Bindungslängen Cu–C1 (1.928(3) Å) und Cu–C2 (1.918(3) Å) sind etwas länger als in den anderen in dieser Arbeit beschriebenen kationischen Komplexe mit diesem Liganden (1.8853(17)–1.902(2) Å). Das Kation von Komplex **84** wurde bereits von Steffen *et al.* dargestellt.<sup>[443]</sup> Die Struktur des Kations des Komplexes **84** weist im Vergleich zu den Strukturen der Verbindungen  $[(cAAC^{Me})_2Cu]X$  ( $X = Cl, Br, I, [PF_6]$ ) keine signifikanten Unterschiede auf.<sup>[443]</sup>

### 3.4.4 Versuche zur Verwendung von $[(NHC)Cu(LB)]FAP$ in der Katalyse

Einige der dargestellten Kupfer-Komplexe wurden in Bezug auf ihre mögliche Anwendung als Katalysator für verschiedene organische Reaktionen untersucht. Die Hydroaminierung von ungesättigten organischen Verbindungen mit Aminen stellt eine wichtige Reaktion zur Bildung von N–C-Bindungen und zur Funktionalisierung von Alkinen und Olefinen dar.<sup>[444]</sup> Deshalb wurde untersucht ob die Verbindungen  $[(Dipp_2Im)Cu(C_6Me_6)]FAP$  (**49**) und  $[(Dipp_2Im)Cu(NH_2Ph)]FAP$  (**70**) in der Lage sind, solche Reaktionen zu katalysieren. Dafür wurde in Versuchen im NMR-Maßstab Anilin zusammen mit Styrol, Phenylacetylen oder 1-Pentin in Toluol- $d_8$  gelöst und mit einer katalytischen Menge (5 mol-%) des entsprechenden Kupfer-Komplexes versetzt. Die



Lösungen wurden für 16 h auf 120°C erhitzt, aber in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Reaktionsgemische wurden keine Signale, die auf eine Produktbildung schließen lassen, beobachtet. Auch die Akzeptor-substituierten und somit reaktiveren Styrol-Derivate 4-Fluorstyrol, Pentafluorstyrol und 2-Vinylnaphthalin konnten in Anwesenheit des Komplexes **70** (5 mol-%) unter den genannten Bedingungen nicht zur Reaktion mit Anilin gebracht werden.

Fukuzawa *et al.* verwendeten die neutralen Kupfer-Komplexe [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(I)] und [(Mes<sub>2</sub>Im)Cu(I)] als Katalysatoren für die Thiolierung von Benzothiazol mit Thiophenol.<sup>[445]</sup> Folglich wurden die Verbindungen **49**, [(Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H2</sup>)Cu(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)]**FAP** (**63**) und [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)]**FAP** (**64**) als Katalysatoren für diese Reaktion getestet. In Gegenwart katalytischer Mengen (10 mol-%) der Kupfer-Komplexe wurde auch nach dem Erhitzen auf 130°C für 16 h keine Reaktion zwischen Benzothiazol und Thiophenol beobachtet.

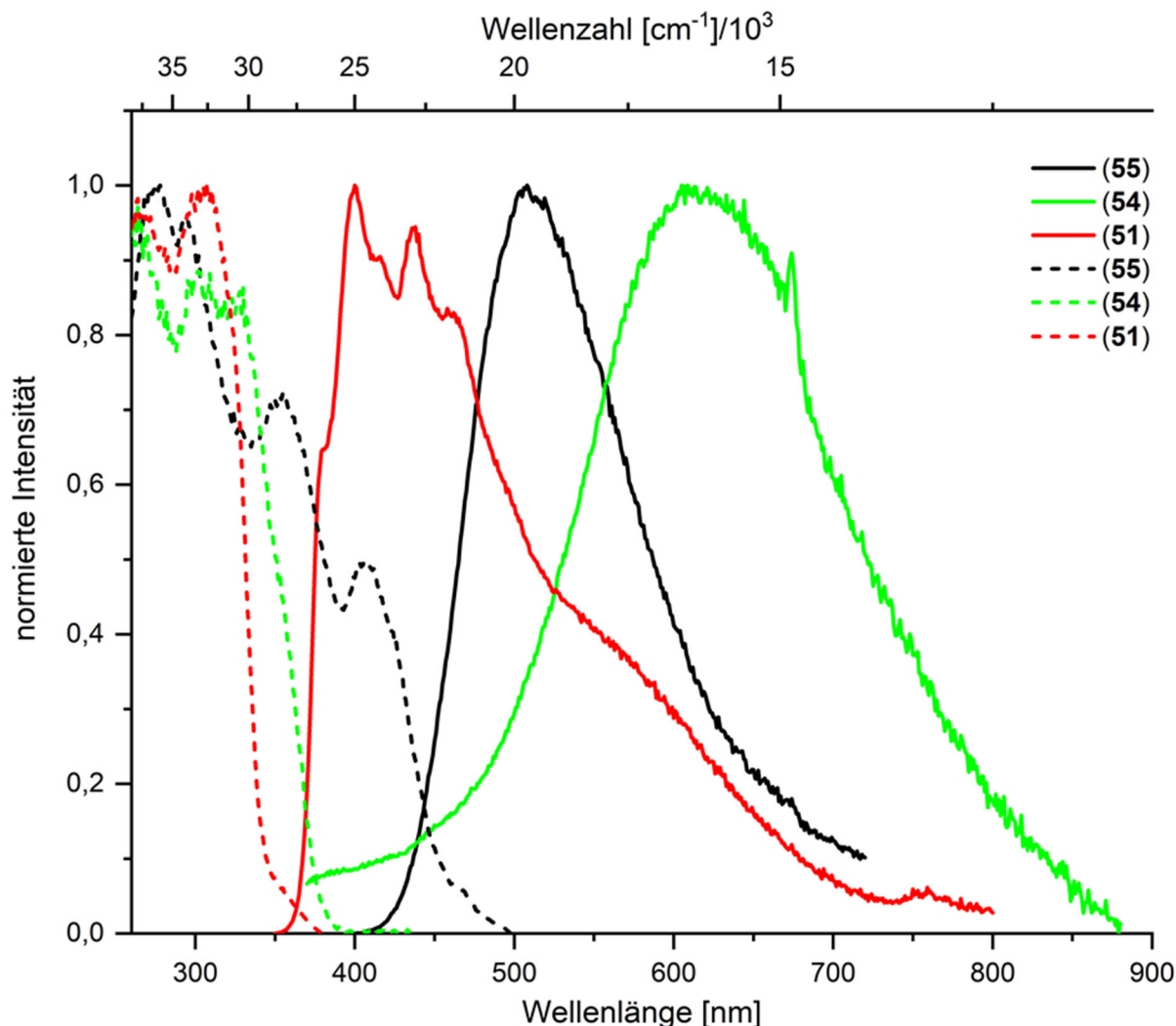
Des Weiteren wurde die Möglichkeit der Kupplung zweier Aldehyde zu einem Ester, der sogenannten Tishchenko-Reaktion,<sup>[446]</sup> in Anwesenheit der Komplexe **49** bzw. **64** untersucht. Jedoch waren nach dem Erhitzen einer Mischung aus Benzaldehyd, 2-Brombenzaldehyd und des entsprechenden Kupfer-Komplexes (10 mol-%) in CDCl<sub>3</sub> auf 60°C über Nacht keine neuen Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zu beobachten.

### 3.4.5 Photophysikalische Eigenschaften einiger dargestellter Kupfer-Komplexe

Seit einiger Zeit werden Cu-Verbindungen in Bezug auf Anwendungsmöglichkeiten in elektrolumineszenten Geräten untersucht, da Kupfer kostengünstiger ist als die häufig verwendeten Metalle Iridium und Platin.<sup>[447]</sup> 2016 beobachteten Linnolahti, Credginton, Bochmann *et al.*, dass die Komplexe [(cAAC<sup>Ad</sup>)Cu(X)] (X = Cl, Br, I) bei der Bestrahlung mit UV-Licht (λ = 365 nm) starke Photolumineszenz mit Quantenausbeuten von bis zu 96 % aufwiesen.<sup>[448]</sup> Seitdem wurden viele weitere lineare Carben-stabilisierte Kupfer(I)-Komplexe synthetisiert und in Bezug auf ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht.<sup>[405,443,449]</sup>

Bei der Bestrahlung einiger der in dieser Arbeit dargestellten Kupfer-Komplexe mit UV-Licht wurde Fluoreszenz beobachtet. Diese Verbindungen wurden daraufhin eingehender auf ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Die Emissions-

und Anregungsspektren der Verbindungen  $[(t\text{Bu}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{Mes})]$  (**51**),  $[(\text{Dipp}_2\text{Im}^{\text{H}_2})\text{Cu}(\text{Mes})]$  (**54**) und  $[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{Cu}(\text{Mes})]$  (**55**) wurden sowohl im Festkörper als auch in THF-Lösung gemessen. Allerdings weisen die in Lösung aufgenommenen Spektren Anzeichen von Zersetzung der Komplexe auf, weswegen auf diese nicht weiter eingegangen wird. Die Anregungs- (unterbrochene Linien) und Emissionsspektren (durchgezogene Linien) von amorphen Proben der Verbindungen **51**, **54** und **55** sind in Abbildung 74 aufgeführt.



**Abbildung 74:** Anregungs- (unterbrochene Linien) und Emissionsspektren (durchgezogene Linien) amorpher Proben der Verbindungen  $[(t\text{Bu}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{Mes})]$  (**51**; rot),  $[(\text{Dipp}_2\text{Im}^{\text{H}_2})\text{Cu}(\text{Mes})]$  (**54**; grün) und  $[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{Cu}(\text{Mes})]$  (**55**; schwarz).

Im Anregungsspektrum von Komplex **51** werden zwei Absorptionsbanden bei 267 nm und 308 nm beobachtet, die im Vergleich zu den Banden der Verbindungen **54** (326 nm) und **55** (274 nm, 295 nm, 353 nm und 406 nm) leicht blauverschoben sind. In den Emissionsspektren dieser Komplexe weist der Komplex **54** bei 610 nm das Emissionsmaximum auf und die Emissionsmaxima von **51** (399 nm, 438 nm, 462 nm

und 575 nm) und **55** (508 nm) sind verglichen mit dieser Bande hypsochrom verschoben. Die Verbindung **55** zeigt drei Lumineszenz-Lebenszeiten von 0.042  $\mu$ s, 0.244  $\mu$ s und 1.017  $\mu$ s, wobei die Lebensdauer von 0.244  $\mu$ s den höchsten Anteil hat. Die Lebensdauern sind ungewöhnlich kurz für Kupfer(I)-Komplexe und liegen im Bereich für thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (thermally activated delayed fluorescence; TADF), was eine wichtige Eigenschaft zur Erreichung hoher externer Quantenausbeuten von OLEDs (organic light emitting diode) ist.<sup>[447b,450]</sup> Die Lebenszeiten der angeregten Zustände der Verbindungen **51** (102.6  $\mu$ s und 484.5  $\mu$ s) und **54** (6.9  $\mu$ s und 33.9  $\mu$ s) sind deutlich länger und weisen auf Phosphoreszenz hin. Die Verbindungen **54** und **55** sind sehr schwache Emitter mit Quantenausbeuten von weniger als 1 %. Die Verbindung **51** emittiert stärker und die Quantenausbeute beträgt 19 %. Der einzige vergleichbare Kupfer-Mesitylkomplex, der in Bezug auf seine photophysikalischen Eigenschaften untersucht wurde, ist [(DAC)Cu(Mes)] (DAC = 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-5,5-dimethyl-4,6-diketopyrimidinyl-2-yliden). Dieser ist weder in Lösung noch als Feststoff ein Emitter.<sup>[449a]</sup> Bertrand, Thompson *et al.*<sup>[449b]</sup> und Steffen *et al.*<sup>[443]</sup> synthetisierten cAAC-stabilisierte Kupfer-Komplexe, die Phosphoreszenz und hohe Quantenausbeuten zeigten. Im Gegensatz hierzu sind der *tert*-Butoxylato-Komplex [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(O<sup>t</sup>Bu)] (**61**) sowie der verwandte Mesityl-Komplex **55** sehr schwache Emitter (Quantenausbeute < 1 %). Die Absorptionsbanden der Verbindung **61** (296 nm, 353 nm und 378 nm) liegen bei ähnlichen Energien wie die des Komplexes **55** (274 nm, 295 nm, 353 nm und 406 nm). Jedoch ist die Emissionsbande von **61** (567 nm) bei deutlich höherer Wellenlänge zu finden als die der Verbindung **55** (508 nm). Außerdem sind die angeregten Zustände von **61** deutlich langlebiger (12.3  $\mu$ s und 20.0  $\mu$ s) als die von **55** (0.042  $\mu$ s, 0.244  $\mu$ s und 1.017  $\mu$ s) und vielmehr mit den Lebensdauern der angeregten Zustände von **54** (6.9  $\mu$ s und 33.9  $\mu$ s) zu vergleichen. Folglich beeinflussen sowohl die Wahl des Carbens als auch des Coliganden die photophysikalischen Eigenschaften der dargestellten Kupfer-Komplexe. Allerdings konnte kein Trend erkannt werden, was eine gezielte Optimierung einzelner Parameter erschwert.

Neben den neutralen Kupfer-Komplexen **51**, **54**, **55** und **61** wurde auch die Verbindung [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)FAP] (**74**) eingehender untersucht. Diese weist im Anregungsspektrum Banden bei 306 nm und 326 nm und im Emissionsspektrum eine Bande bei 460 nm auf, welche sehr ähnlich zu den Banden des von Steffen *et al.* untersuchten [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Salzes (Absorption: 314 nm; Emission: 484 nm) sind.<sup>[405]</sup> Auch die

Lebensdauer des angeregten Zustands des Kations der Verbindung **74** (17.9  $\mu\text{s}$ ) ist nahezu unbeeinflusst vom Gegenion ( $[\text{BF}_4]^-$ -Salz: 17  $\mu\text{s}$ ).<sup>[405]</sup> Die wichtigsten photophysikalischen Eigenschaften der Verbindungen **51**, **54**, **55**, **61** und **74** sind in Tabelle 12 festgehalten.

**Tabelle 12:** Photophysikalische Daten der Verbindungen **51**, **54**, **55**, **61** und **74**.

|           | $\lambda_{\text{exc}}$ [nm] | $\lambda_{\text{em}}$ [nm] | $\tau$ [ $\mu\text{s}$ ]<br>(rel%)           | $\Phi$ |
|-----------|-----------------------------|----------------------------|--|--------|
| <b>51</b> | 308, 267                    | 399, 438, 462, 575         | 102.6 (42 %)<br>484.5 (58 %)                 | 0.19   |
| <b>54</b> | 326                         | 610                        | 6.9, 33.9                                    | <0.01  |
| <b>55</b> | 406, 353, 295, 274          | 508                        | 0.042 (28 %)<br>0.244 (51 %)<br>1.017 (21 %) | <0.01  |
| <b>61</b> | 378, 353, 296               | 567                        | 12.3, 20.0                                   | <0.01  |
| <b>74</b> | 326, 306                    | 460                        | 17.9   |        |

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeine Anmerkungen

#### 4.1.1 Arbeitstechniken

Alle Arbeitsschritte, die hydrolyse- und oxidationsempfindliche Verbindungen beinhalteten, wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Hierzu wurden sämtliche Reaktions- und Aufbewahrungsgefäße über Schlauchverbindungen an eine Hochvakuumapparatur angeschlossen, dreimal bis zu einem Druck von  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar bis  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar evakuiert und unter Argonatmosphäre gesetzt. Das verwendete Argon wurde von Linde bezogen und vor der Verwendung über Silicagel und Phosphorpentoxid getrocknet. Die Einwaage hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoffe, deren Aufbewahrung sowie die Probenvorbereitung für spektroskopische Analysen erfolgte in Gloveboxen der Firma Braun (Uni Lab MB 150B-G-I) bzw. der Firma Innovative Technology (Pure Lab HE-2GB) unter nachgereinigter Argonatmosphäre oder mittels klassischer Schlenktechnik.

#### 4.1.2 Lösungsmittel

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt, getrocknet und mit Argon gesättigt, vor ihrer Verwendung frisch destilliert oder in Schlenkgefäßen unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt. Benzol, Toluol, Tetrahydrofuran (THF), Diethylether (Et<sub>2</sub>O) und 1,4-Dioxan wurden über Natrium und Benzophenon getrocknet oder aus einer SPS-Anlage (Solvent Purification System) der Firma Innovative Technology bezogen. Acetonitril, Dichlormethan und *n*-Hexan wurden ebenfalls aus einer SPS-Anlage bezogen. 1,2-Difluorbenzol wurde über Molsieb (4 Å) und *n*-Pentan über Lithiumaluminiumhydrid getrocknet. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel Toluol-*d*<sub>8</sub>, THF-*d*<sub>8</sub> und C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> wurden auf analoge Weise getrocknet und anschließend über Molsieb (4 Å) gelagert. CD<sub>3</sub>CN wurde über Molsieb (3 Å) getrocknet und CDCl<sub>3</sub> sowie CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden über Molsieb (4 Å) getrocknet.

### 4.1.3 Startmaterialien

Alle Startmaterialien wurden von den Chemikalienanbietern ABCR und Sigma Aldrich sowie der Chemikalienausgabe der Universität Würzburg bezogen und in der Regel ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt. Das Phosphoran  $(C_2F_5)_3PF_2$  wurde von der Firma Merck KGaA (Darmstadt, Deutschland) zur Verfügung gestellt.

Die folgenden Übergangsmetall-Komplexe und *N*-heterozyklischen Carbene wurden in der Arbeitsgruppe nach literaturbekannten Synthesevorschriften dargestellt:

$[Ni_2(iPr_2Im)_4\{\mu-(\eta^2:\eta^2)-COD\}]$ ,<sup>[365a]</sup>  $[(Dipp_2Im)Cu(Cl)]$ ,<sup>[451]</sup>  $[(cAAC^{Me})Cu(Cl)]$ ,<sup>[452]</sup>  
 $[(Mes_2Im)Cu(F)]$ ,<sup>[377b]</sup>  $Me_2Im$ ,<sup>[453]</sup>  $nPr_2Im$ ,<sup>[453]</sup>  $iPr_2Im$ ,<sup>[365a,453]</sup>  $tBu_2Im$ ,<sup>[454]</sup>  $Me_2Im^{Me}$ ,<sup>[455]</sup>  
 $nPr_2Im^{Me}$ ,<sup>[456]</sup>  $iPr_2Im^{Me}$ ,<sup>[455]</sup>  $iPrMelm$ ,<sup>[453]</sup>  $EtMelm^{Me}$ ,<sup>[457]</sup>  $tBuMelm$ ,<sup>[458]</sup>  $Dipp_2Im$ ,<sup>[459]</sup>  
 $Dipp_2Im^{H_2}$ ,<sup>[459]</sup>  $Mes_2Im$ ,<sup>[459]</sup>  $cAAC^{Me}$ .<sup>[460]</sup>

### 4.1.4 Spektroskopische Methoden

#### *Infrarot- und Raman-Spektroskopie*

Die IR-Spektren wurden an einem Alpha Platinum-ATR-Spektrometer der Firma Bruker vermessen. Die eingesetzten Substanzen wurden als Reinsubstanzen mit einem Diamantaufsatz gemessen und die Spektren im Bereich von  $400\text{ cm}^{-1}$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  und einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Messung der Raman-Spektren erfolgte auf einem MultiRAM FT-Raman-Spektrometer der Firma Bruker mit einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  im Bereich von  $50\text{ cm}^{-1}$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Dabei wurde ein Nd/YAG Laser mit einer Anregungswellenlänge von 1064 nm verwendet. Bei den Angaben der Intensitäten der einzelnen Schwingungsbanden wurden folgende Zuordnungen getroffen: sehr schwach (vw), schwach (w), mittel (m), stark (s), sehr stark (vs).

#### *Kernresonanzspektroskopie*

Die NMR-Spektren wurden mit den Geräten Bruker Avance Nanobay 400, Bruker Avance NEO 400 ( $^1H$ : 400.1 MHz,  $^{13}C$ : 100.6 MHz,  $^{19}F$ : 376.8 MHz,  $^{31}P$ : 162.0 MHz) und Bruker Avance 500 ( $^1H$ : 500.1 MHz,  $^{13}C$ : 125.8 MHz,  $^{19}F$ : 470.5 MHz,  $^{31}P$ : 202.4 MHz) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  der einzelnen Resonanzen werden in parts per million (ppm) angegeben und beziehen sich auf das

interne Restprotonensignal des jeweiligen deuterierten Lösungsmittels  $\text{CHCl}_3$  ( $^1\text{H}$ :  $\delta = 7.26$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$  ( $^1\text{H}$ :  $\delta = 7.16$  ppm,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\text{CDHCl}_2$  ( $^1\text{H}$ :  $\delta = 5.32$  ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ),  $\text{C}_4\text{D}_7\text{HO}$  ( $^1\text{H}$ :  $\delta = 3.58$  ppm, 1.72 ppm,  $\text{THF-}d_8$ ),  $\text{CD}_2\text{HCN}$  ( $^1\text{H}$ :  $\delta = 1.94$  ppm,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) bzw. auf die Resonanzen des natürlich auftretenden  $^{13}\text{C}$ -Isotops des deuterierten Lösungsmittels  $\text{CDCl}_3$  ( $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 77.16$  ppm),  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 128.06$  ppm),  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 53.84$  ppm),  $\text{THF-}d_8$  ( $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 67.21$  ppm, 25.31 ppm),  $\text{CD}_3\text{CN}$  ( $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 118.26$  ppm, 1.32 ppm), externes  $\text{Cl}_3\text{CF}$  ( $^{19}\text{F}$ :  $\delta = 0$  ppm) und externe 85 %ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 0$  ppm). Alle Kopplungskonstanten ( $J$ ) werden in Hertz (Hz) ohne Berücksichtigung des Vorzeichens angegeben. Für die Angabe der Multiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, sept = Septett, m = Multipllett, br = breit.  $^{\text{TS}}J$  bezeichnet eine Kopplung durch den Raum. Die Zuordnung der Protonenresonanzen wurde mit Hilfe von  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY und  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -COSY Korrelationsexperimenten durchgeführt. Alle  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden Protonenbreitband entkoppelt aufgenommen. Die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen wurden anhand von  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC und  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMBC Korrelationsexperimenten zugeordnet. Sofern möglich, wurden die entsprechenden Resonanzen durch Indizes den jeweiligen Gruppen im Molekül zugeordnet.

Die Festkörper-NMR-Spektren (MAS; magic-angle spinning) wurden auf einem Bruker DSX-400 Festkörper-Spektrometer ( $^{13}\text{C}$ : 100.6 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 162.0 MHz) unter Verwendung von „Bottom-Layer“-Rotoren aus  $\text{ZrO}_2$  (4 mm Außendurchmesser) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen wurden durch das Einstellen des Tieffeld-Signals von externem Adamantan auf 38.48 ppm entsprechend den IUPAC-Empfehlungen mit  $\Xi[^{13}\text{C}] = 25.145020$  MHz und  $\Xi[^{31}\text{P}] = 40.480742$  MHz kalibriert.<sup>[461]</sup>

Proben von hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Verbindungen wurden grundsätzlich unter Intergasbedingungen abgefüllt. Bei temperaturabhängigen NMR-Experimenten wurde der Probenkopf samt Probe auf die entsprechende Temperatur gebracht. Erst nach Erreichen der Temperaturkonstanz wurde das Experiment gestartet.

Unter den Messbedingungen konnten die Signale der Kohlenstoffatome der Pentafluorethyl-Gruppen in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der  $\text{NHC}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ -Addukte sowie des **FAP**-Anions und verwandter Phosphat-Anionen nicht detektiert werden.

### *Photophysikalische Messungen*

Die Anregungs- und Emissionsspektren wurden mit einem Edinburgh Instruments FLSP920-Spektrometer, das mit einem Doppel-Monochromator sowohl für die Anregung als auch für die Emission ausgestattet ist und im rechtwinkligen Geometriemodus arbeitet, aufgenommen. Alle Spektren wurden vollständig um die spektrale Reaktion des Geräts korrigiert.

Die Fluoreszenz-Quantenausbeuten wurden mit Hilfe einer kalibrierten Ulbricht-Kugel (Innendurchmesser: 150 mm) von Edinburgh Instruments, die mit dem beschriebenen FLSP920-Spektrometer kombiniert wurde, gemessen. Für Messungen in Lösung und im Festkörper wurde die Wellenlänge des langwelligsten Absorptionsmaximums im entsprechenden Lösungsmittel als Anregungswellenlänge verwendet.

Die Lumineszenz-Lebensdauern wurden mit einer gepulsten  $\mu$ F920 60 W Xenon Blitzlampe mit einer Wiederholrate von 100 Hz und einem Mehrkanal-Skalierungsmodul (**51, 54, 61, 74**) oder mittels der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählungs-Methode unter Verwendung des gleichen FLSP920-Spektrometers mit einer Pikosekunden-gepulsten Laserdiode mit einem Emissionsmaximum von 376.6 nm (**55**) aufgenommen. Die Halbwertsbreite der Laserpulse betrug 72.6 ps und die Apparatefunktion hatte eine Halbwertsbreite von ca. 1.0 ns, und wurde aus der Streuung einer Ludox-Lösung bei der Anregungswellenlänge bestimmt. Die Zerfallsraten wurden bis mindestens 10000 Zählungen im Spitzenkanal mit einer Aufzeichnungslänge von mindestens 1000 Kanälen aufgezeichnet. Der Bandpass des Monochromators wurde so eingestellt, dass eine Signalzählrate  $< 10$  kHz erreicht wurde. Zur Analyse der Daten wurde die iterative Rückfaltung der Apparatefunktion mit einer Abklingfunktion und die Methode der nicht-linearen kleinsten Quadrate verwendet. Die Anpassungsgüte des Modells wurde anhand des berechneten Wertes des reduzierten  $\chi^2$  und visueller Prüfung der gewichteten Residuen beurteilt.



#### 4.1.5 Analytische Methoden

##### *Mikroelementaranalysen*

Die prozentuale Zusammensetzung der Elemente (C, H, N) wurde durch Verbrennungsanalyse mit einem ELEMENTAR Vario Micro Cube (C, H, N, S) der Firma Elementar Analysensysteme GmbH bestimmt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

##### *Hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS)*

Die Massenspektren wurden auf einem Thermo Scientific Exactive Plus Massenspektrometer, das mit einem Orbitrap Mass Analyzer ausgestattet ist, aufgenommen. Die Messungen wurden unter Verwendung einer ASAP/APCI-Quelle mit einer Coronanadel und einer Trägergastemperatur von 250°C bzw. 400°C aufgenommen. Die Aufnahme der ESI-Spektren erfolgte durch eine HESI-Quelle. Die Temperatur des Hilfsgases betrug hierbei 50°C.

##### *Differentialthermoanalyse (DSC)*

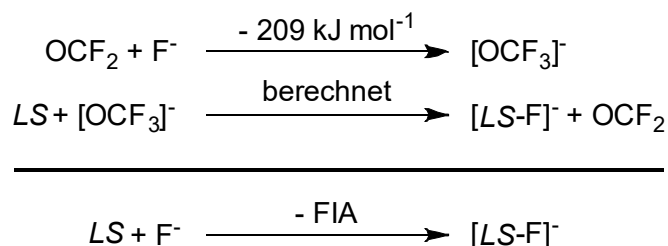
Thermische Untersuchungen wurden mit einem DSC-204F Phoenix 240-12-0445-L-Gerät der Firma Netzsch in einem Temperaturbereich von -20°C bis 500°C und einer Aufheizrate von 10 K·min<sup>-1</sup> durchgeführt.

#### 4.1.6 Quantenmechanische Berechnungen

Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Programm Turbomole (V7.2 und V7.3) durchgeführt.<sup>[462]</sup> Zur Geometrie-Optimierung wurden (RI)-DFT-Rechnungen<sup>[463]</sup> und die Funktionale BP-86<sup>[464]</sup> bzw. PBE0<sup>[465]</sup> sowie die Basisätze def2-SV(P) bzw. def2-TZVP für alle Atome verwendet.<sup>[466]</sup> Die Schwingungsfrequenzen wurden mit dem AOFORCE-Modul<sup>[467]</sup> auf dem gleichen Theorie-Level berechnet, um zu überprüfen, dass es sich bei den ermittelten Strukturen um Minimumstrukturen handelt (keine imaginären Frequenzen).

Zur Berechnung der Fluorid-Ionen-Affinitäten in Kapitel 3.1 wurde die Methode von Christe *et al.*<sup>[138]</sup> und Krossing und Raabe<sup>[139b]</sup> unter Verwendung des Funktional BP-86 und des def2-SV(P)-Basissatzes für alle Atome angewendet.

Da die Elektronen-Affinität eines Fluoratoms quantenmechanisch nur schwer zugänglich ist, wurde von Christe die FIA von COF<sub>2</sub>, die experimentell zugänglich ist (−209 kJ·mol<sup>−1</sup>), als Ankerpunkt verwendet.<sup>[138]</sup> Die FIA einer *Lewis*-Säure (*LS*) kann gemäß den folgenden isodesmischen Reaktionen ermittelt werden:<sup>[139b]</sup>



Die Strukturen und relativen Energien der Isomere der Addukte **1** und **9** (Kapitel 3.2) wurden unter Verwendung des Funktional PBE0 und des Basissatzes def2-TZVP für alle Atome berechnet.

Für die Berechnung der Energien der Metall-Komplexe (Kapitel 3.3) wurden ausgehend von optimierten Strukturen (DFT, def2-TZVP/PBE0) Single Point-Rechnungen auf dem gleichen Theorie-Level unter Verwendung des COSMO-Modells durchgeführt,<sup>[468]</sup> um Lösungsmittelleffekte zu berücksichtigen. Für CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde die Dielektrizitätskonstante ε<sub>r</sub> = 9.08 verwendet.

## 4.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

### 4.2.1 Synthesen nach Literaturvorschriften

#### Darstellung von *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(F)] (29)<sup>[365a]</sup>

Hexafluorbenzol (154  $\mu$ L, 1.33 mmol) wird bei Raumtemperatur zu einer Suspension von [Ni<sub>2</sub>(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>{ $\mu$ -( $\eta^2$ : $\eta^2$ )-COD}] (465 mg, 555  $\mu$ mol) in Toluol (20 mL) gegeben und die resultierende Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (15 mL) suspendiert und filtriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 500 mg (907  $\mu$ mol, 82 %) eines gelben Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 6.52 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH), 6.26 (s, 4 H, N-CH-CH-N), 1.42 (br, 12 H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.10 (br, 12 H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.7 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 174.8 (N-C-N), 116.0 (N-CH-CH-N), 52.1 (*i*Pr-CH), 24.4 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 22.4 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = -116.2 (d, 2 F, <sup>3</sup>J<sub>F-F</sub> = 29 Hz, aryl-C<sub>ortho</sub>F), -163.4 (t, 2 F, <sup>3</sup>J<sub>F-F</sub> = 20 Hz, aryl-C<sub>para</sub>F), -165.2 (m, 2 F, aryl-C<sub>meta</sub>F), -375.4 (s, 1 F, Ni-F).

#### Darstellung von *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(4-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)(F)] (30)<sup>[365b]</sup>

Octafluortoluol (89.3  $\mu$ L, 632  $\mu$ mol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [Ni<sub>2</sub>(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>{ $\mu$ -( $\eta^2$ : $\eta^2$ )-COD}] (265 mg, 316  $\mu$ mol) in THF (15 mL) gegeben und die resultierende Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (15 mL) suspendiert und filtriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 294 mg (489  $\mu$ mol, 77 %) eines gelben Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 6.48 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, *i*Pr-CH), 6.23 (s, 4 H, N-CH-CH-N), 1.40 (br, 12 H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.08 (br, 12 H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 174.0$  (N-C-N), 116.2 (N-CH-CH-N), 52.2 (*i*Pr-CH), 24.4 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 22.4 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = -55.3$  (t, 3 F,  $^4J_{\text{F-F}} = 21$  Hz,  $\text{CF}_3$ ),  $-115.8$  (m, 2 F, aryl-*C*<sub>ortho</sub>F),  $-146.2$  (m, 2 F, aryl-*C*<sub>meta</sub>F),  $-372.9$  (s, 1 F, Ni-F).

### Darstellung von *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(4-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)(F)] (31)<sup>[365b]</sup>

Decafluorbiphenyl (242 mg, 724  $\mu\text{mol}$ ) und [Ni<sub>2</sub>(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>{ $\mu$ -( $\eta^2$ : $\eta^2$ )-COD}] (300 mg, 362  $\mu\text{mol}$ ) werden in THF (15 mL) gelöst und die resultierende Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (10 mL) suspendiert und filtriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 367 mg (525  $\mu\text{mol}$ , 72 %) eines gelben Feststoffes.

**$^1\text{H}$ -NMR** (400.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 6.54$  (sept, 4 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz, *i*Pr-CH), 6.23 (s, 4 H, N-CH-CH-N), 1.43 (br, 12 H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.16 (br, 12 H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 174.4$  (N-C-N), 116.2 (N-CH-CH-N), 52.2 (*i*Pr-CH), 24.5 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 22.4 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = -116.2$  (m, 2 F, aryl-C<sub>3,5</sub>F),  $-139.8$  (m, 2 F, aryl-C<sub>2,6</sub>F),  $-143.8$  (m, 2 F, aryl-C<sub>2',6'</sub>F),  $-153.2$  (t, 2 F,  $^3J_{\text{F-F}} = 22$  Hz, aryl-C<sub>4</sub>F),  $-162.2$  (m, 2 F, aryl-C<sub>3',5'</sub>F),  $-371.5$  (s, 1 F, Ni-F).

### Darstellung von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(OtBu)]<sup>[380]</sup>

[(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(Cl)] (2.17 g, 4.45 mmol) und NaOtBu (430 mg, 4.47 mmol) werden bei Raumtemperatur in THF (20 mL) gelöst. Die resultierende Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und über Celite filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt wird *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 1.98 g (3.77 mmol, 85 %) eines farblosen Feststoffes.

**$^1\text{H}$ -NMR** (400.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 7.22$  (t, 2 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$  Hz, aryl-C<sub>para</sub>H), 7.08 (d, 4 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$  Hz, aryl-C<sub>meta</sub>H), 6.33 (s, 2 H, N-CH-CH-N), 2.61 (sept, 4 H,

$^3J_{\text{H-H}} = 6.7 \text{ Hz}$ , *iPr-CH*), 1.41 (d, 12 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7 \text{ Hz}$ , *iPr-CH<sub>3</sub>*), 1.32 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.08 (d, 12 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7 \text{ Hz}$ , *iPr-CH<sub>3</sub>*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.7 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta = 184.1$  (N-C-N), 145.8 (aryl-C<sub>ortho</sub>), 135.5 (aryl-C<sub>ipso</sub>), 130.5 (aryl-C<sub>para</sub>), 124.3 (aryl-C<sub>meta</sub>), 122.3 (N-CH-CH-N), 37.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.0 (*iPr-CH*), 24.9 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 24.0 (*iPr-CH<sub>3</sub>*).

Das Signal des quartären Kohlenstoffatoms der *tert*-Butylgruppe konnte nicht detektiert werden.

### Darstellung von [(Cp)<sub>2</sub>Ti(F)<sub>2</sub>] (33)<sup>[367]</sup>

Eine Lösung aus NaF (1.01 g, 24.1 mmol) in H<sub>2</sub>O (10 mL) wird bei Raumtemperatur zu einer Suspension von [(Cp)<sub>2</sub>Ti(Cl)<sub>2</sub>] (3.00 g, 12.1 mmol) in H<sub>2</sub>O (90 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein gelb-oranger Niederschlag bildet. Anschließend wird der Niederschlag abfiltriert und *in vacuo* getrocknet. Das Produkt wird bei 120°C und einem Druck von 1·10<sup>-2</sup> mbar sublimiert.

**Ausbeute:** 1.56 g (7.24 mmol, 60 %) eines gelben Feststoffes.

$^1\text{H}$ -NMR (400.3 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta = 6.41$  (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.7 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta = 119.1$ .

$^{19}\text{F}$ -NMR (376.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta = 70.8$  (s).

### Darstellung von [Cu(Mes)]<sub>n</sub> (n = 2, 5)<sup>[410a]</sup>

Eine Lösung von Mesitylmagnesiumbromid in THF (1.1 M, 46.0 mL, 50.5 mmol) wird bei -20°C portionsweise zu einer Suspension von CuCl (5.00 g, 50.5 mmol) in THF (100 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und mit Dioxan (30 mL) versetzt. Anschließend wird die Suspension weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt und über Celite filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird in Toluol (50 mL) gelöst. Zu der Lösung wird 1,4-Dioxan (30 mL) gegeben und die Suspension wird erneut über Celite filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden unter

vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (15 mL) suspendiert und filtriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (30 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 6.22 g (34.0 mmol, 67 %) eines gelben Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.3 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ = 6.63 (m, 2 H, aryl-C<sub>meta</sub>H), 2.93 (s, 6 H, aryl-C<sub>ortho</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.96 (m, 3 H, aryl-C<sub>para</sub>-CH<sub>3</sub>).

#### Darstellung von [(*i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)Cu(Mes)] (53)<sup>[414]</sup>

Eine Lösung von *i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> (197 mg, 1.09 mmol) in Benzol (5 mL) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [Cu(Mes)]<sub>n</sub> (n = 2, 5) (200 mg, 1.09 mmol) in Toluol (10 mL) gegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird auf ca. 5 mL eingeeengt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Die Fällung wird durch die Zugabe von *n*-Pentan (10 mL) vervollständigt. Das Produkt wird abfiltriert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 300 mg (826 μmol, 76 %) eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = 7.21 (s, 2 H, aryl-C<sub>meta</sub>H), 4.06 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH), 3.05 (s, 6 H, aryl-C<sub>ortho</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.49 (s, 3 H, aryl-C<sub>para</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 6 H, N-C-CH<sub>3</sub>) Überlappung mit 1.43 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.7 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = 176.1 (N-C-N), 164.0 (aryl-C<sub>ipso</sub>), 146.9 (aryl-C<sub>ortho</sub>), 133.1 (aryl-C<sub>para</sub>), 125.1 (aryl-C<sub>meta</sub>), 122.7 (N-C-CH<sub>3</sub>), 50.4 (*i*Pr-CH), 29.8 (aryl-C<sub>ortho</sub>-CH<sub>3</sub>), 24.4 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 21.8 (aryl-C<sub>para</sub>-CH<sub>3</sub>), 8.8 (N-C-CH<sub>3</sub>).

#### 4.2.2 Modifizierte Synthesevorschriften

##### Darstellung von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(F)] (32)<sup>[366,409]</sup>

Benzoylfluorid (620 μL, 5.77 mmol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(O<sup>t</sup>Bu)] (1.98 g, 3.77 mmol) in Toluol (40 mL) gegeben. Die resultierende Lösung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Anschließend wird das Produkt abfiltriert, mit Toluol (2 x 10 mL) und *n*-Hexan (3 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Anstelle von Benzoylfluorid kann auch  $\text{NEt}_3 \cdot 3\text{HF}$  als Fluorierungsmittel verwendet werden. Allerdings beträgt die Reaktionszeit in diesem Fall 6 h.

**Ausbeute:** 1.34 g (2.85 mmol, 76 %) eines farblosen Feststoffes.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta = 7.54$  (t, 2 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, aryl- $C_{\text{para}}\text{H}$ ), 7.35 (d, 4 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, aryl- $C_{\text{meta}}\text{H}$ ), 7.18 (s, 2 H, N-CH-CH-N), 2.57 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, *iPr-CH*), 1.30 (d, 12 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 1.23 (d, 12 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, *iPr-CH*<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.7 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta = 179.4$  (N-C-N), 146.1 (aryl- $C_{\text{ortho}}$ ), 134.8 (aryl- $C_{\text{ipso}}$ ), 131.0 (aryl- $C_{\text{para}}$ ), 124.6 (aryl- $C_{\text{meta}}$ ), 124.1 (N-CH-CH-N), 29.1 (*iPr-CH*), 24.8 (*iPr-CH*<sub>3</sub>), 24.0 (*iPr-CH*<sub>3</sub>).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376.7 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta = -240.5$  (br).

#### Darstellung von [(Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H2</sup>)Cu(F)] (59)<sup>[409,411]</sup>

$\text{NEt}_3 \cdot 3\text{HF}$  (18.8  $\mu\text{L}$ , 115  $\mu\text{mol}$ , 0.33 Äq.) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [(Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H2</sup>)Cu(Mes)] (54) (200 mg, 349  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (5 mL) gegeben. Die Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt wird *in vacuo* getrocknet.

Der Komplex [(Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H2</sup>)Cu(Mes)] kann auch *in situ* aus dem Carben Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H2</sup> und [Cu(Mes)]<sub>n</sub> (n = 2, 5) dargestellt und ohne Isolierung mit  $\text{NEt}_3 \cdot 3\text{HF}$  umgesetzt werden.

**Ausbeute:** 150 mg (317  $\mu\text{mol}$ , 91 %) eines farblosen Feststoffes.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta = 7.45$  (t, 2 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz, aryl- $C_{\text{para}}\text{H}$ ), 7.30 (d, 4 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz, aryl- $C_{\text{meta}}\text{H}$ ), 4.02 (s, 4 H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 3.07 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz, *iPr-CH*), 1.35 (d, 24 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz, *iPr-CH*<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.7 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta = 203.7$  (N-C-N), 147.2 (aryl- $C_{\text{ortho}}$ ), 135.1 (aryl- $C_{\text{ipso}}$ ), 130.1 (aryl- $C_{\text{para}}$ ), 124.9 (aryl- $C_{\text{meta}}$ ), 54.2 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 29.2 (*iPr-CH*), 25.5 (*iPr-CH*<sub>3</sub>), 24.0 (*iPr-CH*<sub>3</sub>).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376.7 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta = -236.9$  (br).

### 4.3 Reaktivität von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ gegenüber *Lewis*-Basen

#### 4.3.1 Darstellung der $\text{NHC}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ -Addukte

##### Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der $\text{NHC}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ -Addukte

Das Phosphoran  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  wird bei  $0^\circ\text{C}$  zu einer Lösung des entsprechenden Carbens in  $\text{Et}_2\text{O}$  gegeben und die resultierende Lösung wird 30 min bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt wird *in vacuo* getrocknet.

##### Darstellung von $\text{Me}_2\text{Im}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ (1)

Reaktion zwischen  $\text{Me}_2\text{Im}$  (220 mg, 2.29 mmol) und  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  (540  $\mu\text{L}$ , 2.29 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (8 mL).

**Ausbeute:** 903 mg (1.73 mmol, 76 %) eines orangen Feststoffes.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 5.30 (d, 2 H,  $^4J_{\text{P-H}} = 1.5$  Hz, N-CH-CH-N), 3.12 (t, 6 H,  $^{\text{TS}}J_{\text{F-H}} = 3.5$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 155.5 (N-C-N), 123.4 (N-CH-CH-N), 40.5 ( $\text{CH}_3$ ).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (470.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -78.4 (m, 3 F,  $\text{CF}_3$ ), -80.0 (m, 6 F,  $\text{CF}_3$ ), -92.5 (dbr, 2 F,  $^1J_{\text{P-F}} = 899$  Hz,  $\text{PF}_2$ ), -114.5 (dm, 2 F,  $^2J_{\text{P-F}} = 102$  Hz,  $\text{CF}_2$ ), -116.0 (dm, 4 F,  $^2J_{\text{P-F}} = 103$  Hz,  $\text{CF}_2$ ).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (202.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -142.5 (tquintt,  $^1J_{\text{P-F}} = 899$  Hz,  $^2J_{\text{P-F}} = 103$  Hz,  $^2J_{\text{P-F}} = 102$  Hz).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 2950 (vw), 2796 (vw), 1646 (vw), 1608 (vw), 1586 (vw), 1485 (w), 1406 (vw), 1373 (vw), 1300 (m), 1217 (s), 1168 (s), 1132 (s), 1123 (s), 1087 (s), 1072 (m), 1017 (w), 956 (s), 823 (m), 758 (m), 743 (m), 712 (vw), 636 (w), 616 (m), 597 (m), 562 (vs), 533 (vs), 452 (w), 428 (m).

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{F}_{17}\text{N}_2\text{P}$  berechnet (gefunden): C, 25.30 (26.57); H, 1.54 (1.89); N, 5.37 (6.23).



### Darstellung von *n*Pr<sub>2</sub>Im·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (2)

Reaktion zwischen *n*Pr<sub>2</sub>Im (284 mg, 1.87 mmol) und (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> (440 µL, 1.87 mmol) in Et<sub>2</sub>O (7 mL).

**Ausbeute:** 1.02 g (1.76 mmol, 95 %) eines orangen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ [ppm] = 5.88 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>P-H</sub> = 1.8 Hz, N-CH-CH-N), 3.94 (m, 4 H, N-CH<sub>2</sub>), 1.26 (sext, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 0.50 (t, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ [ppm] = 156.0 (N-C-N), 121.5 (N-CH-CH-N), 54.0 (N-CH<sub>2</sub>), 23.3 (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 10.8 (CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ [ppm] = -78.4 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -79.4 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -90.8 (dbr, 2 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 910 Hz, PF<sub>2</sub>), -113.8 (dm, 4 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 105 Hz, CF<sub>2</sub>), -114.4 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 103 Hz, CF<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ [ppm] = -140.0 (tquintt, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 910 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 105 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 103 Hz).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 2975 (w), 2945 (w), 2886 (w), 1664 (vw), 1610 (vw), 1590 (vw), 1566 (vw), 1480 (w), 1462 (w), 1428 (vw), 1388 (vw), 1368 (vw), 1304 (m), 1293 (m), 1213 (vs), 1184 (vs), 1149 (m), 1121 (vs), 1088 (s), 1066 (m), 1002 (w), 964 (m), 953 (s), 912 (w), 828 (s), 757 (m), 741 (m), 717 (w), 677 (vw), 635 (w), 600 (s), 558 (vs), 530 (vs), 455 (w), 431 (m).

**Elementaranalyse** für C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>F<sub>17</sub>N<sub>2</sub>P berechnet (gefunden): C, 31.16 (31.40); H, 2.79 (2.50); N, 4.84 (5.26).

### Darstellung von *i*Pr<sub>2</sub>Im·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (3)

Reaktion zwischen *i*Pr<sub>2</sub>Im (544 mg, 3.57 mmol) und (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> (840 µL, 3.57 mmol) in Et<sub>2</sub>O (10 mL).

**Ausbeute:** 1.64 g (2.84 mmol, 79 %) eines orangen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ [ppm] = 6.14 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>P-H</sub> = 1.8 Hz, N-CH-CH-N), 5.32 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.5 Hz, *i*Pr-CH), 0.84 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.5 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 155.4 (N-C-N), 119.0 (N-CH-CH-N), 53.7 (*i*Pr-CH), 23.5 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (470.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -77.7 (m, 6 F,  $\text{CF}_3$ ), -78.0 (m, 3 F,  $\text{CF}_3$ ), -88.5 (dm, 2 F,  $^1J_{\text{P-F}} = 926$  Hz,  $\text{PF}_2$ ), -111.0 (dm, 4 F,  $^2J_{\text{P-F}} = 106$  Hz,  $\text{CF}_2$ ), -114.2 (dm, 2 F,  $^2J_{\text{P-F}} = 102$  Hz,  $\text{CF}_2$ ).

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (202.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -138.4 (tquintt,  $^1J_{\text{P-F}} = 926$  Hz,  $^2J_{\text{P-F}} = 106$  Hz,  $^2J_{\text{P-F}} = 102$  Hz).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3173 (vw), 2982 (vw), 1595 (vw), 1551 (vw), 1467 (w), 1438 (vw), 1400 (w), 1379 (w), 1295 (m), 1263 (w), 1212 (vs), 1181 (vs), 1119 (vs), 1085 (vs), 957 (m), 884 (vw), 830 (m), 789 (w), 756 (m), 742 (m), 677 (vw), 658 (vw), 630 (m), 599 (s), 580 (m), 556 (vs), 532 (vs), 432 (m).

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{F}_{17}\text{N}_2\text{P}$  berechnet (gefunden): C, 31.16 (31.53); H, 2.79 (2.63); N, 4.84 (4.78).

#### Darstellung von $\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ (**4**)

Reaktion zwischen  $\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$  (128 mg, 1.03 mmol) und  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  (240  $\mu\text{L}$ , 1.02 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 mL).

**Ausbeute:** 360 mg (654  $\mu\text{mol}$ , 63 %) eines gelblichen Feststoffes.

**$^1\text{H}$ -NMR** (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 3.18 (s, 6 H, N- $\text{CH}_3$ ), 0.94 (s, 6 H, C- $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 154.5 (N-C-N), 127.2 (C- $\text{CH}_3$ ), 35.9 (N- $\text{CH}_3$ ), 8.8 (C- $\text{CH}_3$ ).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (470.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -78.5 (m, 3 F,  $\text{CF}_3$ ), -79.9 (m, 6 F,  $\text{CF}_3$ ), -90.7 (dbr, 2 F,  $^1J_{\text{P-F}} = 908$  Hz,  $\text{PF}_2$ ), -114.4 (dm, 2 F,  $^2J_{\text{P-F}} = 105$  Hz,  $\text{CF}_2$ ), -115.7 (dm, 4 F,  $^2J_{\text{P-F}} = 102$  Hz,  $\text{CF}_2$ ).

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (202.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -142.3 (ttquint,  $^1J_{\text{P-F}} = 908$  Hz,  $^2J_{\text{P-F}} = 105$  Hz,  $^2J_{\text{P-F}} = 102$  Hz).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 2976 (vw), 1656 (w), 1467 (w), 1446 (w), 1404 (vw), 1384 (w), 1370 (w), 1303 (m), 1211 (vs), 1171 (s), 1119 (s), 1104 (m), 1079 (s), 1061 (s), 951 (s), 854 (m), 829 (s), 739 (m), 705 (w), 635 (w), 599 (s), 558 (vs), 530 (vs), 454 (w), 428 (m).

**Elementaranalyse** für C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>F<sub>17</sub>N<sub>2</sub>P berechnet (gefunden): C 28.38 (28.34); H, 2.20 (2.41); N, 5.09 (5.28).

### Darstellung von *n*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (5)

Reaktion zwischen *n*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> (231 mg, 1.28 mmol) und (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> (300 µL, 1.27 mmol) in Et<sub>2</sub>O (10 mL).

**Ausbeute:** 586 mg (967 µmol, 75 %) eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ [ppm] = 3.90 (m, 4 H, N-CH<sub>2</sub>), 1.45 (m, 4 H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.21 (s, 6 H, N-C-CH<sub>3</sub>), 0.58 (t, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ [ppm] = 154.4 (N-C-N), 127.7 (N-C-CH<sub>3</sub>), 51.2 (N-CH<sub>2</sub>), 22.9 (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 11.0 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 8.9 (N-C-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ [ppm] = -77.8 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -78.2 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -90.5 (dm, 2 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 920 Hz, PF<sub>2</sub>), -111.0 (dm, 4 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 105 Hz, CF<sub>2</sub>), -114.2 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 103 Hz, CF<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ [ppm] = -139.7 (tquintt, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 920 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 105 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 103 Hz).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 2985 (w), 2944 (w), 2885 (w), 1654 (w), 1569 (vw), 1488 (w), 1460 (w), 1399 (w), 1358 (m), 1294 (m), 1213 (vs), 1185 (vs), 1121 (vs), 1086 (vs), 1065 (m), 957 (m), 947 (m), 914 (w), 891 (vs), 844 (w), 825 (m), 741 (m), 721 (w), 685 (vw), 643 (w), 599 (vs), 556 (vs), 531 (vs), 430 (m), 407 (vw).

**Elementaranalyse** für C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>F<sub>17</sub>N<sub>2</sub>P berechnet (gefunden): C, 33.68 (33.88); H, 3.33 (3.30); N, 4.62 (4.65).

### Darstellung von $i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ (6)

Reaktion zwischen  $i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$  (100 mg, 555  $\mu\text{mol}$ ) und  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  (130  $\mu\text{L}$ , 552  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 mL).

**Ausbeute:** 267 mg (440  $\mu\text{mol}$ , 79 %) eines farblosen Feststoffes.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 5.64 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz,  $i\text{Pr-CH}$ ), 1.42 (s, 6 H,  $\text{CH}_3\text{-C-C-CH}_3$ ), 0.98 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz,  $i\text{Pr-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 156.8 (N-C-N), 128.5 ( $\text{CH}_3\text{-C-C-CH}_3$ ), 52.3 ( $i\text{Pr-CH}$ ), 21.3 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 11.2 ( $\text{CH}_3\text{-C-C-CH}_3$ ).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (470.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -77.3 (m, 6 F,  $\text{CF}_3$ ), -77.9 (m, 3 F,  $\text{CF}_3$ ), -85.3 (dm, 2 F,  $^1J_{\text{P-F}} = 942$  Hz,  $\text{PF}_2$ ), -110.2 (dm, 4 F,  $^2J_{\text{P-F}} = 109$  Hz,  $\text{CF}_2$ ), -113.6 (dm, 2 F,  $^2J_{\text{P-F}} = 99$  Hz,  $\text{CF}_2$ ).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (202.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -137.0 (tquintt,  $^1J_{\text{P-F}} = 942$  Hz,  $^2J_{\text{P-F}} = 109$  Hz,  $^2J_{\text{P-F}} = 99$  Hz).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 2994 (vw), 2954 (vw), 1634 (vw), 1552 (vw), 1468 (w), 1398 (vw), 1378 (w), 1349 (w), 1304 (m), 1287 (m), 1211 (s), 1180 (vs), 1115 (s), 1079 (s), 1059 (m), 961 (m), 948 (m), 897 (w), 834 (s), 763 (w), 741 (w), 722 (w), 685 (vw), 637 (w), 599 (s), 568 (m), 551 (s), 531 (vs), 429 (m).

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{F}_{17}\text{N}_2\text{P}$  berechnet (gefunden): C 33.68 (33.96); H, 3.33 (3.64); N, 4.62 (4.88).

### Darstellung von $i\text{PrMelm}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ (7)

Reaktion zwischen  $i\text{PrMelm}$  (200 mg, 1.61 mmol) und  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  (380  $\mu\text{L}$ , 1.61 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 mL).

**Ausbeute:** 809 mg (1.47 mmol, 91 %) eines orangen Feststoffes.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 5.80 (br, 1 H,  $\text{CH-N-CH}$ ), 5.42 (br, 1 H,  $\text{CH}_3\text{-N-CH}$ ), 5.35 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$  Hz,  $i\text{Pr-CH}$ ), 3.16 (d, 3 H,  $^{\text{TS}}J_{\text{F-H}} = 6.6$  Hz,  $\text{N-CH}_3$ ), 0.74 (dbr, 6 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$  Hz,  $i\text{Pr-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 155.5 (N-C-N), 124.6 ( $\text{CH}_3\text{-N-CH}$ ), 118.2 ( $\text{CH-N-CH}$ ), 53.2 ( $i\text{Pr-CH}$ ), 41.1 (N- $\text{CH}_3$ ), 23.2 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (470.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -78.4 (m, 3 F,  $\text{CF}_3$ ), -79.5 (m, 6 F,  $\text{CF}_3$ ), -84.7 (ddm, 1 F,  $^1J_{\text{P-F}} = 898$  Hz,  $^2J_{\text{F-F}} = 119$  Hz, PF), -98.4 (ddm, 1 F,  $^1J_{\text{P-F}} = 914$  Hz,  $^2J_{\text{F-F}} = 119$  Hz, PF), -111.9 (ddm, 2 F,  $^2J_{\text{F-F}} = 299$  Hz,  $^2J_{\text{P-F}} = 108$  Hz,  $\text{CF}_2$ ), -114.5 (dm, 2 F,  $^2J_{\text{P-F}} = 102$  Hz,  $\text{CF}_2$ ), -116.2 (dm, 4 F,  $^2J_{\text{F-F}} = 299$  Hz,  $\text{CF}_2$ ).

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (202.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -140.2 (ddtt,  $^1J_{\text{P-F}} = 914$  Hz,  $^1J_{\text{P-F}} = 898$  Hz,  $^2J_{\text{P-F}} = 108$  Hz,  $^2J_{\text{P-F}} = 102$  Hz).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 2990 (vw), 1621 (vw), 1595 (vw), 1463 (w), 1396 (w), 1373 (vw), 1346 (vw), 1304 (m), 1215 (s), 1200 (m), 1179 (vs), 1152 (m), 1133 (m), 1120 (s), 1102 (s), 1082 (m), 1067 (m), 956 (s), 886 (vw), 862 (vw), 822 (s), 762 (m), 743 (m), 720 (w), 643 (w), 630 (m), 598 (s), 561 (vs), 532 (vs), 464 (vw), 450 (w), 430 (m).

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{F}_{17}\text{N}_2\text{P}$  berechnet (gefunden): C, 28.38 (28.75); H 2.20 (2.32); N, 5.09 (5.47).

### Darstellung von $\text{EtMelm}^{\text{Me}}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ (**8**)

Reaktion zwischen  $\text{EtMelm}^{\text{Me}}$  (154 mg, 1.11 mmol) und  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  (260  $\mu\text{L}$ , 1.10 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 mL).

**Ausbeute:** 586 mg (1.04 mmol, 93 %) eines braunen Feststoffes.

**$^1\text{H}$ -NMR** (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 3.80 (qm, 2 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 3.19 (s, 3 H,  $\text{N-CH}_3$ ), 1.04 (s, 3 H,  $\text{CH}_2\text{-N-C-CH}_3$ ), 1.00 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-N-C-CH}_3$ ), 0.92 (t, 3 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 154.1 (N-C-N), 127.6 ( $\text{CH}_3\text{-N-C-CH}_3$ ), 127.1 ( $\text{CH}_2\text{-N-C-CH}_3$ ), 44.7 ( $\text{CH}_2$ ), 36.3 (N- $\text{CH}_3$ ), 14.5 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 8.8 ( $\text{CH}_3\text{-N-C-CH}_3$ ), 8.5 ( $\text{CH}_2\text{-N-C-CH}_3$ ).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (470.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -78.6 (3 F,  $\text{CF}_3$ ), -79.4 (m, 6 F,  $\text{CF}_3$ ), -84.0 (ddm, 1 F,  $^1J_{\text{P-F}} = 900$  Hz,  $^2J_{\text{F-F}} = 121$  Hz, PF), -99.0 (ddm, 1 F,  $^1J_{\text{P-F}} = 915$  Hz,  $^2J_{\text{F-F}} = 121$  Hz, PF), -110.4 (ddbr, 2 F,  $^2J_{\text{F-F}} = 298$  Hz,  $^2J_{\text{P-F}} = 103$  Hz,  $\text{CF}_2$ ), -114.4 (dm, 2 F,  $^2J_{\text{P-F}} = 101$  Hz,  $\text{CF}_2$ ), -116.3 (dm, 2 F,  $^2J_{\text{F-F}} = 298$  Hz,  $\text{CF}_2$ ).

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (202.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -141.1 (ddtt,  $^1J_{\text{P-F}} = 915$  Hz,  $^1J_{\text{P-F}} = 900$  Hz,  $^2J_{\text{P-F}} = 103$  Hz,  $^2J_{\text{P-F}} = 101$  Hz).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 2985 (vw), 2949 (vw), 1659 (w), 1494 (w), 1444 (w), 1403 (vw), 1385 (w), 1371 (vw), 1353 (w), 1336 (vw), 1296 (m), 1211 (s), 1182 (vs), 1121 (vs), 1086 (s), 1066 (m), 955 (s), 839 (s), 808 (w), 739 (m), 715 (w), 666 (vw), 642 (w), 635 (w), 601 (s), 588 (vs), 531 (vs), 430 (m).

**Elementaranalyse** für C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>F<sub>17</sub>N<sub>2</sub>P berechnet (gefunden): C, 29.80 (30.17); H, 2.50 (2.66); N, 4.97 (5.43).

### Darstellung von **aDipp<sub>2</sub>Im·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (9)**

Das Phosphoran (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> (550 µL, 2.34 mmol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von Dipp<sub>2</sub>Im (910 mg, 2.34 mmol) in Et<sub>2</sub>O (20 mL) gegeben. Die Lösung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt und stehen gelassen. Über einen Zeitraum von 4 Wochen bilden sich Kristalle im Reaktionsgefäß. Die Kristalle werden abfiltriert, mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 807 mg (991 µmol, 42 %) eines kristallinen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] = 7.96 (m, 1 H, P-C-CH), 7.60 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, aryl-C<sub>para</sub>H), 7.57 (br, 1 H, N-CH-N), 7.56 (t, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, aryl-C<sub>para</sub>H), 7.38 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, aryl-C<sub>meta</sub>H), 7.35 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, aryl-C<sub>meta</sub>H), 2.64 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH), 2.40 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH), 1.36 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.25 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.21 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.04 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] = 147.6 (aryl-C<sub>ortho</sub>), 145.9 (aryl-C<sub>ortho</sub>), 138.0 (P-C-CH), 133.5 (aryl-C<sub>ipso</sub>), 132.6 (aryl-C<sub>para</sub>), 131.7 (aryl-C<sub>para</sub>), 131.3 (N-CH-N), 129.8 (aryl-C<sub>ipso</sub>), 125.2 (aryl-C<sub>meta</sub>), 124.8 (aryl-C<sub>meta</sub>), 29.0 (*i*Pr-CH), 27.2 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 24.5 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 24.1 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 22.1 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] = -78.5 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -79.7 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -91.3 (ddm, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 844 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F-F</sub> = 103 Hz, PF), -101.9 (ddm, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 877 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F-F</sub> = 103 Hz, PF), -104.7 (dd, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>F-F</sub> = 296 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 107 Hz, CF<sub>2</sub>), -114.3 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 99 Hz, CF<sub>2</sub>), -117.5 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>F-F</sub> = 296 Hz, CF<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] = -146.7 (ddtt, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 877 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 844 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 107 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 99 Hz).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 3166 (w), 2968 (w), 2938 (w), 2876 (w), 1593 (vw), 1557 (w), 1506 (vw), 1469 (w), 1390 (w), 1370 (w), 1353 (vw), 1293 (m), 1235 (m), 1209 (vs), 1189 (s), 1178 (vs), 1163 (vs), 1125 (s), 1115 (m), 1098 (m), 1086 (m), 1063 (m), 958 (m), 940 (m), 858 (w), 820 (m), 802 (m), 767 (w), 756 (w), 740 (m), 704 (w), 675 (w), 641 (w), 604 (vs), 566 (vs), 539 (m), 528 (s), 459 (w), 434 (m).

**Elementaranalyse** für C<sub>33</sub>H<sub>37</sub>F<sub>17</sub>N<sub>2</sub>P berechnet (gefunden): C, 48.60 (48.64), H, 4.57 (4.83); N, 3.43 (3.43).

### Darstellung von *at*Bu<sub>2</sub>Im·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (10)

Das Phosphoran (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> (700 µL, 2.97 mmol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von *t*Bu<sub>2</sub>Im (534 mg, 2.96 mmol) in Et<sub>2</sub>O (5 mL) gegeben. Die Lösung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt und stehen gelassen. Über einen Zeitraum von 4 Wochen bilden sich Kristalle im Reaktionsgefäß. Die Kristalle werden abfiltriert, mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 1.03 g (1.70 mmol, 57 %) eines kristallinen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = 8.20 (m, 1 H, P-C-CH), 7.63 (br, 1 H, N-CH-N), 1.73 (t, 9 H, <sup>TS</sup>J<sub>F-H</sub> = 2.4 Hz, P-C-N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.56 (s, 9 H, CH-N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.7 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = 147.4 (P-C-N), 134.9 (P-C-CH), 127.0 (N-CH-N), 67.6 (P-C-N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 60.3 (CH-N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.6 (P-C-N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.1 (CH-N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.8 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = -79.0 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -80.3 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -89.2 (ddm, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> ≈ 860 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F-F</sub> = 104 Hz, PF), Überlappung mit -90.3 (ddm, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> ≈ 880 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F-F</sub> = 104 Hz, PF), -101.0 (ddm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>F-F</sub> = 292 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 113 Hz, CF<sub>2</sub>), -115.3 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 100 Hz, CF<sub>2</sub>), -119.0 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>F-F</sub> = 292 Hz, CF<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = -146.3 (ddtt, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> ≈ 880 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> ≈ 860 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 113 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 100 Hz).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 3208 (w), 3196 (w), 2995 (w), 2946 (vw), 1674 (vw), 1564 (w), 1507 (vw), 1470 (vw), 1411 (vw), 1396 (vw), 1381 (w), 1295 (m), 1266 (w), 1227 (s), 1208 (s), 1177 (vs), 1139 (s), 1124 (s), 1114 (s), 1089 (s), 1063 (m), 1004 (w), 950 (m), 857

(w), 819 (m), 811 (m), 739 (m), 700 (w), 654 (w), 642 (w), 621 (m), 598 (m), 566 (vs), 535 (m), 495 (w), 453 (w), 432 (w).

**Elementaranalyse** für  $C_{17}H_{20}F_{17}N_2P$  berechnet (gefunden): C, 33.68 (33.85); H, 3.33 (3.11); N, 4.62 (4.92).

### Darstellung von [tBuMelm-H][Melm-PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] (12)

Eine Lösung von tBuMelm (681 mg, 4.93 mmol) in Et<sub>2</sub>O (15 mL) wird auf 0°C gekühlt und bei 0°C zu einer Lösung von (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> (1.05 g, 2.46 mmol) in Et<sub>2</sub>O (5 mL) gegeben. Die resultierende Lösung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt wird *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 1.32 g (2.04 mmol, 83 %) eines braunen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ [ppm] = 8.68 (br, 1 H, N-CH-N), 6.84 (br, 1 H, N-CH), 6.48 (br, 1 H, CH<sub>3</sub>-N-CH<sub>Anion</sub>), 6.16 (br, 1 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-C-N-CH), 6.04 (br, 1 H, CH<sub>3</sub>-N-CH<sub>Kation</sub>), 3.71 (d, 3 H,  $J_{F-H} = 6.6$  Hz, N-CH<sub>3Anion</sub>), 3.26 (s, 3 H, N-CH<sub>3Kation</sub>), 0.98 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ [ppm] = 154.9 (N-C-N), 134.5 (N-CH-N), 125.0 (P-N-CH), 123.7 (CH<sub>3</sub>-N-CH<sub>Anion</sub>), 123.1 (CH<sub>3</sub>-N-CH<sub>Kation</sub>), 118.8 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-N-CH) 59.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 36.2 (N-CH<sub>3Anion</sub>), 35.9 (N-CH<sub>3Kation</sub>), 28.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ [ppm] = -78.1 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -78.4 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -97.6 (ddm, 1 F,  $^1J_{P-F} = 846$  Hz,  $^2J_{F-F} = 106$  Hz, PF), -98.8 (ddm, 1 F,  $^1J_{P-F} = 857$  Hz,  $^2J_{F-F} = 106$  Hz, PF), -113.3 (dm, 2 F,  $^2J_{P-F} = 98$  Hz, CF<sub>2</sub>), -113.6 (dd, 2 F,  $^2J_{F-F} = 293$  Hz,  $^2J_{P-F} = 103$  Hz, PF), -117.0 (dm, 2 F,  $^2J_{F-F} = 293$  Hz, CF<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ [ppm] = -145.7 (ddtt,  $^1J_{P-F} = 857$  Hz,  $^1J_{P-F} = 846$  Hz,  $^2J_{P-F} = 103$  Hz,  $^2J_{P-F} = 98$  Hz).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 3122 (vw), 2990 (vw), 1594 (w), 1571 (w), 1548 (w), 1518 (vw), 1473 (vw), 1448 (w), 1433 (vw), 1410 (w), 1382 (w), 1293 (m), 1282 (m), 1211 (vs), 1178 (vs), 1157 (s), 1137 (m), 1112 (vs), 1098 (s), 1068 (s), 1049 (m), 945 (s), 914 (vw), 863 (wv), 795 (s), 753 (m), 738 (m), 687 (m), 661 (m), 640 (w), 632 (w), 614 (vs), 600 (s), 571 (s), 560 (vs), 531 (vs), 453 (w), 432 (m).



**HRMS** (ESI)  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $C_8H_{15}N_2$ : 139.1235, gefunden: 139.1228.  $m/z$   $[A]^-$  berechnet für  $C_{10}H_5F_{17}N_2P$ : 506.9918, gefunden: 506.9915.

**Elementaranalyse** für  $C_{18}H_{20}F_{17}N_4P$  berechnet (gefunden): C, 33.45 (33.38); H, 3.12 (3.26); N, 8.67 (8.11).

### 4.3.2 Reaktivität von NHCs und $(C_2F_5)_3PF_2$ als Frustrierte Lewis-Paare

#### Darstellung von $Dipp_2Im-(CH_2)_4O-PF_2(C_2F_5)_3$ (14)

Das Phosphoran  $(C_2F_5)_3PF_2$  (105  $\mu$ L, 446  $\mu$ mol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von  $Dipp_2Im$  (171 mg, 440  $\mu$ mol) und THF (35.7  $\mu$ L, 440  $\mu$ mol) in  $Et_2O$  (5 mL) gegeben. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Das Produkt wird abfiltriert, mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 151 mg (170  $\mu$ mol, 39 %) eines farblosen Feststoffes.

**$^1H$ -NMR** (500.1 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.73 (s, 2 H, N-CH-CH-N), 7.69 (t, 2 H,  $^3J_{H-H} = 7.8$  Hz, aryl- $C_{para}H$ ), 7.51 (d, 4 H,  $^3J_{H-H} = 7.8$  Hz, aryl- $C_{meta}H$ ), 3.61 (m, 2 H, O- $CH_2$ ), 2.45 (m, 2 H, (N-C-N)- $CH_2$ ), 2.30 (sept, 4 H,  $^3J_{H-H} = 6.8$  Hz, *iPr*-CH), 1.30 (d, 12 H,  $^3J_{H-H} = 6.8$  Hz, *iPr*- $CH_3$ ), 1.25 (m, 2 H, (N-C-N)- $CH_2-CH_2$ ), 1.20 (d, 12 H,  $^3J_{H-H} = 6.8$  Hz, *iPr*- $CH_3$ ), 1.14 (m, 2 H, O- $CH_2-CH_2$ ).

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 150.5 (N-C-N), 146.2 (aryl- $C_{ortho}$ ), 133.3 (aryl- $C_{para}$ ), 130.2 (aryl- $C_{ipso}$ ), 126.2 (aryl- $C_{meta}$ ), 125.9 (N-CH-CH-N), 66.2 (O- $CH_2$ ), 31.8 (O- $CH_2-CH_2$ ), 30.1 (*iPr*-CH), 25.6 (*iPr*- $CH_3$ ), 25.2 ((N-C-N)- $CH_2$ ), 24.0 ((N-C-N)- $CH_2-CH_2$ ), 22.6 (*iPr*- $CH_3$ ).

**$^{19}F$ -NMR** (470.6 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -80.4 (m, 3 F,  $CF_3$ ), -81.5 (m, 6 F,  $CF_3$ ), -94.3 (dm, 2 F,  $^1J_{P-F} = 894$  Hz,  $PF_2$ ), -113.3 (dm, 2 F,  $^2J_{P-F} = 83$  Hz,  $CF_2$ ), -113.9 (dm, 4 F,  $^2J_{P-F} = 87$  Hz,  $CF_2$ ).

**$^{31}P$ -NMR** (202.4 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -149.8 (tquintt,  $^1J_{P-F} = 894$  Hz,  $^2J_{P-F} = 87$  Hz,  $^2J_{P-F} = 83$  Hz).

**IR** (ATR [ $cm^{-1}$ ]): 3188 (vw), 2969 (w), 1591 (vw), 1561 (vw), 1498 (w), 1478 (vw), 1463 (vw), 1392 (w), 1371 (w), 1350 (vw), 1302 (m), 1276 (vw), 1212 (vs), 1173 (vs), 1117 (s), 1098 (s), 1077 (s), 1046 (m), 982 (w), 965 (m), 953 (m), 935 (w), 841 (vw), 798 (s),

759 (m), 741 (m), 731 (w), 700 (w), 675 (s), 640 (w), 605 (vs), 575 (m), 536 (m), 454 (w), 426 (m).

**Elementaranalyse** für  $C_{37}H_{44}F_{17}N_2OP$  berechnet (gefunden): C, 50.12 (49.90); H, 5.00 (5.37); N 3.16 (3.44).

### Darstellung von $Dipp_2Im^{H_2}-(CH_2)_4O-PF_2(C_2F_5)_3$ (15)

Das Phosphoran  $(C_2F_5)_3PF_2$  (94.6  $\mu$ L, 402  $\mu$ mol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von  $Dipp_2Im^{H_2}$  (157 mg, 402  $\mu$ mol) und THF (32.8  $\mu$ L, 405  $\mu$ mol) in  $Et_2O$  (5 mL) gegeben. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Das Produkt wird abfiltriert, mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 233 mg (262  $\mu$ mol, 65 %) eines farblosen Feststoffes.

**$^1H$ -NMR** (500.1 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.57 (t, 2 H,  $^3J_{H-H} = 7.8$  Hz, aryl- $C_{para}H$ ), 7.43 (d, 4 H,  $^3J_{H-H} = 7.8$  Hz, aryl- $C_{meta}H$ ), 4.31 (s, 4 H, N- $CH_2-CH_2-N$ ), 3.58 (m, 2 H, O- $CH_2$ ), 2.98 (sept, 4 H,  $^3J_{H-H} = 6.8$  Hz, *i*Pr- $CH$ ), 2.04 (m, (N-C-N)- $CH_2$ ), 1.33 (d, 12 H,  $^3J_{H-H} = 6.8$  Hz, *i*Pr- $CH_3$ ), 1.32 (d, 12 H,  $^3J_{H-H} = 6.8$  Hz, *i*Pr- $CH_3$ ), 1.21 (m, 2 H, (N-C-N)- $CH_2-CH_2$ ), 1.07 (m, 2 H, O- $CH_2-CH_2$ ).

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 171.7 (N-C-N), 147.3 (aryl- $C_{ortho}$ ), 132.5 (aryl- $C_{para}$ ), 130.5 (aryl- $C_{ipso}$ ), 126.6 (aryl- $C_{meta}$ ), 66.1 (O- $CH_2$ ), 53.4 (N- $CH_2-CH_2-N$ ), 32.0 (O- $CH_2-CH_2$ ), 29.8 (*i*Pr- $CH_3$ ), 26.4 ((N-C-N)- $CH_2$ ), 26.3 (*i*Pr- $CH_3$ ), 23.5 (*i*Pr- $CH_3$ ), 22.4 ((N-C-N)- $CH_2-CH_2$ ).

**$^{19}F$ -NMR** (470.6 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -80.3 (m, 3 F,  $CF_3$ ), -81.4 (m, 6 F,  $CF_3$ ), -94.2 (dm, 2 F,  $^1J_{P-F} = 890$  Hz,  $PF_2$ ), -113.2 (dm, 2 F,  $^2J_{P-F} = 85$  Hz,  $CF_2$ ), -113.9 (dm, 4 F,  $^2J_{P-F} = 90$  Hz,  $CF_2$ ).

**$^{31}P$ -NMR** (202.4 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -149.8 (tquintt,  $^1J_{P-F} = 890$  Hz,  $^2J_{P-F} = 90$  Hz,  $^2J_{P-F} = 85$  Hz).

**IR** (ATR [ $cm^{-1}$ ]): 2966 (m), 2933 (w), 2911 (w), 2876 (w), 1633 (vw), 1598 (w), 1571 (m), 1536 (w), 1467 (w), 1457 (w), 1392 (w), 1369 (w), 1344 (vw), 1321 (w), 1305 (m), 1294 (m), 1280 (w), 1211 (vs), 1176 (vs), 1115 (s), 1098 (vs), 1067 (m), 1056 (m), 984

(w), 957 (m), 936 (w), 893 (vw), 803 (s), 794 (m), 761 (m), 741 (w), 689 (m), 637 (w), 603 (vs), 575 (s), 554 (m), 537 (s), 453 (w), 430 (m).

**Elementaranalyse** für  $C_{37}H_{46}F_{17}N_2OP$  berechnet (gefunden): C, 50.00 (50.18); H, 5.22 (5.35); N, 3.15 (3.22).

### Darstellung von [Dipp<sub>2</sub>Im-H][PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CN) (16)

Das Phosphoran (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> (103 µL, 438 µmol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von Dipp<sub>2</sub>Im (170 mg, 437 µmol) und CH<sub>3</sub>CN (60.0 µL, 1.15 mmol) in Et<sub>2</sub>O (5 mL) gegeben. Die Lösung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (5 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 314 mg (367 µmol, 84 %) eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = 8.92 (t, 1 H, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.6 Hz, N-CH-N), 7.86 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.6 Hz, N-CH-CH-N), 7.66 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.9 Hz, aryl-C<sub>para</sub>H), 7.48 (d, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.9 Hz, aryl-C<sub>meta</sub>H), 2.42 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *i*Pr-CH), 2.33 (dbr, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 15 Hz, CH<sub>2</sub>), 1.27 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.20 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = 146.3 (aryl-C<sub>ortho</sub>), 138.7 (N-CH-N), 133.2 (aryl-C<sub>para</sub>), 130.8 (aryl-C<sub>ipso</sub>), 127.1 (N-CH-CH-N), 125.7 (aryl-C<sub>meta</sub>), 120.2 (N≡C), 29.9 (*i*Pr-CH), 28.8 (CH<sub>2</sub>), 24.5 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 23.8 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.6 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 238 K): δ [ppm] = -79.8 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -80.2 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -90.9 (dd, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 814 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F-F</sub> = 95 Hz, PF), -105.0 (dd, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 855 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F-F</sub> = 95 Hz, PF), -111.9 (ddq, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>F-F</sub> = 295 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 85 Hz, <sup>3</sup>J<sub>F-F</sub> = 8.3 Hz, CF<sub>2</sub>), -115.6 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 100 Hz, CF<sub>2</sub>), -118.6 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>F-F</sub> = 295 Hz, CF<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = -149.1 (m).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 3157 (vw), 3097 (vw), 3032 (vw), 2967 (w), 2933 (vw), 2876 (vw), 2250 (w), 1607 (vw), 1538 (w), 1465 (w), 1427 (vw), 1391 (vw), 1370 (w), 1353 (vw), 1330 (w), 1296 (m), 1258 (w), 1214 (vs), 1179 (vs), 1171 (vs), 1134 (m), 1117 (s), 1102

(m), 1094 (m), 1077(s), 1066 (s), 947 (m), 894 (w), 847 (m), 803 (s), 755 (m), 740 (m), 727 (w), 681 (s), 639 (w), 620 (m), 600 (m), 555 (s), 524 (s), 431 (m).

**HRMS** (ESI)  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $C_{27}H_{37}N_2$ : 389.2957, gefunden: 389.2938;  $m/z$   $[A]^-$  berechnet für  $C_8H_2F_{17}NP$ : 465.9653, gefunden: 465.9645.

**Elementaranalyse** für  $C_{35}H_{39}F_{17}N_3P$  berechnet (gefunden): C, 49.13 (48.89); H, 4.59 (4.86); N 4.91 (4.89).

### Darstellung von $[tBu_2Im-H][PF_2(C_2F_5)_3(CH_2CN)]$ (17)

Das Phosphoran  $(C_2F_5)_3PF_2$  (600  $\mu$ L, 2.55 mmol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von  $tBu_2Im$  (460 mg, 2.55 mmol) und  $CH_3CN$  (140  $\mu$ L, 2.68 mmol) in  $Et_2O$  (8 mL) gegeben. Die Lösung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Niederschlag ausfällt. Das Produkt wird abfiltriert, mit *n*-Hexan (5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 921 mg (1.42 mmol, 56 %) eines farblosen Feststoffes.

**$^1H$ -NMR** (500.1 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.41 (t, 1 H,  $^4J_{H-H} = 1.8$  Hz, N-CH-N), 7.56 (d, 2 H,  $^4J_{H-H} = 1.8$  Hz, N-CH-CH-N), 2.33 (d<sub>br</sub>, 2 H,  $^2J_{P-H} = 15$  Hz,  $CH_2$ ), 1.62 (s, 18 H,  $C(CH_3)_3$ ).

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 132.6 (N-CH-N), 121.2 (N-CH-CH-N), 120.2 ( $N\equiv C$ ), 61.2 ( $C(CH_3)_3$ ), 29.7 ( $C(CH_3)_3$ ), 28.8 ( $CH_2$ ).

**$^{19}F$ -NMR** (470.5 MHz,  $CD_3CN$ , 238 K):  $\delta$  [ppm] = -79.8 (m, 3 F,  $CF_3$ ), -80.2 (m, 6 F,  $CF_3$ ), -90.9 (dd, 1 F,  $^1J_{P-F} = 814$  Hz,  $^2J_{F-F} = 96$  Hz, PF), -105.0 (dd, 1 F,  $^1J_{P-F} = 856$  Hz,  $^2J_{F-F} = 96$  Hz, PF), -111.9 (ddq, 2 F,  $^2J_{F-F} = 295$  Hz,  $^2J_{P-F} = 86$  Hz,  $^3J_{F-F} = 8.3$  Hz,  $CF_2$ ), -115.7 (dm, 2 F,  $^2J_{P-F} = 100$  Hz,  $CF_2$ ), -118.6 (dm, 2 F,  $^2J_{F-F} = 295$  Hz,  $CF_2$ ).

**$^{31}P$ -NMR** (202.4 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -149.1 (m).

**IR** (ATR [ $cm^{-1}$ ]): 3178 (w), 3159 (w), 2999 (w), 2239 (w), 1593 (w), 1562 (w), 1540 (m), 1469 (w), 1430 (w), 1409 (w), 1380 (m), 1295 (m), 1202 (vs), 1189 (vs), 1167 (vs), 1129 (vs), 1118 (vs), 1073 (s), 1056 (m), 946 (s), 844 (m), 831 (m), 797 (vs), 737 (m), 680 (s), 653 (m), 639 (w), 597 (m), 555 (vs), 522 (vs), 431 (m).

**HRMS** (ESI)  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $C_{11}H_{21}N_2$ : 181.1705, gefunden: 181.1696;  $m/z$   $[A]^-$  berechnet für  $C_8H_2F_{17}NP$ : 465.9653, gefunden: 465.9646.

**Elementaranalyse** für  $C_{19}H_{23}F_{17}N_3P$  berechnet (gefunden): C, 35.25 (35.36); H, 3.58 (3.80); N 6.49 (6.48).

### Darstellung von **[Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sup>2</sup>-H</sup>][PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CN)] (18)**

Das Phosphoran  $(C_2F_5)_3PF_2$  (85.0  $\mu$ L, 361  $\mu$ mol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sup>2</sup></sup> (141 mg, 361  $\mu$ mol) in  $CH_3CN$  (5 mL) gegeben. Die Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (5 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 243 mg (283  $\mu$ mol, 78 %) eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.30 (br, 1 H, N-CH-N), 7.54 (t, 2 H, <sup>3</sup> $J_{H-H}$  = 7.8 Hz, aryl-*C<sub>para</sub>H*), 7.40 (d, 4 H, <sup>3</sup> $J_{H-H}$  = 7.8 Hz, aryl-*C<sub>meta</sub>H*), 4.45 (br, 4 H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 3.09 (sept, 4 H, <sup>3</sup> $J_{H-H}$  = 6.9 Hz, *iPr*-CH), 2.33 (dm, 2 H, <sup>2</sup> $J_{P-H}$  = 15 Hz, P-CH<sub>2</sub>), 1.37 (d, 12 H, <sup>3</sup> $J_{H-H}$  = 6.9 Hz, *iPr*-CH<sub>3</sub>), 1.23 (d, 12 H, <sup>3</sup> $J_{H-H}$  = 6.9 Hz, *iPr*-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 159.8 (N-CH-N), 147.6 (aryl-*C<sub>ortho</sub>*), 132.5 (aryl-*C<sub>para</sub>*), 130.4 (aryl-*C<sub>ipso</sub>*), 126.0 (aryl-*C<sub>meta</sub>*), 120.2 (N≡C), 54.9 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 29.7 (*iPr*-CH), 28.8 (P-CH<sub>2</sub>), 25.2 (*iPr*-CH<sub>3</sub>), 24.0 (*iPr*-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.5 MHz,  $CD_3CN$ , 238 K):  $\delta$  [ppm] = -79.8 (m, 3 F, *CF*<sub>3</sub>), -80.2 (m, 6 F, *CF*<sub>3</sub>), -90.9 (ddm, 1 F, <sup>1</sup> $J_{P-F}$  = 814 Hz, <sup>2</sup> $J_{F-F}$  = 96 Hz, *PF*), -105.0 (dd, 1 F, <sup>1</sup> $J_{P-F}$  = 855 Hz, <sup>2</sup> $J_{F-F}$  = 96 Hz, *PF*), -111.9 (ddq, 2 F, <sup>2</sup> $J_{F-F}$  = 295 Hz, <sup>2</sup> $J_{P-F}$  = 85 Hz, <sup>3</sup> $J_{F-F}$  = 8.3 Hz, *CF*<sub>2</sub>), -115.6 (dm, 2 F, <sup>2</sup> $J_{P-F}$  = 100 Hz, *CF*<sub>2</sub>), -118.6 (dm, 2 F, <sup>2</sup> $J_{F-F}$  = 295 Hz, *CF*<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -149.1 (m).

**IR** (ATR [ $cm^{-1}$ ]): 3024 (w), 2970 (w), 2934 (w), 2877 (w), 2249 (w), 1633 (s), 1587 (w), 1503 (vw), 1464 (w), 1447 (w), 1392 (w), 1370 (w), 1325 (w), 1297 (m), 1272 (m), 1214 (vs), 1178 (vs), 1132 (m), 1117 (s), 1099 (s), 1078 (s), 1057 (m), 1015 (w), 952 (m),

880 (vw), 847 (w), 800 (s), 760 (w), 740 (w), 729 (w), 691 (m), 680 (m), 639 (w), 620 (w), 600 (m), 555 (s), 524 (s), 483 (w), 431 (m).

**HRMS** (ESI)  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $C_{27}H_{39}N_2$ : 391.3113, gefunden: 391.3089.  $m/z$   $[A]^-$  berechnet für  $C_8H_2F_{17}NP$ : 465.9653, gefunden: 465.9636.

**Elementaranalyse** für  $C_{35}H_{41}F_{17}N_3P$  berechnet (gefunden): C, 49.01 (49.08); H, 4.82 (4.80); N, 4.90 (5.08).

### Darstellung von $[iPr_2Im^{Me}-H][PF_2(C_2F_5)_3(CH_2CN)]$ (19)

Das Phosphoran  $(C_2F_5)_3PF_2$  (0.45 mL, 1.91 mmol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von  $iPr_2Im^{Me}$  (340 mg, 1.89 mmol) in  $CH_3CN$  (10 mL) gegeben. Die Lösung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt wird *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 1.09 g (1.68 mmol, 89 %) eines gelblichen Feststoffes.

**$^1H$ -NMR** (500.1 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.33 (br, 1 H, N-CH-N), 4.48 (sept, 2 H,  $^3J_{H-H} = 6.7$  Hz,  $iPr-CH$ ), 2.33 (dm, 2 H,  $^2J_{P-H} = 15$  Hz,  $CH_2$ ), 2.23 (s, 6 H,  $CH_3-C-C-CH_3$ ), 1.48 (d, 12 H,  $^3J_{H-H} = 6.7$  Hz,  $iPr-CH_3$ ).

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 130.2 (N-CH-N), 127.7 ( $CH_3-C-C-CH_3$ ), 120.2 ( $N\equiv C$ ), 51.2 ( $iPr-CH$ ), 28.8 ( $CH_2$ ), 22.7 ( $iPr-CH_3$ ), 8.6 ( $CH_3-C-C-CH_3$ ).

**$^{19}F$ -NMR** (470.5 MHz,  $CD_3CN$ , 238 K):  $\delta$  [ppm] = -79.8 (m, 3 F,  $CF_3$ ), -80.2 (m, 6 F,  $CF_3$ ), -90.9 (ddm, 1 F,  $^1J_{P-F} = 815$  Hz,  $^2J_{F-F} = 97$  Hz, PF), -105.0 (dd, 1 F,  $^1J_{P-F} = 858$  Hz,  $^2J_{F-F} = 97$  Hz, PF), -111.9 (ddq, 2 F,  $^2J_{F-F} = 295$  Hz,  $^2J_{P-F} = 85$  Hz,  $^3J_{F-F} = 8.3$  Hz, PF), -115.6 (dm, 2 F,  $^2J_{P-F} = 99$  Hz, PF), -118.6 (dm, 2 F,  $^2J_{F-F} = 295$  Hz,  $CF_2$ ).

**$^{31}P$ -NMR** (202.4 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -149.1 (m).

**IR** (ATR [ $cm^{-1}$ ]): 3141 (w), 3066 (w), 2993 (w), 2946 (w), 2248 (w), 1630 (w), 1557 (w), 1505 (vw), 1467 (w), 1446 (w), 1428 (w), 1399 (w), 1382 (w), 1342 (w), 1293 (m), 1209 (vs), 1168 (vs), 1127 (vs), 1118 (vs), 1099 (m), 1071 (s), 1053 (m), 951 (m), 895 (vs), 843 (m), 800 (s), 763 (w), 738 (m), 726 (w), 682 (m), 657 (w), 639 (m), 620 (m), 593 (m), 562 (m), 552 (m), 522 (s), 431 (m).

**HRMS** (ESI)  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $C_{11}H_{21}N_2$ : 181.1705, gefunden: 181.1693;  $m/z$   $[A]^-$  berechnet für  $C_8H_2F_{17}NP$ : 465.9653, gefunden: 465.9638.

**Elementaranalyse** für  $C_{19}H_{23}F_{17}N_3P$  berechnet (gefunden): C, 35.25 (35.19); H, 3.58 (3.48); N, 6.49 (6.56).

### Darstellung von **[Mes<sub>2</sub>Im-H][PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CN)] (20)**

Das Phosphoran (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> (160 µL, 680 µmol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von Mes<sub>2</sub>Im (200 mg, 657 µmol) in CH<sub>3</sub>CN (3 mL) gegeben. Die Lösung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand erneut in Et<sub>2</sub>O (2 mL) gelöst. *n*-Hexan (10 mL) wird zu der Lösung gegeben und die Lösung wird bei -30°C gelagert. Über Nacht fällt ein blassgelber Niederschlag aus. Das Produkt wird abfiltriert, mit *n*-Hexan (5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 317 mg (411 µmol, 63 %) eines blassgelben Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = 8.69 (t, 1 H, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.5 Hz, N-CH-N), 7.71 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.5 Hz, N-CH-CH-N), 7.17 (s, 4 H, aryl-C<sub>meta</sub>H), 2.37 (s, 6 H, aryl-C<sub>para</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.33 (d<sub>br</sub>, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 15 Hz, CH<sub>2</sub>), 2.12 (s, 12 H, aryl-C<sub>ortho</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = 142.7 (aryl-C<sub>para</sub>), 138.4 (N-CH-N), 135.6 (aryl-C<sub>ipso</sub>), 131.7 (aryl-C<sub>ortho</sub>), 130.6 (aryl-C<sub>meta</sub>), 125.9 (N-CH-CH-N), 120.2 (N≡C), 28.8 (CH<sub>2</sub>), 21.2 (aryl-C<sub>para</sub>-CH<sub>3</sub>), 17.5 (aryl-C<sub>ortho</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 238 K): δ [ppm] = -79.8 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -80.2 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -91.0 (ddm, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 816 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F-F</sub> = 94 Hz, PF), -105.0 (dd, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 852 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F-F</sub> = 94 Hz, PF), -111.9 (ddq, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>F-F</sub> = 295 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 84 Hz, <sup>3</sup>J<sub>F-F</sub> = 8.3 Hz, CF<sub>2</sub>), -115.6 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 100 Hz, CF<sub>2</sub>), -118.6 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>F-F</sub> = 295 Hz, CF<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = -149.1 (m).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 3150 (w), 2927 (vw), 2244 (w), 1607 (w), 1546 (m), 1481 (w), 1455 (w), 1429 (w), 1386 (vw), 1295 (m), 1221 (vs), 1208 (vs), 1189 (vs), 1175 (vs), 1131 (s), 1116 (s), 1102 (m), 1092 (m), 1073 (s), 1052 (m), 949 (m), 855 (m), 847 (m), 812

(w), 786 (s), 750 (m), 739 (m), 726 (w), 712 (w), 678 (s), 639 (w), 618 (m), 598 (m), 557 (s), 539 (m), 524 (s), 455 (vw), 439 (w), 429 (m).

**HRMS** (ESI)  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $C_{21}H_{25}N_2$ : 305.2018, gefunden: 305.1999;  $m/z$   $[A]^-$  berechnet für  $C_8H_2F_{17}NP$ : 465.9653, gefunden: 465.9647.

**Elementaranalyse** für  $C_{29}H_{27}F_{17}N_3P$  berechnet (gefunden): C, 45.15 (45.41); H, 3.53 (3.59); N, 5.45 (5.56).

### Darstellung von **[Dipp<sub>2</sub>Im-H][PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>{OC(=CH<sub>2</sub>)Me}] (21)**

Das Phosphoran  $(C_2F_5)_3PF_2$  (92.8  $\mu$ L, 394  $\mu$ mol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von Dipp<sub>2</sub>Im (153 mg, 394  $\mu$ mol) und Aceton (29.0  $\mu$ L, 394  $\mu$ mol) in Et<sub>2</sub>O (5 mL) gegeben. Die Lösung wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (5 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 230 mg (264  $\mu$ mol, 67 %) eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.33 (br, 1 H, N-CH-N), 7.86 (s, 2 H, N-CH-CH-N), 7.65 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, aryl-C<sub>para</sub>H), 7.48 (d, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, aryl-C<sub>meta</sub>H), 4.29 (br, 1 H, CH<sub>2</sub>), 3.88 (br, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.42 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH), 1.69 (s, 3 H, O-C-CH<sub>3</sub>), 1.27 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.19 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 156.8 (O-C), 146.3 (aryl-C<sub>ortho</sub>), 138.7 (N-CH-N), 133.2 (aryl-C<sub>para</sub>), 130.8 (aryl-C<sub>ipso</sub>), 127.1 (N-CH-CH-N), 125.7 (aryl-C<sub>meta</sub>), 90.5 (CH<sub>2</sub>), 29.9 (*i*Pr-CH), 24.5 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 23.8 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 23.3 (O-C-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K):  $\delta$  [ppm] = -80.5 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -81.5 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -86.6 (dm, 2 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 888 Hz, PF<sub>2</sub>), -114.0 (dm, 6 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 92 Hz, CF<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K):  $\delta$  [ppm] = -148.0 (tsept, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 888 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 92 Hz).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 3152 (vw), 2969 (w), 2934 (w), 2876 (vw), 1663 (w), 1540 (w), 1465 (w), 1391 (w), 1370 (w), 1353 (vw), 1330 (w), 1304 (m), 1258 (m), 1210 (vs), 1180 (vs), 1120 (s), 1097 (s), 1060 (m), 1036 (m), 956 (m), 891 (w), 859 (vw), 804 (m), 794 (m),



756 (m), 741 (w), 729 (vw), 681 (w), 641 (m), 607 (vs), 577 (m), 536 (m), 490 (w), 434 (m).

**HRMS** (ESI)  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $C_{27}H_{37}N_2$ : 389.2957, gefunden: 389.2943;  $m/z$   $[A]^-$  berechnet für  $C_9H_5F_{17}OP$ : 482.9806, gefunden: 482.9809.

**Elementaranalyse** für  $C_{36}H_{42}F_{17}N_2OP$  berechnet (gefunden): C, 49.55 (49.18); H, 4.85 (4.68); N, 3.21 (3.31).

### Darstellung von $[tBu_2Im-H][PF_2(C_2F_5)_3\{OC(=CH_2)Me\}]$ (22)

Das Phosphoran  $(C_2F_5)_3PF_2$  (158  $\mu$ L, 671  $\mu$ mol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von  $tBu_2Im$  (121 mg, 671  $\mu$ mol) und Aceton (49.5  $\mu$ L, 673  $\mu$ mol) in  $Et_2O$  (5 mL) gegeben. Die Lösung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in  $n$ -Hexan (5 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit  $n$ -Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 227 mg (342  $\mu$ mol, 51 %) eines farblosen Feststoffes.

**$^1H$ -NMR** (500.1 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.42 (t, 1 H,  $^4J_{H-H}$  = 1.7 Hz, N-CH-N), 7.56 (d, 2 H,  $^4J_{H-H}$  = 1.7 Hz, N-CH-CH-N), 4.29 (br, 1 H,  $CH_2$ ), 3.88 (br, 1 H,  $CH_2$ ), 1.69 (s, 3 H, O-C- $CH_3$ ), 1.62 (s, 18 H,  $C(CH_3)_3$ ).

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 156.8 (O-C), 132.6 (N-CH-N), 121.2 (N-CH-CH-N), 90.5 ( $CH_2$ ), 61.2 ( $C(CH_3)_3$ ), 29.7 ( $C(CH_3)_3$ ), 23.3 (O-C- $CH_3$ ).

**$^{19}F$ -NMR** (470.5 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -80.5 (m, 3 F,  $CF_3$ ), -81.5 (m, 6 F,  $CF_3$ ), -86.6 (dm, 2 F,  $^1J_{P-F}$  = 888 Hz,  $PF_2$ ), -114.0 (dm, 6 F,  $^2J_{P-F}$  = 92 Hz,  $CF_2$ ).

**$^{31}P$ -NMR** (202.4 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -148.0 (tsept,  $^1J_{P-F}$  = 888 Hz,  $^2J_{P-F}$  = 92 Hz).

**IR** (ATR [ $cm^{-1}$ ]): 3188 (w), 2990 (w), 2952 (w), 1634 (w), 1591 (vw), 1560 (vw), 1539 (w), 1470 (w), 1449 (vw), 1433 (vw), 1409 (vw), 1382 (m), 1301 (m), 1260 (m), 1206 (vs), 1168 (vs), 1116 (vs), 1089 (vs), 1055 (m), 1035 (m), 986 (w), 966 (m), 952 (s), 894 (w), 823 (m), 802 (s), 738 (m), 644 (s), 606 (vs), 575 (s), 535 (s), 491 (m), 456 (vw), 431 (m).

**HRMS** (ESI)  $m/z$  [ $M$ ]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>: 181.1705, gefunden: 181.1695;  $m/z$  [ $A-C_3H_4$ ]<sup>-</sup> berechnet für C<sub>6</sub>HF<sub>17</sub>OP: 442.9493, gefunden: 444.9483.

**Elementaranalyse** für C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>F<sub>17</sub>N<sub>2</sub>OP berechnet (gefunden): C, 36.16 (36.01); H, 3.94 (3.63); N, 4.22 (4.38).

### Darstellung von [Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sup>2</sup></sup>-H][PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>{OC(=CH<sub>2</sub>)Me}] (23)

Das Phosphoran (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> (91.0 µL, 387 µmol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sup>2</sup></sup> (151 mg, 387 µmol) und Aceton (28.6 µL, 389 µmol) in Et<sub>2</sub>O (5 mL) gegeben. Die Lösung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (5 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 267 mg (305 µmol, 79 %) eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = 8.30 (br, 1 H, N-CH-N), 7.54 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, aryl-C<sub>para</sub>H), 7.40 (d, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, aryl-C<sub>meta</sub>H), 4.45 (s, 4 H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 4.29 (br, 1 H, CH<sub>2</sub>), 3.88 (br, 1 H, CH<sub>2</sub>), 3.09 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH), 1.69 (s, 3 H, O-C-CH<sub>3</sub>), 1.37 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.23 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = 159.8 (N-CH-N), 156.8 (O-C), 147.6 (aryl-C<sub>ortho</sub>), 132.5 (aryl-C<sub>para</sub>), 130.4 (aryl-C<sub>ipso</sub>), 126.0 (aryl-C<sub>meta</sub>), 90.5 (O-C-CH<sub>2</sub>), 54.9 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 29.7 (*i*Pr-CH), 25.2 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 24.0 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 23.3 (O-C-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = -80.5 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -81.5 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -86.6 (dm, 2 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 888 Hz, PF<sub>2</sub>), -114.0 (dm, 6 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 92 Hz, CF<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ [ppm] = -148.0 (tsept, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 888 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 92 Hz).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 3090 (vw), 2970 (w), 2933 (w), 2877 (w), 1632 (s), 1587 (w), 1500 (vw), 1464 (w), 1446 (w), 1392 (vw), 1371 (w), 1346 (vw), 1323 (w), 1305 (m), 1259 (m), 1217 (vs), 1178 (vs), 1121 (s), 1105 (m), 1086 (s), 1058 (m), 1046 (m), 1015 (w),

984 (w), 954 (m), 936 (w), 895 (vw), 882 (vw), 806 (vs), 759 (m), 741 (w), 646 (s), 607 (vs), 577 (m), 537 (m), 485 (w), 435 (m).

**HRMS** (ESI)  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $C_{27}H_{39}N_2$ : 391.3113, gefunden: 391.3096;  $m/z$   $[A]^-$  berechnet für  $C_9H_5F_{17}OP$ : 482.9806, gefunden: 482.9794.

**Elementaranalyse** für  $C_{36}H_{44}F_{17}N_2OP$  berechnet (gefunden): C, 49.43 (49.27); H, 5.07 (5.37); N, 3.20 (3.44).

### Darstellung von $[tBu_2Im-H][PF_2(C_2F_5)_3(CH_2CO_2Et)]$ (24)

Das Phosphoran  $(C_2F_5)_3PF_2$  (200  $\mu$ L, 850  $\mu$ mol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von  $tBu_2Im$  (150 mg, 832  $\mu$ mol) und Ethylacetat (83.0  $\mu$ L, 838  $\mu$ mol) in  $Et_2O$  (5 mL) gegeben. Die Lösung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in  $n$ -Hexan (5 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit  $n$ -Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 451 mg (649  $\mu$ mol, 78 %) eines farblosen Feststoffes.

**$^1H$ -NMR** (500.1 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.42 (t, 1 H,  $^4J_{H-H} = 1.8$  Hz, N-CH-N), 7.56 (d, 2 H,  $^4J_{H-H} = 1.8$  Hz, N-CH-CH-N), 3.99 (q, 2 H,  $^3J_{H-H} = 7.1$  Hz,  $CH_3-CH_2$ ), 2.52 (dm, 2 H,  $^2J_{P-H} = 15$  Hz, P- $CH_2$ ), 1.62 (s, 18 H, C( $CH_3$ ) $_3$ ), 1.16 (t, 3 H,  $^3J_{H-H} = 7.1$  Hz,  $CH_2-CH_3$ ).

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 170.5 (O=C), 132.6 (N-CH-N), 121.2 (N-CH-CH-N), 61.1 (C( $CH_3$ ) $_3$ ), 60.0 ( $CH_3-CH_2$ ), 47.4 (P- $CH_2$ ), 29.7 (C( $CH_3$ ) $_3$ ), 14.7 ( $CH_2-CH_3$ ).

**$^{19}F$ -NMR** (470.6 MHz,  $CD_3CN$ , 238 K):  $\delta$  [ppm] = -79.6 (m, 3 F,  $CF_3$ ), -80.1 (m, 6 F,  $CF_3$ ), -91.5 (ddm, 1 F,  $^1J_{P-F} = 801$  Hz,  $^2J_{F-F} = 105$  Hz, PF), -104.5 (ddm, 1 F,  $^1J_{P-F} = 873$  Hz,  $^2J_{F-F} = 105$  Hz, PF), -112.0 (ddq, 2 F,  $^2J_{F-F} = 293$  Hz,  $^2J_{P-F} = 91$  Hz,  $^3J_{F-F} = 7.9$  Hz,  $CF_2$ ), -115.1 (dm, 2 F,  $^2J_{P-F} = 97$  Hz,  $CF_2$ ), -119.5 (dm,  $^2J_{F-F} = 293$  Hz,  $CF_2$ ).

**$^{31}P$ -NMR** (202.4 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -143.0 (m).

**IR** (ATR [ $cm^{-1}$ ]): 3144 (w), 2991 (w), 1732 (m), 1582 (vw), 1563 (vw), 1540 (vw), 1470 (w), 1411 (vw), 1382 (w), 1366 (vw), 1294 (m), 1210 (s), 1179 (s), 1164 (s), 1116 (vs),

1073 (m), 1053 (w), 1036 (w), 942 (m), 886 (w), 864 (w), 853 (w), 807 (w), 792 (m), 740 (m), 705 (m), 659 (w), 634 (w), 606 (m), 553 (m), 532 (m), 517 (m), 427 (w), 407 (vw).

**HRMS** (ESI)  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $C_{11}H_{21}N_2$ : 181.1704, gefunden: 181.1697;  $m/z$   $[A]^-$  berechnet für  $C_{10}H_7F_{17}O_2P$ : 512.9912, gefunden: 512.9912.

**Elementaranalyse** für  $C_{21}H_{28}F_{17}N_2O_2P$  berechnet (gefunden): C, 36.32 (36.20); H, 4.06 (3.91); N, 4.03 (4.17).

### Darstellung von **[Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sup>2</sup>-H</sup>][PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et)] (25)**

Das Phosphoran  $(C_2F_5)_3PF_2$  (90.4  $\mu$ L, 384  $\mu$ mol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sup>2</sup></sup> (150 mg, 384  $\mu$ mol) und Ethylacetat (38.0  $\mu$ L, 386  $\mu$ mol) in Et<sub>2</sub>O (5 mL) gegeben. Die Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Das Produkt wird abfiltriert, mit *n*-Hexan (5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 134 mg (148  $\mu$ mol, 39 %) eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.30 (br, 1 H, N-CH-N), 7.54 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, aryl-C<sub>para</sub>H), 7.40 (d, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, aryl-C<sub>meta</sub>H), 4.45 (br, 4 H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 3.98 (q, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.1 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.08 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH), 2.51 (dm, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 15 Hz, P-CH<sub>2</sub>), 1.37 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.23 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.15 (t, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.1 Hz, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 170.4 (O=C), 159.8 (N-CH-N), 147.6 (aryl-C<sub>ortho</sub>), 132.5 (aryl-C<sub>para</sub>), 130.4 (aryl-C<sub>ipso</sub>), 126.0 (aryl-C<sub>meta</sub>), 60.0 (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 54.9 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 47.4 (P-CH<sub>2</sub>), 29.7 (*i*Pr-CH), 25.2 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 24.0 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 14.7 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.6 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 238 K):  $\delta$  [ppm] = -79.6 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -80.1 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -91.5 (ddm, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 800 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F-F</sub> = 103 Hz, PF), -104.5 (ddm, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 875 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F-F</sub> = 103 Hz, PF), -112.0 (ddq, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>F-F</sub> = 293 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 91 Hz, <sup>3</sup>J<sub>F-F</sub> = 7.9 Hz, CF<sub>2</sub>), -115.1 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 97 Hz, CF<sub>2</sub>), -119.5 (dm, <sup>2</sup>J<sub>F-F</sub> = 293 Hz, CF<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K):  $\delta$  [ppm] = -143.0 (m).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 3077 (vw), 2964 (w), 2910 (w), 1739 (m), 1633 (s), 1587 (w), 1500 (vw), 1477 (w), 1461 (w), 1447 (w), 1426 (vw), 1390 (vw), 1369 (w), 1345 (vw), 1325 (w), 1294 (m), 1256 (w), 1204 (vs), 1185 (s), 1172 (vs), 1142 (m), 1125 (vs), 1116 (vs), 1098 (m), 1072 (s), 1056 (m), 1049 (m), 1034 (m), 982 (w), 943 (m), 887 (w), 866 (w), 807 (w), 784 (s), 758 (w), 749 (w), 740 (m), 719 (m), 638 (w), 602 (m), 553 (m), 537 (s), 519 (s), 483 (w), 465 (vw), 430 (w).

**HRMS** (ESI)  $m/z$  [ $M$ ]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>27</sub>H<sub>39</sub>N<sub>2</sub>: 391.3113, gefunden: 391.3094;  $m/z$  [ $A$ ]<sup>-</sup> berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>F<sub>17</sub>O<sub>2</sub>P: 512.9912, gefunden: 512.9896.

**Elementaranalyse** für C<sub>37</sub>H<sub>46</sub>F<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P berechnet (gefunden): C, 49.12 (49.01); H, 5.13 (5.06); N, 3.10 (3.25).

### Darstellung von [Cy<sub>3</sub>PH][PF<sub>2</sub>Cl(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] (26)

Das Phosphoran (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> (0.78 mL, 3.31 mmol) und PCy<sub>3</sub> (931 mg, 3.32 mmol) werden in Et<sub>2</sub>O (15 mL) gelöst. Die Argonatmosphäre wird durch drei „freeze-pump-thaw“-Durchgänge entfernt und HCl wird für 1 min durch die Lösung geleitet. Das Reaktionsgefäß wird verschlossen und die Lösung 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fällt ein Niederschlag aus, der abfiltriert, mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet wird.

**Ausbeute:** 1.07 g (1.44 mmol, 43 %) eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] = 5.32 (dq, 1 H, <sup>1</sup>J<sub>P-H</sub> = 448 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 4.0 Hz, PH), 2.43 (m, 3 H), 1.94 (m, 12 H), 1.83 (m, 3 H), 1.58 (m, 6 H), 1.38 (m, 9 H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] = 28.5, 28.4, 26.5, 25.3.

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] = -27.3 (dm, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 928 Hz, PF), -71.7 (dm, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 862 Hz, PF), -78.3 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -80.8 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -106.3 (ddm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>F-F</sub> = 282 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 98 Hz, CF<sub>2</sub>), -109.7 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 84 Hz, CF<sub>2</sub>), -116.2 (ddm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>F-F</sub> = 282 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 84 Hz, CF<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] = 31.9 (d, 1 P, <sup>1</sup>J<sub>P-H</sub> = 448 Hz, [Cy<sub>3</sub>PH]<sup>+</sup>), -146.3 (ddm, 1 P, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 928 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 862 Hz, [PF<sub>2</sub>Cl(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 2935 (m), 2859 (m), 1451 (m), 1298 (m), 1211 (vs), 1176 (vs), 1126 (s), 1101 (s), 1070 (m), 1006 (w), 957 (m), 928 (w), 906 (w), 892 (w), 870 (w), 857 (w), 842 (w), 814 (m), 763 (w), 741 (m), 726 (m), 717 (m), 703 (m), 637 (w), 619 (s), 600 (m) 574 (m), 529 (m), 496 (w), 464 (w), 445 (m), 430 (w), 405 (vw).

**HRMS** (ESI)  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>P: 281.2398, gefunden: 281.2382.  $m/z$  [A]<sup>-</sup> berechnet für C<sub>6</sub>F<sub>17</sub>ClP: 460.9154, gefunden: 460.9153.

**Elementaranalyse** für C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>ClF<sub>17</sub>P berechnet (gefunden): C, 38.80 (39.16); H, 4.61 (4.68).

### Darstellung von [Dipp<sub>2</sub>Im-H][PF<sub>3-n</sub>Cl<sub>n</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] (27; n = 0, 1)

Das Phosphoran (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> (0.18 mL, 765 μmol) und Dipp<sub>2</sub>Im (301 mg, 775 μmol) werden in Et<sub>2</sub>O (7 mL) gelöst. Die Argonatmosphäre wird durch drei „freeze-pump-thaw“-Durchgänge entfernt und HCl wird für 1 min durch die Lösung geleitet. Das Reaktionsgefäß wird verschlossen und die Lösung 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (5 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 452 mg (564 μmol, 73 %) eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] = 8.39 (t, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, N-CH-N), 7.67 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.9 Hz, aryl-C<sub>para</sub>H), 7.64 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, N-CH-CH-N), 7.44 (d, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.9 Hz, aryl-C<sub>meta</sub>H), 2.38 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *i*Pr-CH), 1.30 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.22 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] = 145.3 (aryl-C<sub>ortho</sub>), 137.0 (N-CH-N), 133.2 (aryl-C<sub>para</sub>), 129.6 (aryl-C<sub>ipso</sub>), 126.5 (N-CH-CH-N), 125.5 (aryl-C<sub>meta</sub>), 29.7 (*i*Pr-CH), 24.5 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 23.9 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] = -27.5 (dm, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 928 Hz, PF, n = 1), -45.0 (dm, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 892 Hz, PF, n = 0), -71.7 (dm, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 864 Hz, PF, n = 1), -78.4 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>, n = 1), -80.6 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>, n = 0), -80.9 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>, n = 1), -82.3 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>, n = 0), -88.5 (dm, 2 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 902 Hz, PF<sub>2</sub>, n = 0), -106.5 (ddm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>F-F</sub> = 298 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 98 Hz, CF<sub>2</sub>, n = 1), -109.9 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 83 Hz, CF<sub>2</sub>,

$n = 1$ ),  $-116.1$  (m, 4 F,  $CF_2$ ,  $n = 0$  Überlappung mit  $CF_2$   $n = 1$ ),  $-116.6$  (m, 4 F,  ${}^2J_{P-F} = 98$  Hz,  $CF_2$ ,  $n = 0$ ).

**${}^{31}P$ -NMR** (202.4 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =  $-147.5$  (m,  $[PF_2(C_2F_5)_3Cl]^-$  Überlappung mit  $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$ ).

**IR** (ATR [ $cm^{-1}$ ]): 3132 (w), 2972 (w), 2935 (w), 2877 (w), 1716 (vw), 1600 (vw), 1543 (w), 1463 (w), 1391 (vw), 1371 (w), 1353 (vw), 1330 (w), 1297 (m), 1258 (vw), 1215 (vs), 1181 (vs), 1136 (s), 1103 (s), 1061 (m), 955 (m), 937 (w), 861 (w), 805 (m), 755 (m), 721 (s), 679 (w), 637 (w), 620 (s), 601 (m), 575 (m), 531 (m), 505 (w), 494 (w), 444 (m), 406 (w).

**HRMS** (ESI)  $m/z [M]^+$  berechnet für  $C_{27}H_{37}N_2$ : 389.2957, gefunden: 389.2936.  $m/z [A]^-$  berechnet für  $C_6F_{17}ClP$ : 460.9154, gefunden: 460.9155; berechnet für  $C_6F_{18}P$ : 444.9450, gefunden: 444.9451.

**Elementaranalyse** berechnet für  $C_{33}H_{37}Cl_{0.5}F_{17.5}N_2P$  (entspricht einem 1:1-Gemisch aus  $C_{33}H_{37}F_{18}N_2P$  und  $C_{33}H_{37}ClF_{17}N_2P$ ) berechnet (gefunden): C, 47.03 (47.11); H, 4.43 (4.41); N, 3.32 (3.22).

### Darstellung von $[tBu_2Im-H][PF_{3-n}Cl_n(C_2F_5)_3]$ (**28**) ( $n = 0, 1$ )

Das Phosphoran  $(C_2F_5)_3PF_2$  (0.26 mL, 1.10 mmol) und  $tBu_2Im$  (200 mg, 1.11 mmol) werden in  $Et_2O$  (7 mL) gelöst. Die Argonatmosphäre wird durch drei „freeze-pump-thaw“-Durchgänge entfernt und HCl wird für 1 min durch die Lösung geleitet. Das Reaktionsgefäß wird verschlossen und die Lösung 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in  $n$ -Hexan (5 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit  $n$ -Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 554 mg (873  $\mu$ mol, 79 %) eines farblosen Feststoffes.

**${}^1H$ -NMR** (500.1 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.15 (t, 1 H,  ${}^4J_{H-H} = 1.8$  Hz, N-CH-N), 7.46 (d, 2 H,  ${}^4J_{H-H} = 1.8$  Hz, N-CH-CH-N), 1.68 (s, 18 H,  $(C(CH_3)_3)$ ).

**${}^{13}C\{{}^1H\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 129.4 (N-CH-N), 121.1 (N-CH-CH-N), 61.5  $(C(CH_3)_3)$ , 29.9  $(C(CH_3)_3)$ .

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (470.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -27.5 (dm, 1 F,  $^1J_{\text{P-F}} = 936$  Hz, PF,  $n = 1$ ), -45.0 (dm, 1 F,  $^1J_{\text{P-F}} = 891$  Hz, PF,  $n = 0$ ), -71.6 (dm, 1 F,  $^1J_{\text{P-F}} = 862$  Hz, PF,  $n = 1$ ), -78.4 (m, 3 F,  $\text{CF}_3$ ,  $n = 1$ ), -80.5 (m, 3 F,  $\text{CF}_3$ ,  $n = 0$ ), -80.8 (m, 6 F,  $\text{CF}_3$ ,  $n = 1$ ), -82.2 (m, 6 F,  $\text{CF}_3$ ,  $n = 0$ ), -88.3 (dm, 2 F,  $^1J_{\text{P-F}} = 900$  Hz,  $\text{PF}_2$ ,  $n = 0$ ), -106.5 (ddm, 2 F,  $^2J_{\text{F-F}} = 280$  Hz,  $^2J_{\text{P-F}} = 98$  Hz,  $\text{CF}_2$ ,  $n = 1$ ), -109.8 (dm, 2 F,  $^2J_{\text{P-F}} = 84$  Hz,  $\text{CF}_2$ ,  $n = 1$ ), -115.9 (m, 4 F,  $\text{CF}_2$ ,  $n = 0$  Überlappung mit  $\text{CF}_2$ ,  $n = 1$ ), -116.6 (m, 4 F,  $^2J_{\text{P-F}} = 98$  Hz,  $\text{CF}_2$ ,  $n = 0$ ).

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (202.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -147.5 (m,  $[\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}]^-$  Überlappung mit  $[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ ).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3186 (w), 2992 (w), 1604 (vw), 1561 (vw), 1539 (w), 1471 (vw), 1410 (vw), 1382 (w), 1295 (m), 1212 (vs), 1180 (vs), 1127 (s), 1100 (vs), 1069 (m), 955 (m), 857 (vw), 827 (w), 807 (m), 735 (m), 718 (s), 706 (s), 654 (m), 637 (w), 619 (s), 600 (s), 574 (m), 530 (m), 495 (w), 444 (w), 430 (w).

**HRMS** (ESI)  $m/z$  [ $M$ ] $^+$  berechnet für  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_2$ : 181.1705, gefunden: 181.1697;  $m/z$  [ $A$ ] $^-$  berechnet für  $\text{C}_6\text{F}_{17}\text{ClP}$ : 460.9154, gefunden: 460.9155; berechnet für  $\text{C}_6\text{F}_{18}\text{P}$ : 444.9450, gefunden: 444.9452.

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{Cl}_{0.5}\text{F}_{17.5}\text{N}_2\text{P}$  (entspricht einem 1:1-Gemisch aus  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{F}_{18}\text{N}_2\text{P}$  und  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{ClF}_{17}\text{N}_2\text{P}$ ) berechnet (gefunden): C, 32.18 (32.00); H, 3.34 (3.04); N, 4.41 (4.43).

#### 4.4 Fluorid-Abstraktion von Übergangsmetall-Fluoridokomplexen

Obwohl bei der Synthese die Lösungsmittel-kordinierten Verbindungen **34–36** und **39** erhalten werden, werden NMR-spektroskopisch die THF-kordinierten Verbindungen detektiert, da in THF- $d_8$  das entsprechende Lösungsmittel substituiert wird. Unter den Messbedingungen konnten die Signale der Kohlenstoffatome der fluorierten Aryl-Liganden in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren dieser Verbindungen nicht detektiert werden.



**Darstellung von *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(OEt<sub>2</sub>)]FAP (34)**

Das Phosphoran (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> (70.0 µL, 297 µmol) wird bei Raumtemperatur zu einer Suspension *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(F)] (**29**) von (162 mg, 295 µmol) in Et<sub>2</sub>O (7.5 mL) gegeben, wodurch eine klare Lösung erhalten wird. Die Lösung wird 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt wird *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 214 mg (204 µmol, 69 %) eines gelben Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = 7.40 (s, 4 H, N-CH-CH-N), 6.18 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, *i*Pr-CH), 3.38 (q, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.57 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.36 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.11 (t, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = 164.5 (N-C-N), 120.0 (N-CH-CH-N), 66.1 (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 53.6 (*i*Pr-CH), 23.9 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 22.9 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 15.5 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.6 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = -45.1 (dm, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 891 Hz, PF), -80.7 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -82.4 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -88.0 (dm, 2 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 905 Hz, PF<sub>2</sub>), -116.4 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 83 Hz, CF<sub>2</sub>), -117.0 (dm, 4 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 97 Hz, CF<sub>2</sub>), -117.7 (m, 2 F, aryl-C<sub>ortho</sub>F), -162.5 (t, 1 F, <sup>3</sup>J<sub>F-F</sub> = 19.8 Hz, aryl-C<sub>para</sub>F), -165.1 (m, 2 F, aryl-C<sub>meta</sub>F).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = -148.2 (tdm, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 905 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 891 Hz).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 2985 (w), 2924 (vw), 2883 (vw), 1631 (vw), 1568 (vw), 1504 (m), 1453 (m), 1442 (m), 1426 (w), 1412 (w), 1398 (m), 1377 (m), 1296 (m), 1208 (vs), 1184 (vs), 1128 (s), 1098 (s), 1058 (s), 998 (vw), 955 (s), 897 (vw), 882 (vw), 815 (m), 784 (w), 762 (w), 719 (m), 706 (m), 673 (w), 637 (w), 618 (vs), 579 (m), 553 (w), 496 (w), 451 (w), 438 (w), 429 (w).

**HRMS** (ESI) *m/z* [M-OEt<sub>2</sub>]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>F<sub>5</sub>N<sub>4</sub>Ni: 529.1901, gefunden: 529.1897; *m/z* FAP<sup>-</sup> berechnet für C<sub>6</sub>F<sub>18</sub>P: 444.9450, gefunden: 444.9440.

**Elementaranalyse** für C<sub>34</sub>H<sub>42</sub>F<sub>23</sub>N<sub>4</sub>NiOP (g·mol<sup>-1</sup>) berechnet (gefunden): C, 38.92 (38.17); H, 4.03 (4.10); N, 5.34 (5.32).

**DSC:** Exothermes Signal bei 272°C, endothermes Signal bei 73°C.

**Darstellung von *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(4-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)(OEt<sub>2</sub>)]FAP (35)**

Das Phosphoran (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> (50.0 µL, 212 µmol) wird bei Raumtemperatur zu einer Suspension von *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(4-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)(F)] (30) (125 mg, 209 µmol) in Et<sub>2</sub>O (5 mL) gegeben, wodurch eine klare Lösung erhalten wird. Die Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt wird *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 117 mg (106 µmol, 51 %) eines gelben Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = 7.43 (s, 4 H, N-CH-CH-N), 6.17 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, *i*Pr-CH), 3.38 (q, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.58 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.38 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.10 (t, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = 163.6 (N-C-N), 120.2 (N-CH-CH-N), 66.1 (s, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 53.7 (*i*Pr-CH), 23.9 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 22.9 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 15.5 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.6 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = -45.1 (dm, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 891 Hz, PF), -56.8 (t, 3 F, <sup>4</sup>J<sub>F-F</sub> = 21.1 Hz, aryl-CF<sub>3</sub>), -80.8 (m, 3 F, CF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>), -82.4 (m, 6 F, CF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>), -88.0 (dm, 2 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 905 Hz, PF<sub>2</sub>), -116.4 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 83 Hz, CF<sub>2</sub>), -116.8 (m, 2 F, aryl-C<sub>ortho</sub>F), -117.0 (dm, 4 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 97 Hz, CF<sub>2</sub>), -145.5 (dm, 2 F, aryl-C<sub>meta</sub>F).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = -148.2 (tdm, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 905 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 891 Hz).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 3184 (vw), 2986 (w), 2944 (vw), 1624 (w), 1568 (vw), 1501 (vw), 1439 (m), 1398 (v), 1377 (m), 1311 (s), 1209 (vs), 1183 (vs), 1128 (vs), 1096 (m), 1085 (m), 1044 (w), 996 (vw), 957 (s), 915 (w), 895 (vw), 880 (w), 819 (m), 780 (w), 762 (m), 722 (s), 708 (s), 674 (vw), 637 (w), 617 (vs), 579 (m), 534 (w), 505 (w), 496 (w), 456 (vw), 429 (w).

**HRMS** (ESI) *m/z* [M-OEt<sub>2</sub>]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>F<sub>7</sub>N<sub>4</sub>Ni: 579.1869, gefunden: 579.1852; *m/z* FAP<sup>-</sup> berechnet für C<sub>6</sub>F<sub>18</sub>P: 444.9450, gefunden: 444.9436.

**Elementaranalyse** für C<sub>35</sub>H<sub>42</sub>F<sub>25</sub>N<sub>4</sub>NiOP berechnet (gefunden): C, 38.24 (38.18); H 3.85, (3.87); N, 5.10 (5.23).

**Darstellung von *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(OEt<sub>2</sub>)(4-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)]FAP (36)**

Das Phosphoran (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> (140 µL, 595 µmol) wird bei Raumtemperatur zu einer Suspension von *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(4-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)(F)] (31) (401 mg, 575 µmol) in Et<sub>2</sub>O (8 mL) gegeben, wodurch eine klare Lösung erhalten wird. Die Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt wird *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 610 mg (509 µmol, 89 %) eines gelben Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = 7.43 (s, 4 H, N-CH-CH-N), 6.17 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, *i*Pr-CH), 3.38 (q, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.59 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.38 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.11 (t, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = 164.3 (N-C-N), 120.1 (N-CH-CH-N), 66.1 (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 53.7 (*i*Pr-CH), 23.9 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 22.8 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 15.5 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.6 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = -45.1 (dm, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 891 Hz, PF), -80.8 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -82.4 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -88.0 (dm, 2 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 905 Hz, PF<sub>2</sub>), -116.4 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 83 Hz, CF<sub>2</sub>), -117.0 (dm, 4 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 97 Hz, CF<sub>2</sub>), -117.7 (m, 2 F, aryl-C<sub>2,6</sub>F), -140.5 (m, 2 F, aryl-C<sub>2',6'</sub>F), -143.1 (m, 2 F, aryl-C<sub>3,5</sub>F), -154.1 (t, 1 F, <sup>3</sup>J<sub>F-F</sub> = 20.7 Hz, aryl-C<sub>4'</sub>F) -163.7 (m, 2 F, aryl-C<sub>3',5'</sub>F).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = -148.2 (tdm, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 905 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 891 Hz).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 3183 (vw), 2984 (w), 2944 (vw), 1634 (w), 1568 (w), 1528 (w), 1499 (m), 1469 (w), 1431 (m), 1398 (w), 1378 (w), 1297 (w), 1209 (vs), 1184 (s), 1127 (m), 1098 (m), 1069 (w), 1031 (vw), 995 (w), 973 (w), 945 (m), 882 (vw), 815 (m), 764 (w), 717 (s), 705 (s), 672 (w), 637 (w), 618 (vs), 580 (m), 533 (w), 505 (vw), 495 (vw), 438 (vw), 429 (vw).

**HRMS** (ESI) *m/z* [M-OEt<sub>2</sub>]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>F<sub>9</sub>N<sub>4</sub>Ni: 677.1837, gefunden: 677.1813; *m/z* FAP<sup>-</sup> berechnet für C<sub>6</sub>F<sub>18</sub>P: 444.9450, gefunden: 444.9428.

**Elementaranalyse** für C<sub>40</sub>H<sub>42</sub>F<sub>27</sub>N<sub>4</sub>NiOP berechnet (gefunden): C, 40.12 (39.48); H, 3.54 (3.49); N, 4.68 (4.21).

### Darstellung von *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(THF)(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]FAP (38)

Das Phosphoran (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> (45.0 µL, 191 µmol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(F)] (29) (100 mg, 182 µmol) in einer Mischung aus Et<sub>2</sub>O (3 mL) und THF (3 mL) gegeben. Die Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt wird *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 165 mg (158 µmol, 87 %) eines gelben Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] = 7.04 (s, 4 H, N-CH-CH-N), 6.11 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, *i*Pr-CH), 3.20 (m, 4 H, THF-C<sub>2,5</sub>H<sub>2</sub>), 1.83 (m, 4 H, THF-C<sub>3,4</sub>H<sub>2</sub>), 1.54 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.35 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] = 164.4 (N-C-N), 119.2 (N-CH-CH-N), 74.1 (THF-C<sub>2,5</sub>), 53.4 (*i*Pr-CH), 25.6 (THF-C<sub>3,4</sub>), 24.4 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 23.3 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] = -45.1 (dm, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 891 Hz, PF), -80.6 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -82.3 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -88.5 (dm, 2 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 905 Hz, PF<sub>2</sub>), -116.1 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 83 Hz, CF<sub>2</sub>), -116.7 (dm, 4 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 98 Hz, CF<sub>2</sub>), -117.9 (m, 2 F, aryl-C<sub>ortho</sub>F), -160.6 (t, 1 F, <sup>3</sup>J<sub>F-F</sub> = 19 8 Hz, aryl-C<sub>para</sub>F), -163.9 (m, 2 F, aryl-C<sub>meta</sub>F).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] = -147.6 (tdm, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 905 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 891 Hz).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 2983 (vw), 2939 (vw), 1570 (vw), 1503 (w), 1455 (w), 1440 (w), 1409 (w), 1397 (w), 1376 (w), 1311 (w), 1299 (w), 1221 (m), 1207 (s), 1195 (s), 1186 (s), 1144 (w), 1134 (m), 1089 (m), 1060 (m), 1028 (w), 956 (m), 869 (w), 814 (m), 783 (w), 765 (m), 737 (w), 726 (s), 703 (m), 673 (vw), 636 (w), 617 (vs), 579 (w), 534 (w), 505 (w), 496 (w), 448 (w), 429 (w), 422 (w).

**HRMS** (ESI) *m/z* [M-THF]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>F<sub>5</sub>N<sub>4</sub>Ni: 529.1901, gefunden: 529.1897; *m/z* FAP<sup>-</sup> berechnet für C<sub>6</sub>F<sub>18</sub>P: 444.9450, gefunden: 444.9438.

**Elementaranalyse** für C<sub>34</sub>H<sub>40</sub>F<sub>23</sub>N<sub>4</sub>NiOP berechnet (gefunden): C, 38.99 (38.39); H, 3.85 (3.98); N, 5.35 (5.35).

**DSC:** Exothermes Signal bei 308°C, endothermes Signal bei 125°C.

**Darstellung von *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(ClCH<sub>2</sub>Cl)(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]FAP (39)**

Das Phosphoran (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> (270 µL, 1.15 mmol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(F)] (**29**) (646 mg, 1.18 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) gegeben. Die Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt wird *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 1.01 g (962 µmol, 81 %) eines gelben Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = 7.39 (s, 4 H, N-CH-CH-N), 6.17 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, *i*Pr-CH), 5.49 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 1.57 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.36 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = 164.5 (N-C-N), 120.0 (N-CH-CH-N), 54.7 (s, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 53.6 (*i*Pr-CH), 23.9 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 22.9 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.6 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = -45.1 (dm, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 891 Hz, PF), -80.8 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -82.4 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -88.0 (dm, 2 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 905 Hz, PF<sub>2</sub>), -116.4 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 83 Hz, CF<sub>2</sub>), -117.0 (dm, 4 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 97 Hz, CF<sub>2</sub>), -117.8 (m, 2 F, aryl-C<sub>ortho</sub>F), -162.5 (t, 1 F, <sup>3</sup>J<sub>F-F</sub> = 19.8 Hz, aryl-C<sub>para</sub>F), -165.1 (m, 2 F, aryl-C<sub>meta</sub>F).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = -148.2 (tdm, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 905 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 891 Hz).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 3185 (vw), 2985 (w), 2944 (vw), 2883 (vw), 1623 (w), 1568 (vw), 1505 (m), 1453 (m), 1440 (w), 1428 (w), 1412 (w), 1398 (m), 1377 (m), 1302 (m), 1270 (w), 1209 (vs), 1182 (vs), 1137 (s), 1129 (s), 1090 (s), 1057 (s), 1001 (w), 971 (m), 954 (s), 883 (vw), 824 (m), 785 (m), 765 (w), 751 (vw), 742 (w), 727 (m), 702 (s), 682 (s), 637 (w), 617 (vs), 579 (m), 535 (m), 505 (w), 495 (w), 450 (w), 440 (w), 429 (m)

**HRMS** (ESI) *m/z* [M-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>F<sub>5</sub>N<sub>4</sub>Ni: 529.1901, gefunden: 529.1889; *m/z* **FAP**<sup>-</sup> berechnet für C<sub>6</sub>F<sub>18</sub>P: 444.9450, gefunden: 444.9436.

**Elementaranalyse** für C<sub>31</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>23</sub>N<sub>4</sub>NiP berechnet (gefunden): C, 35.12 (35.33); H 3.23 (3.52); N, 5.28 (5.90).

**DSC:** Exothermes Signal bei 280°C, endothermes Signal bei 50°C.

**Darstellung von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}]_2\text{FAP}_2$  (43)**

Das Phosphoran ( $\text{C}_2\text{F}_5$ )<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> (340  $\mu\text{L}$ , 1.44 mmol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{F})]$  (**32**) (685 mg, 1.45 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) gegeben. Die Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt wird *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 1.16 g (649  $\mu\text{mol}$ , 89 %) eines farblosen Feststoffes.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 258 K):  $\delta$  [ppm] = 7.77 (t, 2 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz, aryl- $C_{\text{para}}\text{H}$ ), 7.52 (d, 4 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz, aryl- $C_{\text{meta}}\text{H}$ ), 7.43 (br, 2 H, N-CH), 7.31 (br, 2 H, N-CH), 7.28 (d, 4 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, aryl- $C_{\text{meta}}\text{H}$ ), 6.55 (t, 2 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz, aryl- $C_{\text{para}}\text{H}$ ), 2.28 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, *i*Pr-CH), 2.18 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, *i*Pr-CH), 1.33 (d, 12 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.20 (d, 12 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.09 (d, 12 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.07 (d, 12 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 258 K):  $\delta$  [ppm] = 176.2 (N-C-N), 144.6 (aryl- $C_{\text{ortho}}$ ), 141.8 (aryl- $C_{\text{ortho}}$ ), 133.2 (aryl- $C_{\text{ipso}}$ ), 132.1 (aryl- $C_{\text{para}}$ ), 131.1 (aryl- $C_{\text{para}}$ ), 127.8 (N-CH), 126.6 (aryl- $C_{\text{ipso}}$ ), 124.8 (aryl- $C_{\text{meta}}$ ), 124.4 (N-CH), 122.5 (aryl- $C_{\text{meta}}$ ), 29.3 (*i*Pr-CH), 28.9 (*i*Pr-CH), 24.8 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 24.1 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 23.4 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 23.2 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (470.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 258 K):  $\delta$  [ppm] = -45.7 (dm, 1 F,  $^1J_{\text{P-F}} = 890$  Hz, PF), -80.6 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -82.3 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -89.5 (dm, 2 F,  $^1J_{\text{P-F}} = 900$  Hz, PF<sub>2</sub>), -116.8 (br, 6 F, CF<sub>2</sub>).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (202.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 258 K):  $\delta$  [ppm] = -148.0 (tdm,  $^1J_{\text{P-F}} = 900$  Hz,  $^1J_{\text{P-F}} = 890$  Hz).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3146 (vw), 2967 (m), 2930 (w), 2875 (w), 1623 (vw), 1594 (vw), 1552 (vw), 1469 (m), 1414 (w), 1386 (w), 1367 (w), 1296 (m), 1257 (w), 1213 (vs), 1185 (vs), 1140 (s), 1128 (s), 1101 (s), 1061 (m), 966 (m), 936 (w), 804 (m), 759 (m), 725 (m), 700 (m), 637 (m), 619 (vs), 581 (m), 533 (m), 494 (w), 465 (vw), 438 (w), 430 (w).

**HRMS** (ESI)  $m/z$   $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}+\text{THF}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{CuN}_2\text{O}$ : 523.2750, gefunden: 523.2737;  $m/z$  **FAP<sup>-</sup>** berechnet für  $\text{C}_6\text{F}_{18}\text{P}$ : 444.9450, gefunden: 444.9430.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{66}\text{H}_{72}\text{Cu}_2\text{F}_{36}\text{N}_4\text{P}_2$  berechnet (gefunden): C, 44.18 (43.79); H, 4.04 (4.41); N, 3.12 (3.41).

### Darstellung von [(Dipp<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Cu]FAP (44)

[(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu]<sub>2</sub>FAP<sub>2</sub> (43) (100 mg, 56.0 μmol) und Dipp<sub>2</sub>Im (43.0 mg, 111 μmol) werden bei Raumtemperatur in EtOH (2 mL) suspendiert. Die Suspension wird 15 min bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt wird *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 50.0 mg (38.9 μmol, 35 %) eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = 7.48 (t, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, aryl-*C*<sub>para</sub>H), 7.38 (s, 4 H, N-CH-CH-N), 7.20 (d, 8 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, aryl-*C*<sub>meta</sub>H), 2.37 (sept, 8 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *i*Pr-CH), 1.02 (d, 24 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 0.90 (d, 24 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = 178.1 (N-C-N), 145.9 (aryl-*C*<sub>ortho</sub>), 135.9 (aryl-*C*<sub>ipso</sub>), 131.3 (aryl-*C*<sub>para</sub>), 126.5 (N-CH-CH-N), 125.2 (aryl-*C*<sub>meta</sub>), 29.4 (*i*Pr-CH), 24.7 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 24.2 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.6 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = -45.2 (dm, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 891 Hz, PF), -80.7 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -82.4 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -88.0 (dm, 2 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 905 Hz, PF<sub>2</sub>), -116.4 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 82 Hz, CF<sub>2</sub>), -117.0 (dm, 4 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 97 Hz, CF<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = -148.2 (tdm, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 905 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 891 Hz).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 3180 (vw), 2965 (w), 2872 (vw), 1596 (vw), 1566 (vw), 1462 (w), 1404 (w), 1387 (w), 1366 (vw), 1328 (w), 1310 (w), 1295 (w), 1216 (vs), 1189 (s), 1145 (m), 1138 (m), 1127 (m), 1096 (m), 1067 (w), 974 (w), 960 (w), 945 (w), 854 (vw), 814 (m), 805 (m), 760 (s), 721 (s), 702 (w), 682 (vw), 638 (w), 620 (vs), 581 (w), 551 (vw), 533 (vw), 495 (w), 456 (w), 438 (w), 429 (w).

**HRMS** (ESI) *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>54</sub>H<sub>72</sub>CuN<sub>4</sub>: 839.5053, gefunden: 839.5032; *m/z* FAP<sup>-</sup> berechnet für C<sub>6</sub>F<sub>18</sub>P: 444.9450, gefunden: 444.9435.

**Elementaranalyse** für C<sub>60</sub>H<sub>72</sub>CuF<sub>18</sub>N<sub>4</sub>P berechnet (gefunden): C, 56.05 (55.78); H, 5.64 (5.64); N, 4.36 (4.61).

### Darstellung von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(*t*Bu<sub>2</sub>Im)]FAP (45)

[(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu]<sub>2</sub>FAP<sub>2</sub> (43) (106 mg, 59.1 μmol) und *t*Bu<sub>2</sub>Im (21.3 mg, 118 μmol) werden bei Raumtemperatur in EtOH (1 mL) suspendiert. Die Suspension wird 15 min bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und das Filtrat bei -30°C gelagert. Über Nacht fällt ein farbloser Niederschlag aus. Die überstehende Lösung wird dekantiert und das Produkt *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 50.0 mg (46.4 μmol, 39 %) eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = 7.75 (s, 2 H, Dipp<sub>2</sub>Im-N-CH-CH-N), 7.55 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, aryl-C<sub>para</sub>H), 7.43 (d, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, aryl-C<sub>meta</sub>H), 7.21 (s, 2 H, *t*Bu<sub>2</sub>Im-N-CH-CH-N), 2.79 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *i*Pr-CH), 1.27 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.23 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.22 (s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = 179.8 (Dipp<sub>2</sub>Im-N-C-N), 171.8 (*t*Bu<sub>2</sub>Im-N-C-N), 146.2 (aryl-C<sub>ortho</sub>), 136.0 (aryl-C<sub>ipso</sub>), 131.4 (aryl-C<sub>para</sub>), 125.8 (Dipp<sub>2</sub>Im-N-CH-CH-N), 125.4 (aryl-C<sub>meta</sub>), 118.4 (*t*Bu<sub>2</sub>Im-N-CH-CH-N), 57.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.5 (*i*Pr-CH), 24.6 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 23.9 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.6 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = -45.1 (dm, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 891 Hz, PF), -80.7 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -82.4 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -88.0 (dm, 2 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 905 Hz, PF<sub>2</sub>), -116.4 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 82 Hz, CF<sub>2</sub>), -117.0 (dm, 4 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 97 Hz, CF<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = -148.2 (tdm, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 905 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 891 Hz).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 3173 (vw), 3140 (vw), 2965 (w), 2875 (vw), 1594 (vw), 1561 (vw), 1468 (w), 1406 (w), 1388 (w), 1375 (w), 1350 (vw), 1296 (m), 1211 (w), 1181 (vs), 1145 (vs), 1136 (m), 1125 (m), 1099 (s), 1071 (m), 973 (w), 961 (w), 946 (w), 809 (s), 763 (m), 719 (s), 702 (w), 655 (vw), 636 (w), 618 (vs), 581 (w), 533 (w), 495 (w), 455 (vw), 438 (w), 429 (w).

**HRMS** (ESI) *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>38</sub>H<sub>56</sub>CuN<sub>4</sub>: 631.3801, gefunden: 631.3787; *m/z* FAP<sup>-</sup> berechnet für C<sub>6</sub>F<sub>18</sub>P: 444.9450, gefunden: 444.9436.

**Elementaranalyse** für C<sub>44</sub>H<sub>56</sub>CuF<sub>18</sub>N<sub>4</sub>P berechnet (gefunden): C, 49.05 (49.02); H, 5.24 (5.23); N, 5.20 (5.44).



### Darstellung von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)]FAP (46)

[(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu]<sub>2</sub>FAP<sub>2</sub> (43) (70 mg, 39 μmol) und Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> (11 mg, 89 μmol) werden bei Raumtemperatur in THF (3 mL) gelöst. Die Lösung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 57 mg (55 μmol, 71 %) eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = 7.75 (s, 2 H, N-CH-CH-N), 7.56 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, aryl-C<sub>para</sub>H), 7.43 (d, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, aryl-C<sub>meta</sub>H), 2.90 (s, 6 H, N-CH<sub>3</sub>) 2.64 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH), 1.96 (s, 6 H, N-C-CH<sub>3</sub>), 1.27 (d, 24 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = 180.7 (Dipp<sub>2</sub>Im-N-C-N), 172.8 (Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>-N-C-N), 146.8 (aryl-C<sub>ortho</sub>), 135.4 (aryl-C<sub>ipso</sub>), 131.4 (aryl-C<sub>para</sub>), 126.8 (N-C-C-N), 125.1 (N-CH-CH-N), 124.9 (aryl-C<sub>meta</sub>), 34.6 (N-CH<sub>3</sub>), 29.5 (*i*Pr-CH), 25.2 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 23.7 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 8.1 (N-C-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.5 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = -45.1 (dm, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 891 Hz, PF), -80.8 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -82.4 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -88.0 (dm, 2 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 905 Hz, PF<sub>2</sub>), -116.5 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 82 Hz, CF<sub>2</sub>), -117.1 (dm, 4 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 97 Hz, CF<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = -148.2 (tdm, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 905 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 891 Hz).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 3141 (vw), 2956 (w), 2927 (w), 2873 (w), 1648 (vw), 1594 (vw), 1574 (vw), 1549 (vw), 1470 (w), 1460 (w), 1435 (w), 1414 (w), 1388 (w), 1367 (w), 1347 (vw), 1310 (w), 1295 (m), 1217 (vs), 1185 (vs), 1142 (m), 1124 (s), 1090 (m), 1059 (m), 972 (m), 961 (m), 936 (w), 846 (w), 820 (s), 811 (s), 783 (w), 767 (m), 742 (m), 729 (s), 701 (w), 636 (w), 618 (vs), 581 (m), 533 (w), 505 (w), 495 (w), 439 (w), 429 (w).

**HRMS** (ESI) *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>CuN<sub>4</sub>: 575.3175, gefunden: 575.3146; *m/z* FAP<sup>-</sup> berechnet für C<sub>6</sub>F<sub>18</sub>P: 444.9450, gefunden: 444.9453.

**Elementaranalyse** für C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>CuF<sub>18</sub>N<sub>4</sub>P berechnet (gefunden): C, 47.04 (47.68); H, 4.74 (4.94); N, 5.20 (5.62).

**Darstellung von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(cAAC<sup>Me</sup>)]FAP (47)**

[(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu]<sub>2</sub>FAP<sub>2</sub> (43) (116 mg, 64.7 μmol) und cAAC<sup>Me</sup> (37.0 mg, 130 μmol) werden bei Raumtemperatur in THF (3 mL) gelöst. Die Lösung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Durch die Zugabe von *n*-Hexan (15 mL) wird ein Niederschlag ausgefällt. Das Produkt wird abfiltriert und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 111 mg (93.9 μmol, 73 %) eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = 7.60 (s, 2 H, N-CH-CH-N), 7.51 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-C<sub>para</sub>H), 7.37 (t, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, cAAC<sup>Me</sup>-aryl-C<sub>para</sub>H), 7.33 (d, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-C<sub>meta</sub>H), 7.19 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, cAAC<sup>Me</sup>-aryl-C<sub>meta</sub>H), 2.59 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, cAAC<sup>Me</sup>-*i*Pr-CH), 2.51 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, Dipp<sub>2</sub>Im-*i*Pr-CH), 1.89 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.21 (s, 6 H, N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.19 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, cAAC<sup>Me</sup>-*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.13 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, Dipp<sub>2</sub>Im-*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.12 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, Dipp<sub>2</sub>Im-*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 0.86 (s, 6 H, Cu-C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.70 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, cAAC<sup>Me</sup>-*i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = 248.7 (cAAC<sup>Me</sup>-C-Cu), 178.8 (Dipp<sub>2</sub>Im-C-Cu), 146.2 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-C<sub>ortho</sub>), 145.3 (cAAC<sup>Me</sup>-aryl-C<sub>ortho</sub>), 135.7 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-C<sub>ipso</sub>), 134.4 (cAAC<sup>Me</sup>-aryl-C<sub>ipso</sub>), 131.5 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-C<sub>para</sub>), 130.6 (cAAC<sup>Me</sup>-aryl-C<sub>para</sub>), 126.4 (N-CH-CH-N), 125.5 (cAAC<sup>Me</sup>-aryl-C<sub>meta</sub>), 125.0 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-C<sub>meta</sub>), 84.3 (N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 55.5 (Cu-C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 49.1 (CH<sub>2</sub>), 29.44 (cAAC<sup>Me</sup>-*i*Pr-CH), 29.38 (Dipp<sub>2</sub>Im-*i*Pr-CH), 29.0 (N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.9 (Cu-C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.8 (cAAC<sup>Me</sup>-*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 24.8 (Dipp<sub>2</sub>Im-*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 24.1 (Dipp<sub>2</sub>Im-*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 22.2 (cAAC<sup>Me</sup>-*i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.6 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = -45.1 (dm, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 890 Hz, PF), -80.7 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -82.4 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -88.0 (dm, 2 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 905 Hz, PF<sub>2</sub>), -116.4 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 82 Hz, CF<sub>2</sub>), -117.0 (dm, 4 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 96 Hz, CF<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = -148.3 (tdm, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 905 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 890 Hz).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 3180 (vw), 2965 (w), 2873 (w), 1592 (vw), 1524 (vw), 1461 (w), 1405 (vw), 1388 (vw), 1366 (vw), 1311 (w), 1295 (w), 1212 (vs), 1178 (s), 1135 (m), 1126 (m), 1098 (m), 1070 (w), 960 (w), 815 (m), 807 (m), 779 (w), 760 (s), 723 (s), 701 (w), 636 (w), 618 (vs), 581 (w), 550 (vw), 533 (w), 494 (w), 438 (w), 429 (w).

**HRMS** (ESI)  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $C_{47}H_{67}CuN_3$ : 736.4631, gefunden: 736.4609;  $m/z$   $FAP^-$  berechnet für  $C_6F_{18}P$ : 444.9450, gefunden: 444.9439.

**Elementaranalyse** für  $C_{53}H_{67}CuF_{18}N_3P$  berechnet (gefunden): C, 53.85 (54.16); H, 5.71 (5.48); N, 3.55 (3.61).

### Darstellung von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(PPh<sub>3</sub>)]FAP (48)

[[{(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu}<sub>2</sub>]FAP<sub>2</sub> (43) (106 mg, 59.1 μmol) und PPh<sub>3</sub> (31.0 mg, 118 μmol) werden bei Raumtemperatur in EtOH (2 mL) suspendiert. Die Suspension wird 15 min bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und das Filtrat bei -30°C gelagert. Über Nacht fällt ein farbloser Niederschlag aus. Die überstehende Lösung wird dekantiert und das Produkt *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 65.0 mg (56.1 μmol, 47 %) eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = 7.81 (s, 2 H, N-CH-CH-N), 7.65 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7 Hz, Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C*<sub>meta</sub>H), 7.49 (t, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.6 Hz, PPh<sub>3</sub>-aryl-*C*<sub>para</sub>H), 7.46 (d, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7 Hz, Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C*<sub>meta</sub>H), 7.35 (t, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.6 Hz, PPh<sub>3</sub>-aryl-*C*<sub>meta</sub>H), 6.97 (br, 6 H, PPh<sub>3</sub>-aryl-*C*<sub>ortho</sub>H), 2.63 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *i*Pr-CH), 1.26 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.15 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = 178.0 (N-C-N), 146.6 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C*<sub>ortho</sub>), 135.1 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C*<sub>ipso</sub>), 134.1 (PPh<sub>3</sub>-aryl-*C*<sub>ortho</sub>), 132.5 (PPh<sub>3</sub>-aryl-*C*<sub>para</sub>), 131.7 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C*<sub>para</sub>), 130.2 (PPh<sub>3</sub>-aryl-*C*<sub>meta</sub>), 125.7 (N-CH-CH-N), 125.2 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C*<sub>meta</sub>), 29.6 (*i*Pr-CH), 25.3 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 23.6 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>).

Das Signal des *ipso*-ständigen Kohlenstoffatoms des PPh<sub>3</sub>-Liganden konnte nicht detektiert werden.

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.6 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = -45.1 (dm, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 891 Hz, PF), -80.7 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -82.4 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -88.0 (dm, 2 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 905 Hz, PF<sub>2</sub>), -116.4 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 82 Hz, CF<sub>2</sub>), -117.0 (dm, 4 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 98 Hz, CF<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K): δ [ppm] = 8.3 (s, 1 P, PPh<sub>3</sub>), -148.2 (tdm, 1 P, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 905 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 891 Hz, PF<sub>2</sub>).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 3143 (vw), 3076 (vw), 2967 (w), 2929 (w), 2874 (vw), 1718 (vw), 1591 (vw), 1545 (vw), 1460 (w), 1438 (w), 1414 (w), 1388 (vw), 1367 (vw), 1296 (m), 1215

(vs), 1181 (s), 1137 (s), 1125 (s), 1098 (s), 1061 (m), 1027 (vw), 998 (vw), 961 (m), 937 (w), 848 (vw), 811 (s), 760 (m), 743 (m), 721 (m), 693 (s), 618 (w), 580 (vs), 532 (w), 507 (m), 494 (m), 439 (m), 430 (w), 407 (vw).

**HRMS** (ESI)  $m/z$   $[M+O]^+$  berechnet für  $C_{45}H_{51}CuN_2OP$ : 729.3035, gefunden: 729.3012;  $m/z$   $FAP^-$  berechnet für  $C_6F_{18}P$ : 444.9450, gefunden: 444.9446.

**Elementaranalyse** für  $C_{51}H_{51}CuF_{18}N_2P_2$  berechnet (gefunden): C, 52.83 (53.09); H, 4.43 (4.42); N, 2.42 (2.59).

### Darstellung von $[(Dipp_2Im)Cu(C_6Me_6)]FAP$ (**49**)

Das Phosphoran  $(C_2F_5)_3PF_2$  (164  $\mu$ L, 697  $\mu$ mol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von  $[(Dipp_2Im)Cu(F)]$  (**32**) (328 mg, 696  $\mu$ mol) und Hexamethylbenzol (113 mg, 696  $\mu$ mol) in  $CH_2Cl_2$  (5 mL) gegeben. Die bräunliche Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und über Celite filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (10 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 494 mg (466  $\mu$ mol, 67 %) eines farblosen Feststoffes.

**$^1H$ -NMR** (500.1 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.61 (t, 2 H,  $^3J_{H-H}$  = 7.8 Hz,  $Dipp_2Im$ -aryl- $C_{para}H$ ), 7.40 (d, 4 H,  $^3J_{H-H}$  = 7.8 Hz,  $Dipp_2Im$ -aryl- $C_{meta}H$ ), 7.20 (s, 2 H, N-CH-CH-N), 2.32 (sept, 4 H,  $^3J_{H-H}$  = 6.9 Hz, *iPr*-CH), 1.90 (s, 18 H,  $C_6Me_6$ ) 1.21 (d, 12 H,  $^3J_{H-H}$  = 6.9 Hz, *iPr*- $CH_3$ ), 1.16 (d, 12 H,  $^3J_{H-H}$  = 6.9 Hz, *iPr*- $CH_3$ ).

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 177.8 (N-C-N), 145.8 ( $Dipp_2Im$ -aryl- $C_{ortho}$ ), 135.0 ( $Dipp_2Im$ -aryl- $C_{ipso}$ ), 131.3 ( $Dipp_2Im$ -aryl- $C_{para}$ ), 129.8 ( $C_6Me_6$ ), 124.8 ( $Dipp_2Im$ -aryl- $C_{meta}$ ), 124.7 (N-CH-CH-N), 29.2 (*iPr*-CH), 24.4 (*iPr*- $CH_3$ ), 24.0 (*iPr*- $CH_3$ ), 17.5 ( $C_6Me_6$ ).

**$^{19}F$ -NMR** (470.6 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -45.2 (dm, 1 F,  $^1J_{P-F}$  = 891 Hz, PF), -80.6 (m, 3 F,  $CF_3$ ), -82.3 (m, 6 F,  $CF_3$ ), -88.6 (dm, 2 F,  $^1J_{P-F}$  = 905 Hz,  $PF_2$ ), -116.2 (dm, 2 F,  $^2J_{P-F}$  = 83 Hz,  $CF_2$ ), -116.7 (dm, 4 F,  $^2J_{P-F}$  = 98 Hz,  $CF_2$ ).

**$^{31}P$ -NMR** (202.4 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -147.6 (tdm,  $^1J_{P-F}$  = 905 Hz,  $^1J_{P-F}$  = 891 Hz).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 2967 (w), 2876 (vw), 1666 (vw), 1592 (vw), 1557 (vw), 1462 (w), 1410 (vw), 1388 (vw), 1366 (vw), 1312 (w), 1295 (w), 1213 (vs), 1179 (vs), 1144 (m), 1127 (m), 1097 (m), 1062 (w), 971 (w), 809 (s), 783 (vw), 763 (s), 744 (w), 725 (s), 698 (w), 637 (w), 618 (vs), 581 (w), 533 (w), 506 (vw), 495 (w), 439 (w), 429 (w).

**HRMS** (ESI)  $m/z$  [ $M$ ]<sup>+</sup> berechnet für  $\text{C}_{39}\text{H}_{54}\text{CuN}_2$ : 613.3583, gefunden: 613.3570;  $m/z$  **FAP**<sup>-</sup> berechnet für  $\text{C}_6\text{F}_{18}\text{P}$ : 444.9450, gefunden: 444.9445.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{45}\text{H}_{54}\text{CuF}_{18}\text{N}_2\text{P}$  berechnet (gefunden): C 51.02 (50.60); H, 5.14 (4.90); N, 2.64 (2.70).

### Darstellung von [(F)(Cp)<sub>2</sub>Ti(μ-F)Ti(Cp)<sub>2</sub>(F)]FAP (50)

Das Phosphoran  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  (100  $\mu\text{L}$ , 425  $\mu\text{mol}$ ) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [(Cp)<sub>2</sub>Ti(F)<sub>2</sub>] (**33**) (170 mg, 787  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) gegeben. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von gelb zu orange. Die Lösung wird 15 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein oranger Feststoff ausfällt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt wird *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 310 mg (361  $\mu\text{mol}$ , 92 %) eines orangen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 6.71 (s).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 122.7.

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 168.2 (s, 2 F,  $F_{\text{terminal}}$ ), -44.9 (dm, 1 F,  $^1J_{\text{P-F}} = 891$  Hz, PF), -80.5 (m, 3 F,  $\text{CF}_3$ ), -82.1 (m, 6 F,  $\text{CF}_3$ ), -88.4 (dm, 2 F,  $^1J_{\text{P-F}} = 900$  Hz,  $\text{PF}_2$ ), -116.0 (dm, 2 F,  $^2J_{\text{P-F}} = 83$  Hz,  $\text{CF}_2$ ), -116.4 (dm, 4 F,  $^2J_{\text{P-F}} = 98$  Hz,  $\text{CF}_2$ ), -121.9 (s, 1 F,  $\mu\text{-F}$ ).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -147.2 (tdm,  $^1J_{\text{P-F}} = 900$  Hz,  $^1J_{\text{P-F}} = 891$  Hz).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3130 (w), 1450 (w), 1436 (w), 1371 (vw), 1314 (w), 1298 (w), 1211 (s), 1175 (vs), 1126 (s), 1099 (s), 1073 (w), 1028 (w), 1013 (m), 971 (m), 875 (w), 834 (m), 817 (vs), 804 (vs), 763 (m), 743 (w), 724 (s), 637 (m), 616 (vs), 582 (vs), 533 (m), 480 (s), 426 (s).

**HRMS** (ESI)  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $C_{20}H_{20}F_3Ti_2$ : 413.0476, gefunden: 413.0474;  $m/z$  **FAP<sup>-</sup>** berechnet für  $C_6F_{18}P$ : 444.9450, gefunden: 444.9449.

**Elementaranalyse** für  $C_{26}H_{20}F_{21}PTi$  berechnet (gefunden): C, 36.39 (36.79); H, 2.35 (2.32).

## 4.5 Darstellung der Kupfer-Fluoridokomplexe

### Darstellung von **[(*t*Bu<sub>2</sub>Im)Cu(Mes)] (51)**

Eine Lösung von *t*Bu<sub>2</sub>Im (200 mg, 1.11 mmol) in Toluol (10 mL) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [Cu(Mes)]<sub>n</sub> (n = 2, 5) (203 mg, 1.11 mmol) in Toluol (10 mL) gegeben. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und über Celite filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (10 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 296 mg (815 μmol, 74 %) eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ [ppm] = 7.19 (m, 2 H, aryl-C<sub>meta</sub>H), 6.36 (s, 2 H, N-CH-CH-N), 2.99 (s, 6 H, aryl-C<sub>ortho</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.47 (s, 3 H, aryl-C<sub>para</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.49 (s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ [ppm] = 180.4 (N-C-N), 163.3 (aryl-C<sub>ipso</sub>), 146.9 (aryl-C<sub>ortho</sub>), 133.1 (aryl-C<sub>para</sub>), 125.1 (aryl-C<sub>meta</sub>), 115.5 (N-CH-CH-N), 57.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.7 (aryl-C<sub>ortho</sub>-CH<sub>3</sub>), 21.8 (aryl-C<sub>para</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 2960 (m), 2901 (m), 1632 (vw), 1589 (vw), 1526 (w), 1472 (w), 1450 (w), 1397 (m), 1367 (m), 1292 (w), 1214 (s), 1192 (m), 1146 (m), 1115 (w), 1032 (vw), 1017 (vw), 978 (w), 934 (vw), 846 (m), 826 (w), 710 (vs), 684 (s), 630 (m), 579 (vw), 538 (m), 482 (vw), 449 (w), 420 (vw).

**HRMS** (APCI)  $m/z$   $[M+H]^+$  berechnet für  $C_{20}H_{32}CuN_2$ : 363.1861, gefunden: 363.1853.

**Elementaranalyse** für  $C_{20}H_{31}CuN_2$  berechnet (gefunden): C, 66.17 (66.23); H, 8.61 (9.05); N, 7.72 (7.66).

**Photophysikalische Daten:** λ<sub>exc</sub> [nm]: 308, 267; λ<sub>em</sub> [nm]: 399, 438, 462, 575; τ [μs] (rel%): 102.6 (42 %), 484.5 (58 %); Φ: 0.19.

**Darstellung von [(Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)Cu(Mes)] (52)**

Eine Lösung von Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup> (171 mg, 1.38 mmol) in Benzol (5 mL) wird zu einer Lösung von [Cu(Mes)]<sub>n</sub> (n = 2, 5) (251.6 mg, 1.38 mmol) in Toluol (10 mL) kanüliert. Die Lösung wird 90 min bei Raumtemperatur gerührt und das Volumen unter vermindertem Druck auf ca. 2 mL eingeeengt. Durch die Zugabe von *n*-Pentan (15 mL) wird ein Niederschlag ausgefällt, der abfiltriert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet wird.

**Ausbeute:** 314 mg (1.02 mmol, 74 %) eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ [ppm] = 7.24 (s, 2 H, aryl-C<sub>meta</sub>H), 3.11 (s, 6 H, aryl-C<sub>ortho</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.02 (s, 6 H, N-CH<sub>3</sub>), 2.52 (s, 3 H, aryl-C<sub>para</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.21 (s, 6 H, N-C-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] = 179.5 (N-C-N), 164.6 (aryl-C<sub>ipso</sub>), 147.0 (aryl-C<sub>ortho</sub>), 133.3 (aryl-C<sub>para</sub>), 125.1 (aryl-C<sub>meta</sub>), 123.7 (N-C-C-N), 34.5 (N-CH<sub>3</sub>), 29.9 (aryl-C<sub>ortho</sub>-CH<sub>3</sub>), 21.9 (aryl-C<sub>para</sub>-CH<sub>3</sub>), 8.1 (C-CH<sub>3</sub>).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 2948 (w), 2908 (m), 2856 (w), 2726 (vw), 1737 (vw), 1708 (vw), 1685 (vw), 1648 (m), 1587 (w), 1538 (w), 1446 (m), 1430 (m), 1400 (w), 1380 (vs), 1253 (w), 1225 (w), 1215 (w), 1163 (vw), 1096 (vw), 1029 (vw), 1010 (vw), 842 (s), 742 (w), 708 (w), 605 (w), 573 (w), 559 (w), 538 (m), 486 (w).

**HRMS** (APCI) *m/z* [M+H]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>CuN<sub>2</sub>: 307.1235, gefunden: 307.1228.

**Elementaranalyse** für C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>CuN<sub>2</sub> berechnet (gefunden): C, 62.61 (62.28); H, 7.55 (7.64); N, 9.13 (9.21).

**Darstellung von [(Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sub>2</sub></sup>)Cu(Mes)] (54)**

Eine Lösung von Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sub>2</sub></sup> (200 mg, 512 μmol) in Toluol (10 mL) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [Cu(Mes)]<sub>n</sub> (n = 2, 5) (93.6 mg, 512 μmol) in Toluol (10 mL) gegeben. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und über Celite filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (15 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 248 mg (433 μmol, 84 %) eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ [ppm] = 7.24 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7 Hz, Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H2</sup>-aryl-C<sub>para</sub>H), 7.10 (d, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7 Hz, Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H2</sup>-aryl-C<sub>meta</sub>H), 6.88 (s, 2 H, Mes-aryl-C<sub>meta</sub>H), 3.21 (s, 4 H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 3.03 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH), 2.27 (s, 3 H, aryl-C<sub>para</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.95 (s, 6 H, aryl-C<sub>ortho</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.43 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.21 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ [ppm] = 207.9 (N-C-N), 162.8 (Mes-aryl-C<sub>ipso</sub>), 147.3 (Mes-aryl-C<sub>ortho</sub>), 147.2 (Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H2</sup>-aryl-C<sub>ortho</sub>), 135.7 (Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H2</sup>-aryl-C<sub>ipso</sub>), 133.1 (Mes-aryl-C<sub>para</sub>), 129.7 (Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H2</sup>-aryl-C<sub>para</sub>), 124.6 (Mes-aryl-C<sub>meta</sub> und Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H2</sup>-aryl-C<sub>meta</sub>), 53.3 (CH<sub>2</sub>), 29.2 (*i*Pr-CH), 27.6 (Mes-aryl-C<sub>ortho</sub>-CH<sub>3</sub>), 25.6 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 24.0 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 21.6 (Mes-aryl-C<sub>para</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 2959 (s), 2924 (m), 2866 (m), 1590 (w), 1478 (vs), 1465 (vs), 1456 (vs), 1435 (vs), 1384 (m), 1363 (m), 1342 (m), 1326 (s), 1297 (w), 1268 (vs), 1250 (s), 1215 (w), 1179 (w), 1102 (w), 1057 (m), 1015 (w), 936 (w), 920 (w), 844 (s), 802 (s), 756 (vs), 708 (w), 618 (m), 568 (vw), 547 (m), 537 (m), 519 (w), 444 (m), 413 (vw).

**HRMS** (APCI) *m/z* [M+H]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>36</sub>H<sub>50</sub>CuN<sub>2</sub>: 573.3270, gefunden: 573.3266.

**Elementaranalyse** für C<sub>36</sub>H<sub>49</sub>CuN<sub>2</sub> berechnet (gefunden): C, 75.41 (75.20); H, 8.61 (9.08); N, 4.89 (4.96).

**Photophysikalische Daten:** λ<sub>exc</sub> [nm]: 326; λ<sub>em</sub> [nm]: 610; τ [μs]: 6.9, 33.9; Φ: < 0.01.

### Darstellung von [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(Mes)] (55)

Eine Lösung von cAAC<sup>Me</sup> (300 mg, 1.05 mmol) in Toluol (10 mL) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [Cu(Mes)]<sub>n</sub> (n = 2, 5) (192 mg, 1.05 mmol) in Toluol (10 mL) gegeben. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und über Celite filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (10 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 415 mg (886 μmol, 84 %) eines gelblichen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ [ppm] = 7.17 (t, Überlappung mit Lösungsmittel, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, cAAC<sup>Me</sup>-aryl-C<sub>para</sub>H), 7.04 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, cAAC<sup>Me</sup>-aryl-C<sub>meta</sub>H), 7.02 (s, 2 H, Mes-aryl-C<sub>meta</sub>H), 2.77 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH), 2.49



(s, 6 H, aryl-*C*<sub>ortho</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.37 (s, 3 H, aryl-*C*<sub>para</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.38 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.37 (s, 6 H, Cu-C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.10 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 0.88 (s, 6 H, N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ [ppm] = 255.0 (N-C-Cu), 163.5 (Mes-aryl-*C*<sub>ipso</sub>), 147.2 (Mes-aryl-*C*<sub>ortho</sub>), 145.7 (cAAC<sup>Me</sup>-aryl-*C*<sub>ortho</sub>), 135.5 (cAAC<sup>Me</sup>-aryl-*C*<sub>ipso</sub>), 133.3 (Mes-aryl-*C*<sub>para</sub>), 129.6 (cAAC<sup>Me</sup>-aryl-*C*<sub>para</sub>), 125.0 (cAAC<sup>Me</sup>-aryl-*C*<sub>meta</sub>), 124.9 (Mes-aryl-*C*<sub>meta</sub>), 79.9 (N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 54.5 (Cu-C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 50.0 (CH<sub>2</sub>), 29.4 (*i*Pr-CH), 28.84 (Mes-aryl-*C*<sub>ortho</sub>-CH<sub>3</sub>), 28.76 (N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.6 (Cu-C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.7 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 22.8 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 21.7 (Mes-aryl-*C*<sub>para</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 3061 (vw), 2957 (vs), 2860 (m), 1589 (w), 1509 (vs), 1453 (vs), 1385 (m), 1367 (s), 1341 (w), 1322 (m), 1251 (w), 1233 (vw), 1205 (m), 1171 (m), 1134 (s), 1111 (w), 1052 (m), 1005 (m), 975 (vw), 931 (w), 895 (vw), 882 (vw), 840 (s), 805 (vs), 776 (s), 728 (w), 705 (w), 630 (w), 610 (m), 593 (vw), 569 (m), 555 (m), 534 (m), 489 (w), 427 (w).

**HRMS** (ASAP) *m/z* [M+H]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>29</sub>H<sub>43</sub>CuN: 468.2692, gefunden: 468.2683.

**Elementaranalyse** für C<sub>29</sub>H<sub>42</sub>CuN berechnet (gefunden): C, 74.39 (74.51); H, 9.04 (9.43); N, 2.99 (3.25).

**Photophysikalische Daten:** λ<sub>exc</sub> [nm]: 406, 353, 295, 274; λ<sub>em</sub> [nm]: 508; τ [μs] (rel%): 0.042 (28 %), 0.244 (51 %), 1.017 (21) %; Φ: < 0.01.

### Darstellung von [(*t*Bu<sub>2</sub>Im)Cu(F)] (56)

NEt<sub>3</sub>·3HF (104 μL, 638 μmol, 0.33 Äq.) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [(*t*Bu<sub>2</sub>Im)Cu(Mes)] (51) (700 mg, 1.93 mmol) in Toluol (15 mL) gegeben. Die resultierende Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Niederschlag ausfällt. Die Suspension wird filtriert und alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden bei vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 59 mg (224 μmol, 12 %) eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = 7.03 (s, 2 H, N-CH-CH-N), 1.78 (s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 172.7 (N-C-N), 116.7 (N-CH-CH-N), 57.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.1 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -252.7 (br).

**IR** ( $[\text{cm}^{-1}]$ ): 3123 (w), 3083 (w), 2963 (m), 1668 (vw), 1563 (vw), 1488 (w), 1472 (w), 1456 (w), 1407 (m), 1372 (m), 1303 (w), 1232 (s), 1214 (s), 1198 (s), 1161 (w), 1141 (w), 1040 (vw), 978 (vw), 931 (vw), 871 (vw), 826 (w), 750 (s), 715 (m), 689 (m), 630 (m), 575 (m), 545 (vs), 475 (w), 454 (w), 424 (vw).

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{CuFN}_2$  berechnet (gefunden): C, 50.27 (50.04); H, 7.67 (7.79); N, 10.66 (10.40).

### Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})\text{Cu}(\text{F})]$ (**57**)

$\text{NEt}_3 \cdot 3\text{HF}$  (45.4  $\mu\text{L}$ , 278  $\mu\text{mol}$ , 0.33 Äq.) wird bei Raumtemperatur zu einer Suspension von  $[(\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}})\text{Cu}(\text{Mes})]$  (**52**) (259 mg, 844  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (5 mL) gegeben. Die Suspension wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wird abfiltriert, mit *n*-Hexan (5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 117 mg (566  $\mu\text{mol}$ , 67 %) eines gelblichen Feststoffes.

**$^1\text{H}$ -NMR** (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 3.68 (s, 6 H, N- $\text{CH}_3$ ), 2.10 (s, 6 H, C- $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 174.4 (N-C-N), 125.8 (N-C-C-N), 36.0 (N- $\text{CH}_3$ ), 9.2 (C- $\text{CH}_3$ ).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (470.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -240.3 (br).

**IR** (ATR  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 2982 (vw), 2923 (vw), 1811 (vw), 1648 (w), 1484 (w), 1466 (w), 1450 (w), 1432 (w), 1386 (m), 1374 (m), 1242 (vw), 1225 (w), 1169 (vw), 1102 (vw), 852 (m), 751 (w), 709 (vw), 632 (vw), 598 (vw), 576 (w), 554 (vs), 472 (vw).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{CuFN}_2$  berechnet (gefunden): C, 40.67 (40.12); H, 5.85 (5.84); N, 13.55 (12.76).

**Darstellung von [(iPr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)Cu(F)] (58)**

NEt<sub>3</sub>·3HF (42.0 µL, 258 µmol, 0.33 Äq.) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [(iPr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)Cu(Mes)] (53) (283 mg, 780 µmol) in Toluol (5 mL) gegeben. Die Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und über Celite filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 121 mg (460 µmol, 59 %) eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ [ppm] = 3.99 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *iPr-CH*), 1.41 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>-C-C-CH<sub>3</sub>), 1.32 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *iPr-CH*<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ [ppm] = 170.6 (N-C-N), 123.6 (CH<sub>3</sub>-C-C-CH<sub>3</sub>), 50.5 (*iPr-CH*), 24.0 (*iPr-CH*<sub>3</sub>), 8.8 (CH<sub>3</sub>-C-C-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ [ppm] = -241.8 (br).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 2972 (w), 2922 (w), 2867 (w), 1646 (vw), 1462 (w), 1436 (w), 1386 (w), 1365 (m), 1327 (m), 1297 (w), 1203 (vw), 1191 (vw), 1159 (vw), 1138 (w), 1113 (m), 1085 (vw), 1040 (vw), 905 (vw), 787 (w), 758 (vw), 592 (vw), 552 (vs), 473 (vw), 418 (w).

**Elementaranalyse** für C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>CuFN<sub>2</sub> berechnet (gefunden): C, 50.27 (50.63); H, 7.67 (7.97); N, 10.66 (10.37).

**Darstellung von [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(F)] (60)**

*Route A:*

NEt<sub>3</sub>·3HF (146 µL, 896 µmol, 0.34 Äq.) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(O<sup>t</sup>Bu)] (61) (1.11 g, 2.63 mmol) in Benzol (10 mL) gegeben. Die Lösung wird 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (10 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (15 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 714 mg (1.94 mmol, 74 %) eines gelblichen Feststoffes.

*Route B:*

Eine Lösung von  $cAAC^{Me}$  (1.36 g, 4.78 mmol) in Toluol (10 mL) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von  $[Cu(Mes)]_n$  ( $n = 2, 5$ ) (873 mg, 4.78 mmol) in Toluol (10 mL) gegeben. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und über Celite filtriert.  $NEt_3 \cdot 3HF$  (260  $\mu$ L, 1.61 mmol, 0.34 Äq.) wird zu der Lösung gegeben und diese weitere 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (30 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 1.48 g (4.02 mmol, 84 %) eines gelblichen Feststoffes.

**$^1H$ -NMR** (500.1 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.46 (t, 1 H,  $^3J_{H-H} = 7.7$  Hz, aryl- $C_{para}H$ ), 7.31 (d, 2 H,  $^3J_{H-H} = 7.7$  Hz, aryl- $C_{meta}H$ ), 2.80 (sept, 2 H,  $^3J_{H-H} = 6.8$  Hz, *i*Pr-CH), 2.06 (s, 2 H,  $CH_2$ ), 1.43 (s, 6 H, Cu-C-C( $CH_3$ ) $_2$ ), 1.34 (s, 6 H, N-C( $CH_3$ ) $_2$ ), 1.32 (d, 6 H,  $^3J_{H-H} = 6.8$  Hz, *i*Pr- $CH_3$ ), 1.25 (d, 6 H,  $^3J_{H-H} = 6.8$  Hz, *i*Pr- $CH_3$ ).

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 248.5 (N-C-Cu), 145.5 (aryl- $C_{ortho}$ ), 134.7 (aryl- $C_{ipso}$ ), 130.3 (aryl- $C_{para}$ ), 125.2 (aryl- $C_{meta}$ ), 82.2 (N-C( $CH_3$ ) $_2$ ), 54.3 (Cu-C-C( $CH_3$ ) $_2$ ), 49.6 ( $CH_2$ ), 29.4 (*i*Pr-CH), 29.3 (N-C( $CH_3$ ) $_2$ ), 28.6 (Cu-C-C( $CH_3$ ) $_2$ ), 27.2 (*i*Pr- $CH_3$ ), 22.5 (*i*Pr- $CH_3$ ).

Die Resonanz des Fluoratoms konnte im  $^{19}F$ -NMR-Spektrum nicht detektiert werden.

**IR** (ATR [ $cm^{-1}$ ]): 3056 (vw), 2969 (m), 2948 (m), 2858 (m), 1732 (w), 1587 (vw), 1520 (m), 1461 (m), 1442 (vw), 1384 (vw), 1363 (w), 1343 (vw), 1324 (w), 1265 (vw), 1252 (vw), 1205 (w), 1179 (w), 1137 (m), 1113 (vw), 1054 (w), 1013 (vw), 932 (m), 916 (w), 882 (vw), 809 (s), 783 (s), 731 (w), 704 (vw), 632 (w), 611 (w), 593 (vw), 563 (vs), 525 (m), 490 (w), 450 (w), 439 (w).

**Elementaranalyse** für  $C_{20}H_{31}CuFN$  berechnet (gefunden): C, 65.27 (64.92); H, 8.49 (8.56); N, 3.81 (3.88).

**Darstellung von  $[(cAAC^{Me})Cu(OtBu)]$  (61)**

$[(cAAC^{Me})Cu(Cl)]$  (2.00 g, 5.20 mmol) und  $KOtBu$  (665 mg, 5.93) werden bei Raumtemperatur in THF (35 mL) gelöst. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem

Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (10 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 1.38 g (3.27 mmol, 63 %) eines gelblichen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ [ppm] = 7.12 (t, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7 Hz, aryl-C<sub>para</sub>H), 7.00 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7 Hz, aryl-C<sub>meta</sub>H), 2.70 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH), 1.56 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.46 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.37 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.20 (s, 6 H, Cu-C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.09 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 0.81 (s, 6 H, N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ [ppm] = 251.7 (N-C-Cu), 145.4 (aryl-C<sub>ortho</sub>), 135.3 (aryl-C<sub>ipso</sub>), 129.6 (aryl-C<sub>para</sub>), 124.9 (aryl-C<sub>meta</sub>), 79.7 (N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 69.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 53.9 (Cu-C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 49.6 (CH<sub>2</sub>), 37.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.3 (*i*Pr-CH), 28.8 (Cu-C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.7 (N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.3 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 22.7 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 3069 (vw), 2959 (s), 2872 (m), 1687 (vw), 1585 (vw), 1506 (s), 1464 (m), 1383 (w), 1365 (w), 1342 (m), 1322 (w), 1254 (vw), 1194 (vs), 1134 (m), 1109 (w), 1053 (w), 1010 (w), 971 (vs), 934 (w), 906 (vw), 893 (vw), 814 (s), 786 (m), 761 (w), 728 (vw), 703 (vw), 630 (vw), 610 (m), 569 (w), 489 (w), 466 (w), 453 (w), 426 (vw).

**HRMS** (ESI) *m/z* [*M*-H]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>39</sub>CuNO: 420.2328, gefunden: 420.2309.

**Elementaranalyse** für C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>CuNO berechnet (gefunden): C, 68.29 (68.08); H, 9.55 (9.64); N, 3.32 (3.19).

**Photophysikalische Daten:** λ<sub>exc</sub> [nm]: 378, 353, 296; λ<sub>em</sub> [nm]: 567; τ [μs]: 12.3, 20.0; Φ: < 0.01.

## 4.6 Fluorid-Transfer von Kupfer-Fluoridokomplexen auf das Phosphoran (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub>

### Darstellung von [(Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H2</sup>)Cu(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)]FAP (63)

Das Phosphoran (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> (60.0 μL, 255 μmol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [(Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H2</sup>)Cu(F)] (59) (120 mg, 254 μmol) und Hexamethylbenzol (41.2 mg, 254 μmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) gegeben. Die Lösung wird 40 min bei Raumtemperatur gerührt und über Celite filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan

(5 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 131 mg (123  $\mu$ mol, 49 %) eines farblosen Feststoffes.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.52 (t, 2 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, aryl- $C_{\text{para}}\text{H}$ ), 7.33 (d, 4 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, aryl- $C_{\text{meta}}\text{H}$ ), 4.04 (s, 4 H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ), 2.81 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, *iPr-CH*), 1.84 (s, 18 H,  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ), 1.28 (d, 24 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, *iPr-CH}\_3*).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 201.3 (N-C-N), 147.1 (aryl- $C_{\text{ortho}}$ ), 134.7 (aryl- $C_{\text{ipso}}$ ), 130.6 (aryl- $C_{\text{para}}$ ), 130.4 ( $\text{C}_6\text{Me}_6$ ), 125.2 (aryl- $C_{\text{meta}}$ ), 53.7 (N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ), 29.3 (*iPr-CH*), 24.8 (*iPr-CH}\_3*), 24.6 (*iPr-CH}\_3*), 17.6 ( $\text{C}_6\text{Me}_6$ ).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (470.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -45.2 (dm, 1 F,  $^1J_{\text{P-F}} = 891$  Hz, PF), -80.6 (m, 3 F,  $\text{CF}_3$ ), -82.3 (m, 6 F,  $\text{CF}_3$ ), -88.6 (dm, 2 F,  $^1J_{\text{P-F}} = 903$  Hz,  $\text{PF}_2$ ), -116.1 (dm, 2 F,  $^2J_{\text{P-F}} = 83$  Hz,  $\text{CF}_2$ ), -116.7 (dm, 4 F,  $^2J_{\text{P-F}} = 98$  Hz,  $\text{CF}_2$ ).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (202.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -147.6 (tdm,  $^1J_{\text{P-F}} = 903$  Hz,  $^1J_{\text{P-F}} = 891$  Hz).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 2966 (w), 2874 (vw), 1589 (vw), 1487 (m), 1461 (m), 1387 (vw), 1365 (vw), 1310 (w), 1273 (m), 1214 (vs), 1178 (vs), 1135 (s), 1124 (m), 1099 (m), 1059 (w), 1016 (vw), 962 (m), 938 (vw), 808 (s), 763 (m), 743 (vw), 726 (s), 636 (w), 618 (vs), 580 (w), 549 (vw), 534 (w), 505 (vw), 493 (vw), 465 (vw), 446 (w), 430 (vw), 421 (vw).

**HRMS** (ESI)  $m/z$  **FAP $^-$**  berechnet für  $\text{C}_6\text{F}_{18}\text{P}$ : 444.9450, gefunden: 444.9436.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{45}\text{H}_{56}\text{CuF}_{18}\text{N}_2\text{P}$  berechnet (gefunden): C, 50.92 (50.56); H, 5.32 (5.39); N, 2.64 (2.83).

### Darstellung von [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)]FAP (64)

Das Phosphoran  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  (118  $\mu$ L, 501  $\mu$ mol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(F)] (**60**) (183 mg, 497  $\mu$ mol) und Hexamethylbenzol (80.7 mg, 497  $\mu$ mol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) gegeben. Die Lösung wird 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt und über Celite filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan

(10 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 292 mg (305  $\mu$ mol, 61 %) eines farblosen Feststoffes.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.50 (t, 1 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, aryl- $C_{\text{paraH}}$ ), 7.32 (d, 2 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, aryl- $C_{\text{metaH}}$ ), 2.60 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz, *i*Pr-CH), 2.19 (s, 18 H,  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ), 1.98 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.34 (s, 6 H,  $\text{N-C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.27 (d, 6 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 1.17 (d, 6 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 1.05 (s, 6 H,  $\text{Cu-C-C}(\text{CH}_3)_2$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 248.7 (N-C-Cu), 145.0 (aryl- $C_{\text{ortho}}$ ), 135.7 (aryl- $C_{\text{ipso}}$ ), 130.74 ( $\text{C}_6\text{Me}_6$ ), 130.67 (aryl- $C_{\text{para}}$ ), 125.6 (aryl- $C_{\text{meta}}$ ), 83.8 ( $\text{N-C}(\text{CH}_3)_2$ ), 49.3 ( $\text{CH}_2$ ), 29.7 ( $\text{N-C}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.3 (*i*Pr-CH), 27.8 ( $\text{Cu-C-C}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.7 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 22.8 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 17.7 ( $\text{C}_6\text{Me}_6$ ).

Die Resonanz des Kohlenstoffatoms, das an das Carben-Kohlenstoffatom gebunden ist, konnte nicht detektiert werden. Allerdings ist im  $^1\text{H-}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-HMBC}$ -Spektrum eine Kopplung der Protonen bei 1.98 ppm und 1.05 ppm mit einem Kohlenstoffatom, das bei 54.4 ppm detektiert wurde, zu beobachten. Diese Resonanz kann dem erwähnten Kohlenstoffatom zugeordnet werden.

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (470.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -45.2 (dm, 1 F,  $^1J_{\text{P-F}} = 890$  Hz, PF), -80.6 (m, 3 F,  $\text{CF}_3$ ), -82.3 (m, 6 F,  $\text{CF}_3$ ), -88.6 (dm, 2 F,  $^1J_{\text{P-F}} = 903$  Hz,  $\text{PF}_2$ ), -116.1 (dm, 2 F,  $^2J_{\text{P-F}} = 83$  Hz,  $\text{CF}_2$ ), -116.7 (dm, 4 F,  $^2J_{\text{P-F}} = 98$  Hz,  $\text{CF}_2$ ).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (202.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -147.6 (tdm,  $^1J_{\text{P-F}} = 903$  Hz,  $^1J_{\text{P-F}} = 890$  Hz).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 2959 (w), 2873 (vw), 1589 (vw), 1522 (w), 1462 (w), 1389 (w), 1375 (vw), 1363 (vw), 1294 (w), 1208 (vs), 1179 (vs), 1134 (s), 1124 (s), 1097 (m), 1068 (w), 1007 (vw), 972 (w), 960 (w), 813 (s), 777 (w), 762 (m), 723 (s), 636 (w), 617 (vs), 580 (m), 551 (vw), 532 (m), 506 (w), 495 (w), 467 (vw), 429 (w).

**HRMS** (ESI)  $m/z$  **FAP $^-$**  berechnet für  $\text{C}_6\text{F}_{18}\text{P}$ : 444.9450, gefunden: 444.9449.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{38}\text{H}_{49}\text{CuF}_{18}\text{NP}$  berechnet (gefunden): C, 47.73 (47.73); H, 5.16 (5.18); N, 1.46 (1.64).

**Darstellung von [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(THF)]FAP (66)**

Das Phosphoran (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> (77.0 µL, 327 µmol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(F)] (**60**) (120 mg, 326 µmol) in Et<sub>2</sub>O (3 mL) und THF (3 mL) gegeben. Die Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (5 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 192 mg (222 µmol, 68 %) eines gelblichen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = 7.50 (t, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, aryl-C<sub>para</sub>H), 7.34 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, aryl-C<sub>meta</sub>H), 3.72 (m, 4 H, THF-C<sub>2,5</sub>H<sub>2</sub>), 2.80 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH), 2.14 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.90 (m, 4 H, THF-C<sub>3,4</sub>H<sub>2</sub>), 1.43 (s, 6 H, Cu-C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6 H, N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.35 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.21 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = 245.6 (N-C-Cu), 145.1 (aryl-C<sub>ortho</sub>), 134.5 (aryl-C<sub>ipso</sub>), 130.9 (aryl-C<sub>para</sub>), 125.4 (aryl-C<sub>meta</sub>), 83.1 (N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 73.5 (THF-C<sub>2,5</sub>), 53.9 (Cu-C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 49.3 (CH<sub>2</sub>), 29.24 (N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.20 (*i*Pr-CH), 28.1 (Cu-C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.0 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 24.8 (THF-C<sub>3,4</sub>), 22.4 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = -45.3 (dm, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 891 Hz, PF), -80.1 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -81.8 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -88.6 (dm, 2 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 904 Hz, PF<sub>2</sub>), -115.9 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 83 Hz, CF<sub>2</sub>), -116.4 (dm, 4 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 98 Hz, CF<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = -147.4 (tdm, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 904 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 891 Hz).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 2973 (w), 2942 (w), 1589 (vw), 1532 (w), 1388 (vw), 1373 (vw), 1310 (w), 1294 (w), 1265 (vw), 1208 (vs), 1179 (vs), 1134 (s), 1125 (s), 1098 (s), 1069 (m), 1010 (w), 960 (m), 869 (w), 815 (s), 777 (w), 760 (m), 719 (vs), 636 (w), 617 (vs), 580 (m), 532 (m), 495 (w), 468 (vw), 438 (vw), 428 (w).

**HRMS** (ESI) *m/z* [*M*]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>39</sub>CuNO: 420.2328, gefunden: 420.2313; *m/z* **FAP<sup>-</sup>** berechnet für C<sub>6</sub>F<sub>18</sub>P: 444.9450, gefunden: 444.9443.

**Elementaranalyse** für C<sub>30</sub>H<sub>39</sub>CuF<sub>18</sub>NOP berechnet (gefunden): C, 41.60 (41.89); H, 4.54 (4.51); N, 1.62 (1.77).



**Darstellung von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(N≡CMe)<sub>2</sub>]FAP (67)**

Das Phosphoran (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> (46.5 µL, 197 µmol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(F)] (**32**) (93.0 mg, 197 µmol) in MeCN (3 mL) gegeben. Die Lösung wird 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt wird *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 157 mg (160 µmol, 81 %) eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] = 7.55 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, aryl-C<sub>para</sub>H), 7.36 (d, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, aryl-C<sub>meta</sub>H), 7.27 (s, 2 H, N-CH-CH-N), 2.51 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *i*Pr-CH), 1.99 (s, 6 H, N≡C-CH<sub>3</sub>), 1.25 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>) Überlappung mit 1.23 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] = 178.3 (N-C-N), 146.2 (aryl-C<sub>ortho</sub>), 134.6 (aryl-C<sub>ipso</sub>), 131.1 (aryl-C<sub>para</sub>), 124.6 (aryl-C<sub>meta</sub>), 124.4 (N-CH-CH-N), 117.3 (N≡C), 29.1 (*i*Pr-CH), 24.9 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 24.0 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 2.3 (N≡C-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] = -45.1 (dm, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 889 Hz, PF), -80.6 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -82.3 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -88.6 (dm, 2 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 902 Hz, PF<sub>2</sub>), -116.1 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 83 Hz, CF<sub>2</sub>), -116.7 (dm, 4 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 98 Hz, CF<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] = -147.7 (tdm, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 902 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 889 Hz).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 3186 (vw), 3151 (vw), 2967 (m), 2931 (w), 2871 (w), 2314 (vw), 1681 (vw), 1580 (vw), 1552 (vw), 1471 (m), 1408 (w), 1385 (w), 1365 (w), 1329 (w), 1310 (m), 1258 (vw), 1213 (vs), 1189 (vs), 1138 (s), 1127 (s), 1088 (s), 1061 (m), 967 (m), 949 (w), 937 (w), 806 (s), 763 (s), 742 (m), 724 (vs), 695 (w), 636 (m), 617 (vs), 602 (m), 580 (m), 560 (vw), 534 (w), 506 (w), 495 (w), 443 (w), 429 (w), 422 (w).

**HRMS** (ESI) *m/z* [M-CH<sub>3</sub>CN]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>29</sub>H<sub>39</sub>CuN<sub>3</sub>: 492.2440, gefunden: 492.2427; *m/z* **FAP**<sup>-</sup> berechnet für C<sub>6</sub>F<sub>18</sub>P: 444.9450, gefunden: 444.9458.

**Elementaranalyse** für C<sub>37</sub>H<sub>42</sub>CuF<sub>18</sub>N<sub>4</sub>P berechnet (gefunden): C, 45.38 (45.75); H, 4.32 (4.38); N, 5.72 (5.12).

**Darstellung von [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(N≡CMe)]FAP (68)**

Das Phosphoran (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> (77.0 μL, 327 μmol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(F)] (60) (120 mg, 326 μmol) in MeCN (5 mL) gegeben. Die Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (5 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 188 mg (225 μmol, 69 %) eines gelblichen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = 7.48 (t, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, aryl-C<sub>para</sub>H), 7.31 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, aryl-C<sub>meta</sub>H), 2.75 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH), 2.22 (s, 3 H, N≡C-CH<sub>3</sub>), 2.10 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6 H, Cu-C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.38 (s, 6 H, N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.34 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.19 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = 245.5 (N-C-Cu), 145.0 (aryl-C<sub>ortho</sub>), 133.7 (aryl-C<sub>ipso</sub>), 130.7 (aryl-C<sub>para</sub>), 125.2 (aryl-C<sub>meta</sub>), 118.2 (N≡C), 83.1 (N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 54.2 (Cu-C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 49.2 (CH<sub>2</sub>), 29.20 (*i*Pr-CH/N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.18 (*i*Pr-CH/N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.0 (Cu-C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.3 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 22.3 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 2.1 (N≡C-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = -45.0 (dm, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 892 Hz, PF), -80.1 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -81.8 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -88.4 (dm, 2 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 903 Hz, PF<sub>2</sub>), -115.8 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 83 Hz, CF<sub>2</sub>), -116.3 (dm, 4 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 98 Hz, CF<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = -147.3 (tdm, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 903 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 892 Hz).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 2975 (w), 2948 (w), 2873 (vw), 2323 (vw), 2297 (vw), 1588 (vw), 1524 (vw), 1460 (w), 1388 (vw), 1372 (vw), 1364 (vw), 1309 (w), 1296 (w), 1210 (s), 1180 (s), 1135 (s), 1124 (s), 1097 (m), 1068 (m), 962 (m), 932 (vw), 808 (s), 762 (m), 722 (s), 618 (vs), 580 (m), 533 (m), 494 (w), 467 (vw), 438 (vw), 428 (w).

**HRMS** (ESI) *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>CuN<sub>2</sub>: 389.2018, gefunden: 389.2002; *m/z* FAP<sup>-</sup> berechnet für C<sub>6</sub>F<sub>18</sub>P: 444.9450, gefunden: 444.9444.

**Elementaranalyse** für C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>CuF<sub>18</sub>N<sub>2</sub>P berechnet (gefunden): C, 40.27 (40.81); H, 4.10 (4.26); N, 3.35 (3.51).

**Darstellung von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(N≡CPh)]FAP (69)**

Das Phosphoran (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> (75.0 μL, 319 μmol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(F)] (60) (150 mg, 318 μmol) und Benzonitril (32.6 μL, 319 μmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) gegeben. Die Lösung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (5 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 235 mg (262 μmol, 82 %) eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = 7.77 (t<sub>br</sub>, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.6 Hz, Benzonitril-aryl-C<sub>para</sub>H), 7.65 (d<sub>br</sub>, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.6 Hz, Benzonitril-aryl-C<sub>ortho</sub>H), 7.58 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-C<sub>para</sub>H), 7.54 (t<sub>br</sub>, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.6 Hz, Benzonitril-aryl-C<sub>meta</sub>H), 7.37 (d, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-C<sub>meta</sub>H), 7.30 (s, N-CH-CH-N), 2.51 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *i*Pr-CH), 1.27 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.26 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = 175.5 (N-C-N), 145.7 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-C<sub>ortho</sub>), 136.3 (Benzonitril-aryl-C<sub>para</sub>), 133.7 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-C<sub>ipso</sub>), 133.6 (Benzonitril-aryl-C<sub>ortho</sub>), 131.4 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-C<sub>para</sub>), 130.0 (Benzonitril-aryl-C<sub>meta</sub>), 124.74 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-C<sub>meta</sub>), 124.71 (N-CH-CH-N), 118.3 (N≡C), 106.9 (Benzonitril-aryl-C<sub>ipso</sub>), 28.9 (*i*Pr-CH), 25.2 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 23.8 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = -45.3 (dm, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 892 Hz, PF), -80.2 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -81.8 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -88.6 (dm, 2 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 903 Hz, PF<sub>2</sub>), -115.9 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 82 Hz, CF<sub>2</sub>), -116.4 (dm, 4 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 98 Hz, CF<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = -147.3 (tdm, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 903 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 892 Hz).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 3186 (vw), 3134 (vw), 2967 (w), 2927 (w), 2874 (w), 2275 (w), 1597 (w), 1547 (vw), 1468 (w), 1414 (w), 1389 (vw), 1367 (vw), 1312 (m), 1215 (vs), 1184 (s), 1138 (s), 1125 (m), 1111 (w), 1089 (m), 1061 (w), 963 (m), 934 (w), 805 (s), 758 (s), 743 (m), 716 (vs), 702 (w), 681 (w), 636 (w), 618 (vs), 601 (w), 581 (w), 551 (w), 534 (w), 505 (w), 494 (vw), 441 (w), 429 (w), 420 (w).

**HRMS** (ESI) *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>41</sub>CuN<sub>3</sub>: 554.2597, gefunden: 554.2583; *m/z* FAP<sup>-</sup> berechnet für C<sub>6</sub>F<sub>18</sub>P: 444.9450, gefunden: 444.9426.

**Elementaranalyse** für  $C_{40}H_{41}CuF_{18}N_3P$  berechnet (gefunden): C, 48.03 (48.23); H, 4.13 (4.07); N, 4.20 (4.42).

### Darstellung von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(NH<sub>2</sub>Ph)]FAP (70)

Das Phosphoran  $(C_2F_5)_3PF_2$  (75.0  $\mu$ L, 319  $\mu$ mol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(F)] (**32**) (150 mg, 318  $\mu$ mol) und Anilin (29.2  $\mu$ L, 320  $\mu$ mol) in  $CH_2Cl_2$  (5 mL) gegeben. Die Lösung wird 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (5 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 197 mg (199  $\mu$ mol, 62 %) eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.57 (t, 2 H,  $^3J_{H-H}$  = 7.8 Hz, Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C<sub>para</sub>H*), 7.33 (d, 4 H,  $^3J_{H-H}$  = 7.8 Hz, Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C<sub>meta</sub>H*), 7.28 (s, 2 H, N-CH-CH-N), 7.16 (m, 3 H, Überlappung von Anilin-aryl-*C<sub>meta</sub>H* und Anilin-aryl-*C<sub>para</sub>H*), 6.51 (m, 2 H, Anilin-aryl-*C<sub>ortho</sub>H*), 4.74 (s, 2 H, NH<sub>2</sub>), 2.45 (sept, 4 H,  $^3J_{H-H}$  = 6.9 Hz, *i*Pr-CH), 1.22 (d, 12 H,  $^3J_{H-H}$  = 6.9 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.11 (d, 12 H,  $^3J_{H-H}$  = 6.9 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 176.9 (N-C-N), 146.0 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C<sub>ortho</sub>*), 136.3 (Anilin-aryl-*C<sub>ipso</sub>*), 134.3 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C<sub>ipso</sub>*), 131.4 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C<sub>para</sub>*), 130.6 (Anilin-aryl-*C<sub>meta</sub>*), 126.5 (Anilin-aryl-*C<sub>para</sub>*), 124.9 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C<sub>meta</sub>*), 124.7 (N-CH-CH-N), 120.5 (Anilin-aryl-*C<sub>ortho</sub>*), 29.1 (*i*Pr-CH), 25.0 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 23.9 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.5 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -45.0 (dm, 1 F,  $^1J_{P-F}$  = 889 Hz, PF), -80.6 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -82.2 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -88.6 (dm, 2 F,  $^1J_{P-F}$  = 904 Hz, PF<sub>2</sub>), -116.0 (dm, 2 F,  $^2J_{P-F}$  = 84 Hz, CF<sub>2</sub>), -116.5 (dm, 4 F,  $^2J_{P-F}$  = 99 Hz, CF<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -147.1 (tdm,  $^1J_{P-F}$  = 904 Hz,  $^1J_{P-F}$  = 889 Hz).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 3325 (w), 3264 (w), 2967 (w), 2874 (w), 1597 (w), 1577 (w), 1550 (vw), 1494 (w), 1462 (w), 1414 (w), 1387 (vw), 1367 (vw), 1295 (m), 1211 (vs), 1186 (s), 1137 (m), 1125 (s), 1098 (m), 971 (m), 937 (vw), 807 (s), 759 (s), 722 (s), 693 (m), 637 (w), 617 (vs), 580 (w), 532 (m), 495 (w), 467 (vw), 438 (w), 429 (w).

**HRMS** (ESI)  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $C_{33}H_{43}CuN_3$ : 544.2753, gefunden: 544.2734;  $m/z$  **FAP<sup>-</sup>** berechnet für  $C_6F_{18}P$ : 444.9450, gefunden: 444.9431.

**Elementaranalyse** für  $C_{39}H_{43}CuF_{18}N_3P$  berechnet (gefunden): C, 47.30 (46.99); H, 4.38 (4.31); N, 4.24 (4.39).

### Darstellung von [(Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sup>2</sup></sup>)Cu(NH<sub>2</sub>Ph)]FAP (71)

Das Phosphoran  $(C_2F_5)_3PF_2$  (27.1  $\mu$ L, 297  $\mu$ mol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [(Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sup>2</sup></sup>)Cu(F)] (**59**) (140 mg, 296  $\mu$ mol) und Anilin (70.0  $\mu$ L, 297  $\mu$ mol) in  $CH_2Cl_2$  (5 mL) gegeben. Die Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (5 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 222 mg (224  $\mu$ mol, 76 %) eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.48 (t, 2 H,  $^3J_{H-H} = 7.8$  Hz, Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sup>2</sup></sup>-aryl-*C<sub>para</sub>H*), 7.27 (d, 4 H,  $^3J_{H-H} = 7.8$  Hz, Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sup>2</sup></sup>-aryl-*C<sub>meta</sub>H*), 7.08 (m, 3 H, Überlappung von Anilin-aryl-*C<sub>meta</sub>H* und Anilin-aryl-*C<sub>para</sub>H*), 6.35 (m, 2 H, Anilin-aryl-*C<sub>ortho</sub>H*), 4.24 (br, 2 H, *NH<sub>2</sub>*), 4.10 (s, 4 H, *N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N*), 2.98 (sept, 4 H,  $^3J_{H-H} = 6.9$  Hz, *iPr-CH*), 1.33 (d, 12 H,  $^3J_{H-H} = 6.9$  Hz, *iPr-CH<sub>3</sub>*), 1.16 (d, 12 H,  $^3J_{H-H} = 6.9$  Hz, *iPr-CH<sub>3</sub>*).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 200.4 (*N-C-N*), 147.1 (Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sup>2</sup></sup>-aryl-*C<sub>ortho</sub>*), 137.5 (Anilin-aryl-*C<sub>ipso</sub>*), 134.1 (Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sup>2</sup></sup>-aryl-*C<sub>ipso</sub>*), 130.7 (Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sup>2</sup></sup>-aryl-*C<sub>para</sub>*), 130.5 (Anilin-aryl-*C<sub>meta</sub>*), 125.7 (Anilin-aryl-*C<sub>para</sub>*), 125.2 (Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sup>2</sup></sup>-aryl-*C<sub>meta</sub>*), 119.9 (Anilin-aryl-*C<sub>ortho</sub>*), 54.4 (*N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N*), 29.2 (*iPr-CH*), 25.7 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 23.9 (*iPr-CH<sub>3</sub>*).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.5 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -45.1 (dm, 1 F,  $^1J_{P-F} = 891$  Hz, *PF*), -80.6 (m, 3 F, *CF<sub>3</sub>*), -82.3 (m, 6 F, *CF<sub>3</sub>*), -88.6 (dm, 2 F,  $^1J_{P-F} = 902$  Hz, *PF<sub>2</sub>*), -116.1 (dm, 2 F,  $^2J_{P-F} = 83$  Hz, *CF<sub>2</sub>*), -116.6 (dm, 4 F,  $^2J_{P-F} = 98$  Hz, *CF<sub>2</sub>*).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -147.4 (tdm,  $^1J_{P-F} = 902$  Hz,  $^1J_{P-F} = 891$  Hz).

**IR** (ATR [ $cm^{-1}$ ]): 3324 (vw), 3267 (w), 2964 (w), 2926 (w), 2875 (w), 1601 (w), 1579 (w), 1493 (m), 1464 (m), 1388 (vw), 1367 (vw), 1310 (m), 1296 (m), 1276 (m), 1212

(vs), 1179 (s), 1137 (m), 1126 (m), 1100 (m), 1057 (w), 1016 (vw), 972 (w), 935 (vw), 806 (m), 760 (m), 724 (m), 692 (w), 637 (w), 618 (vs), 581 (w), 548 (vw), 532 (w), 505 (vw), 495 (vw), 439 (w).

**HRMS** (ESI)  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $C_{33}H_{45}CuN_3$ : 546.2910, gefunden: 546.2893;  $m/z$   $FAP^-$  berechnet für  $C_6F_{18}P$ : 444.9450, gefunden: 444.9429.

**Elementaranalyse** für  $C_{39}H_{45}CuF_{18}N_3P$  berechnet (gefunden): C, 47.21 (47.36); H, 4.57 (4.72); N, 4.23 (4.34).

### Darstellung von [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(NH<sub>2</sub>Ph)]FAP (72)

Das Phosphoran  $(C_2F_5)_3PF_2$  (24.8  $\mu$ L, 272  $\mu$ mol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(F)] (**60**) (100 mg, 272  $\mu$ mol) und Anilin (64.0  $\mu$ L, 272  $\mu$ mol) in  $CH_2Cl_2$  (5 mL) gegeben. Die Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und über Celite filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (5 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 110 mg (124  $\mu$ mol, 46 %) eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.48 (t, 1 H,  $^3J_{H-H}$  = 7.8 Hz, cACC<sup>Me</sup>-aryl-*C<sub>para</sub>H*), 7.26 (d, 2 H,  $^3J_{H-H}$  = 7.8 Hz, cAAC<sup>Me</sup>-aryl-*C<sub>meta</sub>H*), 7.16 (m, 3 H, Überlappung von Anilin-aryl-*C<sub>meta</sub>H* und Anilin-aryl-*C<sub>para</sub>H*), 6.56 (br, 2 H, Anilin-aryl-*C<sub>ortho</sub>H*), 4.58 (br, 2 H,  $NH_2$ ), 2.75 (sept, 2 H,  $^3J_{H-H}$  = 6.8 Hz, *i*Pr-CH), 2.11 (s, 2 H,  $CH_2$ ), 1.41 (s, 6 H, Cu-C-C( $CH_3$ )<sub>2</sub>), 1.39 (s, 6 H, N-C( $CH_3$ )<sub>2</sub>), 1.29 (d, 6 H,  $^3J_{H-H}$  = 6.8 Hz, *i*Pr- $CH_3$ ), 0.99 (d, 6 H,  $^3J_{H-H}$  = 6.8 Hz, *i*Pr- $CH_3$ ).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 246.7 (N-C-Cu), 145.2 (cAAC<sup>Me</sup>-aryl-*C<sub>ortho</sub>*), 137.2 (Anilin-aryl-*C<sub>ipso</sub>*), 134.9 (cAAC<sup>Me</sup>-aryl-*C<sub>ipso</sub>*), 130.7 (cAAC<sup>Me</sup>-aryl-*C<sub>para</sub>*), 130.4 (Anilin-aryl-*C<sub>meta</sub>*), 126.5 (Anilin-aryl-*C<sub>para</sub>*), 125.7 (cAAC<sup>Me</sup>-aryl-*C<sub>meta</sub>*), 120.9 (Anilin-aryl-*C<sub>ortho</sub>*), 83.3 (N-C( $CH_3$ )<sub>2</sub>), 54.3 (Cu-C-C( $CH_3$ )<sub>2</sub>), 49.6 ( $CH_2$ ), 29.41 (N-C( $CH_3$ )<sub>2</sub>), 29.35 (*i*Pr-CH), 28.1 (Cu-C-C( $CH_3$ )<sub>2</sub>), 27.1 (*i*Pr- $CH_3$ ), 22.5 (*i*Pr- $CH_3$ ).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.5 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -44.8 (dm, 1 F,  $^1J_{P-F}$  = 889 Hz, PF), -80.5 (m, 3 F,  $CF_3$ ), -82.1 (m, 6 F,  $CF_3$ ), -88.5 (dm, 2 F,  $^1J_{P-F}$  = 901 Hz, PF<sub>2</sub>), -115.9 (dm, 2 F,  $^2J_{P-F}$  = 84 Hz,  $CF_2$ ), -116.3 (dm, 4 F,  $^2J_{P-F}$  = 98 Hz,  $CF_2$ ).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (202.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -147.1 (tdm,  $^1J_{\text{P-F}} = 901$  Hz,  $^1J_{\text{P-F}} = 889$  Hz).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3347 (w), 3296 (w), 2963 (w), 2874 (vw), 1605 (w), 1580 (w), 1535 (vw), 1497 (w), 1463 (w), 1391 (vw), 1373 (vw), 1366 (vw), 1311 (m), 1298 (m), 1214 (vs), 1182 (vs), 1123 (s), 1099 (s), 1085 (w), 1017 (vw), 967 (m), 933 (w), 897 (w), 810 (s), 780 (w), 750 (m), 714 (s), 690 (m), 636 (w), 617 (vs), 580 (m), 532 (m), 505 (w), 494 (w), 466 (vw), 439 (vw), 428 (w), 422 (w).

**HRMS** (ESI)  $m/z$  [ $M$ ]<sup>+</sup> berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{CuN}_2$ : 441.2331, gefunden: 441.2316;  $m/z$  **FAP<sup>-</sup>** berechnet für  $\text{C}_6\text{F}_{18}\text{P}$ : 444.9450, gefunden: 444.9425.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{CuF}_{18}\text{N}_2\text{P}$  berechnet (gefunden): C, 43.32 (43.22); H, 4.32 (4.43); N, 3.16 (3.20).

### Darstellung von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(NHPh<sub>2</sub>)]FAP (73)

Das Phosphoran ( $\text{C}_2\text{F}_5$ )<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> (75.0  $\mu\text{L}$ , 319  $\mu\text{mol}$ ) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(F)] (**32**) (150 mg, 318  $\mu\text{mol}$ ) und Diphenylamin (53.8 mg, 318  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) gegeben. Die Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (5 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 289 mg (271  $\mu\text{mol}$ , 85 %) eines farblosen Feststoffes.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.60 (t, 2 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C<sub>para</sub>H*), 7.33 (d, 4 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C<sub>meta</sub>H*), 7.27 (s, 2 H, N-CH-CH-N), 7.18 (t, 4 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$  Hz, Diphenylamin-aryl-*C<sub>meta</sub>H*), 7.10 (t, 2 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$  Hz, Diphenylamin-aryl-*C<sub>para</sub>H*), 6.74 (br, 4 H, Diphenylamin-aryl-*C<sub>ortho</sub>H*), 6.36 (br, 1 H, NH), 2.42 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, *iPr-CH*), 1.20 (d, 12 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, *iPr-CH<sub>3</sub>*), 1.02 (d, 12 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, *iPr-CH<sub>3</sub>*).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 176.8 (N-C-N), 145.7 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C<sub>ortho</sub>*), 141.8 (Diphenylamin-aryl-*C<sub>ipso</sub>*), 134.0 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C<sub>ipso</sub>*), 131.3 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C<sub>para</sub>*), 130.0 (Diphenylamin-aryl-*C<sub>meta</sub>*), 125.4 (Diphenylamin-aryl-*C<sub>para</sub>*), 124.6 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C<sub>meta</sub>*), 124.4 (N-CH-CH-N), 121.1 (Diphenylamin-aryl-*C<sub>ortho</sub>*), 28.9 (*iPr-CH*), 24.7 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 24.0 (*iPr-CH<sub>3</sub>*).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (470.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -44.9 (dm, 1 F,  $^1J_{\text{P-F}} = 891$  Hz, PF), -80.2 (m, 3 F,  $\text{CF}_3$ ), -81.8 (m, 6 F,  $\text{CF}_3$ ), -88.5 (dm, 2 F,  $^1J_{\text{P-F}} = 904$  Hz,  $\text{PF}_2$ ), -115.7 (dm, 2 F,  $^2J_{\text{P-F}} = 82$  Hz,  $\text{CF}_2$ ), -116.1 (dm, 4 F,  $^2J_{\text{P-F}} = 98$  Hz,  $\text{CF}_2$ ).

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (202.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298°K):  $\delta$  [ppm] = -146.8 (tdm,  $^1J_{\text{P-F}} = 904$  Hz,  $^1J_{\text{P-F}} = 891$  Hz).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3270 (vw), 3202 (vw), 3141 (vw), 2964 (w), 2927 (vw), 2874 (w), 1592 (w), 1510 (w), 1491 (w), 1469 (w), 1414 (w), 1387 (vw), 1366 (vw), 1310 (m), 1295 (m), 1212 (vs), 1182 (s), 1136 (m), 1124 (m), 1095 (m), 1069 (vw), 1060 (vw), 1026 (vw), 1005 (vw), 973 (m), 936 (w), 805 (m), 751 (m), 724 (m), 690 (m), 637 (w), 618 (vs), 580 (w), 533 (w), 495 (w), 483 (vw), 466 (vw), 438 (w), 429 (w).

**HRMS** (ESI)  $m/z$  [ $M$ ]<sup>+</sup> berechnet für  $\text{C}_{39}\text{H}_{47}\text{CuN}_3$ : 620.3066, gefunden: 620.3049;  $m/z$  **FAP**<sup>-</sup> berechnet für  $\text{C}_6\text{F}_{18}\text{P}$ : 444.9450, gefunden: 444.9433.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{45}\text{H}_{47}\text{CuF}_{18}\text{N}_3\text{P}$  berechnet (gefunden): C, 50.68 (51.61); H, 4.44 (4.49); N, 3.94 (4.26).

### Darstellung von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]FAP (74)

Das Phosphoran ( $\text{C}_2\text{F}_5$ )<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> (75.0  $\mu\text{L}$ , 319  $\mu\text{mol}$ ) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(F)] (**32**) (150 mg, 318  $\mu\text{mol}$ ) und Pyridin (26.0  $\mu\text{L}$ , 322  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) gegeben. Die Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (5 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 215 mg (216  $\mu\text{mol}$ , 68 %) eines farblosen Feststoffes.

**$^1\text{H}$ -NMR** (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.02 (br, 1 H, Pyridin-aryl- $C_{\text{para}}\text{H}$ ), 7.77 (br, 2 H, Pyridin-aryl- $C_{\text{ortho/meta}}\text{H}$ ), 7.59 (t, 2 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, Dipp<sub>2</sub>Im-aryl- $C_{\text{para}}\text{H}$ ), 7.50 (br, 2 H, Pyridin-aryl- $C_{\text{ortho/meta}}\text{H}$ ), 7.37 (d, 4 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, Dipp<sub>2</sub>Im-aryl- $C_{\text{meta}}\text{H}$ ), 7.32 (s, 2 H, N-CH-CH-N), 2.56 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, *i*Pr-CH), 1.28 (d, 12 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 1.22 (d, 12 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 177.6 (N-C-N), 147.5 (Pyridin-aryl- $C_{\text{ortho/meta}}$ ), 145.8 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl- $C_{\text{ortho}}$ ), 142.1 (Pyridin-aryl- $C_{\text{para}}$ ), 134.1 (Dipp<sub>2</sub>Im-



aryl-*C<sub>ipso</sub>*), 131.3 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C<sub>para</sub>*), 126.8 (Pyridin-aryl-*C<sub>ortho/meta</sub>*), 124.7 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C<sub>meta</sub>*), 124.4 (N-CH-CH-N), 28.9 (*i*Pr-CH), 25.2 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 23.8 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = -45.1 (dm, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 890 Hz, PF), -80.2 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -81.8 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -88.6 (dm, 2 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 905 Hz, PF<sub>2</sub>), -115.8 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 84 Hz, CF<sub>2</sub>), -116.3 (dm, 4 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 98 Hz, CF<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = -146.9 (tdm, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 905 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 890 Hz).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 2963 (w), 2928 (w), 2874 (w), 1640 (vw), 1611 (w), 1600 (w), 1544 (w), 1491 (w), 1469 (w), 1450 (w), 1414 (w), 1388 (vw), 1366 (vw), 1294 (m), 1209 (vs), 1182 (vs), 1136 (s), 1124 (s), 1098 (s), 1070 (m), 972 (m), 961 (m), 936 (vw), 810 (s), 758 (m), 741 (vw), 720 (s), 699 (m), 674 (w), 637 (w), 617 (vs), 581 (m), 532 (w), 495 (w), 467 (vw), 438 (w), 428 (w).

**HRMS** (ESI) *m/z* [*M*]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>32</sub>H<sub>41</sub>CuN<sub>3</sub>: 530.2597, gefunden: 530.2577; *m/z* **FAP<sup>-</sup>** berechnet für C<sub>6</sub>F<sub>18</sub>P: 444.9450, gefunden: 444.9424.

**Elementaranalyse** für C<sub>38</sub>H<sub>41</sub>CuF<sub>18</sub>N<sub>3</sub>P berechnet (gefunden): C, 46.75 (45.03); H, 4.23 (3.38); N, 4.30 (4.57).

**Photophysikalische Daten:** λ<sub>exc</sub> [nm]: 326, 306; λ<sub>em</sub> [nm]: 460; τ [μs]: 17.9.

### Darstellung von [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]FAP (75)

Das Phosphoran (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> (84.6 μL, 359 μmol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(F)] (**60**) (132 mg, 359 μmol) und Pyridin (29.0 μL, 359 μmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) gegeben. Die Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (5 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 233 mg (267 μmol, 74 %) eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = 7.97 (br, 3 H, Überlappung von Pyridin-aryl-*C<sub>para</sub>H* und Pyridin-aryl-*C<sub>ortho/meta</sub>H*), 7.53 (t, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.6 Hz, cAAC<sup>Me</sup>-aryl-*C<sub>para</sub>H*), 7.50 (br, 2 H, Pyridin-aryl-*C<sub>ortho/meta</sub>H*), 7.36 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.6 Hz, cAAC<sup>Me</sup>-aryl-*C<sub>meta</sub>H*), 2.86 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH), 2.17 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.50 (s, 6 H,

Cu-C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1.45 (s, 6 H, N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.36 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.20 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ = 247.1 (N-C-Cu), 149.3 (Pyridin-aryl-*C<sub>ortho/meta</sub>*), 145.2 (cAAC<sup>Me</sup>-aryl-*C<sub>ortho</sub>*), 141.4 (Pyridin-aryl-*C<sub>para</sub>*), 134.5 (cAAC<sup>Me</sup>-aryl-*C<sub>ipso</sub>*), 130.8 (cAAC<sup>Me</sup>-aryl-*C<sub>para</sub>*), 126.7 (Pyridin-aryl-*C<sub>ortho/meta</sub>*), 125.5 (cAAC<sup>Me</sup>-aryl-*C<sub>meta</sub>*), 83.1 (N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 54.1 (Cu-C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 49.4 (CH<sub>2</sub>), 29.30 (N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.26 (*i*Pr-CH), 28.2 (Cu-C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.2 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 22.4 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (470.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = -45.1 (dm, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 891 Hz, PF), -80.1 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -81.8 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -88.5 (dm, 2 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 903 Hz, PF<sub>2</sub>), -115.8 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 83 Hz, CF<sub>2</sub>), -116.3 (dm, 4 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 98 Hz, CF<sub>2</sub>).

<sup>31</sup>P-NMR (202.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = -147.4 (tdm, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 903 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 891 Hz).

IR (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 2969 (w), 2937 (w), 2875 (w), 1610 (w), 1585 (vw), 1524 (w), 1491 (vw), 1451 (m), 1389 (vw), 1373 (vw), 1311 (m), 1262 (vw), 1201 (vs), 1178 (vs), 1133 (vs), 1098 (s), 1071 (m), 1052 (vw), 1018 (vw), 964 (s), 930 (w), 897 (vw), 883 (vw), 806 (vs), 781 (m), 755 (m), 717 (vs), 698 (s), 636 (w), 617 (vs), 579 (m), 533 (m), 504 (w), 473 (vw), 443 (vw), 421 (m).

HRMS (ESI) *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>CuN<sub>2</sub>: 427.2175, gefunden: 427.2161; *m/z* FAP<sup>-</sup> berechnet für C<sub>6</sub>F<sub>18</sub>P: 444.9450, gefunden: 444.9427.

Elementaranalyse für C<sub>31</sub>H<sub>36</sub>CuF<sub>18</sub>N<sub>2</sub>P berechnet (gefunden): C, 42.64 (43.04); H, 4.16 (4.13); N 3.21 (3.40).

### Darstellung von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>)]FAP (76)

Das Phosphoran (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> (74.0 μL, 314 μmol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(F)] (32) (148 mg, 314 μmol) und 2,6-Difluorpyridin (28.6 μL, 315 μmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) gegeben. Die Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und über Celite filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (5 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (3 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 255 mg (252 μmol, 80 %) eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = 8.20 (tt, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>F-H</sub> = 7.5 Hz, Pyridin-aryl-C<sub>para</sub>H), 7.55 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-C<sub>para</sub>H), 7.34 (d, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-C<sub>meta</sub>H), 7.32 (s, 2 H, N-CH-CH-N), 7.03 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.2 Hz, Pyridin-aryl-C<sub>meta</sub>H), 2.54 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *i*Pr-CH), 1.27 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.22 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = 176.3 (N-C-N), 160.5 (dd, <sup>1</sup>J<sub>F-C</sub> = 262 Hz, <sup>3</sup>J<sub>F-C</sub> = 7.1 Hz, Pyridin-aryl-C<sub>ortho</sub>), 150.9 (t, <sup>3</sup>J<sub>F-C</sub> = 9.3 Hz, Pyridin-aryl-C<sub>para</sub>), 145.7 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-C<sub>ortho</sub>), 133.8 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-C<sub>ipso</sub>), 131.4 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-C<sub>para</sub>), 124.60 (N-CH-CH-N/Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-C<sub>meta</sub>), 124.56 (N-CH-CH-N/Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-C<sub>meta</sub>), 108.3 (m, Pyridin-aryl-C<sub>meta</sub>), 29.0 (*i*Pr-CH), 24.9 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 24.0 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = -45.3 (dm, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 890 Hz, PF), -64.5 (d, 2 F, <sup>4</sup>J<sub>F-H</sub> = 7.5 Hz, Pyridin-aryl-C<sub>ortho</sub>F), -80.3 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -81.9 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -88.6 (dm, 2 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 903 Hz, PF<sub>2</sub>), -115.9 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 83 Hz, CF<sub>2</sub>), -116.5 (dm, 4 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 98 Hz, CF<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = -147.3 (tdm, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 903 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 890 Hz).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 3178 (vw), 2962 (w), 2929 (w), 2875 (w), 1637 (m), 1621 (vw), 1591 (vw), 1571 (vw), 1548 (vw), 1473 (m), 1415 (w), 1388 (vw), 1367 (vw), 1326 (vw), 1319 (w), 1295 (w), 1272 (w), 1258 (w), 1213 (s), 1180 (s), 1137 (m), 1124 (m), 1098 (m), 1060 (w), 1010 (m), 974 (m), 960 (m), 936 (w), 852 (vw), 809 (m), 800 (m), 761 (m), 722 (s), 703 (vw), 637 (w), 618 (vs), 580 (w), 533 (w), 496 (w), 438 (w), 429 (w).

**HRMS** (ESI) *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>32</sub>H<sub>39</sub>CuF<sub>2</sub>N<sub>3</sub>: 566.2408, gefunden: 566.2390; *m/z* FAP<sup>-</sup> berechnet für C<sub>6</sub>F<sub>18</sub>P: 444.9450, gefunden: 444.9434.

**Elementaranalyse** für C<sub>38</sub>H<sub>39</sub>CuF<sub>20</sub>N<sub>3</sub>P berechnet (gefunden): C, 45.09 (45.49); H, 3.88 (3.85); N, 4.15 (4.20).

### Darstellung von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(NC<sub>5</sub>H<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)]FAP (77)

Das Phosphoran (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> (75.0 μL, 319 μmol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(F)] (**32**) (150 mg, 318 μmol) und 2,4,6-Trifluorpyridin (30.8 μL, 320 μmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) gegeben. Die Lösung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem

Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (5 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 232 mg (225  $\mu$ mol, 71 %) eines farblosen Feststoffes.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.55 (t, 2 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$  Hz, Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C<sub>para</sub>H*), 7.33 (d, 4 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$  Hz, Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C<sub>meta</sub>H*), 7.32 (s, 2 H, N-CH-CH-N), 6.75 (d, 2 H,  $^3J_{\text{F-H}} = 6.8$  Hz, Pyridin-aryl-*C<sub>meta</sub>H*), 2.52 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, *i*Pr-CH), 1.26 (d, 12 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.21 (d, 12 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 176.2 (N-C-N), 175.9 (Pyridin-aryl-*C<sub>para</sub>*), 162.0 (Pyridin-aryl-*C<sub>ortho</sub>*), 145.6 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C<sub>ortho</sub>*), 133.7 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C<sub>ipso</sub>*), 131.4 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C<sub>para</sub>*), 124.6 (N-CH-CH-N/Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C<sub>meta</sub>*), 124.5 (N-CH-CH-N/Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C<sub>meta</sub>*), 98.1 (m, Pyridin-aryl-*C<sub>meta</sub>*), 29.0 (*i*Pr-CH), 24.9 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 24.0 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (470.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -45.4 (dm, 1 F,  $^1J_{\text{P-F}} = 891$  Hz, PF), -61.0 (d, 2 F,  $^4J_{\text{F-F}} = 22.6$  Hz, Pyridin-aryl-*C<sub>ortho</sub>F*), -76.0 (tt, 1 F,  $^4J_{\text{F-F}} = 22.6$  Hz,  $^3J_{\text{F-H}} = 6.8$  Hz, Pyridin-aryl-*C<sub>para</sub>F*), -80.3 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -82.0 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -88.7 (dm, 2 F,  $^1J_{\text{P-F}} = 904$  Hz, PF<sub>2</sub>), -116.1 (dm, 2 F,  $^2J_{\text{P-F}} = 83$  Hz, CF<sub>2</sub>), -116.6 (dm, 4 F,  $^2J_{\text{P-F}} = 98$  Hz, CF<sub>2</sub>).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (202.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -147.5 (tdm,  $^1J_{\text{P-F}} = 904$  Hz,  $^1J_{\text{P-F}} = 891$  Hz).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 3085 (vw), 2965 (w), 2930 (w), 2874 (w), 1674 (vw), 1650 (m), 1593 (m), 1552 (vw), 1523 (vw), 1462 (m), 1413 (w), 1388 (vw), 1367 (vw), 1294 (w), 1213 (vs), 1179 (vs), 1148 (s), 1138 (m), 1125 (s), 1101 (m), 1071 (w), 1060 (w), 1043 (w), 1005 (w), 973 (m), 959 (m), 936 (vw), 854 (w), 815 (m), 807 (m), 761 (m), 726 (s), 702 (vw), 638 (w), 618 (vs), 580 (w), 560 (vw), 533 (w), 517 (w), 495 (w), 465 (vw), 438 (w), 429 (w).

**HRMS** (ESI)  $m/z$  [ $M$ ]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>CuF<sub>3</sub>N<sub>3</sub>: 584.2314, gefunden: 584.2299;  $m/z$  **FAP**<sup>-</sup> berechnet für C<sub>6</sub>F<sub>18</sub>P: 444.9450, gefunden: 444.9423.

**Elementaranalyse** für C<sub>38</sub>H<sub>38</sub>CuF<sub>21</sub>N<sub>3</sub>P berechnet (gefunden): C, 44.30 (44.81); H, 3.72 (3.80); N, 4.08 (4.15).

### Darstellung von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu( $\eta^1$ -O=CPh<sub>2</sub>)]FAP (78)

Das Phosphoran (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> (75.0  $\mu$ L, 319  $\mu$ mol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(F)] (32) (150 mg, 318  $\mu$ mol) und Benzophenon (58.0 mg, 318  $\mu$ mol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) gegeben. Die Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (5 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 272 mg (252  $\mu$ mol, 79 %) eines gelblichen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.70 (tt, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.2 Hz, Benzophenon-aryl-C<sub>para</sub>H), 7.59 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-C<sub>para</sub>H), 7.52 (dd, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.2 Hz, Benzophenon-aryl-C<sub>ortho</sub>H), 7.39 (m, 4 H, Benzophenon-aryl-C<sub>meta</sub>H), 7.34 (d, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-C<sub>meta</sub>H), 7.28 (s, 2 H, N-CH-CH-N), 2.50 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH), 1.24 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.13 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 206.3 (O=C), 175.7 (N-C-N), 145.7 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-C<sub>ortho</sub>), 136.0 (Benzophenon-aryl-C<sub>para</sub>), 135.6 (Benzophenon-aryl-C<sub>ipso</sub>), 134.0 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-C<sub>ipso</sub>), 131.3 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-C<sub>para</sub>), 131.1 (Benzophenon-aryl-C<sub>ortho</sub>), 129.4 (Benzophenon-aryl-C<sub>meta</sub>), 124.8 (N-CH-CH-N/Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-C<sub>meta</sub>), 124.7 (N-CH-CH-N/Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-C<sub>meta</sub>), 28.9 (*i*Pr-CH), 25.0 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 23.8 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = -45.3 (dm, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 891 Hz, PF), -80.2 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -81.8 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -88.7 (dm, 2 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 903 Hz, PF<sub>2</sub>), -115.9 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 83 Hz, CF<sub>2</sub>), -116.4 (dm, 4 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 98 Hz, CF<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = -147.2 (tdm, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 903 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 891 Hz).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 3137 (vw), 2964 (w), 2927 (w), 2872 (w), 1591 (w), 1558 (m), 1493 (vw), 1461 (w), 1451 (w), 1416 (w), 1388 (vw), 1366 (vw), 1333 (m), 1293 (m), 1212 (vs), 1177 (vs), 1142 (s), 1126 (s), 1098 (s), 1061 (m), 1026 (vw), 999 (vw), 972 (m), 958 (m), 926 (w), 850 (vw), 817 (s), 810 (s), 761 (s), 746 (m), 721 (s), 706 (s), 681 (w), 651 (w), 637 (w), 617 (vs), 580 (m), 532 (w), 496 (w), 438 (w), 429 (w), 411 (vw).

**HRMS** (ESI) *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>40</sub>H<sub>46</sub>CuN<sub>2</sub>O: 633.2906, gefunden: 633.2888; *m/z* FAP<sup>-</sup> berechnet für C<sub>6</sub>F<sub>18</sub>P: 444.9450, gefunden: 444.9430.

**Elementaranalyse** für  $C_{46}H_{46}CuF_{18}N_2OP$  berechnet (gefunden): C, 51.19 (51.79); H, 4.30 (4.30); N, 2.60 (2.88).

### Darstellung von $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{ONC}_5\text{H}_5)_2]\text{FAP}_2$ (**79**)

Das Phosphoran  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  (71.6  $\mu\text{L}$ , 304  $\mu\text{mol}$ ) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{F})]$  (**32**) (143 mg, 304  $\mu\text{mol}$ ) und Pyridin-N-Oxid (29.0 mg, 305  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) gegeben. Die Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (5 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 243 mg (122  $\mu\text{mol}$ , 81 %) eines farblosen Feststoffes.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 236.5 K):  $\delta$  [ppm] = 7.71 (t, 2 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$  Hz, Pyridin-aryl- $C_{\text{para}}\text{H}$ ), 7.62 (t, 4 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz,  $\text{Dipp}_2\text{Im-aryl-}C_{\text{para}}\text{H}$ ), 7.47 (br, 4 H, Pyridin-aryl- $C_{\text{ortho}}\text{H}$ ), 7.38 (br, 4 H, Pyridin-aryl- $C_{\text{meta}}\text{H}$ ), Überlappung mit 7.37 (d, 8 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz,  $\text{Dipp}_2\text{Im-aryl-}C_{\text{meta}}\text{H}$ ), 7.32 (s, 4 H, N-CH-CH-N), 2.46 (sept, 8 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, *iPr-CH*), 1.25 (d, 24 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 1.18 (d, 24 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, *iPr-CH*<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 236.5 K):  $\delta$  [ppm] = 176.3 (N-C-N), 145.8 ( $\text{Dipp}_2\text{Im-aryl-}C_{\text{ortho}}$ ), 138.3 (Pyridin-aryl- $C_{\text{ortho}}$ ), 134.3 (Pyridin-aryl- $C_{\text{para}}$ ), 133.9 ( $\text{Dipp}_2\text{Im-aryl-}C_{\text{ipso}}$ ), 131.1 ( $\text{Dipp}_2\text{Im-aryl-}C_{\text{para}}$ ), 127.7 (Pyridin-aryl- $C_{\text{meta}}$ ), 124.6 ( $\text{Dipp}_2\text{Im-aryl-}C_{\text{meta}}$ ), 124.0 (N-CH-CH-N), 28.7 (*iPr-CH*), 25.4 (*iPr-CH*<sub>3</sub>), 23.5 (*iPr-CH*<sub>3</sub>).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (470.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -45.1 (dm, 1 F,  $^1J_{\text{P-F}} = 890$  Hz, PF), -80.6 (m, 3 F,  $\text{CF}_3$ ), -82.3 (m, 6 F,  $\text{CF}_3$ ), -88.5 (dm, 2 F,  $^1J_{\text{P-F}} = 903$  Hz,  $\text{PF}_2$ ), -116.1 (dm, 2 F,  $^2J_{\text{P-F}} = 83$  Hz,  $\text{CF}_2$ ), -116.9 (dm, 4 F,  $^2J_{\text{P-F}} = 98$  Hz,  $\text{CF}_2$ ).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (202.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -147.5 (tdm,  $^1J_{\text{P-F}} = 903$  Hz,  $^1J_{\text{P-F}} = 890$  Hz).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3191 (vw), 3124 (vw), 2962 (w), 2926 (w), 2872 (w), 1593 (vw), 1556 (vw), 1469 (m), 1413 (w), 1387 (w), 1365 (w), 1293 (m), 1258 (vw), 1207 (vs), 1181 (vs), 1135 (s), 1124 (s), 1100 (s), 1070 (m), 1027 (w), 975 (m), 961 (m), 937 (w), 835 (w), 814 (s), 806 (s), 761 (s), 744 (m), 715 (s), 668 (m), 637 (w), 617 (vs), 581 (m), 549 (vw), 532 (m), 496 (w), 467 (vw), 452 (vw), 438 (w), 429 (w).

**HRMS** (ESI)  $m/z [M]^{n+}$  berechnet für  $[C_{32}H_{41}CuN_3O]_n$ : 546.2546, gefunden: 546.2533;  $m/z FAP^-$  berechnet für  $C_6F_{18}P$ : 444.9450, gefunden: 444.9429.

**Elementaranalyse** für  $C_{76}H_{82}Cu_2F_{36}N_6O_2P_2$  berechnet (gefunden): C, 46.00 (46.14); H, 4.17 (4.13); N, 4.23 (4.52).

### Darstellung von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(PhC≡CPh)]FAP (80)

Das Phosphoran  $(C_2F_5)_3PF_2$  (75.0  $\mu$ L, 319  $\mu$ mol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(F)] (**32**) (150 mg, 318  $\mu$ mol) und Diphenylacetylen (56.8 mg, 319  $\mu$ mol) in  $CH_2Cl_2$  (5 mL) gegeben. Die Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (5 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 259 mg (241  $\mu$ mol, 76 %) eines gelblichen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.5 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.56 (t, 2 H,  $^3J_{H-H}$  = 7.9 Hz, Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C<sub>para</sub>H*), 7.48 (t, 2 H,  $^3J_{H-H}$  = 7.5 Hz, Diphenylacetylen-aryl-*C<sub>para</sub>H*), 7.31 (s, 2 H, N-CH-CH-N), 7.27 (m, 8 H, Überlappung von Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C<sub>meta</sub>H* und Diphenylacetylen-aryl-*C<sub>meta</sub>H*), 6.95 (d, 4 H,  $^3J_{H-H}$  = 7.5 Hz, Diphenylacetylen-aryl-*C<sub>ortho</sub>H*), 2.42 (sept, 4 H,  $^3J_{H-H}$  = 6.9 Hz, *i*Pr-CH), 1.20 (d, 12 H,  $^3J_{H-H}$  = 6.9 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.02 (d, 12 H,  $^3J_{H-H}$  = 6.9 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 175.5 (N-C-N), 145.9 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C<sub>ortho</sub>*), 134.0 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C<sub>ipso</sub>*), 132.3 (Diphenylacetylen-aryl-*C<sub>ortho</sub>*), 132.0 (Diphenylacetylen-aryl-*C<sub>para</sub>*), 131.7 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C<sub>para</sub>*), 129.9 (Diphenylacetylen-aryl-*C<sub>meta</sub>*), 125.0 (N-CH-CH-N und Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C<sub>meta</sub>*), 118.0 (Diphenylacetylen-aryl-*C<sub>ipso</sub>*), 89.8 (PhC≡CPh), 29.1 (*i*Pr-CH), 25.0 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 23.9 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.5 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -45.1 (dm, 1 F,  $^1J_{P-F}$  = 891 Hz, PF), -80.6 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -82.3 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -88.6 (dm, 2 F,  $^1J_{P-F}$  = 903 Hz, PF<sub>2</sub>), -116.1 (dm, 2 F,  $^2J_{P-F}$  = 83 Hz, CF<sub>2</sub>), -116.7 (dm, 4 F,  $^2J_{P-F}$  = 98 Hz, CF<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -147.6 (tdm,  $^1J_{P-F}$  = 903 Hz,  $^1J_{P-F}$  = 891 Hz).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3170 (vw), 3146 (vw), 2968 (w), 2875 (w), 1594 (vw), 1551 (vw), 1463 (w), 1446 (w), 1415 (w), 1388 (vw), 1366 (vw), 1296 (m), 1275 (w), 1212 (vs), 1185 (vs), 1137 (s), 1124 (s), 1099 (s), 1071 (m), 1061 (m), 1027 (vw), 1000 (vw), 972 (m), 936 (w), 842 (vw), 807 (s), 758 (s), 723 (s), 688 (m), 637 (w), 617 (vs), 589 (w), 531 (m), 505 (w), 495 (w), 468 (vw), 439 (w), 429 (w).

**Raman** ( $[\text{cm}^{-1}]$ ): 3069 (w), 2939 (w), 2221 (m), 2139 (m), 2096 (m), 1594 (vs), 1445 (vw), 1381 (vw), 1345 (vw), 1311 (vw), 1132 (w), 1000 (w), 549 (w).

**HRMS** (ESI)  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $\text{C}_{41}\text{H}_{46}\text{CuN}_2$ : 629.2957, gefunden: 629.2933;  $m/z$   $\text{FAP}^-$  berechnet für  $\text{C}_6\text{F}_{18}\text{P}$ : 444.9450, gefunden: 444.9423.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{47}\text{H}_{46}\text{CuF}_{18}\text{N}_2\text{P}$  berechnet (gefunden): C, 52.49 (52.05); H, 4.31 (4.48); N, 2.61 (2.68).

### Darstellung von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(PhC≡CMe)]FAP (81)

Das Phosphoran  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  (75.0  $\mu\text{L}$ , 319  $\mu\text{mol}$ ) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(F)] (**32**) (150 mg, 318  $\mu\text{mol}$ ) und 1-Phenyl-1-propin (40.0  $\mu\text{L}$ , 321  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) gegeben. Die Lösung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (5 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 250 mg (247  $\mu\text{mol}$ , 77 %) eines grünen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.56 (t, 2 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C*<sub>para</sub>H), 7.38 (t, 1 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$  Hz, 1-Phenyl-1-propin-aryl-*C*<sub>para</sub>H), 7.33 (s, 2 H, N-CH-CH-N), 7.31 (d, 4 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C*<sub>meta</sub>H), 7.14 (t, 2 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$  Hz, 1-Phenyl-1-propin-aryl-*C*<sub>meta</sub>H), 6.80 (d, 2 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$  Hz, 1-Phenyl-1-propin-aryl-*C*<sub>ortho</sub>H), 2.45 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, *i*Pr-CH), 1.69 (s, 3 H, C≡C-CH<sub>3</sub>), 1.24 (d, 12 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.11 (d, 12 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 175.3 (N-C-N), 145.8 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C*<sub>ortho</sub>), 133.6 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C*<sub>ipso</sub>), 131.8 (1-Phenyl-1-propin-aryl-*C*<sub>ortho</sub>), 131.5 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C*<sub>para</sub>), 131.4 (1-Phenyl-1-propin-aryl-*C*<sub>para</sub>), 129.5 (1-Phenyl-1-propin-aryl-*C*<sub>meta</sub>), 124.7 (Dipp<sub>2</sub>Im-aryl-*C*<sub>meta</sub>), 117.3 (1-Phenyl-1-propin-aryl-*C*<sub>ipso</sub>), 87.2



(C≡C-CH<sub>3</sub>), 84.0 (C≡C-CH<sub>3</sub>), 28.9 (*i*Pr-CH), 25.1 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 23.8 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 5.3 (C≡C-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = -45.2 (dm, 1 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 890 Hz, PF), -80.2 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -81.8 (m, 6 F, CF<sub>3</sub>), -88.6 (dm, 2 F, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 903 Hz, PF<sub>2</sub>), -115.9 (dm, 2 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 82 Hz, CF<sub>2</sub>), -116.4 (dm, 4 F, <sup>2</sup>J<sub>P-F</sub> = 98 Hz, CF<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = -147.3 (tdm, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 903 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 890 Hz).

**IR** (ATR [cm<sup>-1</sup>]): 3174 (vw), 2965 (w), 2927 (w), 2873 (w), 1593 (vw), 1548 (vw), 1489 (vw), 1469 (w), 1414 (w), 1388 (w), 1366 (w), 1350 (vw), 1295 (m), 1258 (vw), 1211 (vs), 1182 (vs), 1136 (s), 1125 (s), 1098 (s), 1069 (m), 1060 (m), 1000 (vw), 962 (m), 936 (w), 809 (s), 755 (s), 717 (s), 700 (m), 687 (m), 637 (w), 617 (vs), 580 (w), 533 (w), 506 (vw), 496 (w), 439 (w), 429 (w).

**HRMS** (ESI) *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>36</sub>H<sub>44</sub>CuN<sub>2</sub>: 567.2801, gefunden: 567.2787; *m/z* FAP<sup>-</sup> berechnet für C<sub>6</sub>F<sub>18</sub>P: 444.9450, gefunden: 444.9430.

**Elementaranalyse** für C<sub>42</sub>H<sub>44</sub>CuF<sub>18</sub>N<sub>2</sub>P berechnet (gefunden): C, 49.78 (50.15); H, 4.38 (4.55); N, 2.76 (2.88).

### Darstellung von [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(PhC≡CPh)]FAP (82)

Das Phosphoran (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> (77.0 μL, 327 μmol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(F)] (**60**) (120 mg, 326 μmol) und Diphenylacetylen (58.1 mg, 326 μmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) gegeben. Die Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (5 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 212 mg (218 μmol, 67 %) eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] = 7.53 (m, 3 H, Überlappung von cAAC<sup>Me</sup>-aryl-C<sub>para</sub>H und Diphenylacetylen-aryl-C<sub>para</sub>H), 7.39 (m, 4 H, Diphenylacetylen-aryl-C<sub>meta</sub>H), 7.28 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, cAAC<sup>Me</sup>-aryl-C<sub>meta</sub>H), 7.25 (m, 4 H, Diphenylacetylen-aryl-C<sub>ortho</sub>H), 2.75 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *i*Pr-CH), 2.08

(s, 2 H,  $CH_2$ ), 1.38 (s, 6 H,  $N-C(CH_3)_2$ ), 1.30 (d, 6 H,  $^3J_{H-H} = 6.8$  Hz,  $iPr-CH_3$ ), 1.12 (s, 6 H,  $Cu-C-C(CH_3)_2$ ), 1.03 (d, 6 H,  $^3J_{H-H} = 6.8$  Hz,  $iPr-CH_3$ ).

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 244.6 ( $N-C-Cu$ ), 145.0 ( $cAAC^{Me}$ -aryl- $C_{ortho}$ ), 134.4 ( $cAAC^{Me}$ -aryl- $C_{ipso}$ ), 132.2 (Diphenylacetylen-aryl- $C_{ortho}$ ), 132.1 ( $cAAC^{Me}$ -aryl- $C_{para}$ /Diphenylacetylen-aryl- $C_{para}$ ), 130.8 ( $cAAC^{Me}$ -aryl- $C_{para}$ /Diphenylacetylen-aryl- $C_{para}$ ), 129.7 (Diphenylacetylen-aryl- $C_{meta}$ ), 125.7 ( $cAAC^{Me}$ -aryl- $C_{meta}$ ), 117.9 (Diphenylacetylen-aryl- $C_{ipso}$ ), 89.7 ( $PhC\equiv CPh$ ), 83.9 ( $N-C(CH_3)_2$ ), 53.8 ( $Cu-C-C(CH_3)_2$ ), 48.8 ( $CH_2$ ), 29.19 ( $N-C(CH_3)_2/iPr-CH$ ), 29.17 ( $N-C(CH_3)_2/iPr-CH$ ), 27.7 ( $Cu-C-C(CH_3)_2$ ), 27.2 ( $iPr-CH_3$ ), 22.3 ( $iPr-CH_3$ ).

**$^{19}F$ -NMR** (470.5 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -45.2 (dm, 1 F,  $^1J_{P-F} = 893$  Hz,  $PF$ ), -80.1 (m, 3 F,  $CF_3$ ), -81.7 (m, 6 F,  $CF_3$ ), -88.5 (dm, 2 F,  $^1J_{P-F} = 904$  Hz,  $PF_2$ ), -115.8 (dm, 2 F,  $^2J_{P-F} = 83$  Hz,  $CF_2$ ), -116.3 (dm, 4 F,  $^2J_{P-F} = 98$  Hz,  $CF_2$ ).

**$^{31}P$ -NMR** (202.4 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -147.2 (tdm,  $^1J_{P-F} = 904$  Hz,  $^1J_{P-F} = 893$  Hz).

**IR** (ATR [ $cm^{-1}$ ]): 2975 (w), 2921 (w), 2875 (w), 1597 (vw), 1545 (w), 1491 (vw), 1462 (w), 1446 (w), 1388 (vw), 1364 (vw), 1307 (m), 1294 (m), 1213 (vs), 1177 (vs), 1132 (s), 1124 (s), 1096 (s), 1026 (w), 1014 (w), 999 (w), 964 (m), 932 (vw), 896 (vw), 817 (s), 763 (s), 754 (s), 724 (s), 687 (m), 636 (w), 617 (vs), 580 (m), 568 (w), 533 (m), 507 (m), 494 (w), 467 (vw), 438 (vw), 428 (w), 422 (w).

**Raman** ( $[cm^{-1}]$ ): 3072 (vw), 2955 (vw), 2147 (m), 2106 (m), 1594 (s), 1132 (m), 1001 (m).

**HRMS** (ESI)  $m/z$  [ $M$ ] $^+$  berechnet für  $C_{34}H_{41}CuN$ : 526.2535, gefunden: 526.2532;  $m/z$   $FAP^-$  berechnet für  $C_6F_{18}P$ : 444.9450, gefunden: 444.9427.

**Elementaranalyse** für  $C_{40}H_{41}CuF_{18}NP$  berechnet (gefunden): C, 49.41 (49.53); H, 4.25 (4.19); N, 1.44 (1.63).

### Darstellung von [( $cAAC^{Me}$ )Cu( $PhC\equiv CMe$ )]FAP (83)

Das Phosphoran ( $C_2F_5$ ) $_3PF_2$  (77.0  $\mu L$ , 327  $\mu mol$ ) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [( $cAAC^{Me}$ )Cu(F)] (**60**) (120 mg, 326  $\mu mol$ ) and 1-Phenyl-1-propin (40.5  $\mu L$ , 328  $\mu mol$ ) in  $CH_2Cl_2$  (5 mL) gegeben. Die Lösung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt

und über Celite filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (5 mL) suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 247 mg (271  $\mu$ mol, 83 %) eines farblosen Feststoffes.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.50 (m, 2 H, Überlappung von  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-aryl-C}_{\text{para}}\text{H}$  und 1-Phenyl-1-propin-aryl- $\text{C}_{\text{para}}\text{H}$ ), 7.33 (m, 4 H, Überlappung von  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-aryl-C}_{\text{meta}}\text{H}$  und 1-Phenyl-1-propin-aryl- $\text{C}_{\text{meta}}\text{H}$ ), 7.18 (d, 2 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$  Hz, 1-Phenyl-1-propin-aryl- $\text{C}_{\text{ortho}}\text{H}$ ), 2.79 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz, *i*Pr-CH), 2.13 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.99 (s, 3 H,  $\text{C}\equiv\text{C-CH}_3$ ), 1.43 (s, 6 H,  $\text{N-C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.33 (d, 6 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 1.29 (s, 6 H,  $\text{Cu-C-C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.14 (d, 6 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 244.9 (N-C-Cu), 145.2 ( $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-aryl-C}_{\text{ortho}}$ ), 134.4 ( $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-aryl-C}_{\text{ipso}}$ ), 132.4 (1-Phenyl-1-propin-aryl- $\text{C}_{\text{ortho}}$ ), 131.9 (1-Phenyl-1-propin-aryl- $\text{C}_{\text{para}}$ ), 131.0 ( $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-aryl-C}_{\text{para}}$ ), 129.7 (1-Phenyl-1-propin-aryl- $\text{C}_{\text{meta}}$ ), 125.7 ( $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{-aryl-C}_{\text{meta}}$ ), 117.5 (1-Phenyl-1-propin-aryl- $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 87.4 ( $\text{C}\equiv\text{C-CH}_3$ ), 84.7 ( $\text{C}\equiv\text{C-CH}_3$ ), 83.8 ( $\text{N-C}(\text{CH}_3)_2$ ), 53.8 ( $\text{Cu-C-C}(\text{CH}_3)_2$ ), 48.9 ( $\text{CH}_2$ ), 29.2 ( $\text{N-C}(\text{CH}_3)_2/\text{iPr-CH}$ ), 27.9 ( $\text{Cu-C-C}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.0 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 22.5 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 5.9 ( $\text{C}\equiv\text{C-CH}_3$ ).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -45.2 (dm, 1 F,  $^1J_{\text{P-F}} = 890$  Hz, PF), -80.1 (m, 3 F,  $\text{CF}_3$ ), -81.7 (m, 6 F,  $\text{CF}_3$ ), -88.4 (dm, 2 F,  $^1J_{\text{P-F}} = 903$  Hz,  $\text{PF}_2$ ), -115.8 (dm, 2 F,  $^2J_{\text{P-F}} = 81$  Hz,  $\text{CF}_2$ ), -116.3 (dm, 4 F,  $^2J_{\text{P-F}} = 98$  Hz,  $\text{CF}_2$ ).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (202.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -147.2 (tdm,  $^1J_{\text{P-F}} = 903$  Hz,  $^1J_{\text{P-F}} = 890$  Hz).

**IR** (ATR [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 2970 (w), 2945 (w), 2877 (w), 1587 (vw), 1552 (w), 1488 (vw), 1458 (w), 1444 (w), 1389 (vw), 1373 (vw), 1312 (m), 1296 (m), 1211 (vs), 1173 (s), 1135 (s), 1125 (s), 1094 (s), 1069 (m), 1011 (w), 970 (m), 929 (w), 894 (vw), 816 (s), 782 (w), 758 (s), 721 (vs), 690 (m), 636 (w), 617 (vs), 581 (m), 533 (m), 519 (w), 494 (w), 438 (w), 428 (w).

**HRMS** (ESI)  $m/z$  [ $M$ ] $^+$  berechnet für  $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{CuN}$ : 464.2379, gefunden: 464.2363;  $m/z$   $\text{FAP}^-$  berechnet für  $\text{C}_6\text{F}_{18}\text{P}$ : 444.9450, gefunden: 444.9431.

**Elementaranalyse** für  $C_{35}H_{39}CuF_{18}NP$  berechnet (gefunden): C, 46.19 (46.23); H, 4.32 (4.32); N, 1.54 (1.75).

## 5 Kristallographischer Teil

### 5.1 Allgemeine Anmerkungen

Die in dieser Arbeit diskutierten Einkristallstrukturanalysen wurden durch röntgenographische Untersuchungen an einem Bruker X8 Apex II Diffraktometer (ausgestattet mit einem CCD-Detektor und einer Oxford Cryosystem-Kühleinheit), mit einem nachgeschalteten Graphit-Monochromator unter Verwendung von Mo-K $\alpha$ -Strahlung (0.71073 Å) bzw. einem Rigaku XtaLAB Synergy-DW Diffraktometer (ausgestattet mit einer Oxford Cryo 800 Kühleinheit) mit einem Hy-Pix-6000HE Detektor unter Verwendung von Cu-K $\alpha$ -Strahlung (1.54184 Å) erhalten. Die Einkristalle wurden mit perfluorierten Polyalkylethern an einem Micro Mount auf dem Goniometerkopf befestigt. Die in den Veröffentlichungen verwendeten kristallographischen Daten wurden beim *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> abrufbar. Die CCDC-Nummern der veröffentlichten Verbindungen sowie kristallographische Daten und Parameter der anderen Verbindungen sind in Kapitel 5.3 aufgeführt.

### 5.2 Einkristallstrukturanalysen

Die Einkristallstrukturanalysen lassen sich in folgende Punkte unterteilen:

1. Bestimmung der Orientierungsmatrix und der Gitterkonstanten anhand der Orientierungsparameter
  - a) Von 25 - 30 Reflexen mit  $10^\circ < 2\theta < 25^\circ$
  - b) Von 500 - 1500 Reflexen im gesamten Messbereich aus mehreren Aufnahmen bei verschiedenen Drehwinkeln  $\phi$ .
2. Bestimmung der Reflexintensitäten durch Anpassung der Integrationsbedingungen an das gemittelte Reflexprofil und anschließendes Auslesen aller Aufnahmen.
3. Datenreduktion: Umrechnung der Reflexintensitäten durch Anwendung einer Lorentz- bzw. Polarisationskorrektur.
4. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit Hilfe des Programmpakets SHELXTL.<sup>[469]</sup> Lösung der Kristallstruktur mittels direkter Methoden und anschließender Differenz-Fourier-Synthese;

Optimierung der Atomparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F_0^2$  für die gesamte Matrix.

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

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

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

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

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

Die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Atomfaktors  $f_0$  wurde durch die Arbeiten von Debye und Waller eingeführt.<sup>[470]</sup> Mit dem Debye-Waller-Korrekturfaktor  $B$  ergibt sich für den temperaturabhängigen Atomfaktor  $f$ :

$$f = f_0 \cdot \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

mit  $B = 8\pi^2 \bar{u}^2 = 8\pi^2 U$

$\bar{u}$  ist die mittlere quadratische Auslenkung des Atoms senkrecht zur Netzebene. Das anisotrope Schwingungsverhalten eines Atoms im Kristall wird mit Hilfe eines Schwingungsellipsoids beschrieben, dessen räumliche Lage durch die sechs Koeffizienten  $U_{ij}$  des Schwingungstensors angegeben wird. Der äquivalente Temperaturfaktor  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

mit  $a_{ij}$  = Gitterkonstanten und  $a_{ij}^*$  = reziproke Gitterkonstanten

Die  $R_1$ - und  $wR_2$ -Werte beziehen sich jeweils auf beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ) bzw. auf alle Daten. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert.

Sofern nicht anders vermerkt, wurden den Wasserstoffatomen idealisierte Positionen zugewiesen.

### 5.3 Kristallographische Daten

#### **Kapitel 3.2: Reaktivität des Phosphorans $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ gegenüber *N*-heterozyklischen Carbenen**

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $\text{Me}_2\text{Im}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**1**):

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **1** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 2060169 hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> abrufbar.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $n\text{Pr}_2\text{Im}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**2**):

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **2** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 2060170 hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> abrufbar.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $i\text{Pr}_2\text{Im}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**3**):

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **3** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 2060171 hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> abrufbar.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**4**):

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **4** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 2060182 hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> abrufbar.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $n\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**5**):

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **5** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 2060173 hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> abrufbar.



Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $iPr_2Im^{Me} \cdot PF_2(C_2F_5)_3$  (**6**):

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **6** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 2060174 hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> abrufbar.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $iPrMeIm \cdot PF_2(C_2F_5)_3$  (**7**):

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **7** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 2060172 hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> abrufbar.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $EtMeIm^{Me} \cdot PF_2(C_2F_5)_3$  (**8**):

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **8** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 2060185 hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> abrufbar.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $aDipp_2Im \cdot PF_2(C_2F_5)_3$  (**9**):

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **9** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 2060176 hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> abrufbar.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $tBu_2Im \cdot PF_2(C_2F_5)_3$  (**10**):

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **10** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 2060175 hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> abrufbar.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $a\text{Mes}_2\text{Im}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**11**):

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **11** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 2060178 hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> abrufbar.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[\text{tBuMelm-H}][\text{Melm}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$  (**12**):

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **12** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 2060177 hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> abrufbar.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $\text{mer,cis-Me}_3\text{P}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)$  (**mer,cis-13**):

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **mer,cis-13** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 2060187 hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> abrufbar.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $\text{Dipp}_2\text{Im}-(\text{CH}_2)_4\text{O}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**14**):

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **14** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 2060179 hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> abrufbar.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $\text{Dipp}_2\text{Im}^{\text{H}^2}\cdot(\text{CH}_2)_4\text{O}\cdot\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**15**):

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **15** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 2060180 hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> abrufbar.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [Dipp<sub>2</sub>Im-H][PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CN)] (**16**):

C<sub>35</sub>H<sub>39</sub>F<sub>17</sub>N<sub>3</sub>P, M<sub>r</sub> = 855.66, T = 100.00(10) K, λ = 1.54184 Å, farbloser Block, 0.207×0.332×0.410 mm<sup>3</sup>, triklin Raumgruppe  $P\bar{1}$ , a = 10.9011(2) Å, b = 12.2310(2) Å, c = 17.0559(3) Å, α = 72.092(2) °, β = 89.921(2) °, γ = 70.136(2) °, V = 2021.61(7) Å<sup>3</sup>, Z = 2, ρ<sub>berechnet</sub> = 1.406 g·cm<sup>-3</sup>, μ = 1.587 mm<sup>-1</sup>, F(000) = 876, 8257 Reflexe in -13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -12 ≤ l ≤ 21 gemessen im Bereich von 2.741 ° < θ < 74.476 °, Completeness 99.7 %, 8257 unabhängige Reflexe, 7592 beobachtete Reflexe in [I > 2σ(I)], 514 verfeinerte Parameter, 0 Einschränkungen, Gütefaktoren R für alle Daten R<sub>1</sub> = 0.0551, wR<sub>2</sub> = 0.1541, für [I > 2σ(I)] R<sub>1</sub> = 0.0523, wR<sub>2</sub> = 0.1526, Restelektronendichte 0.448/-0.385 e Å<sup>-3</sup>, GooF = 1.153.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [tBu<sub>2</sub>Im-H][PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CN)] (**17**):

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **17** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 2060181 hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> abrufbar.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H2</sup>-H][PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CN)] (**18**):

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **18** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 2060186 hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> abrufbar.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [iPr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>-H][PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CN)] (**19**):

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **19** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 2060183 hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> abrufbar.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[\text{Mes}_2\text{Im-H}][\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{CH}_2\text{CN})]$  (**20**):

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **20** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 2060184 hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> abrufbar.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[\text{tBu}_2\text{Im-H}][\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et})]$  (**24**):

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **24** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 2060189 hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> abrufbar.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[\text{Dipp}_2\text{Im}^{\text{H}2}\text{-H}][\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et})]$  (**25**):

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **25** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 2060188 hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> abrufbar.

### **Kapitel 3.3: Fluorid-Transfer von Übergangsmetall-Fluoridokomplexen auf $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$**

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(4\text{-C}_6\text{F}_5\text{-C}_6\text{F}_4)(\text{OH}_2)]\text{FAP}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**37**):

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **37** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 2042381 hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> abrufbar.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)]\text{FAP}$  (**trans-40**):

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **trans-40** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 2042382 hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> abrufbar.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [Dipp<sub>2</sub>Im–H]FAP (**41**):

C<sub>33</sub>H<sub>37</sub>F<sub>18</sub>N<sub>2</sub>P, M<sub>r</sub> = 834.61, T = 100.00(10) K, λ = 1.54184 Å, farbloser Block, 0.207×0.302×0.321 mm<sup>3</sup>, triklone Raumgruppe P $\bar{1}$ , a = 10.81780(10) Å, b = 18.01740(10) Å, c = 21.2323(2) Å, α = 110.6070(10) °, β = 98.4810(10) °, γ = 95.9880(10) °, V = 3776.27(6) Å<sup>3</sup>, Z = 4, ρ<sub>berechnet</sub> = 1.468 g·cm<sup>-3</sup>, μ = 1.714 mm<sup>-1</sup>, F(000) = 1704, 79522 Reflexe in -13 ≤ h ≤ 13, -22 ≤ k ≤ 21, -26 ≤ l ≤ 26 gemessen im Bereich von 2.268 ° < θ < 74.499 °, Completeness 99.8 %, 15424 unabhängige Reflexe, 14328 beobachtete Reflexe in [I > 2σ(I)], 989 verfeinerte Parameter, 0 Einschränkungen, Gütefaktoren R für alle Daten R<sub>1</sub> = 0.0358, wR<sub>2</sub> = 0.0875, für [I > 2σ(I)] R<sub>1</sub> = 0.0335, wR<sub>2</sub> = 0.0859, Restelektronendichte 0.732/-0.385 e Å<sup>-3</sup>, GooF = 1.023.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *cis*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(Dipp<sub>2</sub>Im)]FAP (**42**):

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **42** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 2042386 hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> abrufbar.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu]<sub>2</sub>FAP<sub>2</sub> (**43**):

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **43** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 2042385 hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> abrufbar.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [(Dipp<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Cu]FAP (**44**):

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **44** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 2042383 hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> abrufbar.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)]**FAP (46)**:

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **46** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 2042384 hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> abrufbar.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(cAAC<sup>Me</sup>)]**FAP (47)**:

Die kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **47** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) mit der Nummer 2042387 hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> abrufbar.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)]**FAP (49)**:

C<sub>45</sub>H<sub>54</sub>CuF<sub>18</sub>N<sub>2</sub>P, M<sub>r</sub> = 1059.41, T = 100.00(10) K, λ = 1.54184 Å, farbloser Block, 0.147×0.263×0.277 mm<sup>3</sup>, monokline Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c*, a = 10.66020(10) Å, b = 13.85840(10) Å, c = 32.0463(3) Å, β = 96.4040(10) °, V = 4704.77(7) Å<sup>3</sup>, Z = 4, ρ<sub>berechnet</sub> = 1.496 g·cm<sup>-3</sup>, μ = 1.933 mm<sup>-1</sup>, F(000) = 2176, 50161 Reflexe in -10 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 17, -40 ≤ l ≤ 40 gemessen im Bereich von 2.775 ° < θ < 74.504 °, Completeness 99.6 %, 9585 unabhängige Reflexe, 8508 beobachtete Reflexe in [I > 2σ(I)], 904 verfeinerte Parameter, 1368 Einschränkungen, Gütefaktoren *R* für alle Daten *R*<sub>1</sub> = 0.0577, w*R*<sub>2</sub> = 0.1522, für [I > 2σ(I)] *R*<sub>1</sub> = 0.0521, w*R*<sub>2</sub> = 0.1473, Restelektronendichte 0.795/-0.436 e Å<sup>-3</sup>, GooF = 1.049.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [(F)(Cp)<sub>2</sub>Ti(μ-F)Ti(Cp)<sub>2</sub>(F)]**FAP (50)**:

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>F<sub>21</sub>PTi<sub>2</sub>, M<sub>r</sub> = 858.19, T = 100(2) K, λ = 1.54184 Å, oranges Plättchen, 0.130×0.147×0.252 mm<sup>3</sup>, triklone Raumgruppe *P* $\bar{1}$ , a = 10.8441(10) Å, b = 11.2239(8) Å, c = 13.2711(5) Å, α = 71.424(7) °, β = 73.752(7) °, γ = 86.620(7) °, V = 1469.2(2) Å<sup>3</sup>, Z = 2, ρ<sub>berechnet</sub> = 1.840 g·cm<sup>-3</sup>, μ = 6.601 mm<sup>-1</sup>, F(000) = 848, 29067 Reflexe in -13 ≤ h ≤ 13, -10 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16 gemessen im Bereich von 3.655 ° < θ < 80.939 °, Completeness 95.1 %, 6154 unabhängige Reflexe, 5646 beobachtete Reflexe in [I > 2σ(I)], 451 verfeinerte Parameter, 0 Einschränkungen, Gütefaktoren *R* für alle Daten *R*<sub>1</sub> = 0.3076, w*R*<sub>2</sub> = 0.6617, für [I > 2σ(I)] *R*<sub>1</sub> = 0.3034, w*R*<sub>2</sub> = 0.6524, Restelektronendichte 10.508/-2.518 e Å<sup>-3</sup>, GooF = 3.683.

**Kapitel 3.4: Fluorid-Transfer von Verbindungen des Typs [(NHC)Cu(F)] auf das Phosphoran (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub>**

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [(*t*Bu<sub>2</sub>Im)Cu(Mes)] (**51**):

C<sub>20</sub>H<sub>31</sub>CuN<sub>2</sub>, M<sub>r</sub> = 363.01, T = 100.00(10) K, λ = 1.54184 Å, farbloser Block, 0.115×0.165×0.229 mm<sup>3</sup>, monokline Raumgruppe C2/c, a = 17.44760(10) Å, b = 15.04030(10) Å, c = 14.93480(10) Å, β = 92.2550(10) °, V = 3916.11(4) Å<sup>3</sup>, Z = 8, ρ<sub>berechnet</sub> = 1.231 g·cm<sup>-3</sup>, μ = 1.560 mm<sup>-1</sup>, F(000) = 1552, 20891 Reflexe in -21 ≤ h ≤ 18, -16 ≤ k ≤ 18, -18 ≤ l ≤ 18 gemessen im Bereich von 3.882 ° < θ < 74.457 °, Completeness 100 %, 4008 unabhängige Reflexe, 3843 beobachtete Reflexe in [I > 2σ(I)], 217 verfeinerte Parameter, 0 Einschränkungen, Gütefaktoren R für alle Daten R<sub>1</sub> = 0.0330, wR<sub>2</sub> = 0.0867, für [I > 2σ(I)] R<sub>1</sub> = 0.0320, wR<sub>2</sub> = 0.0859, Restelektronendichte 0.685/-0.524 e Å<sup>-3</sup>, GooF = 1.064.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [(Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)Cu(Mes)] (**52**):

C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>CuN<sub>2</sub>, M<sub>r</sub> = 306.90, T = 100.00(10) K, λ = 1.54184 Å, farbloser Block, 0.062×0.108×0.146 mm<sup>3</sup>, monokline Raumgruppe P2<sub>1</sub>/m, a = 8.24910(10) Å, b = 7.00010(10) Å, c = 13.6007(2) Å, β = 95.3840(10) °, V = 781.901(19) Å<sup>3</sup>, Z = 2, ρ<sub>berechnet</sub> = 1.304 g·cm<sup>-3</sup>, μ = 1.859 mm<sup>-1</sup>, F(000) = 324, 8878 Reflexe in -10 ≤ h ≤ 4, -8 ≤ k ≤ 8, -17 ≤ l ≤ 17 gemessen im Bereich von 3.264 ° < θ < 74.495 °, Completeness 99.7 %, 1730 unabhängige Reflexe, 1602 beobachtete Reflexe in [I > 2σ(I)], 120 verfeinerte Parameter, 0 Einschränkungen, Gütefaktoren R für alle Daten R<sub>1</sub> = 0.0476, wR<sub>2</sub> = 0.1323, für [I > 2σ(I)] R<sub>1</sub> = 0.0448, wR<sub>2</sub> = 0.1269, Restelektronendichte 0.770/-0.765 e Å<sup>-3</sup>, GooF = 1.095.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [(Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H2</sup>)Cu(Mes)] (**54**):

C<sub>36</sub>H<sub>49</sub>CuN<sub>2</sub>, M<sub>r</sub> = 573.31, T = 99.98(13) K, λ = 1.54184 Å, farbloser Block, 0.109×0.153×0.311 mm<sup>3</sup>, monokline Raumgruppe P2<sub>1</sub>, a = 12.13980(10) Å, b = 35.1634(3) Å, c = 16.48020(10) Å, β = 107.2220(10) °, V = 6719.59(10) Å<sup>3</sup>, Z = 8, ρ<sub>berechnet</sub> = 1.133 g·cm<sup>-3</sup>, μ = 1.082 mm<sup>-1</sup>, F(000) = 2464, 56657 Reflexe in -15 ≤ h ≤ 14, -43 ≤ k ≤ 42, -14 ≤ l ≤ 20 gemessen im Bereich von 2.513 ° < θ < 74.503 °, 1.68/0.86, 23513 unabhängige Reflexe, 21972 beobachtete

Reflexe in  $[|I| > 2\sigma(I)]$ , 1449 verfeinerte Parameter, 1 Einschränkung, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0404$ ,  $wR_2 = 0.0977$ , für  $[|I| > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0374$ ,  $wR_2 = 0.0957$ , Restelektronendichte  $0.669/-0.259 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ , GooF = 1.040.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(Mes)] (**55**):

C<sub>29</sub>H<sub>49</sub>CuN<sub>2</sub>,  $M_r = 468.17$ ,  $T = 100.00(10) \text{ K}$ ,  $\lambda = 1.54184 \text{ Å}$ , farbloser Block,  $0.112 \times 0.194 \times 0.209 \text{ mm}^3$ , monokline Raumgruppe  $Pc$ ,  $a = 16.55194(7) \text{ Å}$ ,  $b = 9.56466(4) \text{ Å}$ ,  $c = 33.72041(14) \text{ Å}$ ,  $\beta = 94.1654(4)^\circ$ ,  $V = 5324.30(4) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{berechnet}} = 1.168 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.244 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 2016$ , 109882 Reflexe in  $-20 \leq h \leq 20$ ,  $-11 \leq k \leq 11$ ,  $-42 \leq l \leq 41$  gemessen im Bereich von  $2.628^\circ < \theta < 74.503^\circ$ ,  $1.68/0.84$ , 18256 unabhängige Reflexe, 17590 beobachtete Reflexe in  $[|I| > 2\sigma(I)]$ , 1161 verfeinerte Parameter, 2 Einschränkungen, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0325$ ,  $wR_2 = 0.0844$ , für  $[|I| > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0313$ ,  $wR_2 = 0.0836$ , Restelektronendichte  $0.718/-0.341 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ , GooF = 1.034.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [(tBu<sub>2</sub>Im)Cu(F)] (**56**):

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>CuFN<sub>2</sub>,  $M_r = 262.83$ ,  $T = 100.0(4) \text{ K}$ ,  $\lambda = 1.54184 \text{ Å}$ , farbloser Block,  $0.061 \times 0.100 \times 0.128 \text{ mm}^3$ , monokline Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 10.0569(2) \text{ Å}$ ,  $b = 10.0160(2) \text{ Å}$ ,  $c = 12.4012(2) \text{ Å}$ ,  $\beta = 94.724(2)^\circ$ ,  $V = 1244.93(4) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{berechnet}} = 1.402 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 2.351 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 552$ , 9801 Reflexe in  $-12 \leq h \leq 12$ ,  $-12 \leq k \leq 8$ ,  $-15 \leq l \leq 15$  gemessen im Bereich von  $4.411^\circ < \theta < 74.402^\circ$ , Completeness 100 %, 2546 unabhängige Reflexe, 2297 beobachtete Reflexe in  $[|I| > 2\sigma(I)]$ , 142 verfeinerte Parameter, 0 Einschränkungen, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0330$ ,  $wR_2 = 0.0784$ , für  $[|I| > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0297$ ,  $wR_2 = 0.0765$ , Restelektronendichte  $0.378/-0.284 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ , GooF = 1.040.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [(Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)Cu(F)] (**57**):

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>CuFN<sub>2</sub>,  $M_r = 206.73$ ,  $T = 100.00(10) \text{ K}$ ,  $\lambda = 1.54184 \text{ Å}$ , gelber Block,  $0.147 \times 0.219 \times 0.2622 \text{ mm}^3$ , tetragonale Raumgruppe  $P4_32_12$ ,  $a = b = 6.96920(10) \text{ Å}$ ,  $c = 17.5020(5) \text{ Å}$ ,  $V = 850.07(3) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{berechnet}} = 1.615 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 3.271 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 424$ , 5327 Reflexe in  $-8 \leq h \leq 8$ ,  $-8 \leq k \leq 8$ ,  $-21 \leq l \leq 15$  gemessen im



Bereich von  $6.838^\circ < \theta < 74.426^\circ$ , Completeness 100 %, 873 unabhängige Reflexe, 853 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 54 verfeinerte Parameter, 0 Einschränkungen, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0320$ ,  $wR_2 = 0.0837$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0315$ ,  $wR_2 = 0.0830$ , Restelektronendichte  $0.740/-0.801 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ , GooF = 1.048.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[(iPr_2Im^{Me})Cu(F)]$  (**58**):

$C_{11}H_{20}CuFN_2$ ,  $M_r = 262.83$ ,  $T = 99.99(10) \text{ K}$ ,  $\lambda = 1.54184 \text{ Å}$ , farbloser Block,  $0.206 \times 0.348 \times 0.456 \text{ mm}^3$ , monokline Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 8.9006(2) \text{ Å}$ ,  $b = 13.5039(3) \text{ Å}$ ,  $c = 10.8539(2) \text{ Å}$ ,  $\beta = 103.891(2)^\circ$ ,  $V = 1266.41(5) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{berechnet}} = 1.379 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 2.311 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 552$ , 6670 Reflexe in  $-10 \leq h \leq 11$ ,  $-14 \leq k \leq 16$ ,  $-13 \leq l \leq 13$  gemessen im Bereich von  $6.080^\circ < \theta < 74.460^\circ$ , Completeness 99.8 %, 1294 unabhängige Reflexe, 1254 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 103 verfeinerte Parameter, 84 Einschränkungen, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0334$ ,  $wR_2 = 0.0896$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0327$ ,  $wR_2 = 0.0889$ , Restelektronendichte  $0.789/-0.337 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ , GooF = 1.073.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[(cAAC^{Me})Cu(F)]$  (**60**):

$C_{23}H_{32}CuF_2N$ ,  $M_r = 424.03$ ,  $T = 100.00(10) \text{ K}$ ,  $\lambda = 1.54184 \text{ Å}$ , farbloser Block,  $0.170 \times 0.275 \times 0.397 \text{ mm}^3$ , triklone Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 7.92120(10) \text{ Å}$ ,  $b = 8.9771(2) \text{ Å}$ ,  $c = 15.8538(3) \text{ Å}$ ,  $\alpha = 80.8180(10)^\circ$ ,  $\beta = 79.2310(10)^\circ$ ,  $\gamma = 81.2030(10)^\circ$ ,  $V = 1084.46(3) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{berechnet}} = 1.299 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.610 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 448$ , 22772 Reflexe in  $-9 \leq h \leq 9$ ,  $-11 \leq k \leq 11$ ,  $-19 \leq l \leq 19$  gemessen im Bereich von  $2.863^\circ < \theta < 74.496^\circ$ , Completeness 99.7 %, 4417 unabhängige Reflexe, 4192 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 276 verfeinerte Parameter, 0 Einschränkungen, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0335$ ,  $wR_2 = 0.0850$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0322$ ,  $wR_2 = 0.0841$ , Restelektronendichte  $0.407/-0.346 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ , GooF = 1.040.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(OtBu)] (**61**):

C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>CuNO, M<sub>r</sub> = 422.11, T = 99.9(4) K, λ = 1.54184 Å, farbloser Block, 0.124×0.184×0.321 mm<sup>3</sup>, monokline Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, a = 10.01870(10) Å, b = 11.09880(10) Å, c = 21.6015(3) Å, β = 95.0930(10) °, V = 2392.51(5) Å<sup>3</sup>, Z = 4, ρ<sub>berechnet</sub> = 1.172 g·cm<sup>-3</sup>, μ = 1.359 mm<sup>-1</sup>, F(000) = 912, 25695 Reflexe in -12 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -25 ≤ l ≤ 27 gemessen im Bereich von 4.109 ° < θ < 74.481 °, Completeness 100 %, 4899 unabhängige Reflexe, 4451 beobachtete Reflexe in [I > 2σ(I)], 255 verfeinerte Parameter, 0 Einschränkungen, Gütefaktoren R für alle Daten R<sub>1</sub> = 0.0403, wR<sub>2</sub> = 0.0982, für [I > 2σ(I)] R<sub>1</sub> = 0.0368, wR<sub>2</sub> = 0.0955, Restelektronendichte 0.511/-0.454 e Å<sup>-3</sup>, GooF = 1.079.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [(Mes<sub>2</sub>Im)Cu]<sub>2</sub>FAP<sub>2</sub> (**62**):

C<sub>54</sub>H<sub>48</sub>CuF<sub>36</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>, M<sub>r</sub> = 1625.98, T = 100.00(10) K, λ = 1.54184 Å, farbloser Block, 0.136×0.147×0.250 mm<sup>3</sup>, triklin Raumgruppe P $\bar{1}$ , a = 10.96300(10) Å, b = 12.3544(2) Å, c = 13.0684(2) Å, α = 117.783(2) °, β = 95.9390(10) °, γ = 100.0250(10) °, V = 1507.03(4) Å<sup>3</sup>, Z = 1, ρ<sub>berechnet</sub> = 1.792 g·cm<sup>-3</sup>, μ = 2.801 mm<sup>-1</sup>, F(000) = 812, 31691 Reflexe in -13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 16 gemessen im Bereich von 3.912 ° < θ < 74.488 °, Completeness 99.8 %, 6164 unabhängige Reflexe, 5684 beobachtete Reflexe in [I > 2σ(I)], 448 verfeinerte Parameter, 0 Einschränkungen, Gütefaktoren R für alle Daten R<sub>1</sub> = 0.0648, wR<sub>2</sub> = 0.1742, für [I > 2σ(I)] R<sub>1</sub> = 0.0617, wR<sub>2</sub> = 0.1709, Restelektronendichte 1.676/-0.602 e Å<sup>-3</sup>, GooF = 1.044.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)]FAP (**64**):

C<sub>38</sub>H<sub>49</sub>CuF<sub>18</sub>NP, M<sub>r</sub> = 956.29, T = 100.00(10) K, λ = 1.54184 Å, farbloser Block, 0.130×0.184×0.445 mm<sup>3</sup>, triklin Raumgruppe P $\bar{1}$ , a = 9.41810(10) Å, b = 13.4795(2) Å, c = 16.6991(2) Å, α = 88.2500(10) °, β = 83.4120(10) °, γ = 75.3560(10) °, V = 2037.56(5) Å<sup>3</sup>, Z = 2, ρ<sub>berechnet</sub> = 1.559 g·cm<sup>-3</sup>, μ = 2.153 mm<sup>-1</sup>, F(000) = 980, 42246 Reflexe in -11 ≤ h ≤ 11, -16 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 20 gemessen im Bereich von 2.664 ° < θ < 74.501 °, Completeness 99.7 %, 8308 unabhängige Reflexe, 7316 beobachtete Reflexe in [I > 2σ(I)], 887 verfeinerte Parameter, 1773

Einschränkungen, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0636$ ,  $wR_2 = 0.1767$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0585$ ,  $wR_2 = 0.1706$ , Restelektronendichte  $1.016/-0.537 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ , GooF = 1.064.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(N≡CMe)<sub>2</sub>]**FAP (67)**:

C<sub>37</sub>H<sub>42</sub>CuF<sub>18</sub>N<sub>4</sub>P,  $M_r = 979.25$ ,  $T = 100.00(10) \text{ K}$ ,  $\lambda = 1.54184 \text{ Å}$ , farbloser Block,  $0.116 \times 0.146 \times 0.249 \text{ mm}^3$ , monokline Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 12.60010(10) \text{ Å}$ ,  $b = 22.0470(2) \text{ Å}$ ,  $c = 16.4358(2) \text{ Å}$ ,  $\beta = 106.5990(10)^\circ$ ,  $V = 4375.51(8) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{berechnet}} = 1.487 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 2.044 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1992$ , 45059 Reflexe in  $-15 \leq h \leq 15$ ,  $-26 \leq k \leq 27$ ,  $-19 \leq l \leq 20$  gemessen im Bereich von  $3.449^\circ < \theta < 74.500^\circ$ , Completeness 99.3 %, 8901 unabhängige Reflexe, 7750 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 560 verfeinerte Parameter, 0 Einschränkungen, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0602$ ,  $wR_2 = 0.1113$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0503$ ,  $wR_2 = 0.1064$ , Restelektronendichte  $0.478/-0.501 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ , GooF = 0.928.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(N≡CPh)]**FAP (69)**:

C<sub>40</sub>H<sub>41</sub>CuF<sub>18</sub>N<sub>3</sub>P,  $M_r = 1000.27$ ,  $T = 99.99(10) \text{ K}$ ,  $\lambda = 1.54184 \text{ Å}$ , farbloser Block,  $0.178 \times 0.203 \times 0.294 \text{ mm}^3$ , monokline Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 13.9829(2) \text{ Å}$ ,  $b = 17.2015(3) \text{ Å}$ ,  $c = 18.1556(3) \text{ Å}$ ,  $\beta = 96.7310(10)^\circ$ ,  $V = 4336.81(12) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{berechnet}} = 1.532 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 2.071 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 2032$ , 32423 Reflexe in  $-17 \leq h \leq 16$ ,  $-21 \leq k \leq 19$ ,  $-21 \leq l \leq 22$  gemessen im Bereich von  $3.551^\circ < \theta < 74.494^\circ$ , Completeness 98.0 %, 8700 unabhängige Reflexe, 7608 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 576 verfeinerte Parameter, 0 Einschränkungen, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0378$ ,  $wR_2 = 0.0865$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0320$ ,  $wR_2 = 0.0835$ , Restelektronendichte  $0.399/-0.559 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ , GooF = 1.072.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [(Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H2</sup>)Cu(NH<sub>2</sub>Ph)]**FAP (70)**:

C<sub>85</sub>H<sub>98</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>36</sub>N<sub>6</sub>P<sub>2</sub>,  $M_r = 2076.71$ ,  $T = 99.98(12) \text{ K}$ ,  $\lambda = 1.54184 \text{ Å}$ , farbloser Block,  $0.220 \times 0.111 \times 0.080 \text{ mm}^3$ , monokline Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 10.93360(10) \text{ Å}$ ,  $b = 43.2109(5) \text{ Å}$ ,  $c = 19.8400(2) \text{ Å}$ ,  $\beta = 98.0870(10)^\circ$ ,  $V = 9280.21(17) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calcd}} = 1.486 \text{ Mg/m}^3$ ,  $\mu = 1.956 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 4248$ , 67731 Reflexe in  $-13 \leq h \leq 13$ ,

$-54 \leq k \leq 53$ ,  $-24 \leq l \leq 15$  gemessen im Bereich von  $2.471^\circ < \theta < 74.499^\circ$ , Completeness 97.6 %, 18532 unabhängige Reflexe, 15520 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 1714 verfeinerte Parameter, 3349 Einschränkungen, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0650$ ,  $wR_2 = 0.1577$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0770$ ,  $wR_2 = 0.1653$ , Restelektronendichte  $1.153/-0.486 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ , GooF = 1.051.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(NH<sub>2</sub>Ph)]FAP (72):

$\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{CuF}_{18}\text{N}_2\text{P}$ ,  $M_r = 887.15$ ,  $T = 99.98(10) \text{ K}$ ,  $\lambda = 1.54184 \text{ Å}$ , farbloser Block,  $0.092 \times 0.172 \times 0.215 \text{ mm}^3$ , monokline Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 13.91300(10) \text{ Å}$ ,  $b = 15.00150(10) \text{ Å}$ ,  $c = 17.89340(10) \text{ Å}$ ,  $\beta = 96.1210(10)^\circ$ ,  $V = 3713.34(4) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{berechnet}} = 1.587 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 2.323 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1800$ , 40061 Reflexe in  $-17 \leq h \leq 17$ ,  $-18 \leq k \leq 18$ ,  $-22 \leq l \leq 16$  gemessen im Bereich von  $3.833^\circ < \theta < 74.503^\circ$ , Completeness 100 %, 7610 unabhängige Reflexe, 6946 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 495 verfeinerte Parameter, 0 Einschränkungen, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0652$ ,  $wR_2 = 0.1750$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0614$ ,  $wR_2 = 0.1705$ , Restelektronendichte  $2.251/-0.847 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ , GooF = 1.034.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(NHPh<sub>2</sub>)]FAP (73):

$\text{C}_{45}\text{H}_{47}\text{CuF}_{18}\text{N}_3\text{P}$ ,  $M_r = 1066.36$ ,  $T = 99.9(5) \text{ K}$ ,  $\lambda = 1.54184 \text{ Å}$ , farbloser Block,  $0.063 \times 0.090 \times 0.189 \text{ mm}^3$ , monokline Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 12.75280(10) \text{ Å}$ ,  $b = 21.8800(2) \text{ Å}$ ,  $c = 16.76400(10) \text{ Å}$ ,  $\beta = 96.4180(10)^\circ$ ,  $V = 4648.36(6) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{berechnet}} = 1.524 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.971 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 2176$ , 69991 Reflexe in  $-14 \leq h \leq 15$ ,  $-27 \leq k \leq 26$ ,  $-20 \leq l \leq 20$  gemessen im Bereich von  $3.334^\circ < \theta < 74.498^\circ$ , Completeness 99.8 %, 9467 unabhängige Reflexe, 8483 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 847 verfeinerte Parameter, 1182 Einschränkungen, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0416$ ,  $wR_2 = 0.0996$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0375$ ,  $wR_2 = 0.0970$ , Restelektronendichte  $0.848/-0.397 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ , GooF = 1.049.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]FAP (75):

C<sub>31</sub>H<sub>36</sub>CuF<sub>18</sub>N<sub>2</sub>P, M<sub>r</sub> = 873.13, T = 99.9(3) K, λ = 1.54184 Å, farbloser Block, 0.124×0.198×0.211 mm<sup>3</sup>, monokline Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c*, a = 14.05780(10) Å, b = 16.1196(2) Å, c = 15.84600(10) Å, β = 94.2150(10) °, V = 3581.09(6) Å<sup>3</sup>, Z = 4, ρ<sub>berechnet</sub> = 1.619 g·cm<sup>-3</sup>, μ = 2.398 mm<sup>-1</sup>, F(000) = 1768, 52927 Reflexe in -17 ≤ h ≤ 17, -20 ≤ k ≤ 20, -19 ≤ l ≤ 17 gemessen im Bereich von 3.917 ° < θ < 74.504 °, Completeness 99.8 %, 7311 unabhängige Reflexe, 6579 beobachtete Reflexe in [I > 2σ(I)], 723 verfeinerte Parameter, 1341 Einschränkungen, Gütefaktoren R für alle Daten R<sub>1</sub> = 0.0382, wR<sub>2</sub> = 0.0946, für [I > 2σ(I)] R<sub>1</sub> = 0.0345, wR<sub>2</sub> = 0.0916, Restelektronendichte 0.378/-0.277 e Å<sup>-3</sup>, GooF = 1.052.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>)]FAP (76):

C<sub>38</sub>H<sub>39</sub>CuF<sub>20</sub>N<sub>3</sub>P, M<sub>r</sub> = 1012.23, T = 99.99(10) K, λ = 1.54184 Å, farbloser Block, 0.162×0.234×0.298 mm<sup>3</sup>, orthorhombische Raumgruppe *Pbca*, a = 18.63510(10) Å, b = 20.20240(10) Å, c = 23.25420(10) Å, V = 8754.60(7) Å<sup>3</sup>, Z = 8, ρ<sub>berechnet</sub> = 1.536 g·cm<sup>-3</sup>, μ = 2.126 mm<sup>-1</sup>, F(000) = 4096, 89464 Reflexe in -23 ≤ h ≤ 23, -24 ≤ k ≤ 25, -25 ≤ l ≤ 29 gemessen im Bereich von 3.745 ° < θ < 74.503 °, Completeness 100 %, 8953 unabhängige Reflexe, 8252 beobachtete Reflexe in [I > 2σ(I)], 802 verfeinerte Parameter, 1293 Einschränkungen, Gütefaktoren R für alle Daten R<sub>1</sub> = 0.0559, wR<sub>2</sub> = 0.1470, für [I > 2σ(I)] R<sub>1</sub> = 0.0529, wR<sub>2</sub> = 0.1442, Restelektronendichte 0.922/-0.488 e Å<sup>-3</sup>, GooF = 1.032.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(η<sup>1</sup>-O=CPh<sub>2</sub>)]FAP (78):

C<sub>46</sub>H<sub>46</sub>CuF<sub>18</sub>N<sub>2</sub>OP, M<sub>r</sub> = 1079.36, T = 100.00(10) K, λ = 1.54184 Å, farbloser Block, 0.179×0.206×0.225 mm<sup>3</sup>, monokline Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c*, a = 14.08110(10) Å, b = 19.34660(10) Å, c = 17.91920(10) Å, β = 96.8600(10) °, V = 4846.63(5) Å<sup>3</sup>, Z = 4, ρ<sub>berechnet</sub> = 1.479 g·cm<sup>-3</sup>, μ = 1.909 mm<sup>-1</sup>, F(000) = 2200, 73441 Reflexe in -17 ≤ h ≤ 14, -24 ≤ k ≤ 24, -22 ≤ l ≤ 21 gemessen im Bereich von 3.375 ° < θ < 74.499 °, Completeness 99.7 %, 9877 unabhängige Reflexe, 8944 beobachtete Reflexe in [I > 2σ(I)], 688 verfeinerte Parameter, 282 Einschränkungen, Gütefaktoren R für alle Daten R<sub>1</sub> = 0.0609, wR<sub>2</sub> = 0.1517, für [I > 2σ(I)] R<sub>1</sub> = 0.0565, wR<sub>2</sub> = 0.1478, Restelektronendichte 1.371/-1.070 e Å<sup>-3</sup>, GooF = 1.044.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{ONC}_5\text{H}_5)]_2$  **FAP (79)**:

$\text{C}_{88}\text{H}_{90}\text{Cu}_2\text{F}_{40}\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2$ ,  $M_r = 2212.67$ ,  $T = 99.98(11)$  K,  $\lambda = 1.54184$  Å, farbloser Block,  $0.143 \times 0.209 \times 0.424$  mm<sup>3</sup>, triklin Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 15.15180(10)$  Å,  $b = 15.53180(10)$  Å,  $c = 22.82480(10)$  Å,  $\alpha = 90.2190(10)^\circ$ ,  $\beta = 103.7860(10)^\circ$ ,  $\gamma = 112.7070(10)^\circ$ ,  $V = 4784.79(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{calcd}} = 1.536$  Mg/m<sup>3</sup>,  $\mu = 2.016$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 2248$ , 197077 Reflexe in  $-18 \leq h \leq 18$ ,  $-19 \leq k \leq 19$ ,  $-28 \leq l \leq 25$  gemessen im Bereich von  $3.102^\circ < \theta < 74.503^\circ$ , Completeness 100 %, 19494 unabhängige Reflexe, 17389 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 1520 Parameter, 1830 Einschränkungen, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0829$ ,  $wR_2 = 0.2530$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0778$ ,  $wR_2 = 0.2293$ , Restelektronendichte  $1.881/-1.060$  e Å<sup>-3</sup>, GooF = 1.069.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]$  **FAP (80)**:

$\text{C}_{47}\text{H}_{46}\text{CuF}_{18}\text{N}_2\text{P}$ ,  $M_r = 1075.37$ ,  $T = 100.00(10)$  K,  $\lambda = 1.54184$  Å, farbloses Plättchen,  $0.089 \times 0.222 \times 0.364$  mm<sup>3</sup>, monokline Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 31.04000(10)$  Å,  $b = 14.02210(10)$  Å,  $c = 22.29680(10)$  Å,  $\beta = 95.7980(4)^\circ$ ,  $V = 9654.95(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{berechnet}} = 1.480$  g·cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 1.899$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 4384$ , 105234 Reflexe in  $-34 \leq h \leq 38$ ,  $-17 \leq k \leq 17$ ,  $-27 \leq l \leq 25$  gemessen im Bereich von  $2.862^\circ < \theta < 74.501^\circ$ , Completeness 99.5 %, 19654 unabhängige Reflexe, 17584 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 1549 verfeinerte Parameter, 1530 Einschränkungen, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0465$ ,  $wR_2 = 0.1146$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0419$ ,  $wR_2 = 0.1112$ , Restelektronendichte  $1.118/-0.723$  e Å<sup>-3</sup>, GooF = 1.025.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{Cu}(\text{PhC}\equiv\text{CMe})]$  **FAP (83)**:

$\text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{CuF}_{18}\text{NP}$ ,  $M_r = 910.18$ ,  $T = 99.9(5)$  K,  $\lambda = 1.54184$  Å, farbloser Block,  $0.061 \times 0.167 \times 0.187$  mm<sup>3</sup>, orthorhombische Raumgruppe  $Pna2_1$ ,  $a = 17.8594(2)$  Å,  $b = 15.9947(2)$  Å,  $c = 13.3562(2)$  Å,  $V = 3815.28(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{berechnet}} = 1.585$  g·cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 2.271$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1848$ , 24074 Reflexe in  $-20 \leq h \leq 22$ ,  $-19 \leq k \leq 19$ ,  $-16 \leq l \leq 7$  gemessen im Bereich von  $3.710^\circ < \theta < 74.501^\circ$ , Completeness 99.8 %, 5500 unabhängige Reflexe, 5175

beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 740 verfeinerte Parameter, 1255 Einschränkungen, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0832$ ,  $wR_2 = 0.2308$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0802$ ,  $wR_2 = 0.2252$ , Restelektronendichte  $1.393/-0.576$  e  $\text{\AA}^{-3}$ , GooF = 1.056.

Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [(cAAC<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>Cu]FAP (84):

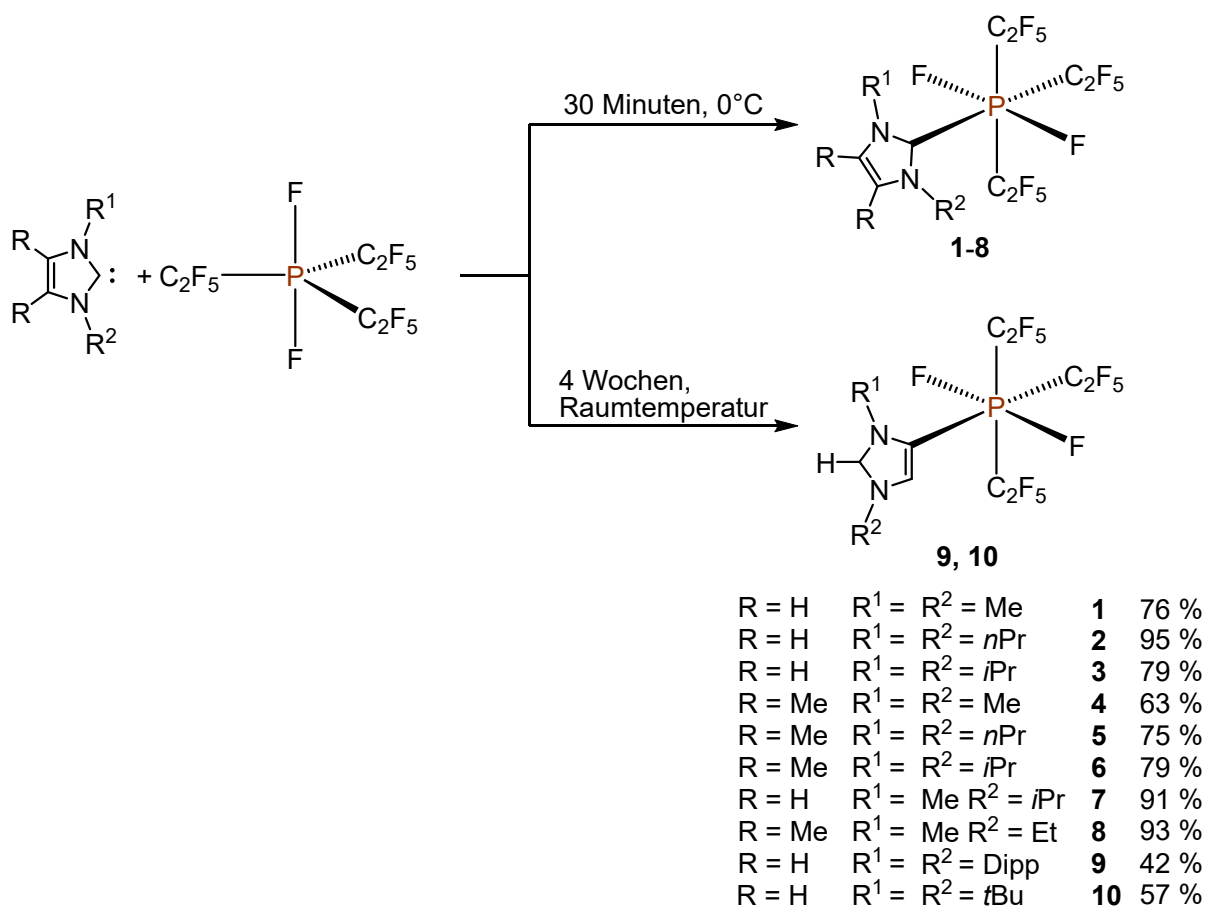
C<sub>46</sub>H<sub>62</sub>CuF<sub>18</sub>N<sub>2</sub>P,  $M_r = 1079.48$ ,  $T = 99.9(8)$  K,  $\lambda = 1.54184$   $\text{\AA}$ , farbloser Block,  $0.081 \times 0.125 \times 0.345$  mm<sup>3</sup>, monokline Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 9.15110(10)$   $\text{\AA}$ ,  $b = 32.9957(5)$   $\text{\AA}$ ,  $c = 16.3279(2)$   $\text{\AA}$ ,  $\beta = 97.3130(10)$  °,  $V = 4890.06(11)$   $\text{\AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{berechnet}} = 1.466$  g·cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 1.868$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 2232$ , 49350 Reflexe in  $-10 \leq h \leq 11$ ,  $-41 \leq k \leq 41$ ,  $-20 \leq l \leq 17$  gemessen im Bereich von  $2.678^\circ < \theta < 74.503^\circ$ , Completeness 99.4 %, 9944 unabhängige Reflexe, 8882 beobachtete Reflexe in  $[I > 2\sigma(I)]$ , 855 verfeinerte Parameter, 1266 Einschränkungen, Gütefaktoren  $R$  für alle Daten  $R_1 = 0.0673$ ,  $wR_2 = 0.1520$ , für  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0608$ ,  $wR_2 = 0.1489$ , Restelektronendichte  $0.891/-0.558$  e  $\text{\AA}^{-3}$ , GooF = 1.130.

## 6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die *Lewis*-Säure  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  in der Hauptgruppenchemie im Bereich der FLP-Chemie sowie in der Nebengruppenchemie zur Erzeugung von Metallkationen zu etablieren. Das Phosphoran Tris(pentafluorethyl)difluorphosphoran weist hierbei gegenüber anderen *Lewis*-Säuren einige Vorteile auf. Einerseits kann es durch die Reaktion von  $\text{PEt}_3$  mit wasserfreier HF einfacher als viele andere *Lewis*-Säuren hergestellt werden, andererseits ist es leicht handhabbar und das daraus gebildete  $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$ -Anion (**FAP**-Anion) ist schwach koordinierend und sehr stabil.

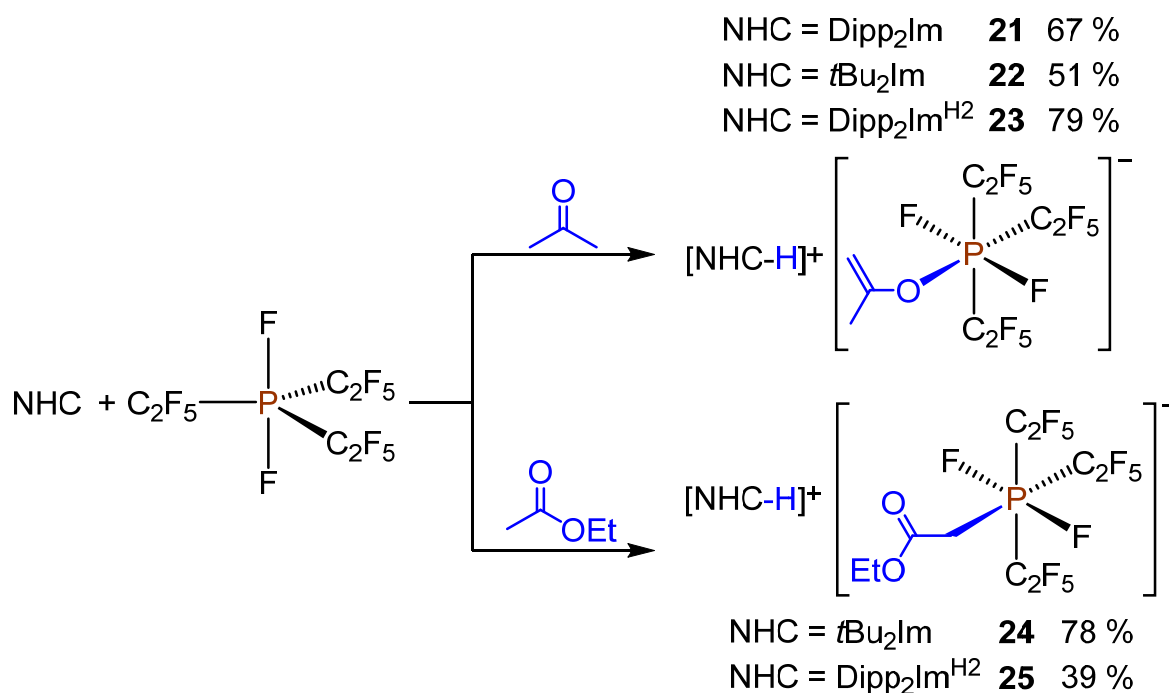
Im Rahmen dieser Arbeit wurde dabei die Reaktivität des Phosphorans  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  gegenüber *Lewis*-Basen (*N*-heterozyklische Carbene und Phosphane) und gegenüber verschiedenen Übergangsmetall-Fluoridokomplexen untersucht. Im ersten Teil werden die *Lewis*-Säure/Base-Addukte zwischen  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  und verschiedenen *N*-heterozyklischen Carbenen (NHCs) beschrieben. Die Reaktion des Phosphorans mit NHCs, die sterisch wenig anspruchsvolle Substituenten an den Stickstoffatomen tragen, führte innerhalb kurzer Zeit zu den Addukten **1–8** (Schema 84, oben). Im Gegensatz hierzu verlief die Reaktion mit sterisch anspruchsvolleren Carbenen deutlich langsamer und es wurden Addukte gebildet, in denen das NHC eine sogenannte „abnormale“ Koordination eingeht. Dabei erfolgt die Koordination an das Phosphoratom über ein Kohlenstoffatom des Rückgrats des Carbens (*a*Dipp<sub>2</sub>Im· $\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**9**) und *af*Bu<sub>2</sub>Im· $\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (**10**); Schema 84, unten).





**Schema 84:** Addukt-Bildung zwischen  $(C_2F_5)_3PF_2$  und unterschiedlich substituierten NHCs.

Das Phosphoran  $(C_2F_5)_3PF_2$  reagierte nicht mit den sterisch anspruchsvollsten Carbenen  $Dipp_2Im^{H_2}$  und  $cAAC^{Me}$ , da in diesen eine Koordination über das Rückgrat nicht möglich ist. Allerdings wurde dieser Umstand genutzt, um Gemische aus den NHCs  $tBu_2Im$ ,  $Dipp_2Im$  bzw.  $Dipp_2Im^{H_2}$  und  $(C_2F_5)_3PF_2$  auf deren FLP-Reaktivität hin zu untersuchen. So gelang mit den FLPs  $Dipp_2Im/(C_2F_5)_3PF_2$  und  $Dipp_2Im^{H_2}/(C_2F_5)_3PF_2$  die Ringöffnung von THF, wodurch die Verbindungen  $Dipp_2Im-(CH_2)_4O-PF_2(C_2F_5)_3$  (**14**) und  $Dipp_2Im^{H_2}-(CH_2)_4O-PF_2(C_2F_5)_3$  (**15**) erhalten wurden. Zusätzlich zu Acetonitril wurden die schwach C–H aciden Verbindungen Aceton (Schema 85, oben) und Ethylacetat (Schema 85, unten) durch diese FLPs deprotoniert, was zu den entsprechenden Imidazolium-Salzen der Phosphat-Anionen  $[PF_2(C_2F_5)_3\{OC(=CH_2)Me\}]^-$  (**21–23**) und  $[PF_2(C_2F_5)_3(CH_2CO_2Et)]^-$  (**24, 25**) führte.



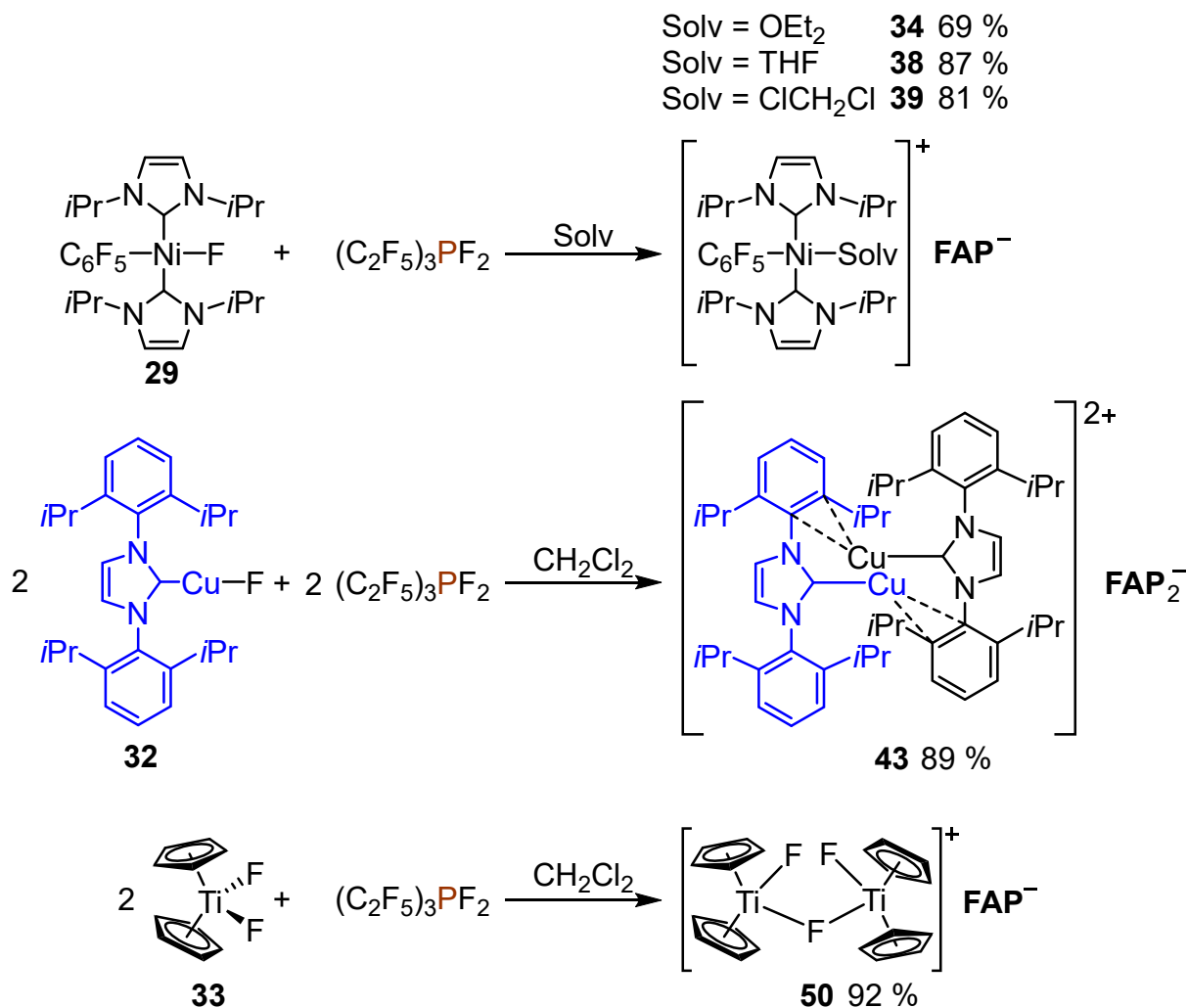
**Schema 85:** Deprotonierung schwach C–H acider Verbindungen mit den NHC/(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub>-FLPs.

Anders als die NHCs verhalten sich Phosphane gegenüber (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub>. Lediglich für das kleinste eingesetzte, sehr basische Phosphan PMe<sub>3</sub> wurde eine Addukt-Bildung mit (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> festgestellt, die zu einem Isomerengemisch von *mer,cis*-Me<sub>3</sub>P·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (***mer,cis*-13**) und *fac,cis*-Me<sub>3</sub>P·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (***fac,cis*-13**) führte. Die Phosphane PPh<sub>3</sub> und PCy<sub>3</sub> mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten reagierten nicht mit dem Phosphoran.

Der Fokus des zweiten Teils der Arbeit liegt auf der Darstellung kationischer Komplexe ausgehend von neutralen d-Block-Metallfluoriden, welche durch Fluorid-Transfer auf das Lewis-acide (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> erfolgt. Hierbei wurden Komplexe verschiedener Übergangsmetalle (Ti, Ni, Cu) verwendet, wodurch der Fluorid-Transfer auf das Phosphoran quer über die 3d-Reihe untersucht wurde.

Der Fluorid-Transfer von *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(F)] (**29**) in Et<sub>2</sub>O, THF/Et<sub>2</sub>O oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ergab die Verbindungen *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(OEt<sub>2</sub>)]**FAP** (**34**), *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(THF)]**FAP** (**38**) und *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(ClCH<sub>2</sub>Cl)]**FAP** (**39**), in denen jeweils ein Molekül des verwendeten Lösungsmittels an das Nickel-Kation koordiniert ist (Schema 86, oben). Die Umsetzung von **39** mit PPh<sub>3</sub> führte zu einem Ligandenaustausch und der Bildung eines Isomerengemisches von *cis/trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)]**FAP** (*cis/trans*-**40**).

Der Fluorid-Transfer vom Kupfer-Komplex [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(F)] (**32**) auf (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> ergab den dinuklearen Komplex [{(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu}<sub>2</sub>]**FAP**<sub>2</sub> (**43**), in welchem die Kupfer-Kationen durch eine Koordination des aromatischen π-Systems eines Dipp-Substituenten (Dipp = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl) des zweiten Carben-Liganden stabilisiert werden (Schema 86, Mitte).

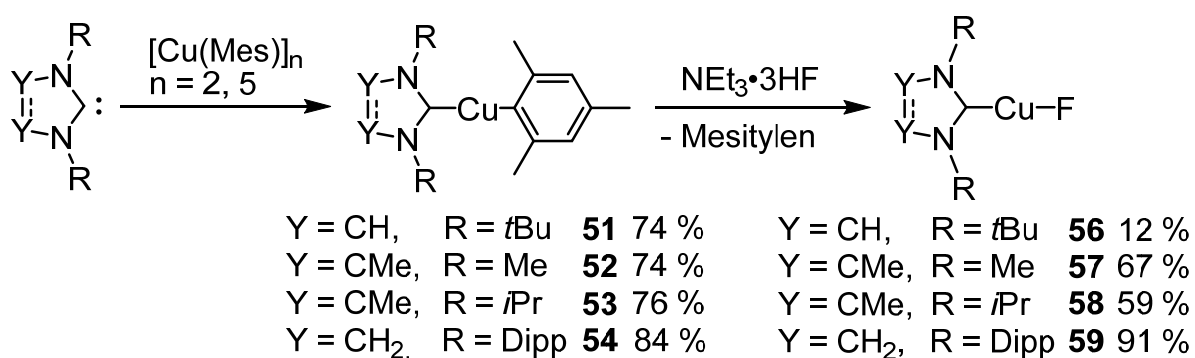


**Schema 86:** Fluorid-Transfer von verschiedenen Übergangsmetall-Fluoridokomplexen auf (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub>.

Durch die Reaktion der Verbindung **43** mit Carbenen und PPh<sub>3</sub> konnte diese π-Koordination aufgebrochen werden, wobei die Verbindungen [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(Carben)]**FAP** (Carben = Dipp<sub>2</sub>Im, **44**; tBu<sub>2</sub>Im, **45**; Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>, **46**; cAAC<sup>Me</sup>, **47**) bzw. [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(PPh<sub>3</sub>)]**FAP** (**48**) erhalten wurden. Folglich dient der Komplex **43** als Synthon für den kationischen Komplex [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu]<sup>+</sup>. Eine weitere Quelle für dieses Kation ist die Verbindung [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)]**FAP** (**49**), welche durch die Fluorid-Abstraktion von [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(F)] (**32**) in Gegenwart einer stöchiometrischen Menge Hexamethylbenzol dargestellt wurde.

Die Übertragung eines Fluoridions von  $[(Cp)_2Ti(F)_2]$  (**33**) auf  $(C_2F_5)_3PF_2$  war ebenfalls möglich und ergab den dinuklearen, Fluorido-verbrückten Komplex  $[(F)(Cp)_2Ti(\mu-F)Ti(Cp)_2(F)]FAP$  (**50**; Schema 86, unten). Auch durch Verwendung eines zehnfachen Überschusses des Phosphorans im Vergleich zum Titan-Komplex **33** wurde selektiv die Verbindung **50** gebildet.

Im letzten Kapitel dieser Arbeit wurden die Synthese und die Anwendung von Kationen des Typs  $[(NHC)Cu]^+$  eingehender untersucht. Dazu wurde zunächst die Synthese der Ausgangsverbindungen  $[(NHC)Cu(F)]$  modifiziert. Die NHC-stabilisierten Kupfer-Fluoridokomplexe  $[(NHC)Cu(F)]$  (NHC = *t*Bu<sub>2</sub>Im, **56**; Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>, **57**; *i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>, **58**; Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sub>2</sub></sup>, **59**) lassen sich in guten Ausbeuten aus den entsprechenden NHCs und  $[Cu(Mes)]_n$  ( $n = 2, 5$ ) und der anschließenden Umsetzung der Mesityl-Komplexe mit  $NEt_3 \cdot 3HF$  darstellen (Schema 87).



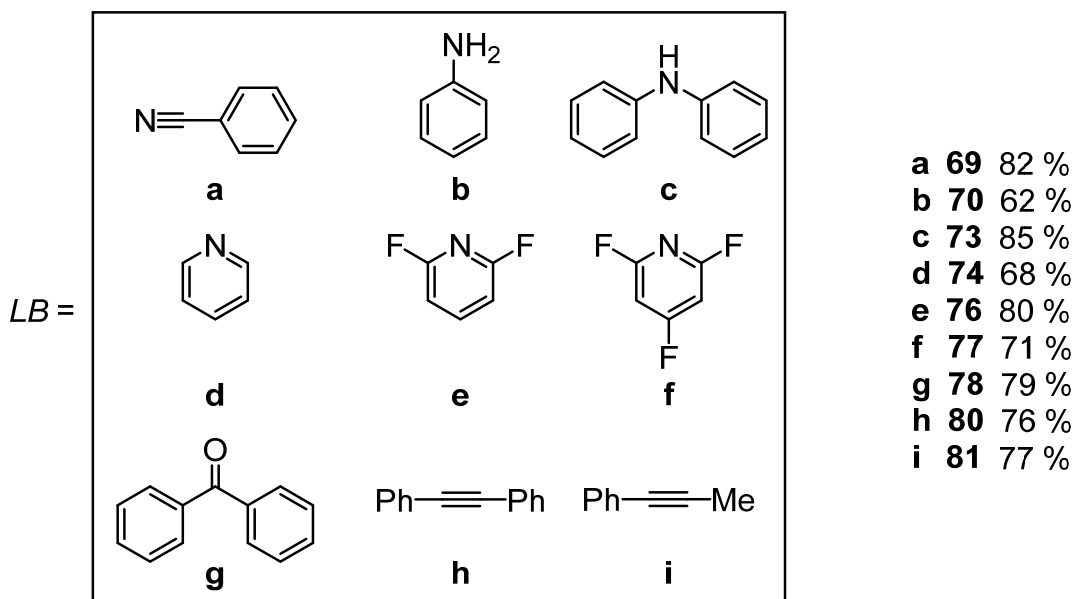
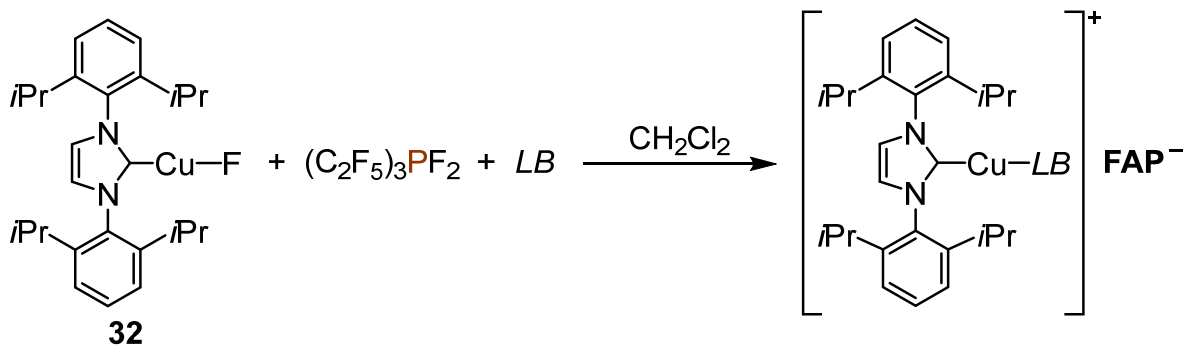
**Schema 87:** Darstellung der Fluorido-Komplexe  $[(NHC)Cu(F)]$ .

Mit Ausnahme der Umsetzung von  $[(tBu_2Im)Cu(Mes)]$  (**51**) mit  $NEt_3 \cdot 3HF$  verlaufen die Reaktionen selektiv und in hohen Ausbeuten. Zur Darstellung der Verbindungen **58** und **59** ist die Isolierung der entsprechenden Mesityl-Komplexe  $[(iPr_2Im^{Me})Cu(Mes)]$  (**53**) bzw.  $[(Dipp_2Im^{H_2})Cu(Mes)]$  (**54**) nicht notwendig und die Synthesen können auch in einer Eintopf-Reaktion durchgeführt werden. Auf analoge Art und Weise wurde auch die Verbindung  $[(cAAC^{Me})Cu(F)]$  (**60**) erhalten. Zudem ist der Fluorido-Komplex **60** aus dem *tert*-Butoxylato-Komplex  $[(cAAC^{Me})Cu(O*t*Bu)]$  (**61**) durch die Reaktion mit  $NEt_3 \cdot 3HF$  zugänglich.

Anschließend wurden diese Fluorido-Komplexe auf deren Reaktivität gegenüber  $(C_2F_5)_3PF_2$  untersucht. Hierbei wurde eine Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs vom Substitutionsmuster des NHCs festgestellt. Die Reaktion der Verbindungen **56–58**, d. h. mit *N*-alkylsubstituierten NHCs, mit dem Phosphoran in Gegenwart von Hexamethylbenzol führte zur Zersetzung der Kupfer-Komplexe. Im Gegensatz hierzu

ergab der Fluorid-Transfer von den Komplexen **59** und **60** auf  $(C_2F_5)_3PF_2$  in Anwesenheit von Hexamethylbenzol selektiv die Verbindungen  $[(Dipp_2Im^{H_2})Cu(C_6Me_6)]FAP$  (**63**) und  $[(cAAC^{Me})Cu(C_6Me_6)]FAP$  (**64**).

Nachfolgend wurden die Reaktivität von  $[(Dipp_2Im)Cu(C_6Me_6)]FAP$  (**49**) in Ligandenaustauschreaktionen bzw. die Synthese von Komplexen  $[(Dipp_2Im)Cu(LB)]FAP$  ( $LB = Lewis\text{-}Base$ ) eingehender untersucht. Der THF-Komplex  $[(Dipp_2Im)Cu(THF)]FAP$  (**65**) liegt im Gleichgewicht mit **49** vor und konnte deshalb nicht isoliert werden. Allerdings gelang es, verschiedene Komplexe  $[(Carben)Cu(LB)]FAP$  durch die Fluorid-Abstraktion von Komplexen  $[(Carben)Cu(F)]$  durch  $(C_2F_5)_3PF_2$  in Gegenwart der entsprechenden *Lewis*-Base ( $LB$ ) zu erhalten. So wurde gezeigt, dass verschiedene Liganden wie Benzonitril, Anilin, Diphenylamin, Pyridin, 2,4-Difluorpyridin, 2,4,6-Trifluorpyridin, Benzophenon und die internen Alkine Diphenylacetylen und 1-Phenyl-1-propin zu den Produkten  $[(Dipp_2Im)Cu(N\equiv CPh)]FAP$  (**69**),  $[(Dipp_2Im)Cu(NH_2Ph)]FAP$  (**70**),  $[(Dipp_2Im)Cu(NHPh_2)]FAP$  (**73**),  $(Dipp_2Im)Cu(NC_5H_5)]FAP$  (**74**),  $[(Dipp_2Im)Cu(NC_5H_3F_2)]FAP$  (**76**),  $(Dipp_2Im)Cu(NC_5H_2F_3)]FAP$  (**77**),  $[(Dipp_2Im)Cu(\eta^1-O=CPh_2)]FAP$  (**78**) und  $[(Dipp_2Im)Cu(PhC\equiv CR)]FAP$  ( $R = Ph$ , **80**;  $Me$ , **81**) führen (Schema 88).



**Schema 88:** Fluorid-Abstraktion von  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{F})]$  (**32**) durch  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  in Gegenwart verschiedener *Lewis*-Basen (LB).

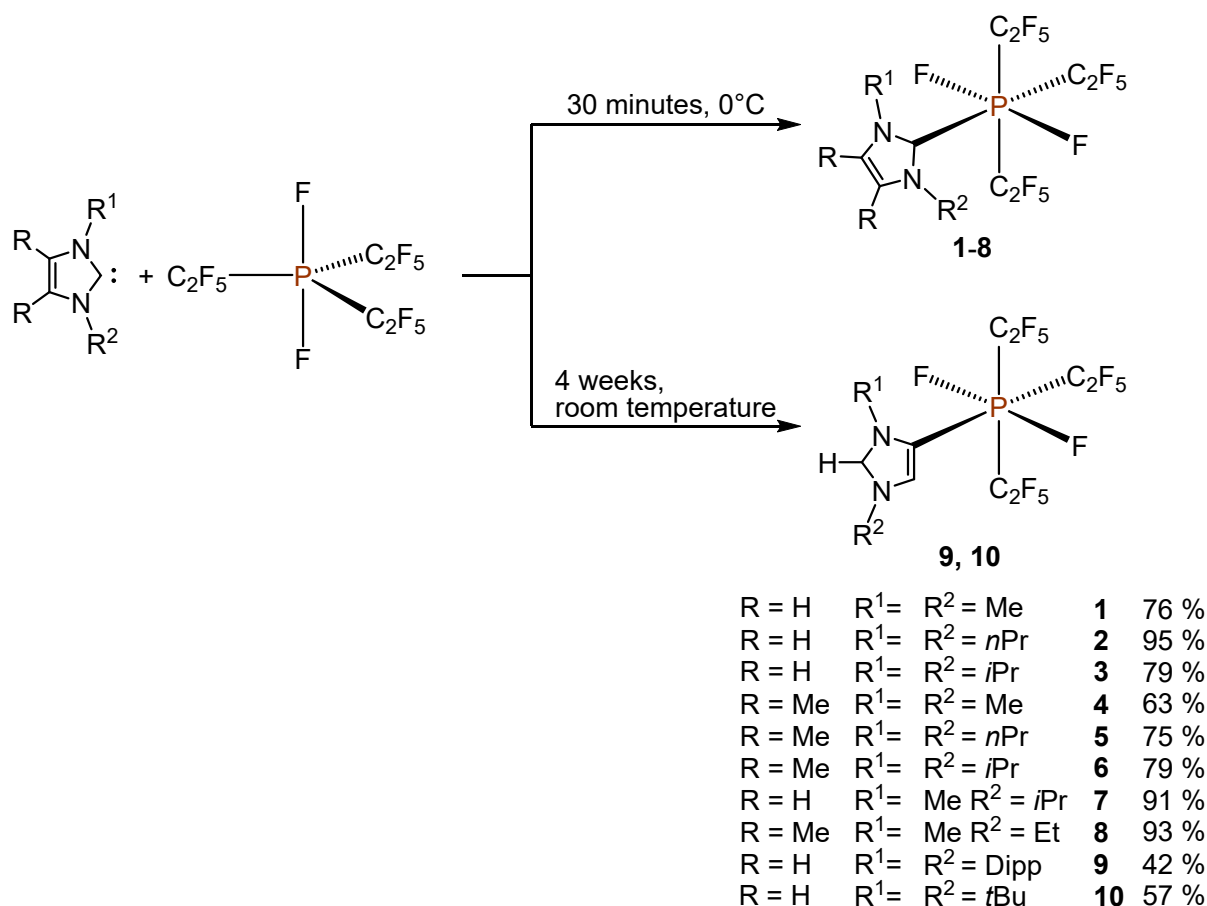
Im Fall von Pyridin-*N*-oxid wurde der zweikernige Komplex  $[\{(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\mu\text{-ONC}_5\text{H}_5)\}_2]\text{FAP}_2$  (**79**) isoliert, welcher der Einkristallstrukturanalyse zufolge im Festkörper einen zentralen  $\text{Cu}_2\text{O}_2$ -Vierring aufweist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass das Phosphoran  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  mit sterisch wenig anspruchsvollen NHCs *Lewis*-Säure/Base-Addukte und mit sterisch anspruchsvollen NHCs Frustrierte *Lewis*-Paare bildet. Diese FLPs können kleine Moleküle aktivieren und dadurch für Reaktionen zugänglich machen. Zudem ist  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  in der Lage, ein Fluoridion von Fluorido-Komplexen sowohl früher als auch später Übergangsmetalle zu abstrahieren und dadurch kationische Metall-Komplexe zu generieren, die durch das schwach koordinierende **FAP**-Anion stabilisiert werden. Außerdem wurde eine Syntheseroute zur Darstellung der Komplexe  $[(\text{Carben})\text{Cu}(\text{LB})]\text{FAP}$  entwickelt, die sowohl die Variation des Carbens als auch des Co-Liganden erlaubt, wodurch die Eigenschaften der entsprechenden Kupfer-Verbindungen gezielt gesteuert werden können.

## 7 Summary

The aim of the present work was to establish the *Lewis* acid  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  in main-group chemistry in the area of FLP chemistry, and in transition metal chemistry for the formation of metal cations. The phosphorane tris(pentafluoroethyl)difluorophosphorane has several advantages over other *Lewis* acids. On the one hand it is synthesized by the reaction of  $\text{PEt}_3$  with anhydrous  $\text{HF}$ , which is easier than the synthesis of many other *Lewis* acids. On the other hand it is easy to handle and the derived  $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$  anion (**FAP** anion) is weakly coordinating and very stable.

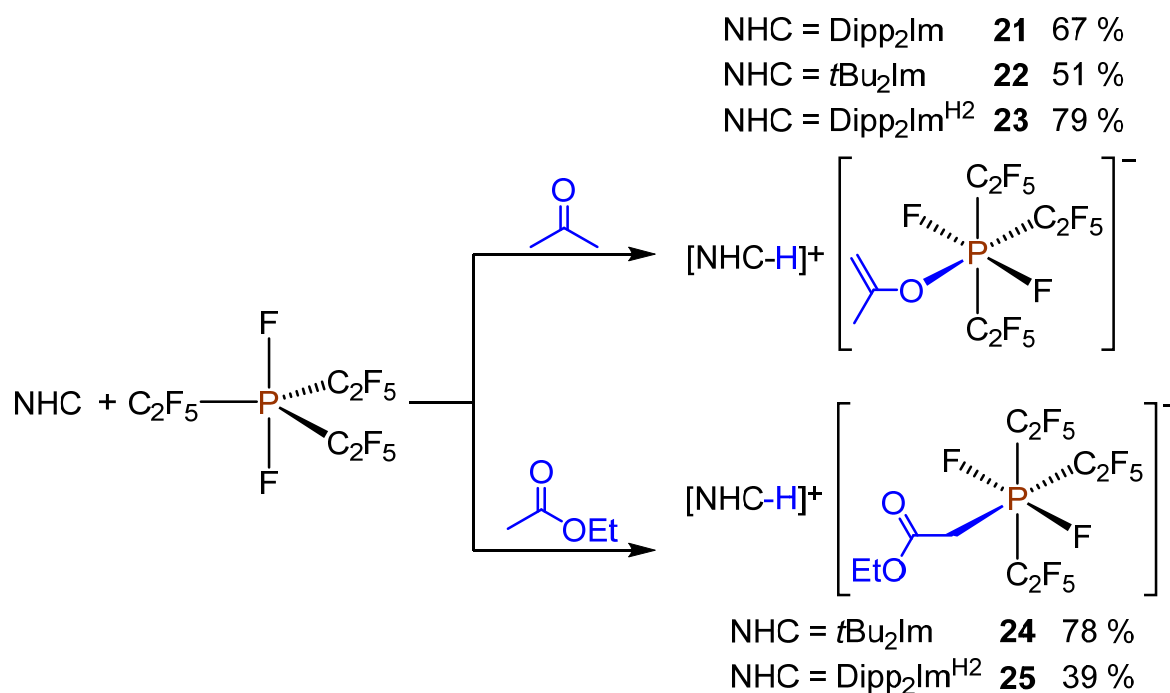
In the course of this work, the reactivity of the phosphorane  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  towards *Lewis* bases (*N*-heterocyclic carbenes and phosphines) and various transition-metal fluoro complexes was investigated. In the first part, *Lewis* acid/base adducts of  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  and several *N*-heterocyclic carbenes (NHCs) are described. The reaction of the phosphorane and NHCs with small nitrogen-bound substituents led rapidly to the adducts **1–8** (Scheme 89, top). In contrast, the reaction with more sterically bulky NHCs proceeded considerably slower and adducts were formed in which the NHC adopts an “abnormal” coordination (denoted with “*a*”). Thereby, the coordination to the phosphorus atom takes place *via* a carbon atom of the backbone of the carbene (*a*Dipp<sub>2</sub>Im·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (**9**) and *a*tBu<sub>2</sub>Im·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (**10**); Scheme 89, bottom).



**Scheme 89:** Adduct formation between (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> and differently substituted NHCs.

The phosphorane (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> did not react with the sterically most demanding carbenes Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sup>2</sup></sup> and cAAC<sup>Me</sup> since these do not have the possibility of backbone coordination. However, this circumstance was exploited to examine mixtures of the NHCs Dipp<sub>2</sub>Im, *t*Bu<sub>2</sub>Im and Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sup>2</sup></sup>, respectively, with (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> and their potential FLP reactivity. The FLPs Dipp<sub>2</sub>Im/(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> and Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sup>2</sup></sup>/(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> promoted the ring-opening of tetrahydrofuran (thf), whereby the compounds Dipp<sub>2</sub>Im-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O-PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (**14**) and Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sup>2</sup></sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O-PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (**15**) were obtained. In addition to acetonitrile, the weakly C–H acidic compounds acetone (Scheme 90, top) and ethyl acetate (Scheme 90, bottom) were deprotonated by these FLPs, which led to the corresponding imidazolium salts of the phosphate anions [PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>{OC(=CH<sub>2</sub>)Me}]<sup>−</sup> (**21–23**) and [PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et)]<sup>−</sup> (**24, 25**).



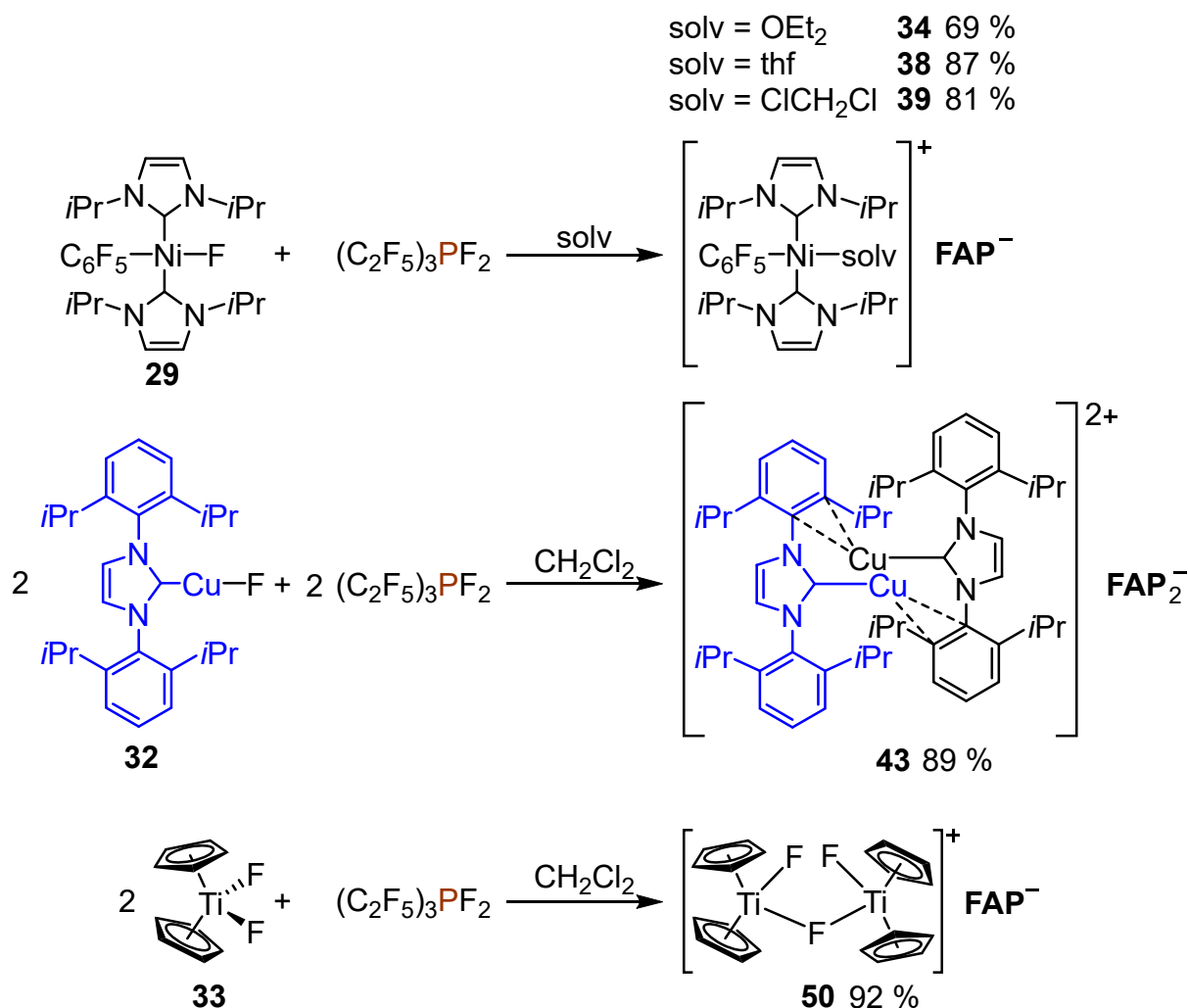


**Scheme 90:** Deprotonation of weakly C–H acidic compounds with the NHC/(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> FLPs. The reactivity of (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> towards phosphines differs from that towards carbenes. Only for the smallest applied phosphine, the strongly basic PMe<sub>3</sub>, adduct formation with (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> was observed, which led to a mixture of the isomers *mer,cis*-Me<sub>3</sub>P·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (***mer,cis*-13**) and *fac,cis*-Me<sub>3</sub>P·PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (***fac,cis*-13**). The phosphines PPh<sub>3</sub> and PCy<sub>3</sub>, with sterically more demanding substituents, did not react with the phosphorane.

The focus of the second part of the work is on the synthesis of cationic complexes starting from neutral d-block metal fluorides, which takes place *via* fluoride transfer to the Lewis acidic (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub>. Complexes of several transition metals (Ti, Ni, Cu) were applied, whereby the fluoride transfer to the phosphorane was investigated across the 3d row.

The fluoride transfer from *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(F)] (**29**) in Et<sub>2</sub>O, thf/Et<sub>2</sub>O or CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> afforded the compounds *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(OEt<sub>2</sub>)]FAP (**34**), *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(thf)]FAP (**38**) and *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(ClCH<sub>2</sub>Cl)]FAP (**39**), in which one molecule of the corresponding solvent is coordinated to the nickel cation (Scheme 91, top). The conversion of **39** with PPh<sub>3</sub> resulted in a ligand exchange and the formation of an isomeric mixture of *cis/trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)]FAP (*cis/trans*-**40**).

The fluoride transfer from the copper complex  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{F})]$  (**32**) to  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  afforded the dinuclear complex  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}]_2\text{FAP}_2$  (**43**), in which the copper cations are stabilized by the coordination of the aromatic  $\pi$  system of a Dipp substituent (Dipp = 2,6-di-*iso*-propylphenyl) of the second carbene ligand (Scheme 91, middle).

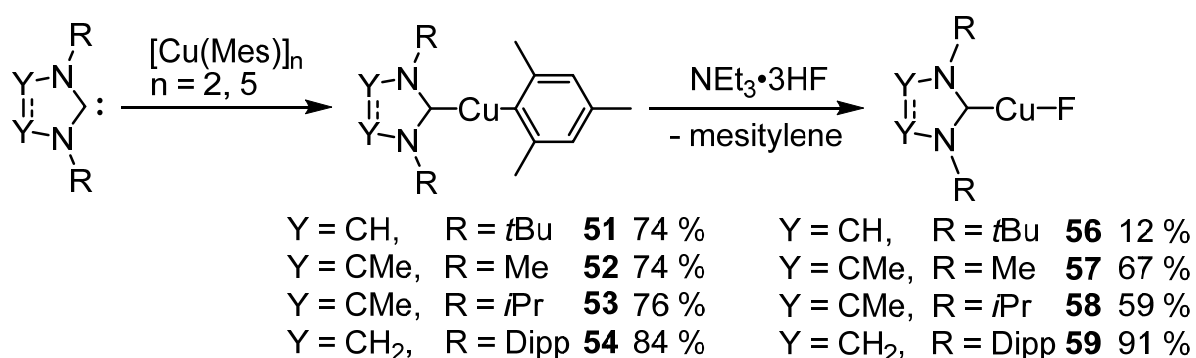


**Scheme 91:** Fluoride transfer from various transition metal fluoro complexes to  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ .

The  $\pi$  coordination in compound **43** was broken through the addition of carbenes and  $\text{PPh}_3$ , whereby the compounds  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{carbene})]\text{FAP}$  (carbene =  $\text{Dipp}_2\text{Im}$ , **44**;  $t\text{Bu}_2\text{Im}$ , **45**;  $\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ , **46**;  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ , **47**) and  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{PPh}_3)]\text{FAP}$  (**48**), respectively, were obtained. Consequently, the complex **43** serves as synthon for the cationic complex  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}]^+$ . A further source for this cation is the compound  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{C}_6\text{Me}_6)]\text{FAP}$  (**49**), which was prepared by fluoride abstraction from  $[(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{F})]$  (**32**) in the presence of a stoichiometric amount of hexamethylbenzene.

The transfer of a fluoride ion from  $[(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{F})_2]$  (**33**) to  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  was also found to be possible, affording the dinuclear, fluorido-bridged complex  $[(\text{F})(\text{Cp})_2\text{Ti}(\mu\text{-F})\text{Ti}(\text{Cp})_2(\text{F})]\text{FAP}$  (**50**; Scheme 91, bottom). Even when a tenfold excess of the phosphorane (relative to the titanium complex **33**) was applied, compound **50** formed selectively.

In the last part of this work the synthesis and application of cations of the type  $[(\text{NHC})\text{Cu}]^+$  were examined in more detail. First, the synthesis of the starting materials  $[(\text{NHC})\text{Cu}(\text{F})]$  was modified. The NHC-stabilized copper fluorido complexes  $[(\text{NHC})\text{Cu}(\text{F})]$  (NHC = *t*Bu<sub>2</sub>Im, **56**; Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>, **57**; *i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>, **58**; Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sup>2</sup></sup>, **59**) are prepared in good yields starting from the corresponding NHCs and  $[\text{Cu}(\text{Mes})]_n$  ( $n = 2, 5$ ) and subsequent reaction of the mesityl complexes and  $\text{NEt}_3 \cdot 3\text{HF}$  (Scheme 92).



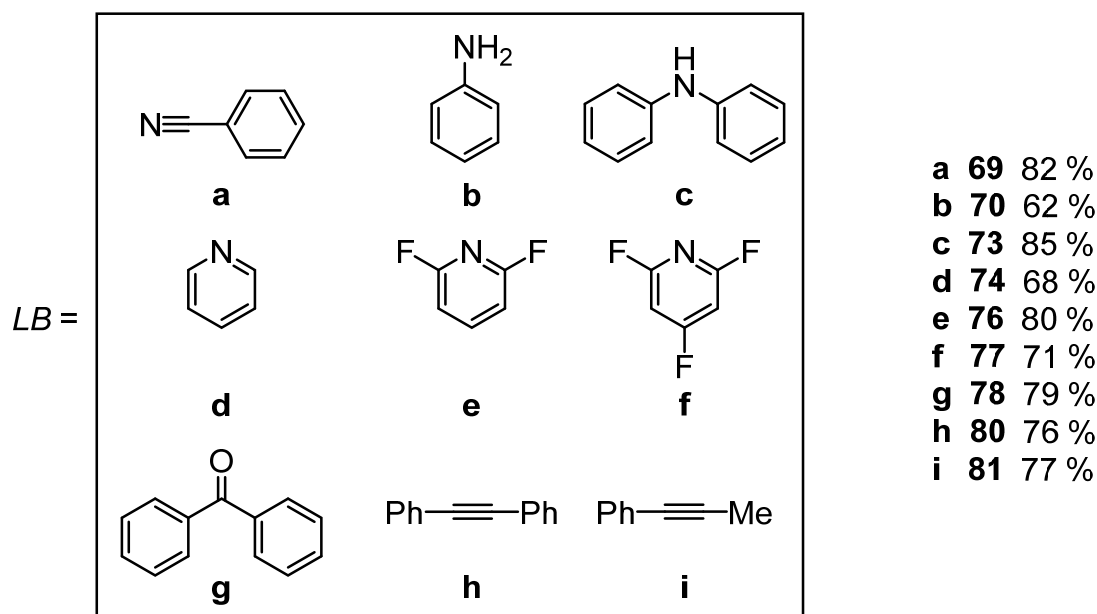
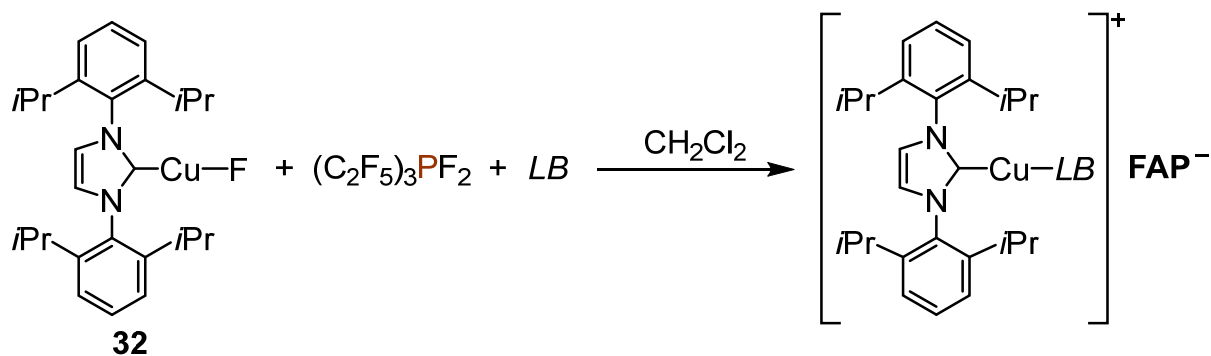
**Scheme 92:** Synthesis of the fluorido complexes  $[(\text{NHC})\text{Cu}(\text{F})]$ .

With the exception of the conversion of  $[(\text{tBu}_2\text{Im})\text{Cu}(\text{Mes})]$  and  $\text{NEt}_3 \cdot 3\text{HF}$ , these reactions proceed selectively and in high yields. For the synthesis of the compounds **58** and **59** it is not necessary to isolate the corresponding mesityl complexes  $[(\text{iPr}_2\text{Im}^{\text{Me}})\text{Cu}(\text{Mes})]$  (**53**) and  $[(\text{Dipp}_2\text{Im}^{\text{H}^2})\text{Cu}(\text{Mes})]$  (**54**), respectively, and the synthesis can be conducted in a one-pot manner. The compound  $[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{Cu}(\text{Mes})]$  (**60**) was obtained analogously. In addition, the fluorido complex **60** is available by the reaction of the *tert*-butoxylato complex  $[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{Cu}(\text{O}t\text{Bu})]$  (**61**) and  $\text{NEt}_3 \cdot 3\text{HF}$ .

Subsequently the reactivity of these fluorido complexes towards  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  was investigated. Hereby, a dependence of the reaction outcome on the substitution pattern of the NHC was ascertained. The reaction of the compounds **56–58** (i.e. those with NHCs bearing alkyl *N*-substituents) with  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  in the presence of hexamethylbenzene led to decomposition of the copper complexes. In contrast, the fluoride transfer from the complexes **59** and **60** to  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$  in the presence of

hexamethylbenzene selectively afforded the compounds [(Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sup>2</sup></sup>)Cu(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)]**FAP** (**63**) and [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)]**FAP** (**64**), respectively.

The reactivity of [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)]**FAP** (**49**) in ligand exchange reactions and the synthesis of complexes [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(LB)]**FAP** (*LB* = *Lewis* base) was subsequently studied in more detail. The thf-coordinated complex [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(thf)]**FAP** (**65**) is in equilibrium with **49** and could therefore not be isolated. However, the synthesis of several complexes of the form [(carbene)Cu(LB)]**FAP** was achieved *via* (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub>-mediated fluoride abstraction from the complexes [(carbene)Cu(F)] in the presence of the corresponding *Lewis* base (*LB*). It was demonstrated that a range of different neutral ligands, such as benzonitrile, aniline, diphenylamine, pyridine, 2,4-difluoropyridine, 2,4,6-trifluoropyridine, benzophenone and the internal alkynes diphenylacetylene and 1-phenyl-1-propyne lead to the products [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(N≡CPh)]**FAP** (**69**), [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(NH<sub>2</sub>Ph)]**FAP** (**70**), [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(NHPh<sub>2</sub>)]**FAP** (**73**), (Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]**FAP** (**74**), [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>)]**FAP** (**76**), (Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(NC<sub>5</sub>H<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)]**FAP** (**77**), [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu( $\eta^1$ -O=CPh<sub>2</sub>)]**FAP** (**78**) and [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(PhC≡CR)]**FAP** (R = Ph, **80**; Me, **81**; Scheme 93).



**Scheme 93:** Fluoride abstraction from [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(F)] (**32**) by (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> in the presence of various Lewis bases (*LB*).

In the case of pyridine-*N*-oxide the dinuclear complex [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(μ-ONC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]<sub>2</sub>][FAP]<sub>2</sub> (**79**) was isolated, which in the solid-state contains a central Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> moiety.

In the scope of the present work it was demonstrated that the phosphorane (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> forms *Lewis* acid/base adducts with sterically unencumbered NHCs, while frustrated *Lewis* pairs are formed with more sterically demanding NHCs. These FLPs have the ability to activate small molecules, which makes these molecules accessible for chemical reactions. In addition, (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> is capable of abstracting a fluoride ion from both early and late transition metals, generating cationic complexes that are stabilized by the weakly-coordinating **FAP** anion. Furthermore, a synthetic route to the complexes [(carbene)Cu(*LB*)]**FAP** was developed that allows the variation of both the carbene and the coligand, whereby the properties of the corresponding copper compound can be controlled in a targeted manner.

## 8 Anhang

### 8.1 Liste der nummerierten Verbindungen

- 1  $\text{Me}_2\text{Im} \cdot \text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$
  - 2  $n\text{Pr}_2\text{Im} \cdot \text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$
  - 3  $i\text{Pr}_2\text{Im} \cdot \text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$
  - 4  $\text{Me}_2\text{Im}^{\text{Me}} \cdot \text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$
  - 5  $n\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}} \cdot \text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$
  - 6  $i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}} \cdot \text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$
  - 7  $i\text{PrMeIm} \cdot \text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$
  - 8  $\text{EtMeIm}^{\text{Me}} \cdot \text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$
  - 9  $a\text{Dipp}_2\text{Im} \cdot \text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$
  - 10  $at\text{Bu}_2\text{Im} \cdot \text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$
  - 11  $a\text{Mes}_2\text{Im} \cdot \text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$
  - 12  $[\text{tBuMeIm}-\text{H}][\text{MeIm} \cdot \text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$
- mer,cis-13/fac,cis-13***     *mer,cis/fac,cis-Me*<sub>3</sub>P · PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>
- 14  $\text{Dipp}_2\text{Im}-(\text{CH}_2)_4\text{O}-\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$
  - 15  $\text{Dipp}_2\text{Im}^{\text{H}^2}-(\text{CH}_2)_4\text{O}-\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$
  - 16  $[\text{Dipp}_2\text{Im}-\text{H}][\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{CH}_2\text{CN})]$
  - 17  $[\text{tBu}_2\text{Im}-\text{H}][\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{CH}_2\text{CN})]$
  - 18  $[\text{Dipp}_2\text{Im}^{\text{H}^2}-\text{H}][\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{CH}_2\text{CN})]$
  - 19  $[i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}-\text{H}][\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{CH}_2\text{CN})]$
  - 20  $[\text{Mes}_2\text{Im}-\text{H}][\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{CH}_2\text{CN})]$
  - 21  $[\text{Dipp}_2\text{Im}-\text{H}][\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3\{\text{OC}(=\text{CH}_2)\text{Me}\}]$
  - 22  $[\text{tBu}_2\text{Im}-\text{H}][\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3\{\text{OC}(=\text{CH}_2)\text{Me}\}]$
  - 23  $[\text{Dipp}_2\text{Im}^{\text{H}^2}-\text{H}][\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3\{\text{OC}(=\text{CH}_2)\text{Me}\}]$

- 24 [tBu<sub>2</sub>Im-H][PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et)]
- 25 [Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sub>2</sub></sup>-H][PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et)]
- 26 [Cy<sub>3</sub>PH][PF<sub>2</sub>Cl(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]
- 27 [Dipp<sub>2</sub>Im-H][PF<sub>3-n</sub>Cl<sub>n</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] (n = 0, 1)
- 28 [tBu<sub>2</sub>Im-H][PF<sub>3-n</sub>Cl<sub>n</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] (n = 0, 1)
- 29 *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(F)]
- 30 *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(4-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)(F)]
- 31 *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(4-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)(F)]
- 32 [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(F)]
- 33 [(Cp)<sub>2</sub>Ti(F)<sub>2</sub>]
- 34 *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(OEt<sub>2</sub>)]**FAP**
- 35 *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(4-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)(OEt<sub>2</sub>)]**FAP**
- 36 *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(4-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)(OEt<sub>2</sub>)]**FAP**
- 37 *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(4-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)(OH<sub>2</sub>)]**FAP**·H<sub>2</sub>O
- 38 *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(THF)]**FAP**
- 39 *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(ClCH<sub>2</sub>Cl)]**FAP**
- cis/trans*-40**      *cis/trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)]**FAP**
- 41 [Dipp<sub>2</sub>Im-H]**FAP**
- 42 *cis*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(Dipp<sub>2</sub>Im)]**FAP**
- 43 [{(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu}<sub>2</sub>]**FAP**<sub>2</sub>
- 44 [(Dipp<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>Cu]**FAP**
- 45 [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(tBu<sub>2</sub>Im)]**FAP**
- 46 [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)]**FAP**
- 47 [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(cAAC<sup>Me</sup>)]**FAP**
- 48 [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(PPh<sub>3</sub>)]**FAP**

- 49 [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)]**FAP**
- 50 [(F)(Cp)<sub>2</sub>Ti(μ-F)Ti(Cp)<sub>2</sub>(F)]**FAP**
- 51 [(*t*Bu<sub>2</sub>Im)Cu(Mes)]
- 52 [(Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)Cu(Mes)]
- 53 [(*i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)Cu(Mes)]
- 54 [(Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sub>2</sub></sup>)Cu(Mes)]
- 55 [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(Mes)]
- 56 [(*t*Bu<sub>2</sub>Im)Cu(F)]
- 57 [(Me<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)Cu(F)]
- 58 [(*i*Pr<sub>2</sub>Im<sup>Me</sup>)Cu(F)]
- 59 [(Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sub>2</sub></sup>)Cu(F)]
- 60 [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(F)]
- 61 [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(O*t*Bu)]
- 62 [{(Mes<sub>2</sub>Im)Cu}<sub>2</sub>]**FAP**<sub>2</sub>
- 63 [(Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sub>2</sub></sup>)Cu(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)]**FAP**
- 64 [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)]**FAP**
- 65 [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(THF)]**FAP**
- 66 [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(THF)]**FAP**
- 67 [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(N≡CMe)<sub>2</sub>]**FAP**
- 68 [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(N≡CMe)]**FAP**
- 69 [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(N≡CPh)]**FAP**
- 70 [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(NH<sub>2</sub>Ph)]**FAP**
- 71 [(Dipp<sub>2</sub>Im<sup>H<sub>2</sub></sup>)Cu(NH<sub>2</sub>Ph)]**FAP**
- 72 [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(NH<sub>2</sub>Ph)]**FAP**
- 73 [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(NHPh<sub>2</sub>)]**FAP**



- 
- 74 [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]FAP
- 75 [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]FAP
- 76 [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>)]FAP
- 77 [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(NC<sub>5</sub>H<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)]FAP
- 78 [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu( $\eta^1$ -O=CPh<sub>2</sub>)]FAP
- 79 [{(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu( $\mu$ -ONC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)}<sub>2</sub>]FAP<sub>2</sub>
- 80 [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(PhC $\equiv$ CPh)]FAP
- 81 [(Dipp<sub>2</sub>Im)Cu(PhC $\equiv$ CMe)]FAP
- 82 [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(PhC $\equiv$ CPh)]FAP
- 83 [(cAAC<sup>Me</sup>)Cu(PhC $\equiv$ CMe)]FAP
- 84 [(cAAC<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>Cu]FAP

## 8.2 Abkürzungsverzeichnis

**Substituenten**

|                              |                                    |
|------------------------------|------------------------------------|
| Ad                           | Adamantyl                          |
| Ar                           | Aryl                               |
| Ar <sup>CF<sub>3</sub></sup> | 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl      |
| Ar <sup>Cl</sup>             | 3,5-Dichlorphenyl                  |
| Ar <sup>F</sup>              | perfluorierter Arylrest            |
| BBN                          | 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan          |
| Bu                           | Butyl                              |
| Cy                           | Cyclohexyl                         |
| Dipp                         | 2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl   |
| Et                           | Ethyl                              |
| <i>i</i> Bu                  | <i>iso</i> -Butyl                  |
| <i>i</i> Pr                  | <i>iso</i> -Propyl                 |
| Me                           | Methyl                             |
| Mes                          | Mesityl                            |
| neop                         | Neopentylglycolato                 |
| <i>n</i> Pr                  | <i>n</i> -Propyl                   |
| NTf <sub>2</sub>             | Bis(trifluormethansulfonsäure)amid |
| OAc                          | Acetoxyl                           |
| OAc <sup>F</sup>             | Trifluormethylacetoxyl             |
| OMe                          | Methoxyl                           |
| <i>O</i> tBu                 | <i>tert</i> -Butoxyl               |
| OTf                          | Trifluormethansulfonat             |
| Ph                           | Phenyl                             |

|  |  |
|--|--|
| pin  | Pinacolato   |
| R  | organischer Rest   |
| R <sup>F</sup>                                       | perfluorierter Alkyl/Arylrest  |
| <i>t</i> Bu  | <i>tert</i> -Butyl   |
| TMP  | 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin   |
| <b>Carbene</b>                                       |  |
| NHC  | <i>N</i> -heterozyklisches Carben  |
| cAAC   | cyclisches (Alkyl)(amino)carben  |
| Ad <sub>2</sub> Im                                   | 1,3-Diadamantylimidazolin-2-yliden   |
| <i>a</i> Dipp <sub>2</sub> Im                        | „abornal“ koordiniertes 1,3-Bis(2,6-di- <i>iso</i> -propylphenyl)imidazolin-2-yliden                                   |
| <i>a</i> <i>t</i> Bu <sub>2</sub> Im                 | „abornal“ koordiniertes 1,3-Di- <i>tert</i> -butylimidazolin-2-yliden  |
| cAAC <sup>Ad</sup>                                   | 1-(2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl)-5,5-dimethylspiro-pyrrolidin-3,2'-tricyclo[3.3.1.1 <sup>3,7</sup> ]decyl-2-yliden |
| cAAC <sup>Et</sup>                                   | 1-(2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl)-3,3-diethyl-5,5-dimethylpyrrolidin-2-yliden                                       |
| cAAC <sup>Me</sup>                                   | 1-(2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden  |
| Cy <sub>2</sub> Im <sup>H<sub>2</sub></sup>          | 1,3-Di-cyclohexylimidazolidin-2-yliden   |
| Dipp <sub>2</sub> Im                                 | 1,3-Bis(2,6-di- <i>iso</i> -propylphenyl)imidazolin-2-yliden   |
| Dipp <sub>2</sub> Im <sup>H<sub>2</sub></sup>        | 1,3-Bis(2,6-di- <i>iso</i> -propylphenyl)imidazolidin-2-yliden   |
| Dipp <sub>2</sub> Im*                                | 1,3-Bis(2,6-bis(diphenylmethyl)-4-methylphenyl)imidazolin-2-yliden   |
| EtMeIm <sup>Me</sup>                                 | 1-Ethyl-3,4,5-trimethylimidazolin-2-yliden   |
| <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im                          | 1,3-Di- <i>iso</i> -propylimidazolin-2-yliden  |
| <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im <sup>H<sub>2</sub></sup> | 1,3-Di- <i>iso</i> -propyl-imidazolidin-2-yliden   |

|                       |   |
|-----------------------|---|
| $iPr_2Im^{Me}$        | 1,3-Di- <i>iso</i> -propyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden                |
| $iPrMeIm$             | 1- <i>iso</i> -Propyl-3-methylimidazolin-2-yliden                         |
| $Me_2Im$              | 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden   |
| $Me_2Im^{Me}$         | 1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden                                    |
| $(MeO)_2Im$           | 1,3-Dimethoxyimidazolin-2-yliden  |
| $Mes_2Im$             | 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden                         |
| $Mes_2Im^{Cl}$        | 4,5-Dichlor-1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden             |
| $MesIm(C_2OMe)$       | 1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-3-(2-methoxyethyl)imidazolin-2-yliden           |
| $nPr_2Im$             | 1,3-Di- <i>n</i> -propylimidazolin-2-yliden                               |
| $nPr_2Im^{Me}$        | 1,3-Di- <i>iso</i> -propyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden                |
| $R^NHCH(CH_2)P^{tBu}$ | 3-Alkyl/Aryl-1-(di- <i>tert</i> -butylphosphinomethyl)imidazolin-2-yliden |
| $R^NHCP^{tBu}$        | 3-Alkyl/Aryl-1-(di- <i>tert</i> -butylphosphino)imidazolin-2-yliden       |
| $tBu_2Im$             | 1,3-Di- <i>tert</i> -butylimidazolin-2-yliden                             |
| $tBuMeIm$             | 1- <i>tert</i> -Butyl-3-methylimidazolin-2-yliden                         |

### Liganden und Verbindungen

|           |  |
|-----------|--|
| aHF       | anhydrous HF (wasserfreie HF)  |
| BINOL     | 1,1'-Binaphthol  |
| BrettPhos | 2-(Dicyclohexylphosphino)-3,6-dimethoxy-2',4',6'-tri- <i>iso</i> -propyl-1,1'-biphenyl |
| COD       | Cycloocta-1,5-dien   |
| Cp        | Cyclopentadienyl   |
| Cp*       | 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl  |
| dippe     | 1,2-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)ethan  |
| DMAP      | 4-Dimethylaminopyridin   |

---

|                   |  |
|-------------------|--|
| dtbpe             | 1,2-Bis(di- <i>tert</i> -butylphosphino)ethan                            |
| Et <sub>2</sub> O | Diethylether   |
| <b>FAP</b>        | Fluoralkylphosphat ( $[(CF_3)_3PF_3]^-$ )                                |
| HFacac            | Hexafluoracetylacetonat  |
| Ind               | Indenyl  |
| JohnPhos          | 2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphino)-1,1'-biphenyl                        |
| L                 | unspezifizierter 2-Valenzelektronen-Donorligand                          |
| <i>LB</i>         | <i>Lewis</i> -Base   |
| <i>LS</i>         | <i>Lewis</i> -Säure  |
| M                 | Metall   |
| MAO               | Methylaluminoxan   |
| MeCN              | Acetonitril  |
| NBD               | Norbornadien   |
| PET               | Positronen-Emissions-Tomographie   |
| PFOS              | Perfluoroctansäure   |
| Phen              | Phenanthrolin  |
| Py                | Pyridin  |
| Solv              | Solvens  |
| 3- <i>t</i> Bupz  | 3- <i>tert</i> -Butylpyrazolyl   |
| THF               | Tetrahydrofuran  |
| thf               | tetrahydrofuran  |
| WCA               | „weakly coordinating anion“ (schwach koordinierendes Anion)              |
| XPhos             | 2-(Dicyclohexylphosphino)-2',4',6'-tri- <i>iso</i> -propyl-1,1'-biphenyl |

**Analytik**

|               |   |
|---------------|---|
| $\tilde{\nu}$ | <i>Wellenzahl</i>   |
| APCI          | „atmospheric pressure chemical ionization“  |
| ASAP          | „atmospheric solid analysis probe“  |
| ATR           | „attenuated total reflection“ (abgeschwächte Totalreflexion)                                  |
| br            | breit   |
| COSY          | „correlation spectroscopy“ (Korrelationsspektroskopie)  |
| d             | Dublett   |
| $\delta$      | chemische Verschiebung  |
| DSC           | „differential scanning calorimetry“ (dynamische Differenzkalorimetrie)                        |
| ESI           | Elektrosprayionisation  |
| HMBC          | „heteronuclear multiple bond correlation“ (Heteronukleare Korrelation über mehrere Bindungen) |
| HRMS          | „high resolution mass spectrometry“ (Hochauflösende Massenspektrometrie)                      |
| HSQC          | „heteronuclear single quantum coherence“ (Heteronukleare Korrelation über eine Bindung)       |
| IR            | Infrarot  |
| $J$           | Kopplungskonstante  |
| m             | Multiplett  |
| m             | medium  |
| MAS           | „magic-angle spinning“  |
| NMR           | „nuclear magnetic resonance“ (Kernspinresonanz)   |
| ppm           | parts per million   |
| q             | Quartett  |

---

|       |             |
|-------|-------------|
| quint | Quintett    |
| s     | Singulett   |
| s     | strong      |
| sept  | Septett     |
| sext  | Sextett     |
| t     | Triplett    |
| vs    | very strong |
| vw    | very weak   |
| w     | weak        |

**Sonstige**

|               |  |
|---------------|--|
| Å             | Ångström                                       |
| AN            | Akzeptornummer                                 |
| Äq.           | Äquivalente                                    |
| bzw.          | beziehungsweise                                |
| ca.           | circa  |
| <i>d</i>      | Abstand  |
| DFT           | Dichtefunktionaltheorie                        |
| d.h.          | das heißt                                      |
| <i>ee</i>     | „enantiomeric excess“ (Enantiomerenüberschuss) |
| <i>et al.</i> | „ <i>et alii</i> “ (und andere)                |
| <i>fac</i>    | <i>facial</i>                                  |
| FIA           | Fluorid-Ionen-Affinität                        |
| FLP           | Frustriertes <i>Lewis</i> -Paar                |
| g             | Gramm  |

|                    |  |
|--------------------|--|
| GEI                | „global electrophilicity index“  |
| Goof               | „goodness of fit“ (Anpassungsgüte)   |
| h                  | Stunde(n)  |
| HIA                | Hydrid-Ionen-Affinität   |
| HOMO               | „highest occupied molecular orbital“ (höchstes besetztes Molekülorbital)                 |
| HSAB               | „hard and soft acids and bases“ (harte und weiche Säuren und Basen)                      |
| Hz                 | Hertz  |
| i.e.               | id est   |
| IUPAC              | International Union of Pure and Applied Chemistry  |
| K                  | Kelvin   |
| LUMO               | „lowest unoccupied molecular orbital“ (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)           |
| m                  | Meter  |
| <i>mer</i>         | <i>meridional</i>  |
| min                | Minute(n)  |
| OLED               | „organic light emitting diode“ (organische Leuchtdiode)                                  |
| <i>r</i>           | Radius   |
| RT                 | Raumtemperatur   |
| s                  | Sekunde(n)   |
| TADF               | „thermally activated delayed fluorescence“ (thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz) |
| vgl.               | vergleiche   |
| % $V_{\text{Bur}}$ | „percent buried volume“ (verdecktes Volumen)   |
| °C                 | Grad Celsius   |



|                 |                      |
|-----------------|----------------------|
| $\lambda_{em}$  | Emissionswellenlänge |
| $\lambda_{exc}$ | Anregungswellenlänge |
| $\tau$          | Lebensdauer          |
| $\Phi$          | Quantenausbeute      |

## 9 Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden bereits in Fachzeitschriften publiziert:

**Kapitel 3.1 und Kapitel 3.3:** „Tris(pentafluoroethyl)difluorophosphorane: A Versatile Fluoride Acceptor for Transition Metal Chemistry”

**S. A. Föhrenbacher**, M. J. Krahfuss, L. Zapf, A. Friedrich, N. V. Ignat'ev, M. Finze, U. Radius, *Chem. Eur.J.* **2021**, 27, 3504–3516.

**Kapitel 3.2:** „Tris(pentafluoroethyl)difluorophosphorane and *N*-Heterocyclic Carbenes: Adduct Formation and Frustrated *Lewis* Pair Reactivity“

**S. A. Föhrenbacher**, V. Zeh, M. J. Krahfuss, N. V. Ignat'ev, M. Finze, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 1941–1960.

Aus der Zeit eines Forschungs-Praktikums im Master-Studium an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Ingo Krossing entstand folgender Beitrag:

„An Investigation of the Symmetric and Asymmetric Cleavage Products in the System Aluminum Trihalide/1-Butylimidazole“

M. Hog, M. Schneider, G. Studer, M. Bäuerle, **S. A. Föhrenbacher**, H. Scherer, I. Krossing, *Chem. Eur.J.* **2017**, 23, 11054–11066.

Neben diesen Veröffentlichungen wurden Auszüge aus dieser Arbeit in Form eines Vortrags auf der folgenden Tagung präsentiert:

Vortrag: „Synthese kationischer Metall-Komplexe mit dem Gegenion  $[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ “  
Wissenschaftliches Kolloquium für Anorganische Chemie 2019, Hirschegg, Österreich, August 2019.

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] a) G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalog Company, New York, **1923**; b) G. N. Lewis, *J. Frankl. Inst.* **1938**, 226, 293–313.
- [2] a) H. Yamamoto, *Lewis Acids in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**; b) A. Corma, H. García, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4307–4365; c) J. L. Carden, A. Dasgupta, R. L. Melen, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 1706–1725.
- [3] a) G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, 314, 1124–1126; b) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 1535–1539; c) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 50–81; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 46–76; d) G. Erker, *C. R. Chim.* **2011**, 14, 831–841; e) G. Erker, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 7475–7483; f) G. Erker, *Pure Appl. Chem.* **2012**, 84, 2203–2217; g) M. T. Whited, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, 8, 1554–1563; h) D. W. Stephan, G. Erker, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 2625–2641; i) D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 10018–10032; j) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 6498–6541; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 6400–6441; k) S. A. Weicker, D. W. Stephan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, 88, 1003–1016; l) D. W. Stephan, *Science* **2016**, 354, aaf7229; m) F.-G. Fontaine, D. W. Stephan, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2017**, 375; n) G. Kehr, G. Erker, *Chem. Rec.* **2017**, 17, 803–815; o) J. Paradies, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 380, 170–183; p) J. Paradies, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 2019, 283–294; q) A. R. Jupp, D. W. Stephan, *Trends Chem.* **2019**, 1, 35–48.
- [4] a) A. Andresen, H.-G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.-J. Vollmer, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 689–690; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976**, 15, 630–632; b) H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 396–402; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, 19, 390–392.
- [5] a) A. G. Massey, A. J. Park, F. G. A. Stone, *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 127, 212; b) A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 245–250.
- [6] W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 345–354.
- [7] a) M. Bochmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, 41, 1220–1228; b) M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255–270; c) W. Kaminsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1413–1418; d) M. Bochmann, *Top. Catal.*

- 1999, 7, 9–22; e) M. Bochmann, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3982–3998; f) M. Bochmann, *Organometallics* **2010**, 29, 4711–4740.
- [8] a) W. Beck, K. Suenkel, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1405–1421; b) S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 927–942; c) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2116–2142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2066–2090; d) T. A. Engesser, M. R. Lichtenthaler, M. Schleep, I. Krossing, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 789–899; e) I. M. Riddlestone, A. Kraft, J. Schaefer, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2018**, 130, 14178–14221; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 13982–14024.
- [9] D. E. Fogg, E. N. dos Santos, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2365–2379.
- [10] A. Simonneau, M. Etienne, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 12458–12463.
- [11] C. Wang, Z. Xi, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1395–1406.
- [12] J. Becica, G. E. Dobereiner, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, 17, 2055–2069.
- [13] a) G. Erker, *Dalton Trans.* **2005**, 1883–1890; b) W. E. Piers, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, 52, 1–76; c) Y. Li, J. Zhang, S. Shu, Y. Shao, Y. Liu, Z. Ke, *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, 37, 2187–2202; d) J. R. Lawson, R. L. Melen, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 8627–8643; e) H. Fang, M. Oestreich, *Chem. Sci.* **2020**, 11, 12604–12615.
- [14] L. Greb, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 17881–17896.
- [15] J. M. Bayne, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 765–774.
- [16] a) H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 9176–9184; b) H. F. T. Klare, L. Albers, L. Süsse, S. Keess, T. Müller, M. Oestreich, *Chem. Rev.* **2021**, 121, 5889–5985; c) J. C. L. Walker, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Nat. Rev. Chem.* **2020**, 4, 54–62.
- [17] a) M. Chaigneau, *Cr. Hebd. Acad. Sci.* **1954**, 239, 1220–1221; b) H. Böhler, N. Trapp, D. Himmel, M. Schleep, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 7489–7499.
- [18] a) D. Williams, B. Pleune, J. Kouvetakis, M. D. Williams, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7735–7741; b) E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 560–568; c) A. V. G. Chizmeshya, C. J. Ritter, T. L. Groy, J. B. Tice, J. Kouvetakis, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 5890–5901; d) N. V. Ignat'ev, M. Finze, J. Sprenger, C. Kerpen, E. Bernhardt, H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2015**, 177, 46–54; e) C. Kerpen, J. A. P. Sprenger, L. Herkert, M. Schäfer, L. A. Bischoff, P. Zeides, M. Grüne, R. Bertermann, F. A. Brede, K. Müller-Buschbaum, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 2844–

- 2848; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2800–2804; f) J. Landmann, J. A. P. Sprenger, P. T. Hennig, R. Bertermann, M. Grüne, F. Würthner, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 608–623; g) L. A. Bischoff, M. Drisch, C. Kerpen, P. T. Hennig, J. Landmann, J. A. P. Sprenger, R. Bertermann, M. Grüne, Q. Yuan, J. Warneke, X. Wang, N. Ignat'ev, M. Finze, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 3560–3574; h) N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 3539–3560; i) M. Drisch, L. A. Bischoff, J. A. P. Sprenger, P. T. Hennig, R. Wirthensohn, S. Z. Konieczka, M. Hailmann, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 11625–11633; j) N. Schopper, J. A. P. Sprenger, L. Zapf, G. J. Reiss, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *New J. Chem.* **2021**, *45*, 14973–14987.
- [19] a) E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignatiev, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12291–12294; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12085–12088; b) J. Landmann, J. A. P. Sprenger, R. Bertermann, N. Ignat'ev, V. Bernhardt-Pitchougina, E. Bernhardt, H. Willner, M. Finze, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4989–4992; c) J. Landmann, J. A. P. Sprenger, M. Hailmann, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignat'ev, E. Bernhardt, M. Finze, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11411–11416; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11259–11264; d) J. Landmann, F. Keppner, D. B. Hofmann, J. A. P. Sprenger, M. Häring, S. H. Zottnick, K. Müller-Buschbaum, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2839–2843; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2795–2799; e) J. Landmann, P. T. Hennig, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 5962–5968.
- [20] R. Wehrich, S. Matar, E. Betranhandy, *J. Phys. Chem. Solids* **2003**, *64*, 1539–1545.
- [21] L. Zapf, U. Radius, M. Finze, *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 18118–18125; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 17974–17980.
- [22] a) M. Finze, E. Bernhardt, M. Zähres, H. Willner, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 490–505; b) M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9340–9357; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9180–9196; c) N. Y. Adonin, V. V. Bardin, *Russ. Chem. Rev.* **2010**, *79*, 757–785.
- [23] H.-J. Frohn, V. V. Bardin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 15–16.
- [24] a) M. Finze, E. Bernhardt, A. Terheiden, M. Berkei, H. Willner, D. Christen, H. Oberhammer, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15385–15398; b) A.

- Terheiden, E. Bernhardt, H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 823–825; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 799–801.
- [25] a) M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4254–4257; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4160–4163; b) M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6653–6665; c) M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10712–10722.
- [26] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, C. W. Lehmann, F. Aubke, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2123–2125; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2077–2079.
- [27] M. Gerken, G. Pawelke, E. Bernhardt, H. Willner, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7527–7536.
- [28] a) D. J. Brauer, H. Bürger, F. Dörrenbach, B. Krumm, G. Pawelke, W. Weuter, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *385*, 161–172; b) A. Ansorge, D. J. Brauer, H. Bürger, F. Dörrenbach, B. Krumm, G. Pawelke, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 772–782; c) A. Ansorge, D. J. Brauer, H. Bürger, G. Krumm, B. Pawelke, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *446*, 25–35; d) G. Pawelke, H. Bürger, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 243–266; e) D. J. Brauer, Y. Chebude, G. Pawelke, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 265–270; f) G. Pawelke, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 759–762; g) N. Y. Adonin, V. V. Bardin, U. Flörke, H.-J. Fron, *Russ. J. Gen. Chem.* **2011**, *81*, 509–516.
- [29] E. Krause, R. Nitsche, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1922**, *55*, 1261–1265.
- [30] a) D. Naumann, H. Butler, R. Gnann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *618*, 74–76; b) H. J. Frohn, C. Rossbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1672–1678.
- [31] J. A. Nicasio, S. Steinberg, B. Inés, M. Alcarazo, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11016–11020.
- [32] a) D. Chakraborty, A. Rodriguez, E. Y.-X. Chen, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5470–5481; b) D. M. C. Ould, J. L. Carden, R. Page, R. L. Melen, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 14891–14898.
- [33] a) M. Ullrich, A. J. Lough, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 52–53; b) M. M. Morgan, A. J. V. Marwitz, W. E. Piers, M. Parvez, *Organometallics* **2013**, *32*, 317–322.
- [34] I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *270-271*, 75–88.
- [35] a) F. Focante, P. Mercandelli, A. Sironi, L. Resconi, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 170–188; b) M. Bochmann, S. J. Lancaster, M. D. Hannant, A. Rodriguez,

- M. Schormann, D. A. Walker, T. J. Woodman, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 1183–1195; c) W. E. Piers, A. J. V. Marwitz, L. G. Mercier, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12252–12262; d) R. L. Melen, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1161–1174.
- [36] L. A. Körte, J. Schwabedissen, M. Soffner, S. Blomeyer, C. G. Reuter, Y. V. Vishnevskiy, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 8701–8705; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8578–8582.
- [37] R. D. Chambers, T. Chivers, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3933–3939.
- [38] a) H. J. Frohn, S. Jakobs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1534–1536; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1506–1507; b) K. L. Bamford, S. S. Chitnis, Z.-W. Qu, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 16014–16018; c) V. V. Bardin, S. A. Prikhod'ko, M. M. Shmakov, A. Y. Shabalin, N. Y. Adonin, *Russ. J. Gen. Chem.* **2020**, *90*, 50–61.
- [39] D. J. Parks, R. E. von H. Spence, W. E. Piers, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 895–897; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 809–811.
- [40] E. A. Patrick, W. E. Piers, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 841–853.
- [41] A. E. Ashley, T. J. Herrington, G. G. Wildgoose, H. Zaher, A. L. Thompson, N. H. Rees, T. Krämer, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14727–14740.
- [42] R. J. Blagg, G. G. Wildgoose, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 42421–42427.
- [43] V. C. Williams, W. E. Piers, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, S. Collins, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3244–3245.
- [44] S. M. Berger, M. Ferger, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 7043–7058.
- [45] T. J. Herrington, A. J. W. Thom, A. J. P. White, A. E. Ashley, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9019–9022.
- [46] H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2600–2604.
- [47] P. A. Chase, W. E. Piers, B. O. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12911–12912.
- [48] a) A. Engelbrecht, E. Tschager, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *433*, 19–25; b) G. A. Olah, K. Laali, O. Farooq, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4591–4594.
- [49] F. Sladky, H. Kropshofer, O. Leitzke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 134.
- [50] P. K. Hurlburt, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6277–6278.
- [51] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.

- [52] a) S. Díez-González, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 874–883; b) N. Fey, A. G. Orpen, J. N. Harvey, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 704–722; c) H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 841–861; d) N. Fey, *Dalton Trans.* **2010**, 296–310; e) J. A. Bilbrey, W. D. Allen, *Ligand Steric Descriptors*, in: *Annual Reports in Computational Chemistry*, (Ed.: R. A. Wheeler), Elsevier B. V., Amsterdam, **2013**, 3–23; f) A. Gómez-Suárez, D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 2650–2660; g) D. J. Durand, N. Fey, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 6561–6594.
- [53] A. Poater, F. Ragone, S. Giudice, C. Costabile, R. Dorta, S. P. Nolan, L. Cavallo, *Organometallics* **2008**, *27*, 2679–2681.
- [54] A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 4322–4326.
- [55] L. Falivene, Z. Cao, A. Petta, L. Serra, A. Poater, R. Oliva, V. Scarano, L. Cavallo, *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 872–879.
- [56] a) K. Narasaka, *Synthesis* **1991**, 1–11; b) H. B. Kagan, O. Riant, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1007–1019; c) L. Deloux, M. Srebnik, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 763–784; d) T. Oh, M. Rally, *Org. Prep. Proced. Int.* **1994**, *26*, 129–158; e) L. C. Dias, *J. Braz. Chem. Soc.* **1997**, *8*, 289–332; f) R. Mahrwald, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1095–1120; g) L. Carlos Dias, *COC* **2000**, *4*, 305–342; h) O. Corminboeuf, L. Quaranta, P. Renaud, M. Liu, C. P. Jasperse, M. P. Sibi, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 28–35; i) H. Yamamoto, K. Futatsugi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1958–1977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1924–1942; j) E. G. Mamedov, E. I. Klabunovskii, *Russ. J. Org. Chem.* **2008**, *44*, 1097–1120; k) M. North, D. L. Usanov, C. Young, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 5146–5226; l) E. Dimitrijević, M. S. Taylor, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 945–962.
- [57] H. Nozaki, S. Moriuti, H. Takaya, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 5239–5244.
- [58] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711–1732.
- [59] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chem. Commun.* **1968**, 1445–1446.
- [60] L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 1034–1035; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 942.
- [61] M. M. Guseinov, I. M. Akhmedov, E. G. Mamedov, *Azerb. Khim. Zh.* **1976**, 46–48.



- [62] S. Hashimoto, N. Komeshima, K. Koga, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* **1979**, 437–438.
- [63] M. Takasu, H. Yamamoto, *Synlett* **1990**, 194–196.
- [64] D. Sartor, J. Saffrich, G. Helmchen, *Synlett* **1990**, 197–198.
- [65] a) E. J. Corey, T. P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8966–8967; b) E. J. Corey, T. P. Loh, T. D. Roper, M. D. Azimioara, M. C. Noe, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8290–8292; c) E. J. Corey, A. Guzman-Perez, T.-P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3611–3612; d) E. J. Corey, T. Shibata, T. W. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3808–3809.
- [66] E. J. Corey, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1724–1741; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1650–1667.
- [67] T. Harada, T. Kusakawa, *Synlett* **2007**, 1823–1835.
- [68] E. J. Corey, R. Imwinkelried, S. Pikul, Y. B. Xiang, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5493–5495.
- [69] T. R. Kelly, A. Whiting, N. S. Chandrakumar, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3510–3512.
- [70] C. Chapuis, J. Jurczak, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 436–440.
- [71] a) K. Maruoka, T. Itoh, T. Shirasaka, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 310–312; b) K. Maruoka, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 789–790; c) K. Maruoka, A. B. Concepcion, H. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 3501–3503.
- [72] K. Maruoka, Y. Hoshino, T. Shirasaka, H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3967–3970.
- [73] a) K. Maruoka, H. Banno, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7791–7793; b) K. Maruoka, H. Banno, H. Yamamoto, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 663–666; c) K. Maruoka, H. Yamamoto, *Synlett* **1991**, 793–794.
- [74] a) Y. Chen, S. Yekta, A. K. Yudin, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3155–3212; b) J. M. Brunel, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 857–897; c) J. M. Brunel, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, PR1-PR45.
- [75] B. M. Mikhailov, V. N. Smirnov, *Russ. Chem. Bull.* **1973**, *22*, 2124.
- [76] A. Chardon, A. Osi, D. Mahaut, A. B. Saida, G. Berionni, *Synlett* **2020**, *31*, 1639–1648.
- [77] D. Shanmukaraj, S. Grugeon, G. Gachot, S. Laruelle, D. Mathiron, J.-M. Tarascon, M. Armand, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3055–3062.

- [78] a) M. Yasuda, S. Yoshioka, S. Yamasaki, T. Somyo, K. Chiba, A. Baba, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 761–764; b) M. Yasuda, S. Yoshioka, H. Nakajima, K. Chiba, A. Baba, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 929–932; c) M. Yasuda, H. Nakajima, R. Takeda, S. Yoshioka, S. Yamasaki, K. Chiba, A. Baba, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3856–3867; d) A. Konishi, K. Nakaoka, H. Nakajima, K. Chiba, A. Baba, M. Yasuda, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 5219–5223.
- [79] T. K. Wood, W. E. Piers, B. A. Keay, M. Parvez, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2875–2878.
- [80] L. A. Mück, A. Y. Timoshkin, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 640–646.
- [81] A. Chardon, A. Osi, D. Mahaut, T.-H. Doan, N. Tumanov, J. Wouters, L. Fusaro, B. Champagne, G. Berionni, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 12502–12506; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 12402–12406.
- [82] J. L. W. Pohlmann, F. E. Brinckmann, *Z. Naturforsch. B* **1965**, *20*, 5–11.
- [83] P. Biagini, G. Lugli, L. Abis, P. Andreussi, US5602269, **1997**.
- [84] a) N. Tiessen, B. Neumann, H.-G. Stammler, B. Hoge, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 13611–13614; b) L. A. Bischoff, J. Riefer, R. Wirthensohn, T. Bischof, R. Bertermann, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 13615–13620.
- [85] J. F. Kögel, D. A. Sorokin, A. Khvorost, M. Scott, K. Harms, D. Himmel, I. Krossing, J. Sundermeyer, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 245–253.
- [86] L. O. Müller, D. Himmel, J. Stauffer, G. Steinfeld, J. Slattery, G. Santiso-Quiñones, V. Brecht, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7772–7776; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7659–7663.
- [87] A. Kraft, N. Trapp, D. Himmel, H. Böhler, P. Schlüter, H. Scherer, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9371–9380.
- [88] M. Rohde, L. O. Müller, D. Himmel, H. Scherer, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1218–1222.
- [89] J. F. Kögel, A. Y. Timoshkin, A. Schröder, E. Lork, J. Beckmann, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 8178–8183.
- [90] A. Wiesner, T. W. Gries, S. Steinhauer, H. Beckers, S. Riedel, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 8375–8378; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8263–8266.
- [91] A. Y. Timoshkin, G. Frenking, *Organometallics* **2008**, *27*, 371–380.
- [92] A. S. Zavgorodnii, A. V. Pomogaeva, A. Y. Timoshkin, *Russ. J. Gen. Chem.* **2020**, *90*, 2305–2311.
- [93] J. Collomb, B. Morin, A. Gandini, H. Cheradame, *Eur. Polym. J.* **1980**, *16*, 1135–1144.

- [94] G. K. S. Prakash, T. Mathew, G. A. Olah, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 565–577.
- [95] M. Niemann, B. Neumann, H.-G. Stammler, B. Hoge, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 3462–3475.
- [96] A. D. Dilman, S. L. Ioffe, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 733–772.
- [97] S. Steinhauer, J. Bader, H.-G. Stammler, N. Ignat'ev, B. Hoge, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5307–5310; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5206–5209.
- [98] A. L. Liberman-Martin, R. G. Bergman, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5328–5331.
- [99] R. Maskey, M. Schädler, C. Legler, L. Greb, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 1733–1736; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1717–1720.
- [100] D. Hartmann, M. Schädler, L. Greb, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7379–7388.
- [101] T. Thorwart, D. Roth, L. Greb, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 10422–10427.
- [102] H. Ruppert, L. Greb, *Organometallics* **2020**, *39*, 4340–4349.
- [103] M. Driess, A. Hermannsdorfer, *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 13769–13773; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 13656–13660.
- [104] W. Uhlig, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 47–53.
- [105] M. Fild, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 840–843.
- [106] S. Solyntjes, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. Ignat'ev, B. Hoge, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 3999–4010.
- [107] W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4600–4601.
- [108] W. Mahler, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 230.
- [109] a) L. M. Yagupolskii, Semanii, V. Ya, Zavatskii, V. N, Bil'dinov, K. N, A. V. Kirsanov, *Zh. Obshch. Khim.* **1984**, *54*, 780–784; b) V. Y. Semanii, V. A. Stepanov, N. V. Ignat'ev, G. G. Furin, L. M. Yagupolskii, *Zh. Obshch. Khim.* **1985**, *55*, 2716–2720.
- [110] N. Ignat'ev, P. Sartori, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *103*, 57–61.
- [111] K. M. Marczenko, C.-L. Johnson, S. S. Chitnis, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8865–8874.
- [112] D. F. Clemens, H. H. Sisler, W. S. Brey, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 527–533.
- [113] F.-G. Fontaine, D. Zargarian, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8786–8794.
- [114] S. Bontemps, H. Gornitzka, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1641–1644; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1611–1614.

- [115] M. Sircoglou, G. Bouhadir, N. Saffon, K. Miqueu, D. Bourissou, *Organometallics* **2008**, *27*, 1675–1678.
- [116] M. Sircoglou, M. Mercy, N. Saffon, Y. Coppel, G. Bouhadir, L. Maron, D. Bourissou, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3506–3509; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3454–3457.
- [117] M. Sircoglou, N. Saffon, K. Miqueu, G. Bouhadir, D. Bourissou, *Organometallics* **2013**, *32*, 6780–6784.
- [118] E. J. Derrah, M. Sircoglou, M. Mercy, S. Ladeira, G. Bouhadir, K. Miqueu, L. Maron, D. Bourissou, *Organometallics* **2011**, *30*, 657–660.
- [119] A. Fischbach, P. R. Bazinet, R. Waterman, T. D. Tilley, *Organometallics* **2008**, *27*, 1135–1139.
- [120] M. Devillard, E. Nicolas, C. Appelt, J. Backs, S. Mallet-Ladeira, G. Bouhadir, J. C. Slootweg, W. Uhl, D. Bourissou, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14805–14808.
- [121] a) M. Boudjelel, E. D. Sosa Carrizo, S. Mallet-Ladeira, S. Massou, K. Miqueu, G. Bouhadir, D. Bourissou, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 4459–4464; b) C. A. Theulier, Y. García-Rodeja, S. Mallet-Ladeira, K. Miqueu, G. Bouhadir, D. Bourissou, *Organometallics* **2021**, *40*, 2409–2414.
- [122] H. Willner, F. Aubke, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1668–1676.
- [123] M. Ponikvar, J. F. Liebman, H. D. B. Jenkins, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3273–3276.
- [124] M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* **1962**, 542–548.
- [125] I. R. Beattie, T. Gilson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2292–2295.
- [126] K. F. Purcell, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 919–924.
- [127] J. F. Deters, P. A. McCusker, R. C. Pilger, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4583–4585.
- [128] a) U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatsh. Chem.* **1975**, *106*, 1235–1257; b) M. A. Beckett, G. C. Strickland, J. R. Holland, K. Sukumar Varma, *Polymer* **1996**, *37*, 4629–4631.
- [129] V. Gutmann, *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *21*, 661–670.
- [130] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [131] a) J. Ramler, C. Lichtenberg, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 10250–10258; b) A. Hanft, K. Radacki, C. Lichtenberg, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 6230–6239.
- [132] R. F. Childs, D. L. Mulholland, A. Nixon, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 809–812.

- [133] J. R. Gaffen, J. N. Bentley, L. C. Torres, C. Chu, T. Baumgartner, C. B. Caputo, *Chem* **2019**, *5*, 1567–1583.
- [134] J. N. Bentley, S. A. Elgadi, J. R. Gaffen, P. Demay-Drouhard, T. Baumgartner, C. B. Caputo, *Organometallics* **2020**, *39*, 3645–3655.
- [135] R. J. Mayer, N. Hampel, A. R. Ofial, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 4070–4080.
- [136] J. W. Larson, T. B. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 766–773.
- [137] M. O’Keeffe, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4341–4343.
- [138] K. O. Christe, D. A. Dixon, D. McLemore, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 151–153.
- [139] a) P. Erdmann, J. Leitner, J. Schwarz, L. Greb, *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 987–994; b) I. Krossing, I. Raabe, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5017–5030.
- [140] a) D. J. Grant, D. A. Dixon, D. Camaioni, R. G. Potter, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8811–8821; b) S. A. Couchman, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 3902–3908; c) P. Erdmann, L. Greb, *ChemPhysChem* **2021**, *22*, 935–943; d) M. Méndez, A. Cedillo, *Comput. Theor. Chem.* **2013**, *1011*, 44–56.
- [141] A. Kraft, J. Beck, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12975–12980.
- [142] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490–502.
- [143] a) A. R. Jupp, T. C. Johnstone, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 7029–7035; b) A. R. Jupp, T. C. Johnstone, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 14764–14771.
- [144] R. G. Parr, L. v. Szentpály, S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1922–1924.
- [145] A. T. Maynard, M. Huang, W. G. Rice, D. G. Covell, *P. Natl. Acad. Sci. USA* **1998**, *95*, 11578–11583.
- [146] D. M. van Seggen, P. K. Hurlburt, M. D. Noirot, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1423–1430.
- [147] G. Balz, W. Zinser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1935**, *221*, 225–248.
- [148] T. R. Musgrave, T. S. Lin, *J. Coord. Chem.* **1973**, *2*, 323–324.
- [149] I. B. Gorrell, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2452–2456.
- [150] a) M. A. Guichelaar, J. van Hest, J. Reedijk, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1974**, *10*, 999–1004; b) J. C. Jansen, H. van Koningsveld, J. Reedijk, *Nature* **1977**, *269*, 318–319; c) J. Reedijk, J. C. Jansen, H. van Koningsveld, C. G. van Kralingen, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1990–1994; d) J. Verbiest, J. van Ooijen, J. Reedijk, *J.*

- Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, *42*, 971–975; e) R. W. ten Hoedt, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *51*, 23–27; f) R. H. Crabtree, G. G. Hlatky, E. M. Holt, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7302–7306; g) F. J. Rietmeijer, R. A. G. de Graaff, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 151–156; h) F. J. Rietmeijer, G. A. van Albada, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3597–3601; i) F. Cotton, J. L. Eglin, K. J. Wiesinger, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *195*, 11–23; j) C. H. Winter, X. X. Zhou, M. J. Heeg, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1808–1815; k) K. S. Min, A. M. Arif, J. S. Miller, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1854–1858; l) K. J. Nelson, A. G. Dipasquale, A. L. Rheingold, M. C. Daniels, J. S. Miller, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7768–7774.
- [151] R. F. Jordan, W. E. Dasher, S. F. Echols, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1718–1719.
- [152] a) M. Bochmann, L. M. Wilson, M. B. Hursthouse, R. L. Short, *Organometallics* **1987**, *6*, 2556–2563; b) B. J. Thomas, J. F. Mitchell, K. H. Theopold, J. A. Leafy, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *348*, 333–342; c) S. C. Lee, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4745–4753; d) R. R. Jacobson, Z. Tyeklar, K. D. Karlin, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2035–2040; e) S. Barroso, F. Madeira, M. J. Calhorda, M. J. Ferreira, M. T. Duarte, A. M. Martins, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9427–9439.
- [153] P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 551–560.
- [154] N. Arnold, R. Bertermann, F. M. Bickelhaupt, H. Braunschweig, M. Drisch, M. Finze, F. Hupp, J. Poater, J. A. P. Sprenger, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 5948–5952.
- [155] D. C. Bradley, I. S. Harding, A. D. Keefe, M. Motevalli, D. H. Zheng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3931–3936.
- [156] G. J. Pindado, S. J. Lancaster, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6816–6817.
- [157] L. I. Strunkina, M. K. Minacheva, K. A. Lyssenko, P. V. Petrovskii, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, V. B. Shur, *Russ. Chem. Bull.* **2006**, *55*, 174–176.
- [158] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 218–225.
- [159] Y. P. Budiman, S. A. Westcott, U. Radius, T. B. Marder, *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 2224–2255.
- [160] M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, H. Yin, *Dalton Trans.* **2007**, 4811–4821.

- [161] V. Fasano, J. E. Radcliffe, L. D. Curless, M. J. Ingleson, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 187–193.
- [162] V. Fasano, M. J. Ingleson, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 2217–2224.
- [163] S. Döring, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, K. Bergander, *Organometallics* **1998**, *17*, 2183–2187.
- [164] a) G. C. Welch, L. Cabrera, P. A. Chase, E. Hollink, J. D. Masuda, P. Wei, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2007**, 3407–3414; b) G. C. Welch, T. Holtrichter-Roessmann, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1904–1906; c) G. C. Welch, R. Prieto, M. A. Dureen, A. J. Lough, O. A. Labeodan, T. Höltrichter-Rössmann, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 1559–1570.
- [165] M. P. Boone, D. W. Stephan, *Organometallics* **2011**, *30*, 5537–5542.
- [166] M. P. Boone, D. W. Stephan, *Organometallics* **2014**, *33*, 387–393.
- [167] P. Cui, C. C. Comanescu, V. M. Iluc, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6206–6209.
- [168] M. L. H. Green, J. Haggitt, C. P. Mehnert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1853–1854.
- [169] A. N. Chernega, A. J. Graham, M. L. H. Green, J. Haggitt, J. Lloyd, C. P. Mehnert, N. Metzler, J. Souter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2293–2304.
- [170] D. V. Partyka, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1529–1595.
- [171] P. V. Bonnesen, C. L. Puckett, R. V. Honeychuck, W. H. Hersh, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6070–6081.
- [172] D. L. Coombs, S. Aldridge, A. Rossin, C. Jones, D. J. Willock, *Organometallics* **2004**, *23*, 2911–2926.
- [173] N. R. Bunn, S. Aldridge, D. L. Kays, N. D. Coombs, A. Rossin, D. J. Willock, J. K. Day, C. Jones, L. Ooi, *Organometallics* **2005**, *24*, 5891–5900.
- [174] W. V. Konze, B. L. Scott, G. J. Kubas, *Chem. Commun.* **1999**, 1807–1808.
- [175] H. Salem, L. J. W. Shimon, G. Leitus, L. Weiner, D. Milstein, *Organometallics* **2008**, *27*, 2293–2299.
- [176] S. G. Weber, D. Zahner, F. Rominger, B. F. Straub, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11325–11327.
- [177] N. Phillips, T. Dodson, R. Tirfoin, J. I. Bates, S. Aldridge, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16721–16731.
- [178] M. S. Ziegler, D. S. Levine, K. V. Lakshmi, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6484–6491.

- [179] a) S. Deolka, O. Rivada-Wheelaghan, S. L. Aristizábal, R. R. Fayzullin, S. Pal, K. Nozaki, E. Khaskin, J. R. Khusnutdinova, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 5494–5502; b) Y.-Y. Kuo, R. C. Da Costa, H. A. Sparkes, M. F. Haddow, G. R. Owen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 4195–4202.
- [180] R. Gómez, M. L. H. Green, J. L. Haggitt, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* **1994**, 2607–2608.
- [181] S. L. Matthews, D. M. Heinekey, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7925–7927.
- [182] D. A. Walker, T. J. Woodman, D. L. Hughes, M. Bochmann, *Organometallics* **2001**, *20*, 3772–3776.
- [183] a) C. Descour, T. J. J. Sciarone, D. Cavallo, T. Macko, M. Kelchtermans, I. Korobkov, R. Duchateau, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4718–4729; b) L. Rocchigiani, V. Busico, A. Pastore, A. Macchioni, *Organometallics* **2016**, *35*, 1241–1250; c) K. Huse, C. Wölper, S. Schulz, *Organometallics* **2021**, *40*, 1907–1913.
- [184] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015–10031.
- [185] J. D. Scollard, D. H. McConville, S. J. Rettig, *Organometallics* **1997**, *16*, 1810–1812.
- [186] a) T. Wondimagegn, Z. Xu, K. Vanka, T. Ziegler, *Organometallics* **2004**, *23*, 3847–3852; b) T. Wondimagegn, Z. Xu, K. Vanka, T. Ziegler, *Organometallics* **2005**, *24*, 2076–2085; c) T. A. Manz, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 48246–48254.
- [187] a) S. C. Bart, E. J. Hawrelak, A. K. Schmisser, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Organometallics* **2004**, *23*, 237–246; b) J. Volbeda, A. Meetsma, M. W. Bouwkamp, *Organometallics* **2009**, *28*, 209–215.
- [188] a) H. A. Kalamarides, S. Iyer, J. Lipian, L. F. Rhodes, C. Day, *Organometallics* **2000**, *19*, 3983–3990; b) L.-C. Liang, P.-S. Chien, Y.-L. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15562–15563; c) T. Yamamoto, C. Shikada, S. Kaita, T. Olivier, Y. Maruyama, Y. Wakatsuki, *J. Mol. Catal. A.-Chem.* **2009**, *300*, 1–7.
- [189] G. K. Barlow, J. D. Boyle, N. A. Cooley, T. Ghaffar, D. F. Wass, *Organometallics* **2000**, *19*, 1470–1476.
- [190] A. Maity, J. C. Kölsch, H. Na, T. S. Teets, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 11757–11767.
- [191] a) S. J. Mitton, R. McDonald, L. Turculet, *Organometallics* **2009**, *28*, 5122–5136; b) S. Jamali, S. Hosseinmardi, M. G. Jafari, H. Samouei, *J. Organomet. Chem.* **2018**, *876*, 43–49.
- [192] a) D.-A. Roşca, D. A. Smith, M. Bochmann, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7247–7249; b) M. M. Hansmann, F. Rominger, M. P. Boone, D. W. Stephan, A. S. K.



- Hashmi, *Organometallics* **2014**, *33*, 4461–4470; c) F. Rekhroukh, R. Brousses, A. Amgoune, D. Bourissou, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1282–1285; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1266–1269.
- [193] S. D. Pike, A. S. Weller, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12832–12835.
- [194] a) S. H. Strauss, B. G. Nolan, T. J. Barbarich, J. J. Rockwell, WO9912938, **1999**;  
b) S. M. Ivanova, B. G. Nolan, Y. Kobayashi, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 503–510.
- [195] a) I. Krossing, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, *3*, 500–512; b) M. Gonsior, I. Krossing, L. Müller, I. Raabe, M. Jansen, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4475–4492.
- [196] A. Bihlmeier, M. Gonsior, I. Raabe, N. Trapp, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5041–5051.
- [197] L. P. Gould, B. L. Oechsli, US3406009, **1968**.
- [198] M. K. Gupta, T. P. O'Sullivan, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 25498–25522.
- [199] O. Ruff, A. Braidia, O. Bretschneider, W. Menzel, H. Plaut, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1932**, *206*, 59–64.
- [200] R. J. Brotherton, C. J. Weber, C. R. Guibert, J. L. Little, *Boron Compounds*, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [201] T. E. Thorpe, *P. R. Soc. London* **1876**, *25*, 122–123.
- [202] A. Schulz, D. Seffer, M. Rieland, W. Rudolph, DE19722269, **1998**.
- [203] S. C. Grund, K. Hanusch, H. J. Breunig, H. U. Wolf, *Antimony and Antimony Compounds*, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [204] a) E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4696–4705; b) E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10268–10273.
- [205] G. Pawelke, H. Bürger, *Appl. Organometal. Chem.* **1996**, *10*, 147–174.
- [206] D. J. Brauer, H. Bürger, F. Dörrenbach, G. Pawelke, W. Weuter, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *378*, 125–137.
- [207] A. Sundararaman, F. Jäkle, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *681*, 134–142.
- [208] A. Ben Saida, A. Chardon, A. Osi, N. Tumanov, J. Wouters, A. I. Adjieufack, B. Champagne, G. Berionni, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 17045–17049; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 16889–16893.

- [209] G. A. Olah, O. Farooq, S. M. F. Farnia, J. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2560–2565.
- [210] K. Ludovici, W. Tyrra, D. Naumann, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *441*, 363–371.
- [211] N. V. Ignat'ev, J. Bader, K. Koppe, B. Hoge, H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2015**, *171*, 36–45.
- [212] H. Hamid, L. Y. Li, J. R. Grace, *Environ. Pollut.* **2018**, *235*, 74–84.
- [213] Verordnung (EU) 2017/1000.
- [214] H. R. Sailors, J. P. Hogan, *J. Macromol. Sci. Chem.* **1981**, *15*, 1377–1402.
- [215] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angewandte Chemie* **1955**, *67*, 541–547.
- [216] a) G. Natta, *J. Polym. Sci.* **1955**, *16*, 143–154; b) G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708–1710.
- [217] W. P. Long, D. S. Breslow, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 463–469.
- [218] K. H. Reichert, K. R. Meyer, *Makromol. Chem.* **1973**, *169*, 163–176.
- [219] H. Sinn, R. Mottweiler, A. Andresen, H.-G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, H.-J. Vollmer, J. Pein, DE2608863, **1977**.
- [220] H. Sinn, R. Mottweiler, A. Andresen, H.-G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, H.-J. Vollmer, J. Pein, DE2608933, **1977**.
- [221] W. Kaminsky, *Macromolecules* **2012**, *45*, 3289–3297.
- [222] J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355–6364.
- [223] W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507–508; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 507–508.
- [224] P. C. Möhring, N. J. Coville, *J. Mol. Catal.* **1992**, *77*, 41–50.
- [225] S. Srinivasa Reddy, *Polym. Bull.* **1996**, *36*, 317–323.
- [226] A. R. Barron, *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 15–25.
- [227] a) J. L. Atwood, D. C. Hrcir, R. D. Priester, R. D. Rogers, *Organometallics* **1983**, *2*, 985–989; b) S. Pasykiewicz, *Polyhedron* **1990**, *9*, 429–453; c) M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4971–4984; d) T. Sugano, K. Matsubara, T. Fujita, T. Takahashi, *J. Mol. Catal.* **1993**, *82*, 93–101; e) H. Sinn, *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 27–52; f) D. E. Babushkin, N. V. Semikolenova, V. N. Panchenko, A. P. Sobolev, V. A. Zakharov, E. P. Talsi, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 3845–3854; g) D. W. Imhoff, L. S. Simeral, S. A. Sangokoya, J. H. Peel, *Organometallics* **1998**, *17*,

- 1941–1945; h) A. Joshi, S. Collins, M. Linnolahti, H. S. Zijlstra, E. Liles, J. S. McIndoe, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 8753–8763.
- [228] a) E. Zurek, T. K. Woo, T. K. Firman, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 361–370; b) T. N. Luhtanen, M. Linnolahti, T. A. Pakkanen, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *648*, 49–54; c) E. Zurek, T. Ziegler, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 107–148; d) L. Negureanu, R. W. Hall, L. G. Butler, L. A. Simeral, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16816–16826; e) M. Linnolahti, J. R. Severn, T. A. Pakkanen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3409–3412; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3331–3334; f) M. Linnolahti, J. R. Severn, T. A. Pakkanen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9419–9423; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9279–9283; g) J. T. Hirvi, M. Bochmann, J. R. Severn, M. Linnolahti, *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 2732–2742; h) M. Linnolahti, S. Collins, *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 3369–3374; i) S. Collins, A. Joshi, M. Linnolahti, *Chem. Eur. J.* **2021**, DOI: 10.1002/chem.202102463.
- [229] R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willett, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7410–7411.
- [230] J. A. Ewen, M. J. Elder, EP427697, **1991**.
- [231] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623–3625.
- [232] M. Bochmann, S. J. Lancaster, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *Organometallics* **1994**, *13*, 2235–2243.
- [233] E. Y. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391–1434.
- [234] a) M. Aresta, *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**; b) M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8662–8690; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8510–8537; c) A. M. Appel, J. E. Bercaw, A. B. Bocarsly, H. Dobbek, D. L. DuBois, M. Dupuis, J. G. Ferry, E. Fujita, R. Hille, P. J. A. Kenis, C. A. Kerfeld, R. H. Morris, C. H. F. Peden, A. R. Portis, S. W. Ragsdale, T. B. Rauchfuss, J. N. H. Reek, L. C. Seefeldt, R. K. Thauer, G. L. Waldrop, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6621–6658; d) C. Maeda, Y. Miyazaki, T. Ema, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1482; e) K. Dong, R. Razzaq, Y. Hu, K. Ding, *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375*, 23; f) A. Tortajada, F. Juliá-Hernández, M. Börjesson, T. Moragas, R. Martin, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 16178–16214; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15948–15982; g) N. A. Tappe, R. M. Reich, V. D'Elia, F. E. Kühn, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 13281–13313; h) M. D. Burkart, N. Hazari, C. L. Tway, E. L. Zeitler, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 7937–7956; i) P. K. Sahoo, Y. Zhang, S. Das, *ACS Catal.* **2021**,

- 11, 3414–3442; j) S. Pradhan, S. Roy, B. Sahoo, I. Chatterjee, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 2254–2269.
- [235] a) Q. Liu, L. Wu, R. Jackstell, M. Beller, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 5933; b) Z. Chen, S. Du, J. Zhang, X.-F. Wu, *Green Chem.* **2020**, *22*, 8169–8182; c) A. Modak, P. Bhanja, S. Dutta, B. Chowdhury, A. Bhaumik, *Green Chem.* **2020**, *22*, 4002–4033; d) D. A. Sable, K. S. Vadagaonkar, A. R. Kapdi, B. M. Bhanage, *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 5725–5757.
- [236] a) F. J. Fernández-Alvarez, A. M. Aitani, L. A. Oro, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 611–624; b) C. Chauvier, T. Cantat, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2107–2115; c) R. A. Pramudita, K. Motokura, *Green Chem.* **2018**, *20*, 4834–4843; d) F. J. Fernández-Alvarez, L. A. Oro, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 4783–4796; e) J. Chen, M. McGraw, E. Y.-X. Chen, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 4543–4569; f) Y. Zhang, T. Zhang, S. Das, *Green Chem.* **2020**, *22*, 1800–1820; g) R. A. Pramudita, K. Motokura, *ChemSusChem* **2021**, *14*, 281–292.
- [237] D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440–9441.
- [238] M. Hill, O. F. Wendt, *Organometallics* **2005**, *24*, 5772–5775.
- [239] T. Matsuo, H. Kawaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12362–12363.
- [240] A. Berkefeld, W. E. Piers, M. Parvez, L. Castro, L. Maron, O. Eisenstein, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2152–2162.
- [241] A. Berkefeld, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10660–10661.
- [242] D. W. Beh, W. E. Piers, B. S. Gelfand, J.-B. Lin, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 95–101.
- [243] S. J. Mitton, L. Turculet, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15258–15262.
- [244] L. Luconi, A. Rossin, G. Tuci, Z. Gafurov, D. M. Lyubov, A. A. Trifonov, S. Cicchi, H. Ba, C. Pham-Huu, D. Yakhvarov, G. Giambastiani, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 495–510.
- [245] G. A. Gurina, A. A. Kissel, D. M. Lyubov, L. Luconi, A. Rossin, G. Tuci, A. V. Cherkasov, K. A. Lyssenko, A. S. Shavyrin, A. M. Ob'edkov, G. Giambastiani, A. A. Trifonov, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 638–650.
- [246] T. Jurado-Vázquez, C. Ortiz-Cervantes, J. J. García, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *823*, 8–13.
- [247] Y. Jiang, O. Blacque, T. Fox, H. Berke, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7751–7760.

- [248] F. A. LeBlanc, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 808–811; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 789–792.
- [249] P. Ríos, N. Curado, J. López-Serrano, A. Rodríguez, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2114–2117.
- [250] M. Rauch, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18162–18165.
- [251] P. Deglmann, E. Ember, P. Hofmann, S. Pitter, O. Walter, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2864–2879.
- [252] K. Motokura, D. Kashiwame, N. Takahashi, A. Miyaji, T. Baba, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10030–10037.
- [253] S. Park, D. Bézier, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11404–11407.
- [254] J. Takaya, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6074–6077.
- [255] K. Motokura, M. Naijo, S. Yamaguchi, A. Miyaji, T. Baba, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1217–1219.
- [256] J. Chen, L. Falivene, L. Caporaso, L. Cavallo, E. Y.-X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5321–5333.
- [257] a) M. Khandelwal, R. J. Wehmschulte, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7435–7439; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7323–7326; b) R. J. Wehmschulte, M. Saleh, D. R. Powell, *Organometallics* **2013**, *32*, 6812–6819; c) M. Saleh, D. R. Powell, R. J. Wehmschulte, *Organometallics* **2017**, *36*, 4810–4815.
- [258] M. Iglesias, F. J. Fernández-Alvarez, L. A. Oro, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *386*, 240–266.
- [259] a) X. Wang, C. Xia, L. Wu, *Green Chem.* **2018**, *20*, 5415–5426; b) D. Ghosh, G. R. Kumar, S. Subramanian, K. Tanaka, *ChemSusChem* **2021**, *14*, 824–841; c) S. Kostera, M. Peruzzini, L. Gonsalvi, *Catalysts* **2021**, *11*, 58.
- [260] O. Roelen, DE849548, **1938/1952**.
- [261] W. Reppe, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *582*, 1–37.
- [262] W. Reppe, H. Kröper, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *582*, 38–71.
- [263] W. Reppe, H. Kröper, N. v. Kutepow, H. J. Pistor, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *582*, 72–86.
- [264] H. Koch, W. Haaf, *Liebigs Ann. Chem.* **1958**, *618*, 251–266.
- [265] W. Haaf, H. Koch, *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *638*, 122–135.
- [266] Y. Souma, H. Sano, *Nippon Kagaku Zasshi* **1970**, *91*, 625–630.
- [267] Y. Souma, H. Sano, J. Iyoda, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2016–2020.

- [268] a) Y. Souma, H. Sano, *Kogyo Kagaku Zasshi* **1970**, 73, 2723; b) Y. Souma, H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, 46, 3237–3240.
- [269] Y. Souma, H. Sano, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 3633–3635.
- [270] Y. Souma, J. Iyoda, H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, 49, 3291–3295.
- [271] Y. Souma, H. Sano, *Chem. Lett.* **1973**, 2, 1059–1060.
- [272] Q. Xu, Y. Imamura, M. Fujiwara, Y. Souma, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1594–1598.
- [273] Q. Xu, Y. Souma, J. Umezawa, M. Tanaka, H. Nakatani, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 6306–6311.
- [274] Xu, Nakatani, Souma, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 1540–1543.
- [275] a) Xu, Fujiwara, Tanaka, Souma, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 8105–8107; b) Q. Xu, Y. Souma, B. T. Heaton, C. Jacob, K. Kanamori, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 214–215; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 208–209.
- [276] a) Y. Souma, H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, 47, 1717–1719; b) Q. Xu, Y. Souma, *Top. Catal.* **1998**, 6, 17–26; c) Q. Xu, Y. Souma, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2003**, 145, 215–218.
- [277] Y. Souma, H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, 49, 3296–3299.
- [278] Y. Souma, H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, 49, 3335–3336.
- [279] Y. Souma, H. Kawasaki, *Catal. Today* **1997**, 36, 91–97.
- [280] a) H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2506–2530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2402–2425; b) J. J. Rack, S. H. Strauss, *Catal. Today* **1997**, 36, 99–106; c) A. J. Lupinetti, G. Frenking, S. H. Strauss, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2229–2232; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2113–2116; d) A. J. Lupinetti, S. H. Strauss, G. Frenking, *Nonclassical Metal Carbonyls*, in: *Progress in Inorganic Chemistry*, (Ed.: K. D. Karlin), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, **2001**, 1–112; e) M. Zhou, L. Andrews, C. W. Bauschlicher, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1931–1961; f) Q. Xu, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 231, 83–108; g) H. Willner, F. Aubke, *Organometallics* **2003**, 22, 3612–3633.
- [281] a) W. Hieber, T. Kruck, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 580; b) W. Hieber, T. Kruck, *Z. Naturforsch. B* **1961**, 16, 709–713.
- [282] a) E. O. Fischer, K. Fichtel, K. Öfele, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 249–252; b) W. Hieber, F. Lux, C. Herget, *Z. Naturforsch. B* **1965**, 20, 1159–1165.
- [283] B. von Ahsen, C. Bach, M. Berkei, M. Köckerling, H. Willner, G. Hägele, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3801–3814.

- [284] D. M. Bruce, J. H. Holloway, D. R. Russell, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.* **1978**, 1627–1631.
- [285] H. Willner, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2195–2200.
- [286] H. Willner, J. Schaebs, G. Hwang, F. Mistry, R. Jones, J. Trotter, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8972–8980.
- [287] M. Adelhelm, W. Bacher, E. G. Höhn, E. Jacob, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1559–1561.
- [288] a) G. Hwang, C. Wang, F. Aubke, H. Willner, M. Bodenbinder, *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 1532–1536; b) B. von Ahsen, C. Bach, H. Pernice, H. Willner, F. Aubke, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *102*, 243–252.
- [289] a) H. Willner, M. Bodenbinder, C. Wang, F. Aubke, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* **1994**, 1189–1190; b) M. Bodenbinder, G. Balzer-Jöllenneck, H. Willner, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, C. Wang, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 82–92.
- [290] a) B. Bley, H. Willner, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 158–160; b) E. Bernhardt, B. Bley, R. Wartchow, H. Willner, E. Bill, P. Kuhn, I. H. T. Sham, M. Bodenbinder, R. Bröchler, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7188–7200.
- [291] C. Wang, B. Bley, G. Balzer-Jöllenneck, A. R. Lewis, S. C. Siu, H. Willner, F. Aubke, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* **1995**, 2071–2072.
- [292] E. Bernhardt, H. Willner, V. Jonas, W. Thiel, F. Aubke, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 173–176; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 168–171.
- [293] C. Bach, H. Willner, F. Aubke, C. Wang, S. J. Rettig, J. Trotter, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2104–2106; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1974–1976.
- [294] R. Bröchler, D. Freidank, M. Bodenbinder, I. H. T. Sham, H. Willner, S. J. Rettig, J. Trotter, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3684–3687.
- [295] R. Bröchler, I. H. Sham, M. Bodenbinder, V. Schmitz, S. J. Rettig, J. Trotter, H. Willner, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2172–2177.
- [296] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, C. W. Lehmann, F. Aubke, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8276–8283.
- [297] J. Geier, H. Willner, C. W. Lehmann, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7210–7214.
- [298] S. M. Ivanova, S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3756–3757.

- [299] J. Bohnenberger, W. Feuerstein, D. Himmel, M. Daub, F. Breher, I. Krossing, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 624.
- [300] J. Bohnenberger, M. Schmitt, W. Feuerstein, I. Krummenacher, B. Butschke, J. Czajka, P. J. Malinowski, F. Breher, I. Krossing, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 3592–3603.
- [301] W. Unkrig, M. Schmitt, D. Kratzert, D. Himmel, I. Krossing, *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 647–653.
- [302] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc. Trans.* **1890**, *57*, 749–753.
- [303] M. Schmitt, M. Mayländer, J. Goost, S. Richert, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 14926–14931; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 14800–14805.
- [304] Y. Ito, M. Sawamura, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6405–6406.
- [305] Y. Fukuda, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3729–3731.
- [306] J. H. Teles, S. Brode, M. Chabanas, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1475–1478; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1415–1418.
- [307] a) A. S. K. Hashmi, L. Schwarz, J.-H. Choi, T. M. Frost, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2382–2385; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2285–2288; b) A. S. K. Hashmi, T. M. Frost, J. W. Bats, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11553–11554.
- [308] a) G. Dyker, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4407–4409; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4237–4239; b) A. S. K. Hashmi, *Gold Bull* **2004**, *37*, 51–65; c) A. Hoffmann-Röder, N. Krause, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 387–391; d) A. Fürstner, P. W. Davies, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3478–3519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3410–3449; e) A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180–3211; f) A. S. K. Hashmi, *Catal. Today* **2007**, *122*, 211–214; g) D. J. Gorin, B. D. Sherry, F. D. Toste, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3351–3378; h) Z. Li, C. Brouwer, C. He, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3239–3265; i) A. Fürstner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3208–3221; j) A. Corma, A. Leyva-Pérez, M. J. Sabater, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1657–1712; k) N. Krause, C. Winter, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1994–2009; l) H. Schmidbaur, A. Schier, *Z. Naturforsch. B* **2011**, *66*, 329–350; m) I. Braun, A. M. Asiri, A. S. K. Hashmi, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1902–1907; n) M. Chiarucci, M. Bandini, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 2586–2614; o) A. S. K. Hashmi, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 864–876; p) C. Obradors, A. M. Echavarren, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 16–28; q) R. Dorel, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9028–9072; r) B. Ranieri, I. Escofet, A. M. Echavarren, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 7103–7118; s) C. J. V. Halliday, J. M. Lynam,



- Dalton Trans.* **2016**, *45*, 12611–12626; t) J. L. Mascareñas, I. Varela, F. López, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 465–479; u) X. Zhao, M. Rudolph, A. S. K. Hashmi, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 12127–12135; v) G. Zuccarello, M. Zanini, A. M. Echavarren, *Isr. J. Chem.* **2020**, *60*, 360–372; w) Z. Lu, T. Li, S. R. Mudshinge, B. Xu, G. B. Hammond, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 8452–8477.
- [309] H. G. Raubenheimer, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2012**, *31*, 2507–2522.
- [310] S. K. Schneider, W. A. Herrmann, E. Herdtweck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2363–2370.
- [311] N. Savjani, S. J. Lancaster, S. Bew, D. L. Hughes, M. Bochmann, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1079–1090.
- [312] D.-A. Roşca, J. Fernandez-Cestau, A. S. Romanov, M. Bochmann, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *792*, 117–122.
- [313] N. Savjani, D.-A. Roşca, M. Schormann, M. Bochmann, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 908–911; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 874–877.
- [314] L. Rocchigiani, J. Fernandez-Cestau, G. Agonigi, I. Chambrier, P. H. M. Budzelaar, M. Bochmann, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 14049–14053; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13861–13865.
- [315] M. T. Reetz, K. Sommer, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3485–3496.
- [316] Y. Xi, D. Wang, X. Ye, N. G. Akhmedov, J. L. Petersen, X. Shi, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 306–309.
- [317] Y. Xi, B. Dong, E. J. McClain, Q. Wang, T. L. Gregg, N. G. Akhmedov, J. L. Petersen, X. Shi, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4745–4749; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4657–4661.
- [318] a) M. Melaimi, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 10180–10203; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10046–10068; b) U. S. D. Paul, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 3362–3375.
- [319] V. Lavallo, G. D. Frey, B. Donnadiu, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5302–5306; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5224–5228.
- [320] N. Ignat'ev, *Electrochemical Fluorination: A Powerful Tool for the Preparation of Organofluorine Compounds*, in: *Modern Synthesis Processes and Reactivity of Fluorinated Compounds*, (Eds.: H. Groult, F. R. Leroux, A. Tressaud), Elsevier Inc., London, **2016**, 71–123.
- [321] J. H. Simons, *J. Electrochem. Soc.* **1949**, *95*, 47–52.
- [322] N. Ignat'ev, G. Bissky, H. Willner, WO2008092489, **2008**.

- [323] a) N. Ignat'ev, M. Schulte, A. J. Bader, B. T. Hoge, WO2011072810, **2011**; b) J. Bader, N. Ignat'ev, B. Hoge, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 861–866.
- [324] N. Ignatyev, W. Hierse, W. Wiebe, H. Willner, DE102011111490, **2012**.
- [325] a) N. Ignat'ev, G. Bissky, H. Willner, WO2007087949, **2007** b) N. V. Ignat'ev, H. Willner, P. Sartori, *J. Fluorine Chem.* **2009**, *130*, 1183–1191.
- [326] B. Bittner, K. Koppe, V. Bilir, W. Frank, H. Willner, N. Ignat'ev, *J. Fluorine Chem.* **2015**, *169*, 50–60.
- [327] B. Bittner, K. Koppe, W. Frank, N. Ignat'ev, *J. Fluorine Chem.* **2016**, *182*, 22–27.
- [328] J. Bader, A. F. G. Maier, J. Paradies, B. Hoge, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 3053–3056.
- [329] J. Bader, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. Ignat'ev, B. Hoge, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 6975–6982.
- [330] J. Bader, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. Ignat'ev, B. Hoge, *J. Fluorine Chem.* **2018**, *207*, 12–17.
- [331] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, W. J. Marshall, R. Schmutzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3381–3382.
- [332] A. J. Arduengo III, F. Davidson, R. Krafczyk, W. J. Marshall, R. Schmutzler, *Monatsh. Chem.* **2000**, *131*, 251–265.
- [333] a) T. Böttcher, O. Shyshkov, M. Bremer, B. S. Bassil, G.-V. Rösenthaller, *Organometallics* **2012**, *31*, 1278–1280; b) T. Böttcher, B. S. Bassil, L. Zhechkov, G.-V. Rösenthaller, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5651–5653; c) R. Pajkert, T. Böttcher, M. Ponomarenko, M. Bremer, G.-V. Rösenthaller, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 8943–8951; d) T. Böttcher, G.-V. Rösenthaller, *J. Fluorine Chem.* **2015**, *171*, 4–11.
- [334] a) C. Tian, W. Nie, M. V. Borzov, P. Su, *Organometallics* **2012**, *31*, 1751–1760; b) C. Tian, W. Nie, Q. Chen, G. Sun, J. Hu, M. V. Borzov, *Russ. Chem. Bull.* **2014**, *63*, 2668–2674.
- [335] T. Böttcher, S. Steinhauer, N. Allefeld, B. Hoge, B. Neumann, H. G. Stammler, B. S. Bassil, M. Winter, N. W. Mitzel, G.-V. Rösenthaller, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2979–2987.
- [336] B. Vabre, K. Chansaenpak, M. Wang, H. Wang, Z. Li, F. P. Gabbaï, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8657–8659.

- [337] J. M. Dyke, J. W. Emsley, V. K. Greenacre, W. Levason, F. M. Monzittu, G. Reid, G. de Luca, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 4517–4526.
- [338] a) B. T. Hoge, A. J. Bader, N. Ignatyev, M. Schulte, WO2012041431, **2012**;  
b) J. Bader, N. Ignat'ev, B. Hoge, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7547–7553.
- [339] a) M. Wagner, T. Zöllner, W. Hiller, M. H. Prosenc, K. Jurkschat, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8925–8927; b) K. Schwedtmann, M. H. Holthausen, K.-O. Feldmann, J. J. Weigand, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 14454–14458; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14204–14208; c) R. S. P. Turbervill, J. M. Goicoechea, *Aust. J. Chem.* **2013**, *66*, 1131–1137; d) J. B. Waters, J. M. Goicoechea, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14239–14248; e) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer, G. H. Robinson, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 5941–5944; f) J. B. Waters, Q. Chen, T. A. Everitt, J. M. Goicoechea, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 12053–12066.
- [340] a) S. Burling, M. F. Mahon, R. E. Powell, M. K. Whittlesey, J. M. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13702–13703; b) L. J. L. Häller, M. J. Page, S. Erhardt, S. A. Macgregor, M. F. Mahon, M. A. Naser, A. Vélez, M. K. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18408–18416; c) F. Hering, U. Radius, *Organometallics* **2015**, *34*, 3236–3245.
- [341] a) W. Buchner, W. A. Schenk, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 132–137; b) M.-T. Lee, C.-H. Hu, *Organometallics* **2004**, *23*, 976–983; c) R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C. d. Hoff, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2485–2495; d) H. Jacobsen, A. Correa, C. Costabile, L. Cavallo, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4350–4358; e) R. Tonner, G. Heydenrych, G. Frenking, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1555–1567; f) N. M. Scott, H. Clavier, P. Mahjoor, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, *27*, 3181–3186; g) A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1759–1766; h) G. Ciancaleoni, N. Scafuri, G. Bistoni, A. Macchioni, F. Tarantelli, D. Zuccaccia, L. Belpassi, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9907–9916; i) S. V. C. Vummaleti, D. J. Nelson, A. Poater, A. Gómez-Suárez, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, L. Cavallo, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1895–1904.
- [342] H. C. Brown, H. I. Schlesinger, S. Z. Cardon, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 325–329.
- [343] a) L. Greb, P. Oña-Burgos, B. Schirmer, S. Grimme, D. W. Stephan, J. Paradies, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10311–10315; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*,

- 10164–10168; b) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5740–5746; c) L. Greb, C.-G. Daniliuc, K. Bergander, J. Paradies, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5989–5992; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5876–5879; d) J. Paradies, *Synlett* **2013**, *24*, 777–780; e) L. J. Hounjet, D. W. Stephan, *Org. Process Res. Dev.* **2014**, *18*, 385–391; f) D. J. Scott, M. J. Fuchter, A. E. Ashley, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5689–5700; g) N. Sitte, M. Bursch, S. Grimme, J. H. H. Paradies, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 159–162.
- [344] Q. Sun, C. G. Daniliuc, C. Mück-Lichtenfeld, K. Bergander, G. Kehr, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 17260–17264.
- [345] a) A. E. Ashley, A. L. Thompson, D. O'Hare, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 10023–10027; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9839–9843; b) C. M. Mömning, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6770–6773; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6643–6646; c) A. L. Travis, S. C. Binding, H. Zaher, T. A. Q. Arnold, J.-C. Buffet, D. O'Hare, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2431–2437; d) E. Theuergarten, T. Bannenber, M. D. Walter, D. Holschumacher, M. Freytag, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 1651–1662.
- [346] E. Otten, R. C. Neu, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9918–9919.
- [347] M. Sajid, A. Klose, B. Birkmann, L. Liang, B. Schirmer, T. Wiegand, H. Eckert, A. J. Lough, R. Fröhlich, C. G. Daniliuc, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 213–219.
- [348] D. H. A. Boom, A. R. Jupp, M. Nieger, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 13299–13308.
- [349] a) M. A. Dureen, C. C. Brown, D. W. Stephan, *Organometallics* **2010**, *29*, 6594–6607; b) O. J. Metters, S. J. K. Forrest, H. A. Sparkes, I. Manners, D. F. Wass, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1994–2003; c) B. Guddorf, A. Hepp, C. G. Daniliuc, D. W. Stephan, F. Lips, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 13386–13392.
- [350] a) D. W. Stephan, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 306–316; b) J. Lam, K. M. Szkop, E. Mosaféri, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3592–3612; c) D. W. Stephan, *Chem* **2020**, *6*, 1520–1526.
- [351] a) P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7543–7547; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7433–7437; b) P. A. Chase, A. L. Gille, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 7179–7188.

- [352] D. Holschumacher, T. Bannenberg, K. Ibrom, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 10590–10592.
- [353] D. Holschumacher, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Z. Naturforsch. B* **2011**, 66, 371–377.
- [354] a) D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 7538–7542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7428–7432; b) S. Kronig, E. Theuergarten, D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 7344–7359.
- [355] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179.
- [356] N. Ignat'ev, P. Sartori, DE19641138, **1998**.
- [357] a) M. Schmidt, U. Heider, A. Kuehner, R. Oesten, M. Jungnitz, N. Ignat'ev, P. Sartori, *J. Power Sources* **2001**, 97-98, 557–560; b) M. Carboni, R. Spezia, S. Brutti, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 24221–24230; c) Y. R. Dougassa, C. Tessier, L. El Ouatani, M. Anouti, J. Jacquemin, *J. Chem. Thermodyn.* **2013**, 61, 32–44; d) V. Aravindan, P. Vickraman, *Indian J. Phys.* **2012**, 86, 341–344; e) V. Aravindan, P. Vickraman, A. Sivashanmugam, R. Thirunakaran, S. Gopukumar, *Appl. Phys. A* **2009**, 97, 811–819; f) V. Aravindan, P. Vickraman, *Mater. Chem. Phys.* **2009**, 115, 251–257; g) V. Aravindan, P. Vickraman, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 108, 1314–1322; h) V. Aravindan, P. Vickraman, *Eur. Polym. J.* **2007**, 43, 5121–5127; i) J. S. Gnanaraj, M. D. Levi, Y. Gofer, D. Aurbach, M. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, A445-A454; j) J. S. Gnanaraj, E. Zinigrad, L. Asraf, H. E. Gottlieb, M. Sprecher, D. Aurbach, M. Schmidt, *J. Power Sources* **2003**, 119-121, 794–798; k) J. S. Gnanaraj, E. Zinigrad, M. D. Levi, D. Aurbach, M. Schmidt, *J. Power Sources* **2003**, 119-121, 799–804.
- [358] a) U. Heider, M. Schmidt, A. Kühner, P. Sartori, N. Ignatyev, EP1178050, **2002**; b) N. V. Ignat'ev, U. Welz-Biermann, A. Kucheryna, G. Bissky, H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2005**, 126, 1150–1159; c) C. C. Cassol, G. Ebeling, B. Ferrera, J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 243–248; d) A. S. L. Gouveia, L. C. Tomé, E. I. Lozinskaya, A. S. Shaplov, Y. S. Vygodskii, I. M. Marrucho, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 28876–28884.
- [359] M. Keßler, B. Neumann, H.-G. Stammler, B. Hoge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, 647, 225–230.

- [360] S. Pelzer, B. Neumann, H.-G. Stammer, N. Ignat'ev, B. Hoge, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16460–16466.
- [361] D. Pliquet, P. S. Schulz, F. W. Heinemann, A. Bause, P. Wasserscheid, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 28242–28253.
- [362] H. Kimata, T. Mochida, *Cryst. Growth. Des.* **2018**, *18*, 7562–7569.
- [363] K. Hans Wedepohl, *Geochim. Cosmochim. Ac.* **1995**, *59*, 1217–1232.
- [364] a) G. Xu, *Macromolecules* **1998**, *31*, 586–591; b) X. Du, Z. Huang, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1227–1243; c) P. Gandeepan, T. Müller, D. Zell, G. Cera, S. Warratz, L. Ackermann, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2192–2452; d) R. A. Jagtap, B. Punji, *Asian J. Org. Chem.* **2020**, *9*, 326–342; e) J. Loup, U. Dhawa, F. Pesciaioli, J. Wencel-Delord, L. Ackermann, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 12934–12949; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12803–12818; f) Y. P. Budiman, A. Friedrich, U. Radius, T. B. Marder, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 5387–5396; g) R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 4141–4168; h) Z. Liu, Y. P. Budiman, Y. Tian, A. Friedrich, M. Huang, S. A. Westcott, U. Radius, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 17267–17274.
- [365] a) T. Schaub, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5024–5030; b) T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15964–15965.
- [366] J. R. Herron, Z. T. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16486–16487.
- [367] P. M. Druce, B. M. Kingston, M. F. Lappert, T. R. Spalding, R. C. Srivastava, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2106–2110.
- [368] a) T. Schaub, P. Fischer, A. Steffen, T. Braun, U. Radius, A. Mix, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9304–9317; b) T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2680–2690; c) T. Schaub, P. Fischer, T. Meins, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3122–3126; d) P. Fischer, K. Götz, A. Eichhorn, U. Radius, *Organometallics* **2012**, *31*, 1374–1383; e) J. Zhou, M. W. Kuntze-Fechner, R. Bertermann, U. S. D. Paul, J. H. J. Berthel, A. Friedrich, Z. Du, T. B. Marder, U. Radius, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5250–5253; f) J. Zhou, J. H. J. Berthel, M. W. Kuntze-Fechner, A. Friedrich, T. B. Marder, U. Radius, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 5789–5794; g) U. S. D. Paul, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 3993–4009; h) Y. Tian, X. Guo, M. Kuntze-Fechner, I. Krummenacher, H. Braunschweig, U. Radius, A. Steffen, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17612–17623; i) M. W. Kuntze-Fechner, C. Kerpen, D. Schmidt, M. Häring, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 1767–1775.

- [369] S. Hameury, P. de Frémont, P.-A. R. Breuil, H. Olivier-Bourbigou, P. Braunstein, *Organometallics* **2015**, *34*, 2183–2201.
- [370] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50–80; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48–76.
- [371] J. D. Dunitz, R. Taylor, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 89–98.
- [372] D. C. Moody, R. R. Ryan, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 223–227.
- [373] G. Laus, A. Schwärzler, P. Schuster, G. Bentivoglio, M. Hummel, K. Wurst, V. Kahlenberg, T. Lörting, J. Schütz, P. Peringer, G. Bonn, G. Nauer, H. Schottenberger, *Z. Naturforsch. B* **2007**, *62*, 295–308.
- [374] I. W. Bassi, C. Benedicenti, M. Calcaterra, G. Rucci, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *117*, 285–295.
- [375] a) T. Dahl, B. F. Pedersen, F. Mo, T. Pedersen, L. B. Zinner, F. Lehrich, C. J. Nielsen, D. L. Powell, M. Trætteberg, *Acta Chem. Scand.* **1988**, *42*, 1–7; b) C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885–3896; c) J. C. Collings, K. P. Roscoe, R. L. Thomas, A. S. Batsanov, L. M. Stimson, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 1410–1417; d) J. C. Collings, K. P. Roscoe, E. G. Robins, A. S. Batsanov, L. M. Stimson, J. A. K. Howard, S. J. Clark, T. B. Marder, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1740–1746; e) J. C. Collings, A. S. Batsanov, J. Howard, T. B. Marder, *Crystal Engineering* **2002**, *5*, 37–46; f) C. E. Smith, P. S. Smith, R. L. Thomas, E. G. Robins, J. C. Collings, C. Dai, A. J. Scott, S. Borwick, A. S. Batsanov, S. W. Watt, S. J. Clark, C. Viney, J. A. K. Howard, W. Clegg, T. B. Marder, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 413–420; g) J. C. Collings, P. S. Smith, D. S. Yufit, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *CrystEngComm* **2004**, *6*, 25–28; h) J. C. Collings, J. M. Burke, P. S. Smith, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 3172–3178; i) J. C. Collings, A. S. Batsanov, J. A. Howard, D. A. Dickie, J. A. Clyburne, H. A. Jenkins, T. B. Marder, *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 513–517; j) J. C. Collings, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 238–242; k) A. Hori, *Arene–Perfluoroarene Interactions in Coordination Architectures*, in: *The Importance of Pi-Interactions in Crystal Engineering: Frontiers in Crystal Engineering*, (Eds.: E. R. T. Tiekink, J. Zukerman-Schpector), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, **2012**, 163–185; l) L. Kuehn, M. Huang, U. Radius, T. B. Marder, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 6601–6606;

- m) Y. P. Budiman, A. Jayaraman, A. Friedrich, F. Kerner, U. Radius, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 6036–6050.
- [376] A. H. R. Palser, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 4459–4464.
- [377] a) V. Russo, J. R. Herron, Z. T. Ball, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 220–223; b) T. Fujihara, T. Xu, K. Semba, J. Terao, Y. Tsuji, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 543–547; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 523–527; c) S. Wu, W. Zeng, Q. Wang, F.-X. Chen, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 9334–9337; d) S. Wu, J. Guo, M. Sohail, C. Cao, F.-X. Chen, *J. Fluorine Chem.* **2013**, *148*, 19–29; e) G. Zhu, S. Qiu, Y. Xi, Y. Ding, D. Zhang, R. Zhang, G. He, H. Zhu, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 7746–7753; f) H. Sakaguchi, M. Ohashi, S. Ogoshi, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 334–338; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 328–332.
- [378] a) V. Jurkauskas, J. P. Sadighi, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2417–2420; b) M. R. Fructos, T. R. Belderrain, M. C. Nicasio, S. P. Nolan, H. Kaur, M. M. Díaz-Requejo, P. J. Pérez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10846–10847; c) H. Kaur, F. K. Zinn, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2004**, *23*, 1157–1160; d) H. Lebel, M. Davi, S. Díez-Gonzalez, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 144–149; e) M. Trose, F. Lazreg, M. Lesieur, C. S. J. Cazin, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 9910–9914; f) L.-J. Cheng, N. P. Mankad, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10200–10203; g) L.-J. Cheng, S. M. Islam, N. P. Mankad, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1159–1164; h) F.-P. Wu, X. Luo, U. Radius, T. B. Marder, X.-F. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14074–14079.
- [379] L. Kuehn, A. F. Eichhorn, D. Schmidt, T. B. Marder, U. Radius, *J. Organomet. Chem.* **2020**, *919*, 121249.
- [380] N. P. Mankad, D. S. Laitar, J. P. Sadighi, *Organometallics* **2004**, *23*, 3369–3371.
- [381] T. Hashimoto, R. Hoshino, T. Hatanaka, Y. Ohki, K. Tatsumi, *Organometallics* **2014**, *33*, 921–929.
- [382] S. C. Meier, A. Holz, J. Kulenkampff, A. Schmidt, D. Kratzert, D. Himmel, D. Schmitz, E.-W. Scheidt, W. Scherer, C. Bülow, M. Timm, R. Lindblad, S. T. Akin, V. Zamudio-Bayer, B. von Issendorff, M. A. Duncan, J. T. Lau, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 9454–9458; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9310–9314.
- [383] C. H. Lee, D. S. Laitar, P. Mueller, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13802–13803.



- [384] L. Rubio-Pérez, M. Iglesias, J. Munárriz, V. Polo, P. J. Sanz Miguel, J. J. Pérez-Torrente, L. A. Oro, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 9860–9863.
- [385] C. Dash, G. Wang, A. Muñoz-Castro, T. T. Ponduru, A. O. Zacharias, M. Yousufuddin, H. V. R. Dias, *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 2188–2199.
- [386] S. Díez-González, N. M. Scott, S. P. Nolan, *Organometallics* **2006**, 25, 2355–2358.
- [387] N. Parvin, S. Pal, J. Echeverría, S. Alvarez, S. Khan, *Chem. Sci.* **2018**, 9, 4333–4337.
- [388] E. Kühnel, I. V. Shishkov, F. Rominger, T. Oeser, P. Hofmann, *Organometallics* **2012**, 31, 8000–8011.
- [389] N. V. S. Harisomayajula, S. Makovetskyi, Y.-C. Tsai, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 8936–8954.
- [390] a) C. Kleeberg, *CCDC 1029088*, **2014**, DOI: 10.5517/cc13jydw; b) F. Ritter, D. Mukherjee, T. P. Spaniol, A. Hoffmann, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2019**, 131, 1832–1836; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 1818–1822; c) W. Drescher, C. Borner, C. Kleeberg, *New J. Chem.* **2021**, 45, 14957–14964.
- [391] F. Lazreg, A. M. Z. Slawin, C. S. J. Cazin, *Organometallics* **2012**, 31, 7969–7975.
- [392] S. Guo, M. H. Lim, H. V. Huynh, *Organometallics* **2013**, 32, 7225–7233.
- [393] L. Kuehn, A. F. Eichhorn, T. B. Marder, U. Radius, *J. Organomet. Chem.* **2019**, 881, 25–33.
- [394] H. Braunschweig, W. C. Ewing, T. Kramer, J. D. Mattock, A. Vargas, C. Werner, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 12347–12356.
- [395] N. Parvin, J. Hossain, A. George, P. Parameswaran, S. Khan, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 273–276.
- [396] K. F. Zmbov, J. L. Margrave, *J. Phys. Chem.* **1967**, 71, 2893–2895.
- [397] T. C. Devore, M. McQuaid, J. L. Gole, *High Temp. Sci.* **1991**, 30, 83–94.
- [398] T. C. Ehlert, J. S. Wang, *J. Phys. Chem.* **1977**, 81, 2069–2073.
- [399] a) S. A. Shah, H. Dorn, J. Gindl, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, H. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 550, 1–6; b) L. Postigo, A. B. Vázquez, J. Sánchez-Nieves, P. Royo, E. Herdtweck, *Organometallics* **2008**, 27, 5588–5597; c) A. Demsar, A. Pevec, L. Golič, S. Petriček, A. Petrič, H. W. Roesky, *Chem. Commun.* **1998**, 1029–1030; d) F. Perdih, A. Pevec, S. Petricek, A. Petric, N. Lah, K. Kogej, A. Demsar, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 7915–7921.

- [400] a) S. Díez-González, E. D. Stevens, N. M. Scott, J. L. Petersen, S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 158–168; b) F. Lazreg, F. Nahra, C. S. Cazin, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293-294*, 48–79; c) S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9013–9016; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8881–8884; d) L. R. Collins, T. M. Rookes, M. F. Mahon, I. M. Riddlestone, M. K. Whittlesey, *Organometallics* **2014**, *33*, 5882–5887.
- [401] a) R. Visbal, M. C. Gimeno, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3551–3574; b) M. Elie, J.-L. Renaud, S. Gaillard, *Polyhedron* **2018**, *140*, 158–168.
- [402] V. A. Krylova, P. I. Djurovich, M. T. Whited, M. E. Thompson, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6696–6698.
- [403] a) R. Marion, F. Sguerra, F. Di Meo, E. Sauvageot, J.-F. Lohier, R. Daniellou, J.-L. Renaud, M. Linares, M. Hamel, S. Gaillard, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9181–9191; b) R. Marion, F. Sguerra, F. Di Meo, E. Sauvageot, J.-F. Lohier, R. Daniellou, J.-L. Renaud, M. Linares, M. Hamel, S. Gaillard, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4068; c) M. Elie, F. Sguerra, F. Di Meo, M. D. Weber, R. Marion, A. Grimault, J.-F. Lohier, A. Stallivieri, A. Brosseau, R. B. Pansu, J.-L. Renaud, M. Linares, M. Hamel, R. D. Costa, S. Gaillard, *ACS App. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 14678–14691; d) K. Glington, R. Latifi, D. S. Cockrell, M. Bardeaux, B. Nguyen, L. Tahsini, *RSC Adv.* **2019**, *9*, 22417–22427.
- [404] B. Hupp, C. Schiller, C. Lenczyk, M. Stanoppi, K. Edkins, A. Lorbach, A. Steffen, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 8996–9008.
- [405] A. Liske, L. Wallbaum, T. Hölzel, J. Föllner, M. Gernert, B. Hupp, C. Ganter, C. M. Marian, A. Steffen, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 5433–5445.
- [406] A. Muñoz-Castro, G. Wang, T. T. Ponduru, H. V. R. Dias, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 1577–1583.
- [407] C. Wang, D. Ikhlef, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *316*, 1–20.
- [408] C. Dash, A. Das, M. Yousufuddin, H. V. R. Dias, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1584–1590.
- [409] C. M. Wyss, B. K. Tate, J. Bacsá, M. Wieliczko, J. P. Sadighi, *Polyhedron* **2014**, *84*, 87–95.
- [410] a) T. Tsuda, T. Yazawa, K. Watanabe, T. Fujii, T. Saegusa, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 192–194; b) E. M. Meyer, S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Organometallics* **1989**, *8*, 1067–1079.

- [411] J. W. Hall, F. Seeberger, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, *Organometallics* **2020**, *39*, 227–233.
- [412] L. S. Sharninghausen, A. F. Brooks, W. P. Winton, K. J. Makaravage, P. J. H. Scott, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7362–7367.
- [413] J. R. Herron, V. Russo, E. J. Valente, Z. T. Ball, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8713–8716.
- [414] M. Niemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1535–1540.
- [415] a) J. Plotzitzka, C. Kleeberg, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4813–4823; b) A. Eichhorn, *Copper(I) catalyzed borylation and cross-coupling reactions*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2018**.
- [416] J. W. Hall, D. M. L. Unson, P. Brunel, L. R. Collins, M. K. Cybulski, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, *Organometallics* **2018**, *37*, 3102–3110.
- [417] J.-F. Guttenberger, W. Strohmeier, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2807–2811.
- [418] M. Nakashima, M. Mikuriya, Y. Muto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 968–973.
- [419] H. A. Brune, W. Zeil, *Z. Naturforsch. A* **1961**, *16*, 1251.
- [420] a) E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, M. Rodríguez-Castillo, *Dalton Trans.* **2009**, 7509–7518; b) J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, D. Pascual, M. Rodríguez-Castillo, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6910–6921; c) L. Li, P. S. Lopes, V. Rosa, C. A. Figueira, M. A. N. D. A. Lemos, M. T. Duarte, T. Avilés, P. T. Gomes, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5144–5154.
- [421] R. Kinjo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5674–5677; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5560–5563.
- [422] E. D. Blue, A. Davis, D. Conner, T. B. Gunnoe, P. D. Boyle, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9435–9441.
- [423] A. Griirane, E. Alvarez, H. García, A. Corma, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7381–7386; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7253–7258.
- [424] K. O. Jeon, J. H. Jun, J. S. Yu, C. K. Lee, *J. Heterocyclic Chem.* **2003**, *40*, 763–771.
- [425] a) W. J. Evans, C. H. Fujimoto, M. A. Johnston, J. W. Ziller, *Organometallics* **2002**, *21*, 1825–1831; b) W.-S. Sheen, C.-N. Kuo, S.-H. Hsieh, H.-M. Gau, *J. Chin. Chem. Soc.* **2004**, *51*, 719–722.
- [426] a) A. Flores-Gaspar, P. Pinedo-González, M. G. Crestani, M. Muñoz-Hernández, D. Morales-Morales, B. A. Warsop, W. D. Jones, J. J. García, *J.*

- Mol. Catal. A. Chem.* **2009**, *309*, 1–11; b) S. Sabater, M. J. Page, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, *Organometallics* **2017**, *36*, 1776–1783; c) T. J. Hadlington, T. Szilvási, M. Driess, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9352–9355; d) L. Tendera, T. Schaub, M. J. Krahfuss, M. W. Kuntze-Fechner, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 3194–3207.
- [427] F. Delbecq, P. Sautet, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2446–2455.
- [428] a) T. T. Tsou, J. C. Huffman, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2311–2317; b) D. J. Mindiola, R. Waterman, D. M. Jenkins, G. L. Hillhouse, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 299–308; c) A. E. King, S. C. E. Stieber, N. J. Henson, S. A. Kozimor, B. L. Scott, N. C. Smythe, A. D. Sutton, J. C. Gordon, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 1635–1640.
- [429] L. A. Goj, E. D. Blue, C. Munro-Leighton, T. B. Gunnoe, J. L. Petersen, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8647–8649.
- [430] L. Zhang, J. Cheng, Z. Hou, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4782–4784.
- [431] N. P. Mankad, T. G. Gray, D. S. Laitar, J. P. Sadighi, *Organometallics* **2004**, *23*, 1191–1193.
- [432] M. Trose, F. Nahra, A. Poater, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, L. Cavallo, C. S. J. Cazin, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 8176–8183.
- [433] E. B. Fleischer, N. Sung, S. Hawkinson, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 4311–4312.
- [434] a) M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, C71-C79; b) J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939–2947.
- [435] G. G. Dubinina, H. Furutachi, D. A. Vicic, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8600–8601.
- [436] S. B. Park, H. Alper, *Chem. Commun.* **2004**, 1306–1307.
- [437] O. A. Tarasova, L. Brandsma, N. A. Nedolya, A. V. Afonin, I. A. Ushakov, L. V. Klyba, *Russ. J. Org. Chem.* **2003**, *39*, 1451–1457.
- [438] G. Baranović, L. Colombo, D. Skare, *J. Mol. Struct.* **1986**, *147*, 275–300.
- [439] K. M. Chi, H. K. Shin, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, E. N. Duesler, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4293–4294.
- [440] M. Pasquali, P. Leoni, C. Floriani, A. Gaetani-Manfredotti, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4324–4328.
- [441] B. William Davies, N. C. Payne, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *99*, 315–328.
- [442] R. Thomas, S. Lakshmi, S. K. Pati, G. U. Kulkarni, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 24674–24677.

- [443] M. Gernert, U. Müller, M. Haehnel, J. Pflaum, A. Steffen, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 2206–2216.
- [444] a) T. E. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675–704; b) F. Pohlki, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 104–114; c) R. Severin, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1407–1420; d) L. Huang, M. Arndt, K. Gooßen, H. Heydt, L. J. Gooßen, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2596–2697.
- [445] H. Inomata, A. Toh, T. Mitsui, S. Fukuzawa, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 4729–4731.
- [446] a) A. M. P. Koskinen, A. O. Kataja, *The Tishchenko Reaction*, in: *Organic Reactions*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, **2015**, 105–410; b) T. Seki, T. Nakajo, M. Onaka, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 824–829; c) R. Dhanya, T. Shilpa, S. Saranya, G. Anilkumar, *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 754–763.
- [447] a) F. Dumur, *Org. Electron.* **2015**, *21*, 27–39; b) M. J. Leidl, D. M. Zink, A. Schinabeck, T. Baumann, D. Volz, H. Yersin, *Top. Curr. Chem.* **2016**, *374*, 25.
- [448] A. S. Romanov, D. Di, Le Yang, J. Fernandez-Cestau, C. R. Becker, C. E. James, B. Zhu, M. Linnolahti, D. Credgington, M. Bochmann, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6379–6382.
- [449] a) S. Shi, L. R. Collins, M. F. Mahon, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, M. K. Whittlesey, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 745–752; b) R. Hamze, J. L. Peltier, D. Sylvinson, M. Jung, J. Cardenas, R. Haiges, M. Soleilhavoup, R. Jazzar, P. I. Djurovich, G. Bertrand, M. E. Thompson, *Science* **2019**, *363*, 601–606; c) S. Shi, M. C. Jung, C. Coburn, A. Tadler, D. Sylvinson M R, P. I. Djurovich, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3576–3588; d) M. Gernert, L. Balles-Wolf, F. Kerner, U. Müller, A. Schmiedel, M. Holzapfel, C. M. Marian, J. Pflaum, C. Lambert, A. Steffen, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 8897–8909; e) A. S. Romanov, S. T. E. Jones, Q. Gu, P. J. Conaghan, B. H. Drummond, J. Feng, F. Chotard, L. Buizza, M. Foley, M. Linnolahti, D. Credgington, M. Bochmann, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 435–446; f) A. Ying, Y.-H. Huang, C.-H. Lu, Z. Chen, W.-K. Lee, X. Zeng, T. Chen, X. Cao, C.-C. Wu, S. Gong, C. Yang, *ACS App. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 13478–13486.
- [450] Y. Tao, K. Yuan, T. Chen, P. Xu, H. Li, R. Chen, C. Zheng, L. Zhang, W. Huang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7931–7958.
- [451] C. A. Citadelle, E. Le Nouy, F. Bisaro, A. M. Z. Slawin, C. S. J. Cazin, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4489–4491.

- [452] A. S. Romanov, C. R. Becker, C. E. James, D. Di, D. Credgington, M. Linnolahti, M. Bochmann, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4625–4637.
- [453] a) T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Organometallics* **2006**, *25*, 4196–4206; b) T. Schaub, U. Radius, A. Brucks, M. P. Coules, M. T. Olse, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Synth.* **2011**, *35*, 78–83.
- [454] N. M. Scott, R. Dorta, E. D. Stevens, A. Correa, L. Cavallo, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3516–3526.
- [455] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561–562.
- [456] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530–5534.
- [457] J. H. J. Berthel, *Synthese und Charakterisierung neuer NHC-stabilisierter Nickelkomplexe für die Gasphasenabscheidung*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2017**.
- [458] A. Levens, F. An, M. Breugst, H. Mayr, D. W. Lupton, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3566–3569.
- [459] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523–14534.
- [460] a) V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851–5855; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709; b) C. Müller, D. M. Andrada, I.-A. Bischoff, M. Zimmer, V. Huch, N. Steinbrück, A. Schäfer, *Organometallics* **2019**, *38*, 1052–1061.
- [461] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795–1818.
- [462] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169; b) F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 91–100.
- [463] a) M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 104–111; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354; c) M. von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1746–1757; d) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4285–4291; e) M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136–9148.
- [464] a) Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406; c) Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.

- [465] a) Perdew, Burke, Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868; b) J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982–9985; c) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396; d) C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170; e) M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029–5036; f) J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401; g) J. P. Perdew, J. Tao, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 6898–6911.
- [466] a) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577; b) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835; c) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660; d) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305; e) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [467] P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 103–107.
- [468] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [469] a) G. M. Sheldrick, *Acta crystallographica. Section A, Foundations of crystallography* **2008**, *64*, 112–122; b) C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284; c). G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C.* **2015**, *71*, 3–8.
- [470] a) P. Debye, *Ann. Phys.* **1913**, *348*, 49–92; b) I. Waller, *Z. Physik* **1923**, *17*, 398–408.

## 11 Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meinen Doktorvätern Prof. Dr. Udo Radius und Prof. Dr. Maik Finze bedanken, dass sie sich bereit erklärt haben, meine Doktorarbeit zu betreuen. Vielen Dank Udo, vielen Dank Maik, für das Vertrauen, das ihr mir geschenkt habt, obwohl ich bis zu meiner Anfrage auf eine Doktorandenstelle in Würzburg völlig unbekannt war. Danke für die vielen interessanten Diskussionen, Anregungen, für die Freiheit bei der Bearbeitung des Themas sowie die stets offenen Türen für jegliche Fragen, auch für den freundschaftlichen Umgang und interessante Gespräche auch fernab der Chemie nach Feierabend und bei anderen Anlässen.

Zudem möchte ich mich bei den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitskreise Radius und Finze für die angenehme Arbeitsatmosphäre sowie die gegenseitige Unterstützung bedanken. Den Ehemaligen Shorty, Matti, Tatjana, Phillip, Fabi, Lisa, Jiang, Ulli, Heidi, Katha, Laura, Max und Miri danke ich für die freundschaftliche Aufnahme in den 3. Stock der alten AC. Außerdem gilt mein Dank auch den aktuellen Mitgliedern Jan, Lars, Leon, Younes, Tobi, Merlin, Roland, Jannik, Tanja, Kristina, Jarno, Nils, Raphael, Laura, Ludwig, Manu, Michi, Lukas, Gü, Christian, Luis, Martin, Melanie und Edu für ein entspanntes Arbeitsumfeld.

Insbesondere bedanke ich mich bei meinen ehemaligen Laborpartnern Katha und Max für die Hilfe beim Zurechtfinden in den (für mich) neuen Laboratorien des 3. Stocks als ich hier ankam. Euren erlesenen Musikgeschmack habe ich erst im Neubau so richtig zu schätzen gelernt, als eine Mischung aus Michis „Musik“, Güs „3-Lieder-Playlist“ und zwei bis drei weiterer Playlists, die teilweise 300 Jahre Musikgeschichte in fünf Liedern durchschritten haben (eine echt wilde Mischung Martin), gleichzeitig liefen. Außerdem bedanke ich mich bei euch, dass ihr die gelegentlichen Amin-Attacken und den damit verbundenen Fischgeruch (den ich irgendwann nicht mehr wahrgenommen habe) ohne Weiteres hingenommen habt.

Katha, Max, Laura, Michi, Gü, Lukas und Miri möchte ich für die schöne Zeit in Hirscheegg sowie an vielen gemeinsamen Feierabenden im Kaffeeraum danken. Hier sind natürlich auch die „Neuen“ Christian, Luis, Martin, Melanie und Edu zu nennen.

Bei Miri möchte ich mich für die regelmäßige Versorgung mit Kuchen bedanken. Danke auch an Laura, die uns in den entsprechenden Kaffeepausen mit den neuesten Gerüchten versorgt hat. In diesem Zug möchte ich auch Christian nennen, der diesen



Platz ein Stück weit eingenommen hat. Er schafft es immer wieder, aus wenigen Informationen (und sei es nur ein Vorname), alles über jemanden aufzuspüren, das in den sozialen Medien auffindbar ist, was meistens ein sehr amüsanter Vorgang für die Außenstehenden ist. Bei Lukas möchte ich mich für die unterhaltsamen und lustigen Geschichten, die so manche Mittagspause zu einem Highlight gemacht haben, bedanken, bei Martin dafür, dass er für jeden Spaß zu haben ist und beim Feierabend immer für gute Laune sorgt. Luis bin ich dankbar, dass er ein sehr angenehmer und hilfsbereiter „Auswertebereich-Nischen-Buddy“ ist und auch immer für einen flotten Spruch zu haben. Allerdings habe ich es immer noch nicht ganz überwunden, dass du unsere „Bromance“ einfach so beendet hast. Gü danke ich für die gelegentliche Versorgung des Arbeitskreises mit Brauerei-Erzeugnissen aus seiner oberbayrischen Heimat.

Vielen Dank an Michi, Gü, Luis und Christian für das Korrekturlesen der Arbeit sowie Lukas, Melanie und Edu für die gemeinschaftliche Korrektursession. Für die Korrektur der englischen Zusammenfassung möchte ich mich bei Dr. Rian Dewhurst bedanken.

Ebenso gilt mein Dank meinen Praktikanten und Bacheloranden Ashton Murrell, Vivien Zeh und Johannes Emmert, die mir einen Teil der praktischen Arbeit abgenommen haben.

Miri möchte ich ganz herzlich danke sagen für das Messen einiger Kristallstrukturen und für die Geduld und die Versuche, selbst aus den schleimigsten Kristallen eine lösbbare Struktur zu bekommen.

Bei Dr. Krzysztof Radacki und Dr. Alexandra Friedrich möchte ich mich für die Hilfe bei Fragen rund um Kristallographie bedanken, außerdem bei Alexandra für das Lösen einer Fehlordnung eines Kristalls. Danke auch an Ludwig, der dabei ebenfalls geholfen hat. Kris bin ich zudem für die Instandhaltung des Rechenclusters, sowie bei technischen Fragen hierzu oder anderen EDV-technischen Problemen dankbar.

Bei Jan möchte ich mich für die Aufnahme der DSC-Messungen sowie bei der anfänglichen Hilfe beim Umgang mit dem Phosphoran bedanken. Leon danke ich für das Anfertigen des Teflon-Aufbewahrungsgefäßes für das Phosphoran.

Laura Wolz, Marie-Luise Schäfer und Dr. Rüdiger Bertermann danke ich für die Aufnahme unzähliger NMR-Spektren und Sondermessungen. Zudem bedanke ich

## Danksagung

---

mich bei Rüdiger für die Hilfe bei der Interpretation einiger Spektren und sonstigen Fragen bezüglich NMR-Spektroskopie.

Florian danke ich für die photophysikalischen Messungen sowie Hilfe bei allen Fragen, die damit zusammen hängen und bei Nils bedanke ich mich für die Aufnahme der Raman-Spektren.

Dr. Nikolai Ignat'ev danke ich für interessante Diskussionen rund um das Phosphoran.

An Liselotte Michels und Sabine Timmroth geht mein Dank für das Messen der Elementaranalysen, an Christoph Mahler für die Aufnahme der Massenspektren. Den Mitarbeitern der Werkstätten Alois Ruf, Manfred Reinhard und Wolfgang Obert, den Glasbläsern Berthold Fertig und Bernhard Werner sowie Alfred Schertzer und Stephan Köper, die bei allen nicht-chemischen Problemen Rat wissen, sei auch gedankt. Außerdem möchte ich mich bei Gertrud Wunderling bedanken, dass sie unseren und alle anderen Kaffeeräume immer in Schuss hält. Danke auch an Cornelia Walter und Birgit Zepke, die bei allen möglichen organisatorischen Fragen behilflich sind.

Bei Michi möchte ich mich bedanken, dass er mich in seinen Freundeskreis integriert hat, wodurch ich viele neue Leute kennen gelernt habe, und für den Urlaub auf den Philippinen (an dieser Stelle auch ein Dankeschön an Tobi und Gregor). Wir waren eine super Truppe und in dem Urlaub hat einfach alles gepasst. Danke auch für das Korrekturlesen der Manuskripte sowie Hilfe bei vielen anderen Kleinigkeiten während der letzten Jahre und insbesondere in den letzten Wochen.

Den „Jungen“ Edu und Melanie wünsche ich viel Erfolg für ihre Master- bzw. Doktorarbeit. Dasselbe gilt natürlich auch für die „Älteren“.

Außerdem möchte ich mich noch bei meinen Freunden Daniel, Nici und Lukas, mit denen ich seit über 25 Jahren befreundet bin, bedanken. Ihr seid einer der Gründe, warum ich immer wieder gerne in die Heimat komme.

Last but not least möchte ich mich von ganzem Herzen bei meiner Familie bedanken. Danke an meine Eltern sowie an meine drei Schwestern, die immer für mich da sind und mir in allen Lebenslagen zur Seite stehen. Ich freue mich immer wieder, nach Hause zu kommen bzw. euch und eure Familien zu besuchen, auch wenn meine Besuche in letzter Zeit rar gesät waren.

**VIELEN DANK!!!!**