

Das Maß aller Ringe – N-heterocyclische Carbene

Thomas Dröge und Frank Glorius*

Elektronische Eigenschaften · Homogene Katalyse ·

Liganden-Design · N-heterocyclische Carbene ·

Sterische Hinderung

Die Quantifizierung und Variation der charakteristischen Eigenschaften von Ligandenklassen ist ein spannendes und lohnenswertes Forschungsgebiet. N-heterocyclische Carbene (NHCs) sind dabei wegen ihres Elektronenreichtums und ihrer Struktur von besonderem Interesse. Deshalb haben NHCs weite Verbreitung als Liganden in der Übergangsmetallkatalyse und der Organometallchemie sowie auch direkt in der Organokatalyse gefunden. Hier wird ein Überblick über die physikochemischen Daten (Elektronik, Sterik, Bindung) von NHCs gegeben, die für das Design, die Anwendung und das mechanistische Verständnis dieser Verbindungen in der Katalyse nützlich sind.

1. Einleitung

Für lange Zeit galten Carbene, zweiwertige Kohlenstoffspezies mit Elektronensextett, als sehr reaktive und kurzlebige, nicht isolierbare Moleküle. Der erste Bericht über ein stabiles (Phosphino)carben^[1] und noch mehr die erste eindeutige Isolierung eines N-heterocyclischen Carbens (das 1,3-Diadamantyl-substituierte Imidazol-2-yliden (IAd); siehe Abbildung 1) sowie dessen Kristallstrukturanalyse durch Arduengo et al. im Jahr 1991 wurden daher begeistert aufgenommen.^[2] Bemerkenswerterweise ist IAd in Abwesenheit von Sauerstoff und Feuchtigkeit bei Raumtemperatur stabil und schmilzt bei 240 °C ohne Zersetzung. Bald danach wurde über viele weitere NHCs berichtet (Abbildung 1), unter anderem über TPT (1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-yliden), das in seiner freien Form kommerziell erhältlich ist.^[3]

Die ungewöhnliche Stabilität der NHCs ist zum Teil eine Folge der Abschirmung durch sterisch anspruchsvolle Substituenten am Ring. Viel wichtiger ist jedoch die elektronische Stabilisierung durch mesomere Wechselwirkung der Stickstoff-Elektronenpaare mit dem leeren p-Orbital des sp^2 -hy-

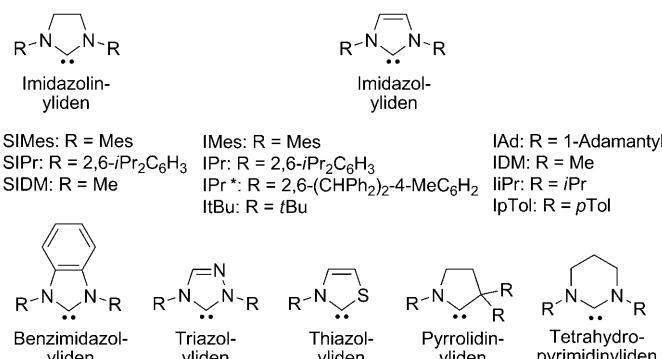
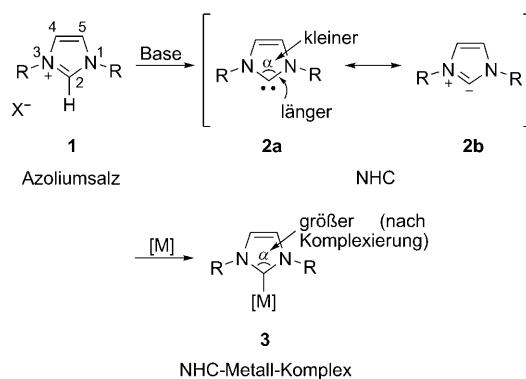


Abbildung 1. Einige der am häufigsten anzutreffenden NHCs und ihre Nomenklatur.^[2f]

bridisierten Carben-Kohlenstoffatoms. Dieses zweite Merkmal zeigt die Bedeutung der Resonanzstruktur **2b** (Schema 1) und erklärt sehr schön, warum NHCs elektronenreiche, also nucleophile Spezies sind, während andere Carbene im Allgemeinen elektrophilen Charakter haben. Dennoch wird der Stellenwert der Resonanzstruktur **2a** eindeutig durch den Vergleich der Strukturen des Imidazol-2-ylidens **2** und des entsprechenden Imidazoliumsalzes **1** untermauert (Schema 1): die C2-N-Bindungen im Carben sind länger, und der N-C-N-Winkel ist kleiner als im Imidazoliumsalz; beide Befunde weisen auf einen erhöhten σ -Bindungscharakter in **2** und damit auf die Bedeutung von **2a** hin.^[4]

[*] Dipl.-Chem. T. Dröge, Prof. Dr. F. Glorius
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Organisch-Chemisches Institut
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-833-3202
E-Mail: glorius@uni-muenster.de
Homepage: <http://www.uni-muenster.de/Chemie.oc/glorius/index.html>



Schema 1. Vergleich der Strukturmerkmale von Azoliumsalzen, NHCs und NHC-Metall-Komplexen.

Obwohl NHCs also in vielen Fällen stabil und isolierbar sind, handelt es sich bei ihnen immer noch um empfindliche Verbindungen. Während Monoaminocarbene Wasserstoff und Ammoniak bei niedrigen Temperaturen spalten, reagieren Diaminocarbene nur mit O₂ und H₂ in Gegenwart eines geeigneten Katalysators. Beide Carbenklassen sind sehr empfindlich gegenüber Feuchtigkeit (H₂O) und anderen Elektrophilen.^[5,6]

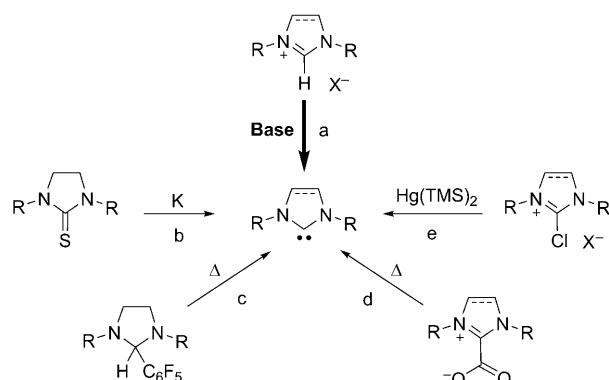
In den letzten zwei Jahrzehnten sind NHCs zu allgegenwärtigen Liganden in der metallorganischen Chemie und zu bedeutenden Organokatalysatoren geworden. Es sollte jedoch nicht vergessen werden, dass die ersten NHC-Metall-Komplexe bereits durch Wanzlick und Schönherr^[7] sowie Öfele^[8] im Jahr 1968 beschrieben worden sind. Darüber hinaus wurde über den Einsatz von Thiazolylidenen in der organokatalysierten Umpolung – wenn auch zu dieser Zeit noch nicht gut verstanden – bereits 1943 berichtet.^[9,10] Seit diesen frühen Tagen werden Thiazolylidene und verwandte NHCs als Organokatalysatoren in zahlreichen hochinteressanten Reaktionen eingesetzt.^[11]

Im Jahr 1995 berichteten Herrmann et al. über die erste Verwendung von NHCs als Liganden in der Übergangsmetallkatalyse.^[12] Diese Veröffentlichung mit dem Titel *Metallkomplexe heterocyclischer Carbene – ein neues Katalysator-Strukturprinzip in der homogenen Katalyse* war der Ausgangspunkt für eine enorme Zahl an Veröffentlichungen über

katalytische Anwendungen von NHCs in Übergangsmetall-katalysierten Metathese- oder Kreuzkupplungsreaktionen.^[13] Der einfache Zugang zu strukturell verschiedenenartigen NHCs und ihre charakteristischen Eigenschaften machen sie zu sehr attraktiven Liganden und Katalysatoren.^[13] Viele NHCs sind außerordentlich gute Elektronendonoren und sterisch anspruchsvoll, und die resultierenden Carben-Metall-Bindungen sind meist sehr stabil. Die Möglichkeit, diese drei unterschiedlichen Eigenschaften zu quantifizieren sowie zu variieren und zu maximieren, ist äußerst wünschenswert, da sie das Design, die Auswahl und die Nutzung von maßgeschneiderten NHC-Liganden und -Katalysatoren für eine bestimmte Anwendung ermöglicht. Im Folgenden geben wir einen Überblick über grundlegende physikochemische Daten von NHCs (Elektronik, Sterik, Bindung), die für das Design, die Anwendung und das mechanistische Verständnis dieser Verbindungen in der Katalyse nützlich sind.

2. Erzeugung freier NHCs

Mehrere Methoden erlauben die Bildung von freien NHCs, wobei die Deprotonierung einer Azoliumsalz-Vorstufe bei weitem am häufigsten verwendet wird (Schema 2a).^[14] Die Vorteile dieser Methode sind die gute Verfügbarkeit und Stabilität der Azoliumsalze und die eher milden Bedingungen für die Deprotonierung dieser Carben-



Schema 2. Die wichtigsten Methoden zur Erzeugung freier NHCs; TMS = Trimethylsilyl. Für Einzelheiten siehe Text.



Thomas Dröge, geboren 1982 in Wiedenbrück, studierte Chemie an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster. Seit Erlangung des Diplom im Jahr 2008 ist er Doktorand in der Arbeitsgruppe von Prof. F. Glorius. Er beschäftigt sich dort mit der Synthese und Anwendung neuartiger N-heterocyclischer Carbene sowie der Entwicklung neuer Methoden zur Übergangsmetallkatalysierten C-H-Bindungsaktivierung.



Frank Glorius erhielt seine chemische Ausbildung an der Universität Hannover, der Stanford University (Prof. Paul A. Wender), dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr, der Universität Basel (Prof. Andreas Pfaltz) und der Harvard University (Prof. David A. Evans). Seine unabhängige Forschung begann er 2001 am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung (Mentor: Prof. Alois Fürstner). Ende 2004 trat er eine C3-Professur an der Philipps-Universität Marburg an, und seit 2007 ist er Lehrstuhlinhaber an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster. Sein Forschungsprogramm dient der Entwicklung neuer Katalysekonzepte und ihrer Implementierung in der organischen Synthese.

vorstufen. Oft ist jedoch das Abtrennen des freien NHC von der protonierten Base nicht trivial und wird in vielen Fällen auch gar nicht versucht. Die Kenntnis der pK_a -Werte ist bei dieser Methode sehr hilfreich und bietet zudem einen Einblick in die Basizität des freien NHC. Der pK_a -Wert der konjuguierten Säure eines Imidazol-2-ylidens in DMSO beträgt laut Alder et al. rund 24.^[15] Seit 2004 gab es zwar einige ausführlichere Berichte über pK_a -Werte von Azoliumsalzen, jedoch ist die Datenmenge immer noch recht klein. Der pK_a -Wert der 2-Position von Imidazoliumsalzen reicht von 16 bis 23 (in DMSO; Tabelle 1, Einträge 4, 6–9). Neben dem großen

Tabelle 1: pK_a -Werte einiger Azoliumsalze in DMSO.

Eintrag	Azoliumkation	pK_a	Eintrag	Azoliumkation	pK_a
1		(33.0 in H_2O , 4-Position) ^[16a]	6		22.0 ^[16c] 21.1 ^[16b] (23.0 in H_2O) ^[16d]
2		27.9 ^[16b]	7		(21.6 in H_2O) ^[16d]
3		27.1 ^[16b]	8		19.7 ^[16c]
4		23.2 ^[16c]	9		16.1 ^[16b]
5		22.3 ^[16b]	10		14.5 ^[16b] (19.5 in H_2O) ^[16d]

Einfluss der N-Substituenten gilt es, den des Heterocyclus zu berücksichtigen. In DMSO nimmt die Acidität ausgehend vom Tetrahydropyrimidiniumsalz (Eintrag 3) über das Imidazoliniumsalz und die Imidazoliumsalze (Einträge 4–9) bis zum Thiazoliumsalz (Eintrag 10) stark zu. Die Deprotonierung der 4-Position des Azoliumsalzes, die deutlich weniger sauer ist, führt zur Bildung eines abnormalen, in der Regel elektronenreicheren (siehe unten) NHC (Tabelle 1, Eintrag 1).

Neben der Deprotonierung von Azoliumsalzen existieren einige seltener angewendete Methoden zur Generierung freier NHCs (Schema 2), die einige attraktive Aspekte aufweisen, z. B. eine einfachere Reinigung oder eine langsame In-situ-Bildung des NHC.^[17]

- Entschwefelung von Thioharnstoffen mit geschmolzenem Kalium in siedendem THF (Schema 2b). Ein attraktives Merkmal dieser Methode ist die Unlöslichkeit des Begleitprodukts (Kaliumsulfid) in THF.^[18]
- Vakuumpyrolyse unter Entfernung der (flüchtigen) Begleitprodukte wie MeOH, CHCl₃, CHF₃ oder C₆F₅H wurde für die Bildung von Imidazolinylidene und Thiazolylidene verwendet (Schema 2c).^[19] Beispielsweise wurde auf diesem Weg das stabile Carben TPT erhalten.^[3]
- Die Verwendung von NHC-CO₂- oder NHC-Metall-Addukten (Sn^{II}, Mg^{II}, Zn^{II}) für die In-situ-Bildung von NHCs

(Schema 2d). Diese Verbindungen wurden geschickt als verzögert wirkende Katalysatoren in der Polyurethansynthese genutzt, einem Gebiet von großer industrieller Relevanz.^[20]

- Behandlung von Chloramidinium- und 2-Chlorazoliumsalzen mit Bis(trimethylsilyl)quecksilber führt zu elementarem Hg, TMSCl und dem metallfreien Carben (Schema 2e).^[21] Die 2-Chlorazoliumverbindungen können auch für die Bildung von NHC-Metall-Komplexen durch oxidative Addition an die C-Cl-Bindung genutzt werden.^[22]

Bei der Charakterisierung von NHCs ist die chemische Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms im ¹³C-NMR-Spektrum ziemlich charakteristisch (Abbildung 2). Für die

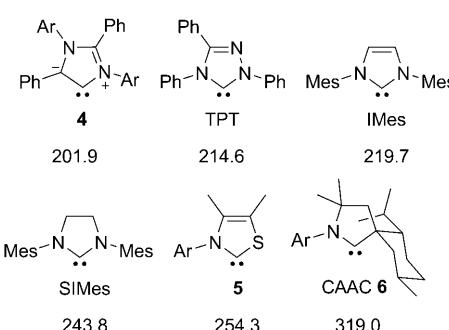


Abbildung 2: Chemische Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms (in ppm) im ¹³C-NMR-Spektrum für einige prominente NHCs; Ar=2,6-Diisopropylphenyl.

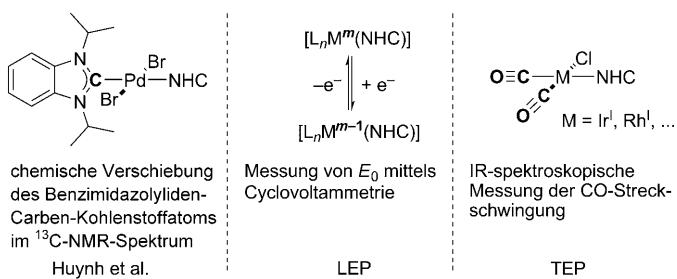
meisten NHCs liegt dieses Signal zwischen 200 und 330 ppm, einem Bereich, in dem nur wenige andere funktionelle Gruppen auftreten (Tabelle 2). Während gesättigte Imidazolinylidene und acyclische Diaminocarbene tieffeldverschobene ¹³C-NMR-Signale bei rund 235–260 ppm liefern, findet man für Imidazolylidene das Signal des Carben-Kohlenstoffatoms im Bereich 210–220 ppm. Der Austausch eines Stickstoffatoms durch Schwefel oder Kohlenstoff unter Bildung der entsprechenden Thiazolylidene bzw. cyclischen (Alkyl)(amino)carbene (CAACs)^[24] führt zu deutlich tieffeldverschobenen Signalen (Abbildung 2). Darüber hinaus wurde ein Trend zwischen den chemischen Verschiebungen verschiedener NHC-Klassen im ¹³C-NMR-Spektrum und deren N-C-N-Winkel bemerkt: je größer die chemische Verschiebung, desto größer der N-C-N-Winkel.^[23b] Das Carben-Kohlenstoffatom wird durch Komplexierung des nucleophilen NHC mit Hauptgruppenelementen oder Übergangsmetallen deutlich abgeschirmt und dient somit als empfindliche Sonde für die Bildung des jeweiligen Addukts (Einträge 14–32 in Tabelle 2).

3. Elektronischer Charakter von NHCs

Eines der charakteristischsten Merkmale der NHCs ist ihr außergewöhnlicher Elektronenreichtum. Mit mehreren Me-

Tabelle 2: Chemische Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum und N-C-N-Bindungswinkel der freien NHCs und ihrer Übergangsmetallkomplexe.

Eintrag	Ligand oder Komplex	δ [ppm]	N-C-N [$^{\circ}$]	Lit.	Eintrag	Ligand oder Komplex	δ [ppm]	N-C-N [$^{\circ}$]	Lit.
1	abnormales NHC 4	201.9 ^[a]	101.0	[25a]	17	$[(\text{IMes})\text{CuCl}]$	178.7 ^[c]	–	[25j]
2	IAd	211.4 ^[a]	102.2	[1a]	18	$[(\text{IMes})\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]$	180.9 ^[c]	103.1	[25k]
3	ItBu	213.2 ^[a]	102.3	[25b]	19	$[(\text{IMes})\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]$	183.5 ^[c]	103.5	[25l]
4	TPT	214.6 ^[b]	100.1	[3]	20	$[(\text{IMes})\text{AgCl}]$	185.0 ^[c]	–	[25m]
5	IDM	215.2 ^[a]	–	[25c]	21	$[(\text{IMes})\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]$	185.7 ^[b]	103.8	[25n]
6	IMes	219.7 ^[a]	101.4	[25c]	22	$[(\text{IMes})\text{Ni}(\text{allyl})\text{Cl}]$	186.2 ^[b]	–	[25o]
7	IPr	220.6 ^[b]	101.4	[25d]	23	$[(\text{IMes})_2\text{Pd}]$	186.2 ^[b]	101.8, 102.0	[25p]
8	IPrCl	220.6 ^[b]	101.2	[25d]	24	$[(\text{IMes})_2\text{Ni}]$	193.2 ^[b]	101.5, 102.5	[25q]
9	SIMes	243.8 ^[a]	104.7	[25e]	25	$[(\text{SIMes})\text{AuBr}_3]$	172.3 ^[c]	112.9	[25h]
10	SIPr	244.0 ^[a]	–	[25d]	26	$[(\text{SIMes})\text{AuCl}]$	195.0 ^[c]	109.3	[25i]
11	<i>N,N</i> -Dimesityltetrahydropyrimidinylen	244.9 ^[b]	114.7	[25f]	27	$[(\text{SIMes})\text{AuBr}]$	198.1 ^[c]	–	[25h]
12	5	254.3 ^[a]	104.2	[25g]	28	$[(\text{SIMes})\text{CuCl}]$	202.8 ^[c]	–	[25r]
13	CAAC 6	319.0 ^[a]	106.5	[24a]	29	$[(\text{SIMes})\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]$	207.4 ^[c]	107.1	[25k]
14	$[(\text{IMes})\text{AuBr}_3]$	144.4 ^[c]	106.9	[25h]	30	$[(\text{SIMes})\text{AgCl}]$	207.5 ^[c]	108.5	[25m]
15	$[(\text{IMes})\text{AuCl}]$	173.4 ^[c]	107.0	[25i]	31	$[(\text{SMes})\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]$	211.5 ^[c]	107.9	[25n]
16	$[(\text{IMes})\text{AuBr}]$	176.7 ^[c]	–	[25h]	32	$[(\text{SIMes})\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]$	212.0 ^[c]	–	[25s]

[a] In $[\text{D}_8]\text{THF}$. [b] In $[\text{D}_6]\text{Benzol}$. [c] In $[\text{D}]\text{Chloroform}$.**Abbildung 3.** Methoden zur Bestimmung der Donorstärke von NHC-Liganden.

thoden^[26] können die Elektronendonoreigenschaften eines Liganden quantifiziert werden (Abbildung 3), oder mit anderen Worten, kann der Einfluss eines Liganden auf die elektronische Natur des Metallkomplexes bestimmt werden.

Die vermutlich neueste Methode nutzt die chemische Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms eines Benzimidazolylidenpalladium(II)-Komplexes als Sonde zur Messung der Donorstärke eines zusätzlichen NHC-Liganden (Abbildung 3, links). Mit dieser Methode haben Huynh et al. zehn NHC-Liganden durch die Bildung der entsprechenden Heterobis(carben)palladium(II)-Komplexe und die Analyse ihrer ^{13}C -NMR-Spektren elektronisch klassifizieren können.^[27]

Eine weitere nützliche Methode, die von Lever et al. entwickelt wurde, basiert auf der Messung der elektrochemischen E_0 -Werte von Redoxpaaren einer Serie von $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ -Komplexen, die den interessierenden Liganden enthalten (Abbildung 3, Mitte). Die Daten für die einzelnen Liganden werden anschließend in die elektronischen Parameter nach Lever (LEPs) umgewandelt.^[28] Obwohl es möglich ist, diese Werte mit denen anderer Ligandenklassen zu korrelieren, wurden bisher nur für wenige NHC-Liganden LEP-Werte bestimmt, was nicht zuletzt auch dem mangelnden Zugang zu elektrochemischen Apparaten geschuldet sein kann.^[29]

Eine etablierte Methode zur Bestimmung der Elektronendonorfähigkeit von Liganden ist die Synthese von $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ -Komplexen. Diese Methode nutzt die Tatsache, dass Elektronendichte von einem Liganden nicht nur auf das Metall, sondern auch weiter in das π^* -Orbital eines CO-Liganden übertragen wird. Die im IR-Spektrum ablesbare Frequenz der CO-Streckschwingung (ν_{CO}), die kleiner wird, je stärker elektronenschiebend der Ligand ist, ist ein direktes Maß für den Elektronenreichtum des Liganden L und wird auch als Tolmans elektronischer Parameter (TEP) bezeichnet (Abbildung 3, rechts).^[30] Dieses von Tolman entwickelte und populär gemachte Modell baut auf Pionierarbeiten von Strohmeier und Müller^[31] sowie Bigorgne et al.^[32] auf.

Für die Untersuchung von NHC-Liganden hat sich wegen der Toxizität der Nickelkomplexe und wegen auftretender Stabilitätsprobleme die Synthese und Analyse der leichter handhabbaren $[\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$ - und $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$ -Komplexe durchgesetzt. Die erhaltenen ν_{CO} -Werte sind ebenso aussagekräftig wie die Ni-basierten TEP-Werte, und im Fall der Ir-Komplexe lassen sie sich aufgrund von Referenzstudien von Crabtree et al.^[33] und Nolan et al.^[25k] auch anhand linearer Regression in die TEP-Werte umrechnen [Gl. (1)].^[34]

$$\text{Ir zu Ni : } \text{TEP} [\text{cm}^{-1}] = 0.8475 \tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av/Ir}} [\text{cm}^{-1}] + 336.2 [\text{cm}^{-1}] \quad (1)$$

Plenio et al. konnten analog die gemittelten Frequenzen der CO-Schwingungen mehrerer Dicarbonylchloroiridium- und Dicarbonylrhodium-Carben-Komplexe korrelieren.^[35,36] Eine geringfügige Erweiterung von Plenios Datensatz mit zusätzlichen literaturbekannten $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av}}$ -Werten (Tabelle 3) ergibt die Regressionsgleichungen (2) und (3) mit einem sehr

$$\text{Rh zu Ir : } \tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av/Ir}} [\text{cm}^{-1}] = 0.9441 \tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av/Rh}} [\text{cm}^{-1}] + 98.9 [\text{cm}^{-1}] \quad (2)$$

$$\text{Ir zu Rh : } \tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av/Rh}} [\text{cm}^{-1}] = 1.0356 \tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av/Ir}} [\text{cm}^{-1}] - 56.9 [\text{cm}^{-1}] \quad (3)$$

guten Regressionskoeffizienten R^2 von 0.98. In Abbildung 5 ist der Datensatz, der für die erweiterte Korrelation verwendet wurde, graphisch dargestellt. Natürlich ermöglichen

Tabelle 3: $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av}}$ -Werte (in cm^{-1}) der in CH_2Cl_2 gemessenen $[\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$ - und $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$ -Komplexe.

Eintrag	Ligand	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av/Rh}}$	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av/Ir}}$	TEP ^[a]	Eintrag	Ligand	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av/Rh}}$	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av/Ir}}$	TEP ^[a]
1	29 ^[b]	2045.7	2032.5	2058.7	10	IMes	2038.5	2023.1	2050.8
2	7a ^[g]	2046.0	2030.5	2057.0	11	7d ^[g]	2037.5	2022.0	2049.8
3	33a ^[c]	2046.0	2030.0	2056.6	12	32b ^[c]	2035.0	2022.0	2049.8
4	7b ^[g]	2043.5	2027.5	2054.5	13	8d ^[g]	2035.5	2021.0	2049.0
5	8b ^[g]	2042.0	2025.5	2052.8	14	26 ^[d]	2035.5	2020.5	2048.6
6	7c ^[g]	2040.5	2025.0	2052.4	15	IpTol	2035.5	2019.5	2047.7
7	SiMes	2040.5	2024.6	2052.0	16	37 ^[e]	2032.0	2017.5	2046.0
8	8c ^[g]	2040.5	2024.0	2051.5	17	24 ^[d]	2030.5	2015.5	2044.3
9	liPr	2037.5	2024.0	2051.5	18	9 ^[f]	2016.0	2002.0	2032.9

[a] Die Werte wurden durch lineare Regression mithilfe von Gleichung (1) berechnet.^[25k] [b] Siehe Abbildung 11. [c] Siehe Schema 3. [d] Siehe Abbildung 10. [e] Siehe Abbildung 14. [f] Siehe Abbildung 6. [g] Siehe Abbildung 4.

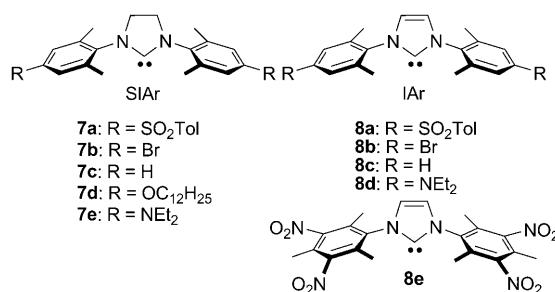


Abbildung 4: Von Plenio et al. synthetisierte Serie von NHC-Liganden mit veränderten elektronischen Eigenschaften.^[35, 37]

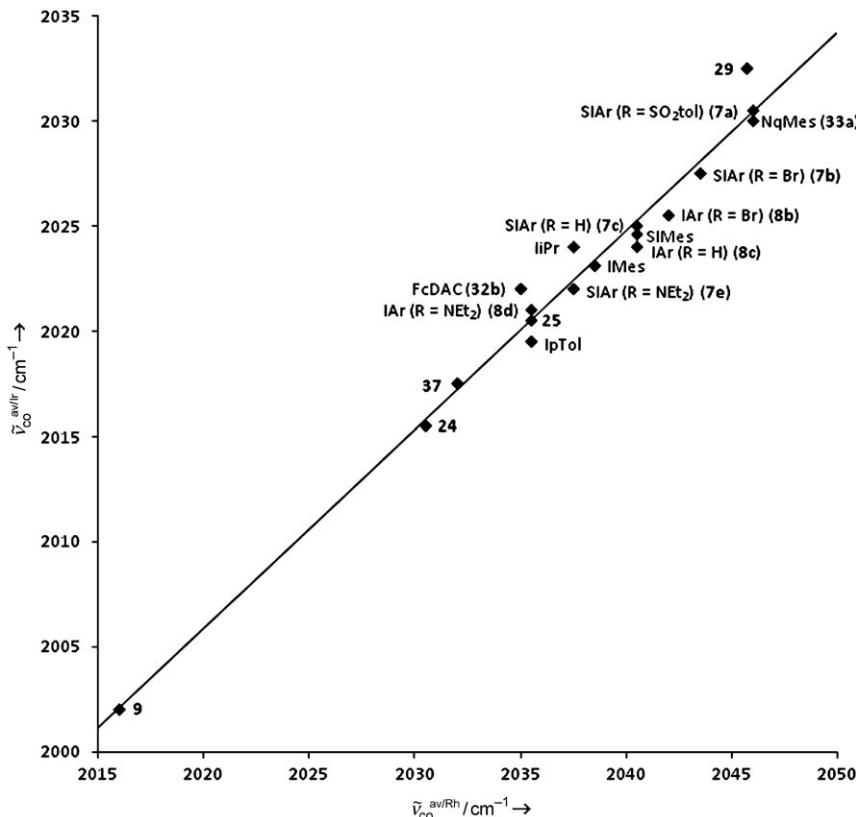


Abbildung 5: Korrelation der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av}}$ -Werte der $[\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$ - und $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$ -Komplexe, die zu Gleichung (2) führen.

diese Daten auch eine Korrelation zwischen Rh- und Ni-Komplexen [Gl. (4)].^[37] Mit den Gleichun-

$$\text{Rh zu Ni : } \text{TEP} [\text{cm}^{-1}] = 0.8001 \tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av/Rh}} [\text{cm}^{-1}] + 420.0 [\text{cm}^{-1}] \quad (4)$$

gen (1)–(4) können die $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Werte von bisher unbekannten Ir-, Rh- oder Ni-Komplexen berechnet werden, was den direkten Vergleich der Systeme ermöglicht (z.B. Einträge mit der Fußnote [e] in Tabelle 4). Es ist jedoch wichtig zu beachten, dass die Daten nur korrekt verglichen werden können, wenn die IR-Messungen in der gleichen Weise durchgeführt wurden, z.B. im gleichen Lösungsmittel (meist in CH_2Cl_2). Andernfalls können die $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Werte erheblich variieren, und ein direkter Vergleich ist dann nicht ratsam.^[38]

Alternativ können die $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Werte auch mit großer Genauigkeit quantenchemisch berechnet werden, wie erst vor kurzem durch zahlreiche ausgezeichnete Publikationen gezeigt wurde.^[39] Diese Berechnungen sind sehr zeiteffizient, und sie ermöglichen die Untersuchung von NHC-Liganden unabhängig davon, ob sie bereits synthetisiert wurden oder nicht. Daher sollten diese Berechnungen als Entscheidungshilfe dafür dienen, ob Liganden die gewünschten elektronischen Eigenschaften für eine gegebene Anwendung haben.

Die erhaltenen TEP-Werte zeigen eindeutig den Elektronenreichtum der NHC-Liganden (Tabelle 4), wobei die meisten NHCs deutlich elektronenreicher sind als Phosphanliganden. Es ist bemerkenswert, dass die in der Katalyse weitverbreiteten NHC-Liganden, wie IMes oder IPr, nur wenig in ihren elektronischen Eigenschaften variieren. Ein Grund dafür könnte sein, dass sich – anders als bei anderen Liganden – die Substituenten nicht direkt am Donoratom befinden, sondern an der Peripherie des Ligandensystems angebracht sind. Die Bandbreite der elektronischen Variation der NHCs konnte jedoch in den vergangenen Jahren stark erweitert werden, und es sollen hier drei interessante Entwicklungen hervorgehoben werden:

- Entwicklung von NHC-Ligandenfamilien mit graduell unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften
- Änderung der elektronischen Eigenschaften durch die Wahl des Heterocyclus
- Schaltbare NHCs

Tabelle 4: Vergleich von $\bar{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av/ir}}$ -Werten (in cm^{-1}) und den daraus berechneten TEP-Werten für eine Vielzahl an NHCs.

Eintrag	Ligand	$\bar{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av/ir}}$	TEP ^[a]	Eintrag	Ligand	$\bar{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av/ir}}$	TEP ^[a]
1	PPh_3	–	2068.9 ^[b]	28	12a ^[k]	2023.2 ^[e]	2050.8
2	21 ^[f]	–	2065.3 ^[c]	29	IMes	2023.1	2050.7 ^[b]
3	20 ^[f]	–	2061.5 ^[c]	30	ICy	2023.0	2049.6 ^[b]
4	31a ^[g]	2035.0	2060.9	31	ItBu	2022.3	2050.1
5	32a ^[g]	2035.0	2060.9	32	32b ^[g]	2022.0	2049.8
6	8e ^[m]	2034.5 ^[d]	2060.4	33	7e ^[m]	2022.0	2049.8
7	19 ^[f]	–	2060.0 ^[c]	34	IAd	2021.6	2049.5
8	34a ^[g]	2032.7	2058.9	35	8d ^[m]	2021.0	2049.0
9	29 ^[h]	2032.5	2058.7	36	26 ^[i]	2020.5	2048.6
10	TPT	2030.8	2057.3	37	CAAC 18 ^[j]	2020.4 ^[e]	2048.5
11	7a ^[m]	2030.5	2057.0	38	22 ^[i]	–	2048.3 ^[c]
12	33a ^[g]	2030.0	2056.6	39	31b ^[g]	2020.0	2048.2
13	PCy ₃	2029.5	2056.2 ^[b]	40	IpTol	2019.5	2047.7
14	8a ^[m]	2029.5	2056.2	41	15d ^[k]	2019.1	2047.4
15	IPrCl	2028.3	2055.2	42	12b ^[k]	2018.6 ^[e]	2046.9
16	7b ^[m]	2027.5	2054.5	43	23 ^[i]	2018.1 ^[e]	2046.6
17	SIDM	2026.0	2053.2	44	33b ^[g]	2017.5	2046.0
18	IDM	2025.0	2052.4	45	37 ^[i]	2017.5	2046.0
19	7c ^[m]	2025.0	2052.4	46	27 ^[i]	2017.2 ^[e]	2045.8
20	SIPr	2024.9	2052.3 ^[b]	47	34b ^[g]	2016.2	2044.9
21	SIMes	2024.6	2051.5 ^[b]	48	24 ^[i]	2015.5	2044.3
22	7d ^[m]	2024.6 ^[e]	2052.0	49	12c ^[k]	2014.4 ^[e]	2043.4
23	25 ^[i]	2024.1 ^[e]	2051.6	50	CAAC 6	2013.0	2042.2
24	8b ^[m]	2024.0	2051.5	51	10 ^[n]	2004.8 ^[e]	2035.2
25	IiPr	2024.0	2051.5	52	28 ^[i]	2003.0	2033.7
26	IPr	2023.9	2051.5 ^[b]	53	9 ^[n]	2002.0	2032.9
27	IBiox6	2023.5	2051.1	54	11 ^[n]	2000.6 ^[e]	2031.7

[a] Durch lineare Regression mithilfe von Gleichung (1) berechnet.^[25k] [b] Experimentell bestimmt.^[30, 53] [c] Quantenchemisch berechnet.^[39a] [d] Durch Korrelation des experimentell ermittelten E_0 -Werts mit dem $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ -Wert des jeweiligen $[\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$ -Komplexes berechnet.^[35, 37] [e] Durch lineare Regression mithilfe von Gleichung (2) berechnet, wobei der experimentell ermittelte $\bar{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av}}$ -Wert des $[\text{RhCl}(\text{CO})_2\text{L}]$ -Komplexes verwendet wurde. [f] Siehe Abbildung 9. [g] Siehe Schema 3. [h] Siehe Abbildung 11. [i] Siehe Abbildung 10. [j] Siehe Abbildung 8. [k] Siehe Abbildung 7. [l] Siehe Abbildung 14. [m] Siehe Abbildung 4. [n] Siehe Abbildung 6.

$\Delta(\text{TEP}) = 7.4 \text{ cm}^{-1}$). Interessanterweise gelang es Fürstner et al.,^[38] die elektronischen Eigenschaften von Imidazolylidenen, die sich von Pyridin ableiten (**13**), mithilfe einer eleganten Through-Space-Wechselwirkung zu variieren (Abbildung 7).

Organ et al.^[42] (**14a–c**), Glorius et al.^[43] (**15a–d**), Bielawski et al.^[44] (**16a–c**) und Herrmann et al.^[45] (**17a–c**) modifizierten die elektronischen Eigenschaften durch Substitution des NHC-Rückgrats (Abbildung 7). Während im Fall von **14** (große Distanz) und **15** (Alkylsubstituenten) nur recht kleine Variationen beobachtet wurden, sind sie bei den Ligandenfamilien **16** und **17** wesentlich größer.

Bemerkenswert sind auch die IBiox-^[13k, 46] und CAAC-Ligandenfamilien,^[24] von denen prominente Mitglieder in Abbildung 8 gezeigt sind. Die cyclohexylsubstituierten Liganden IBiox6 und CAAC **18** sind konformativ flexibel und haben daher einen flexiblen sterischen Anspruch.^[46b,c] IBiox[$(-)$ -menthyl]^[46c] und CAAC **6**^[24a,b] tragen hingegen zusätzliche *i*Pr- und Me-Substituenten und sind somit starrer. Dies führt nicht nur zu einer enormen Erhöhung des sterischen Anspruchs, sondern auch zu

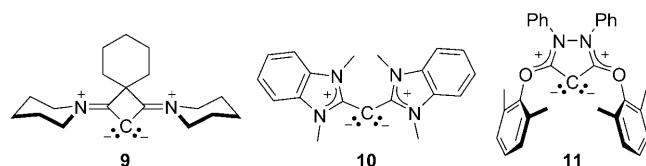
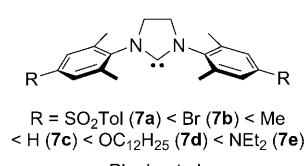


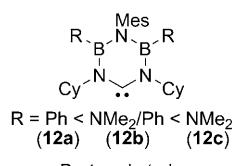
Abbildung 6. Einige gewinkelte Allene und Carbodicarbene.^[40]

3.1. Entwicklung von NHC-Ligandenfamilien mit graduell unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften

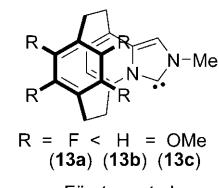
In einer systematischen Studie haben Plenio et al.^[29a] eine Reihe von *N,N'*- diarylsubstituierten NHCs hergestellt, die sich nur in den *para*-Substituenten unterscheiden (**7**; Abbildung 7). Dies erlaubt die Variation der elektronischen Eigenschaften über einen weiten Bereich, wobei der sulfonylsubstituierte Ligand **7a** elektronisch vergleichbar mit PCy₃ und der NEt₂-substituierte Ligand **7e** vergleichbar mit IAd ist (Tabelle 4, Einträge 11 bzw. 33; $\Delta(\text{TEP}) = 7.2 \text{ cm}^{-1}$). Eine ähnliche Verschiebung erhielten Bertrand et al.^[41] für die Variation der Borsubstituenten in borhaltigen Sechsring-NHCs (**12**, Abbildung 7, Tabelle 4, Einträge 28, 42 und 49;



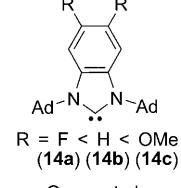
Plenio et al.



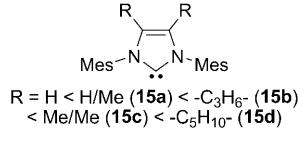
Bertrand et al.



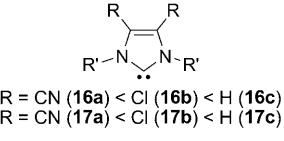
Fürstner et al.



Organ et al.



Glorius et al.



Bielawski et al. (**16a–c**, $R' = \text{Me}$)
Herrmann et al. (**17a–c**, $R' = \text{Bn}$)

Abbildung 7. Serien von NHCs mit einstellbaren elektronischen Eigenschaften.

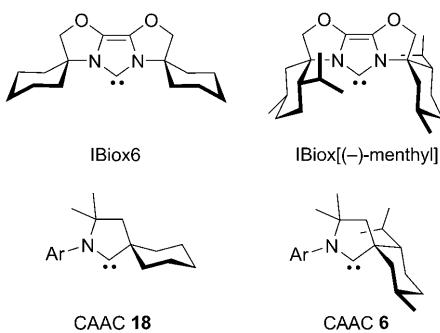


Abbildung 8. Eng verwandte cyclohexyl- und menthylsubstituierte IBiox- und CAAC-Liganden; Ar = 2,6-Diisopropylphenyl.

einer deutlichen Steigerung des Elektronenreichtums (**18** verglichen mit **6**: $\Delta(\text{TEP}) = -6.3 \text{ cm}^{-1}$; Tabelle 4, Einträge 37 und 50).

3.2. Änderung der elektronischen Eigenschaften durch die Wahl des Heterocyclus

Die Art des NHC-Heterocyclus, d.h. die Positionierung und Art der Heteroatome, hat einen großen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des NHC. So handelt es sich beim Oxazolyliden **19**, Thiazolyliden **20** und Triazolyliden **21** um einige der am wenigsten elektronenreichen NHCs (Abbildung 9). Auch wenn die TEP-Werte für diese Systeme bisher nicht experimentell bestimmt wurden, so konnten sie doch quantenchemisch berechnet werden (Abbildung 9).^[39c]

Die Expansion der Ringgröße zu sechs-^[39e] und sieben-gliedrigen Carbenen^[47] hat eine Zunahme des Elektronenreichtums zur Folge (Tabelle 4, Einträge 38, 43 und 48; in

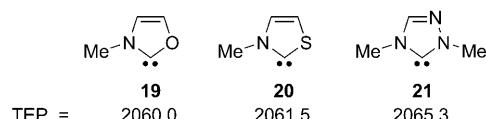


Abbildung 9. Elektronenärmere NHCs und deren quantenchemisch berechnete TEP-Werte.^[39c]

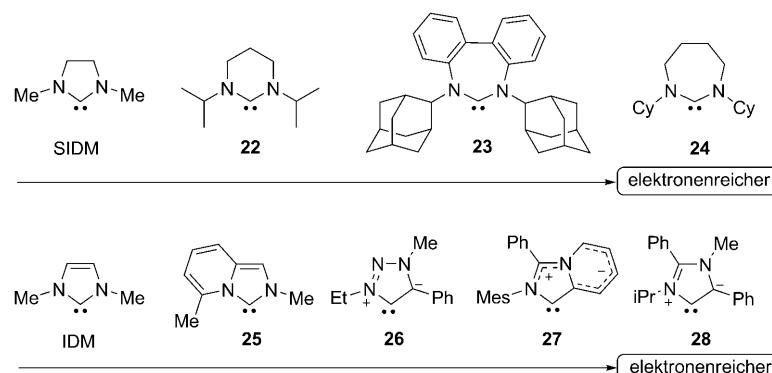
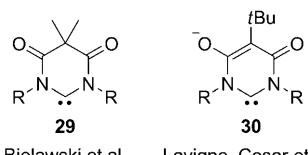


Abbildung 10. Vergleich von Fünf-, Sechs- und Siebenring-NHCs (oben) sowie normalen und abnormalen NHCs (unten).

Abbildung 10 sind die Formeln von **22** und **23** gezeigt). Zudem ist das abnormal pyridoanellierte Carben **27**, das von Lassaletta et al. hergestellt wurde,^[48] ein wesentlich stärkerer Elektronendonator als das normale Imidazo[1,5-*a*]pyridin-3-yliden **25** (Tabelle 4, Einträge 46 bzw. 23; $\Delta(\text{TEP}) = -5.8 \text{ cm}^{-1}$). Unter den abnormalen NHCs ist das 1,2,3-Triazolyliden **26** von Albrecht et al.^[49] eher elektronenärmer, während das Imidazolyliden **28** von Crabtree et al.^[50] sehr stark elektronenschiebend ist (Tabelle 4, Einträge 36 bzw. 52).

Interessant ist der Vergleich der strukturell verwandten Sechsring-NHCs **29** und **30** (Abbildung 11): Während das neutrale NHC **29** bis heute eines der am wenigsten elektronenreichen NHCs ist (Tabelle 4, Eintrag 9), ist das anionische NHC **30** ein viel elektronenreicheres NHC.^[51,52]



Bielawski et al. Lavigne, Cesar et al.

Abbildung 11. Zwei strukturell verwandte Sechsring-NHCs; R = 2,4,6-Trimethylphenyl.

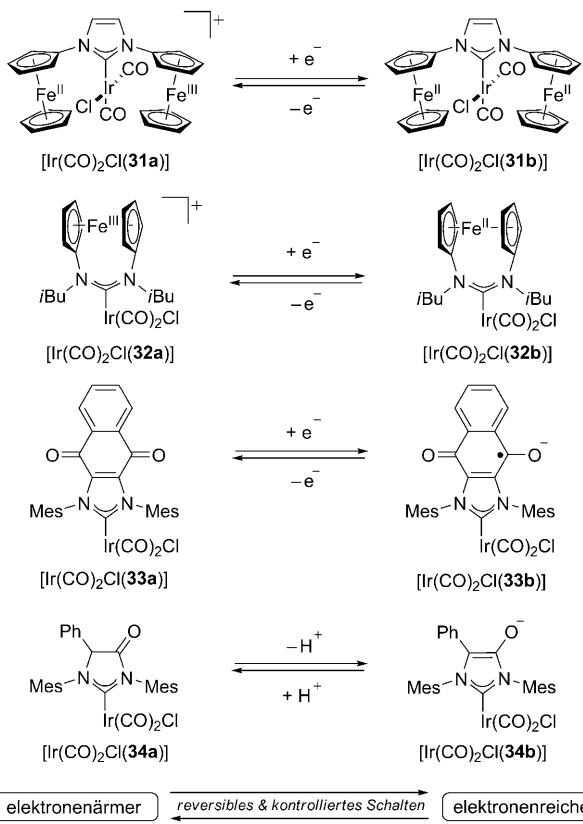
3.3. Schaltbare NHCs

Kürzlich wurden NHC-Liganden entwickelt, deren elektronische Eigenschaften reversibel geschaltet werden können. Bielawski et al.^[53] haben die elektronischen Eigenschaften der NHCs **31–33** (Schema 3) mittels elektrochemischer Oxidation/Reduktion in NHC-Carbonylkomplexen demonstriert (Tabelle 4, Einträge 4, 39; 5, 32; 12, 44). Der Unterschied zwischen den beiden elektronischen Zuständen dieser Systeme liegt bei 10.6 bis 12.7 cm^{-1} (zum Vergleich: der Unterschied im TEP zwischen PPh_3 und PCy_3 beträgt 12.7 cm^{-1}).

Durch Einbau einer Carbonylgruppe gelang Glorius et al. die Synthese eines elektronenarmen NHC-Liganden (**34a**, Schema 3, Tabelle 4, Eintrag 8).^[54a] Interessanterweise kann durch Deprotonierung dieses Liganden, bei der ein Enolat gebildet wird, ein besonders elektronenreiches NHC-System hergestellt werden (**34b**), das von César, Lavigne et al.^[54b,c] und von Glorius et al.^[54a] beschrieben wurde. Protonierung von $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{34b})]$ liefert wieder den Ir-Komplex des elektronenärmeren NHCs **34a**, d.h., bei diesem System handelt es sich um das erste durch Protonierung/Deprotonierung reversibel elektronisch schaltbare NHC-Ligandsystem (Schema 3).^[54a]

Abbildung 12 veranschaulicht den großen Unterschied der elektronischen Zustände der jeweiligen schaltbaren NHCs und gibt zudem eine Übersicht über den Elektronenreichtum ausgewählter NHC-Liganden (siehe auch Tabelle 4).

Maßgeschneiderte NHC-Liganden



Schema 3. Elektronisch schaltbare NHC-Liganden.

4. Sterischer Anspruch von NHCs und NHC-M-Bindungslängen

Form und sterischer Anspruch von NHC-Liganden hängen stark von ihren N-Substituenten ab und lassen sich daher nur schwer allgemein beschreiben. Zudem sind NHCs anisotrop, und eine Rotation um die NHC-Metall-Bindung kann sterische Wechselwirkungen massiv verändern.

Mit der Methode des „verdeckten Volumens“ (buried volume, $\% V_{\text{bur}}$), die von Nolan und Cavallo et al. kürzlich entwickelt und weiter verfeinert wurde, lässt sich der sterische Anspruch verschiedener NHCs elegant mit nur einem Parameter beschreiben.^[26a,56] Das verdeckte Volumen ist der Teil einer um das Metall mit einem bestimmten Radius r gelegten Kugel, der durch den Liganden verdeckt wird (Abbildung 13). Je sterisch anspruchsvoller ein Ligand (in der Koordinationssphäre des Metalls) ist, desto größer ist das verdeckte Volumen. Der Charme dieses Konzepts besteht darin, dass es auch auf andere Ligandenklassen, wie ein- und zweizähnige NHCs, Phosphane oder von Cyclopentadienyl abgeleitete Liganden, anwendbar ist. Dabei ist zu berücksichtigen, dass in die Berechnung des verdeckten Volumens mehrere Parameter einfließen, sodass nur Werte verglichen werden können, die unter Verwendung der gleichen Parameter bestimmt wurden. Ein Kugelradius von 3.5 Å und ein Abstand von 2.0 Å zwischen dem Metall und dem koordinierenden Carbenatom (Tabelle 5) scheinen eine gute Wahl

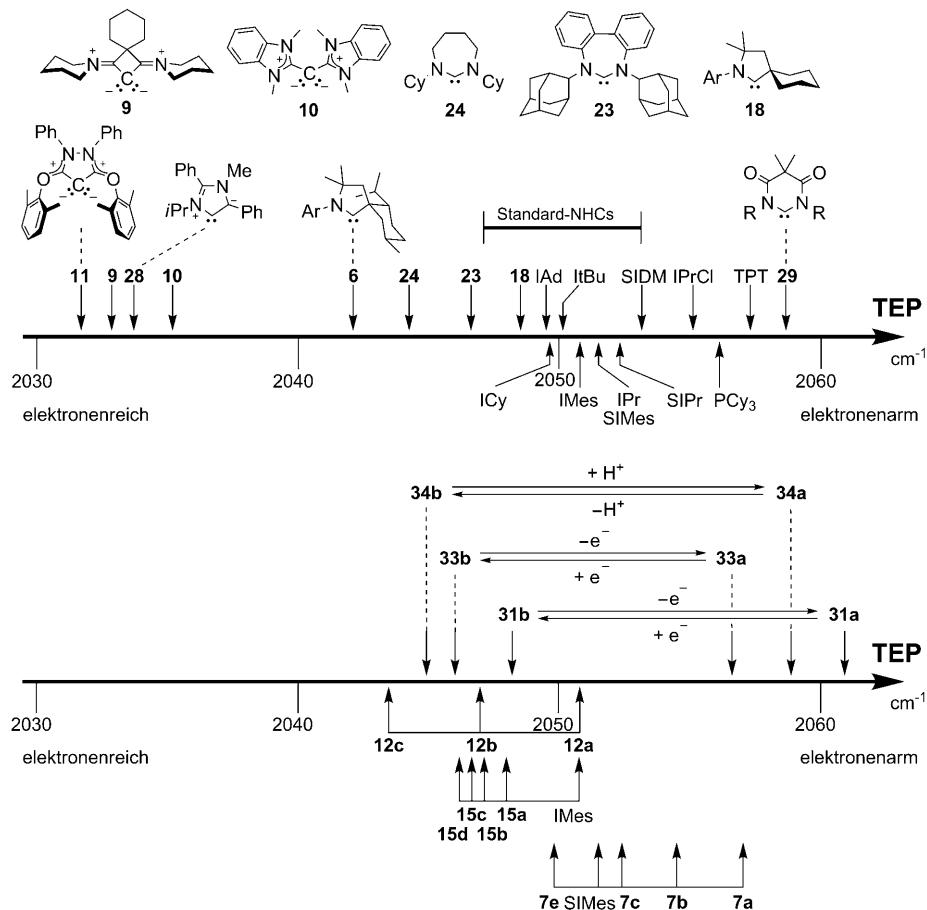


Abbildung 12. Eine Übersicht: Tolmans elektronischer Parameter für ausgewählte NHC-Liganden.

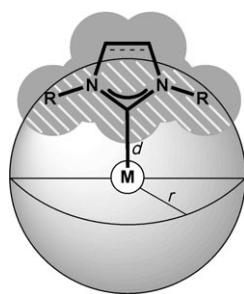


Abbildung 13. Graphische Darstellung des Konzepts des verdeckten Volumens ($\%V_{\text{bur}}$).

Tabelle 5: NHC-M-Bindungslängen (in Å) von NHC-Übergangsmetall-Komplexen abgeleitet aus deren Kristallstrukturen.

Eintrag	NHC-M	Komplex	Lit.	Eintrag	NHC-M	Komplex	Lit.
1	1.983	$[(\text{tBu})\text{AuCl}]$	[57a]	16	1.997, 1.990	$[(\text{IMes})_2\text{Pd}]$	[25p]
2	1.999	$[(\text{IMes})\text{AuCl}]$	[25j]	17	1.957	$[(\text{tBu})\text{Ni}(\text{CO})_2]$	[55]
3	1.983	$[(\text{SIMes})\text{AuCl}]$	[25j]	18	1.971	$[(\text{IMes})\text{Ni}(\text{CO})_3]$	[55]
4	1.942	$[(\text{IPr})\text{AuCl}]$	[25j]	19	1.960	$[(\text{SIMes})\text{Ni}(\text{CO})_3]$	[55]
5	1.979	$[(\text{SIPr})\text{AuCl}]$	[25j]	20	1.979	$[(\text{IPr})\text{Ni}(\text{CO})_3]$	[55]
6	2.016	$[(\text{tBu})\text{AuBr}_3]$	[25h]	21	1.962	$[(\text{SIPr})\text{Ni}(\text{CO})_3]$	[55]
7	2.010	$[(\text{IMes})\text{AuBr}_3]$	[25h]	22	2.114	$[(\text{tBu})\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]$	[25k]
8	2.052	$[(\text{SIMes})\text{AuBr}_3]$	[25h]	23	2.108	$[(\text{IMes})\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]$	[25k]
9	2.048	$[(\text{IPr})\text{AuBr}_3]$	[25h]	24	2.121	$[(\text{SIMes})\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]$	[25k]
10	2.042	$[(\text{SIPr})\text{AuBr}_3]$	[25h]	25	2.079	$[(\text{IPr})\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]$	[25k]
11	2.062	$[(\text{tBu})\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]$	[25n]	26	2.071	$[(\text{SIPr})\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]$	[25k]
12	2.032	$[(\text{IMes})\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]$	[25n]	27	2.105	$[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{IMes})\text{Cl}]$	[57b]
13	2.028	$[(\text{SIMes})\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]$	[25n]	28	2.083	$[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{SIMes})\text{Cl}]$	[26]
14	2.043	$[(\text{IPr})\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]$	[25n]	29	2.086	$[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{IPr})\text{Cl}]$	[57c]
15	2.040	$[(\text{SIPr})\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]$	[25n]	30	2.087	$[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{SIPr})\text{Cl}]$	[26]

zu sein, um den tatsächlichen sterischen Anspruch zu beschreiben.

Es ist weiterhin zu berücksichtigen, dass die Struktur des NHC aus kristallographischen oder quantenchemisch berechneten Daten abgeleitet werden kann. Zusätzlich können verschiedene Objekte (das freie NHC, das Azoliumsalz oder irgendein daraus abgeleiteter Metallkomplex) analysiert werden. Diese unterschiedlichen Datenquellen führen oft zu unterschiedlichen Ergebnissen. Beim Vergleich ist daher Vorsicht geboten.

In einer hervorragenden und sehr umfassenden Studie haben Clavier und Nolan das verdeckte Volumen vieler NHCs in Münzmetallkomplexen untersucht.^[58] Diese Komplexe sind wegen ihrer linearen Struktur ideal für eine solche Studie geeignet, da bei ihnen der sterische Einfluss zusätzlicher Zuschauerliganden auf das Metallzentrum minimiert ist. Im Fall der Phosphane erwies sich Gold(I)-chlorid als vorteilhaft, da viele Kristallstrukturen verfügbar sind und die Gold(I)-Komplexe im Gegensatz zu den analogen Kupfer(I)- und Silber(I)-Komplexen nicht zur Di- oder Tetramerisierung neigen. Zahlreiche Komplexe von $[(\text{NHC})\text{AuCl}]$, $[(\text{NHC})\text{AgCl}]$ und $[(\text{NHC})\text{CuCl}]$ sowie die zugehörigen Kristallstrukturanalysen existieren, und es besteht eine gute Übereinstimmung der aus diesen verschiedenen Metallkomplexen berechneten $\%V_{\text{bur}}$ -Werte (Tabelle 6). Zudem konnten Clavier und Nolan zeigen, dass das Gegenion keinen

großen Einfluss auf das verdeckte Volumen der Gold-Phosphane-Komplexe hat und dass dasselbe auch für die analogen NHC-Komplexe gilt.^[58] Deshalb ist es legitim, die $\%V_{\text{bur}}$ -Werte mehrerer NHC-Münzmetall-Komplexe mit linearer Geometrie direkt zu vergleichen.

NHCs mit Methylgruppen am Stickstoffatom gehören zu den am wenigsten sterisch anspruchsvollen NHCs. Natürlich erhöht eine Vergrößerung der N-Substituenten meist auch das verdeckte Volumen. Das verdeckte Volumen für einige der am häufigsten verwendeten NHCs reicht von 36.5 bis 47.0 %, wenn man ihre AuCl -Komplexe betrachtet (Tabelle 6, Einträge 2–5) – und von 33.5 bis 38.0 % für die $\text{IrCl}(\text{CO})_2$ -

Komplexe. Diese $\%V_{\text{bur}}$ -Werte zeigen deutlich den außerordentlich hohen sterischen Anspruch von NHCs, zugleich aber auch die großen Abweichungen, die durch verschiedene Datenquellen hervorgerufen werden können.

Wie bereits erwähnt kann der Wechsel von einem linear koordinierten $[(\text{NHC})\text{AuCl}]$ -Komplex zu einem quadratisch-planar koordinierten $[(\text{NHC})\text{IrCl}(\text{CO})_2]$ -Komplex zu einer Abnahme des verdeckten Volumens von (S)IMes und (S)IPr führen (Abbildung 14). Offensichtlich ist die endgültige Rangfolge des sterischen Anspruchs verschiedener NHCs daher variabel und abhängig von der Art des be-

Tabelle 6: Vergleich der $\%V_{\text{bur}}$ -Werte der $[(\text{NHC})\text{CuCl}]$ -, $[(\text{NHC})\text{AgCl}]$ - und $[(\text{NHC})\text{AuCl}]$ -Komplexe wichtiger NHCs.^[a]

Eintrag	NHC	$\%V_{\text{bur}}$ (Cu)	$\%V_{\text{bur}}$ (Ag)	$\%V_{\text{bur}}$ (Au)
1	ICy ^[b]	28.8 ^[59a]	27.7 ^[25m]	27.4 ^[5]
2	IMes	36.3 ^{[59b], [c]}	36.1 ^[59c]	36.5 ^[25i]
3	SIMes	36.9 ^[59a]	36.1 ^[25m]	36.9 ^[25i]
4	IPr	47.6 ^[59d]	46.5 ^[59e]	44.5 ^[59f]
5	SIPr	46.4 ^[59g]	44.5 ^[59e]	47.0 ^[25i]
6	IBiox[(-)-menthyl]	50.4	49.4 ^[46e,b]	47.7

[a] Die NHC-Strukturen wurden aus Kristallstrukturen entnommen ($r=3.5$, $d=2.0$ Å, 1.17fach skalierte Bondi-Radien). [b] ICy=Dicyclohexyl-imidazol-2-yliden. [c] Mit Bromid als Gegenion.

trachteten Metallkomplexes. Für hochkoordinierte Komplexe verringert sich das verdeckte Volumen in folgender Reihenfolge: $\text{tBu/Ad} > \text{SIPr/IPr} > \text{SIMes/IMes} > \text{ICy} > \text{IDM}$. Für Komplexe mit zweifach koordiniertem Metallzentrum hingegen ist der Anstieg des verdeckten Volumens für IPr und SIPr sehr ausgeprägt, wodurch sich folgende Reihenfolge für das verdeckte Volumen ergibt: $\text{SIPr/IPr} > \text{tBu/Ad} > \text{SIMes/IMes} > \text{ICy} > \text{IDM}$. Diese Veränderung wird durch deutlich unterschiedliche Konformationen verursacht, die der NHC-Ligand in den verschiedenen Komplexen einnehmen kann. Diese Differenzen im verdeckten Volumen weisen auf eine Schwäche des Konzepts hin: Der berechnete sterische An-

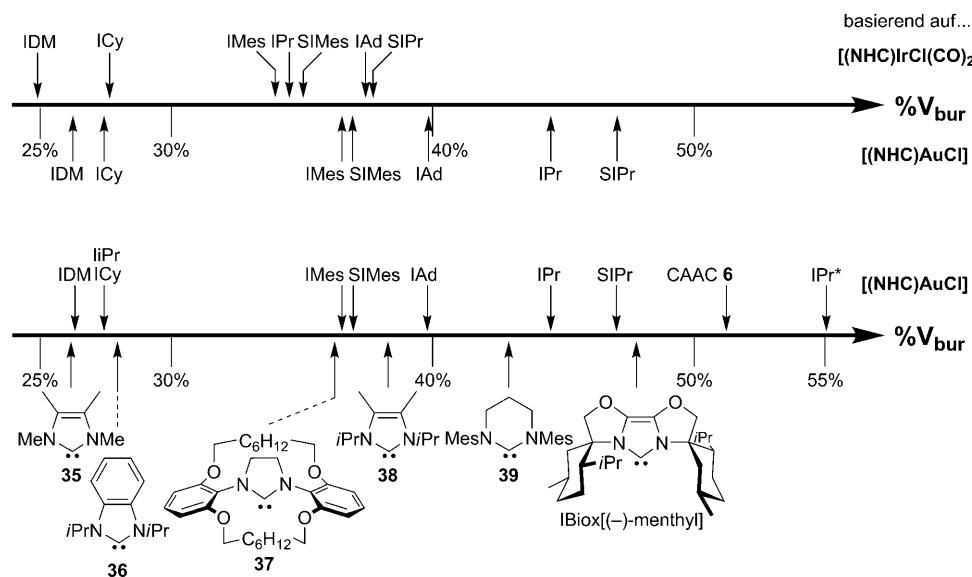


Abbildung 14. Obere Skala: Vergleich von %V_{bur}-Werten, die auf der Grundlage zweier verschiedener Komplexe bestimmt wurden. Untere Skala: aus den [(NHC)AuCl]-Komplexen bestimmte %V_{bur}-Werte für einige repräsentative NHCs.

spruch stellt nur einen Schnappschuss dar, der das Ausmaß an Flexibilität/Rigidität verschiedener Teile eines NHC nicht akkurat berücksichtigt.^[13k] Allerdings untersucht eine aktuelle Arbeit von Cavallo et al. die Auswirkungen der Flexibilität der NHC-Liganden und ist hoffentlich der Ausgangspunkt für ein dynamisches Modell, das die dynamische Umgebung des Metalls während der Katalyse sehr gut zu beschreiben vermag.^[60]

Ein Vergleich der %V_{bur}-Werte von NHCs mit gesättigtem, ungesättigtem und anelliertem Rückgrat zeigt nur geringe Unterschiede (Tabelle 7, Einträge 3 und 5, 7 und 8; Abbildung 14). Eine Variation der Substituenten an der 4- und 5-Position erlaubt hingegen eine Feinabstimmung der sterischen Eigenschaften (Tabelle 7, Einträge 7 und 9), und in einigen ausgewählten Fällen kann die Substitution des Rückgrats sogar einen starken Einfluss auf das verdeckte Volumen haben (Tabelle 7, Einträge 3 und 10). Die Erhöhung der NHC-Ringgröße von fünf- auf sechsgliedrig (und noch mehr auf sieben- und achtgliedrig)^[61] hat ebenfalls einen wesentlichen Einfluss auf den sterischen Anspruch (Tabelle 7, Einträge 8 und 11). Zu den sterisch anspruchsvollsten NHC-

Liganden gehören schließlich die chiralen NHCs CAAC 6^[24a,b] und IBiox[(-)-menthyl]^[46d] sowie das achirale IPr*.^[62]

5. Bindungsdissoziationsenergie

Die gängige Annahme, dass NHC-Liganden stärker an die späten Übergangsmetalle binden als Phosphane, kann anhand der Bindungsdissoziationsenergien (BDE) der Ligand-Metall-Bindung belegt werden. So weisen NHCs z. B. in Ru^{II}- und Ni⁰-Komplexen eine weitaus höhere BDE auf als Phosphane (Tabelle 8). Aktuellere Forschungsergebnisse weisen auf das Vorhandensein einer σ/π -Hinbindung und einer π -Rückbindung in manchen NHC-Metall-Bindungen hin.^[66] Die relative Stärke der NHC-Metall-Bindung in [Cp*RuCl(NHC)]- und [Ni(CO)₃(NHC)]-Komplexen ist abhängig von den sterischen Eigenschaften des jeweiligen NHC-Liganden.^[26, 55, 57a] Zudem kann der sterische Anspruch des NHC auch die Dissoziation anderer Liganden bewirken; so lassen sich die IAd- und ItBu-Tricarbonylnickel-Komplexe aufgrund der Schwächung der benachbarten CO-Ni-Bindung

Tabelle 7: Berechnung der %V_{bur}-Werte verschiedener NHC-Metall-Komplexe.

Eintrag	NHC	[(NHC)AuCl] ^[a]	[(NHC)IrCl(CO) ₂] ^[a]	[(NHC)IrCl(CO) ₂] ^[b]	Eintrag	NHC	[(NHC)AuCl] ^[a]	[(NHC)IrCl(CO) ₂] ^[a]	[(NHC)IrCl(CO) ₂] ^[b]
1	35	26.1 ^[25]	—	—	10	38	38.4 ^[25]	—	—
2	IDM	26.3 ^[64a]	—	24.9	11	39	42.9 ^{[64d], [c]}	—	—
3	IPr	27.4 ^[64b]	—	—	12	IPr	44.5 ^[59f]	34.5 ^[25]	33.6
4	ICy	27.4 ^[25]	27.6 ^[25]	—	13	ItBu	—	37.6 ^[25]	35.5
5	36	27.9 ^[64c]	—	—	14	SIPr	47.0 ^[25]	37.7 ^[25]	35.7
6	37	36.2 ^{[63], [c]}	—	—	15	IAd	39.8 ^[25]	37.4 ^[25]	36.1
7	IMes	36.5 ^[25]	33.8 ^[25]	31.6	16	IBiox[(-)-men- thyl]	47.7	—	—
8	SIMes	36.9 ^[25]	35.0 ^[25]	32.7	17	CAAC 6	51.2 ^[64e]	—	—
9	15d	—	35.2 ^[43]	33.4 ^[65]	18	IPr*	55.1 ^[62b]	—	—

[a] Die NHC-Strukturen wurden aus Kristallstrukturen entnommen ($r=3.5$, $d=2.0$ Å, 1.17fach skalierte Bondi-Radien). [b] Die NHC-Strukturen wurden der DFT-optimierten Struktur des [(NHC)IrCl(CO)₂]-Komplexes entnommen ($r=3.5$, $d=2.1$ Å).^[56a] [c] Der Silberchloridkomplex wurde verwendet.

Tabelle 8: Kalorimetrisch bestimmte und berechnete BDE-Werte (in kcal mol^{-1}) für CO und L (=NHC oder Phosphan).

Eintrag	Ligand	BDE von CO in [Ni(CO) ₃ L]	BDE von L in [Ni(CO) ₂ L]	BDE von L in [Cp*RuCl(L)]
1	IMes	28.3	46.5	15.6
2	ICy	27.0	46.3	21.2
3	SiMes	26.8	47.2	16.8
4	IPr	26.7	45.4	11.1
5	SiPr	25.6	46.1	12.1
6	ItBu	13.3	44.3	—
7	IAd	7.6	46.5	6.8
8	PPh ₃	30.4	30.0	—
9	PrBu ₃	27.4	34.3	—
10	PCy ₃	—	—	10.5

nicht isolieren. Zudem wurde in einigen Fällen eine Abdissoziation/Substitution und eine reduktive Eliminierung von NHC-Liganden beobachtet.^[67]

6. Fazit

NHCs haben eine spektakuläre Entwicklung von Kuriositäten hin zu Arbeitspferden der metallorganischen Chemie und der Katalyse gemacht. Das Verständnis und die Feineinstellung ihrer Eigenschaften ist und bleibt der Schlüssel zum Erfolg beim Verbessern ihrer Aktivität in der Katalyse und in anderen Anwendungen. Die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von NHCs, vor allem mit der TEP-Methode, ist inzwischen fest etabliert. Darüber hinaus werden mehr und mehr NHCs mit stark veränderten elektronischen Eigenschaften entwickelt, während die elektronische Variation der ersten NHC-Generation sehr begrenzt war. Ferner hat die Entwicklung einer Reihe von strukturell ähnlichen, aber elektronisch unterschiedlichen NHCs und die Entwicklung (reversibel) schaltbarer NHCs die Möglichkeiten wesentlich erweitert.^[53,54]

Die Bestimmung des sterischen Anspruchs von NHCs ist wesentlich schwieriger als die Messung ihrer elektronischen Eigenschaften. In diesem Zusammenhang stellt das Konzept des „verdeckten Volumens“ einen wichtigen Durchbruch dar; trotzdem ist eine weitere Verbesserung erforderlich, da die Flexibilität der Liganden nicht berücksichtigt wird. Darüber hinaus ist unklar, ob das verdeckte Volumen zur Beschreibung der sterischen Eigenschaften von NHC-Organokatalysatoren geeignet ist. Weitere Forschung auf diesem Gebiet scheint lohnend. Zudem kann die Entwicklung markanter NHC-Strukturen, die z. B. ein verdecktes Volumen von 50%^[24a,46c,61,62] und mehr oder aber flexiblen sterischen Anspruch^[68] besitzen, zu neuen Anwendungen in der Katalyse führen. Diese und andere spektakuläre Entwicklungen im Bereich der NHCs werden schließlich die Synthese von anspruchsvollen, maßgeschneiderten Katalysatoren ermöglichen. Seit Arduengos Startschuss 1991 sind fast zwanzig Jahre vergangen, d.h., die NHCs verlassen nun langsam ihre Teenager-Jahre; das Beste liegt noch vor ihnen!

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige finanzielle Unterstützung. Die Forschung von F.G. wird gefördert durch den Alfred Krupp-Preis für junge Hochschullehrer der Alfred Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung. Schließlich danken wir Prof. Stefan Grimme, Prof. Herbert Plenio und Prof. Steven P. Nolan für hilfreiche Diskussionen.

Eingegangen am 29. März 2010
Online veröffentlicht am 16. August 2010

- [1] a) A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463; b) A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 621.
- [2] a) Damit wurde die Frage „*Stabile Carbene – Illusion oder Realität?*“ (M. Regitz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 674.) eindeutig beantwortet; b) A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361; c) für eine historische Einordnung siehe A. J. Arduengo III, R. Kraftczyk, *Chem. Unserer Zeit* **1998**, *32*, 6; siehe auch d) Y. Canac, M. Soleilhavoup, S. Conejero, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3857; e) J. Vignolle, X. Cattoën, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3333. f) In einigen Fällen wurden die hier erwähnten NHCs nur in Form ihrer Metallkomplexe hergestellt. Deshalb soll die Abbildung eines NHC in dieser Übersicht nicht bedeuten, dass das freie NHC beobachtet oder isoliert wurde.
- [3] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Rumsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1021.
- [4] W. Kirmse, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1799; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1767.
- [5] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439.
- [6] a) M. K. Denk, J. M. Rodezno, S. Gupta, A. J. Lough, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 242; b) es sind nur einige wenige luftstabile NHCs bekannt, z.B. das 4,5-Dichlor-substituierte IMes: A. J. Arduengo III, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12742.
- [7] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141.
- [8] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42.
- [9] T. Ukai, S. Tanaka, S. Dokawa, *J. Pharm. Soc. Jpn.* **1943**, *63*, 296.
- [10] Für eine frühe mechanistische Erläuterung der Wirkungsweise des Coenzyms Thiamin siehe R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3719.
- [11] Für exzellente Übersichten siehe a) V. Nair, S. Vellalath, B. P. Babu, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2691; b) D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606; c) N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3046; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 2988; d) D. Enders, T. Balensiefer, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 534.
- [12] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371.
- [13] Übersichten: a) A. J. Arduengo III, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913; b) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39; c) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290; d) *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis* (Hrsg.: S. P. Nolan), Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland, **2006**; e) *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis* (Hrsg.: F. Glorius), Springer, Berlin, **2007**; f) E. Peris, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.*

- 2004, 248, 2239; g) C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2247; h) S. Díez-González, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 874; i) E. A. B. Kantichev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2824; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2768; j) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3166; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3122; k) S. Würtz, F. Glorius, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1523; l) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3612; m) R. Wolf, W. Uhl, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6905; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6774.
- [14] Für eine exzellente Übersicht, die auch die Synthese der NHC-Vorstufen beschreibt, siehe P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 862.
- [15] R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1267.
- [16] a) A. M. Magill, B. F. Yates, *Aust. J. Chem.* **2004**, 57, 1205; b) A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8717; c) Y. Chu, H. Deng, J.-P. Cheng, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 7790; d) T. L. Amyes, S. T. Diver, J. P. Richard, F. M. Rivas, K. Toth, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4366.
- [17] Für eine Diskussion über die Dimerisierung von NHCs und der Reversibilität dieser Reaktion siehe R. W. Alder, M. E. Blake, L. Chaker, J. N. Harvey, F. Paolini, J. Schütz, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6020; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5896.
- [18] a) N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561; b) M. K. Denk, A. Hezarkhani, F.-L. Zheng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3527, zit. Lit.
- [19] a) G. W. Nyce, S. Csihony, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4073; b) R. B. Bedford, M. Betham, D. W. Bruce, A. A. Danopoulos, R. M. Frost, M. Hird, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 1104, zit. Lit.
- [20] a) B. Bantu, G. M. Pawar, U. Decker, K. Wurst, A. M. Schmidt, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 3103; b) B. Bantu, G. M. Pawar, K. Wurst, U. Decker, A. M. Schmidt, M. R. Buchmeiser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1970; siehe auch c) H. A. Duong, T. N. Tekavec, A. M. Arif, J. Louie, *Chem. Commun.* **2004**, 112; d) A. M. Voutchkova, L. N. Appelhans, A. R. Chianese, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17624.
- [21] M. Otto, S. Conejero, Y. Canac, V. D. Romanenko, V. Rudzhevitch, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1016.
- [22] a) D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8317; b) A. Fürstner, G. Seidel, D. Kremzow, C. W. Lehmann, *Organometallics* **2003**, 22, 907.
- [23] Für eine exzellente Übersicht siehe a) D. Tapu, D. A. Dixon, C. Roe, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3385; siehe auch b) M. Nonnenmacher, D. Kunz, F. Rominger, T. Oeser, *Chem. Commun.* **2006**, 1378.
- [24] a) V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5851; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5705; b) V. Lavallo, Y. Canac, A. DeHope, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7402; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7236; c) D. R. Anderson, V. Lavallo, D. J. O'Leary, G. Bertrand, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7262; d) V. Lavallo, G. D. Frey, S. Kousar, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, 104, 13569; e) V. Lavallo, G. D. Frey, B. Donnadieu, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5302; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5224; f) X. Zeng, G. D. Frey, R. Kinjo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8690.
- [25] a) E. Aldeco-Perez, A. J. Rosenthal, B. Donnadieu, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2009**, 326, 556; b) A. J. Arduengo III, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6641; c) A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5530; d) A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, *Tetrahedron* **1999**, 55, 14523; e) A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11027; f) M. Iglesias, D. J. Beestra, J. C. Knight, L.-L. Ooi, A. Stasch, S. Coles, L. Male, M. B. Hursthouse, K. J. Cavell, A. Dervisi, I. A. Fallis, *Organometallics* **2008**, 27, 3279; g) A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *Liebigs Ann.* **1997**, 365; h) P. de Frémont, R. Singh, E. D. Stevens, J. L. Petersen, S. P. Nolan, *Organometallics* **2007**, 26, 1376; i) P. de Frémont, N. M. Scott, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, 24, 2411; j) S. Okamoto, S. Tominaga, N. Saino, K. Kase, K. Shimoda, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 6001; k) R. A. Kelly III, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, 27, 202; l) P. A. Evans, E. W. Baum, A. N. Fazal, M. Pink, *Chem. Commun.* **2005**, 63; m) P. de Frémont, N. M. Scott, E. D. Stevens, T. Ramnial, O. C. Lightbody, C. L. B. Macdonald, J. A. C. Clyburne, C. D. Abernethy, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, 24, 6301; n) M. S. Viciu, O. Navarro, R. F. Germaneau, R. A. Kelly III, W. Sommer, N. Marion, E. D. Stevens, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2004**, 23, 1629; o) B. R. Dible, M. S. Sigman, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8430; p) M. M. Konnick, I. A. Guzei, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10212; q) A. J. Arduengo III, S. F. Camper, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4391; r) S. Díez-González, A. Correa, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 7558; s) K. Denk, P. Sirsch, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 649, 219.
- [26] a) Zur Bestimmung der Donorstärke eines NHC-Liganden mittels Kalorimetrie siehe A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, 22, 4322; b) für eine Übersicht über die Rangfolge der Donorkapazität von Phosphinen und über die Kalibrierung der auf Metallcarbonylkomplexen basierenden Skala siehe O. Kühl, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 693.
- [27] H. V. Huynh, Y. Han, R. Jothibasu, J. A. Yang, *Organometallics* **2009**, 28, 5395.
- [28] a) A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1271; b) A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1980; c) S. S. Fielder, M. C. Osborne, A. B. P. Lever, W. J. Pietro, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6990; d) L. Perrin, E. Clot, O. Eisenstein, J. Loch, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5806.
- [29] Für grundlegende cyclovoltammetrische Messungen von NHC-Metall-Komplexen siehe a) V. Sashuk, L. H. Peeck, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 3983; b) S. Leuthäuser, V. Schmidts, C. M. Thiele, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 5465; c) S. Leuthäuser, D. Schwarz, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 7195; d) L. Mercs, G. Labat, A. Neels, A. Ehlers, M. Albrecht, *Organometallics* **2006**, 25, 5648; e) M. Süßner, H. Plenio, *Chem. Commun.* **2005**, 5417.
- [30] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.
- [31] W. Strohmeier, F. J. Müller, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2812.
- [32] G. Bouquet, A. Loutellier, M. Bigorgne, *J. Mol. Struct.* **1968**, 1, 211.
- [33] A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, 22, 1663.
- [34] Dies ist die ungerundete Form der Gleichung, die Nolan et al. erhalten und in der Lit. [25k] verwendet haben.
- [35] S. Wolf, H. Plenio, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 1487.
- [36] $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av/lr}} [\text{cm}^{-1}] = 0.8695 \tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av/Rh}} [\text{cm}^{-1}] + 250.7 [\text{cm}^{-1}]$; $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av/Rh}} [\text{cm}^{-1}] = 1.116 \tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av/lr}} [\text{cm}^{-1}] - 139.7 [\text{cm}^{-1}]$; $R^2 = 0.97$.
- [37] Im Allgemeinen ist es auch möglich, das elektrochemische Potential E_0 eines NHC-Metall-Komplexes mit dessen TEP zu korrelieren, jedoch ist die bisher gesammelte Datensumme noch zu gering. T. Vorfalt, S. Leuthäuser, H. Plenio, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5293; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5191; siehe auch Lit. [35].
- [38] a) A. Fürstner, M. Alcarazo, H. Krause, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12676. b) Die Carbonylschwingungsfre-

- quenzen der korrespondierenden $[(\text{NHC})\text{RhCl}(\text{CO})_2]$ -Komplexe haben folgende Werte (in cm^{-1}): **13a**: $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{sym}} = 2073$, $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{asym}} = 2004$; **13b**: $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{sym}} = 2068$, $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{asym}} = 1989$; **13c**: $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{sym}} = 2072$, $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{asym}} = 1989$. Die IR-Spektren wurden als Film aufgenommen.
- [39] a) D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 763; b) R. Tonner, G. Frenking, *Organometallics* **2009**, *28*, 3901; c) A. A. Tukov, A. T. Normand, M. S. Nechaev, *Dalton Trans.* **2009**, 7015; d) N. Fey, M. F. Haddow, J. N. Harvey, C. L. McMullin, A. G. Orpen, *Dalton Trans.* **2009**, 8183; e) D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 6458.
- [40] a) M. Melaimi, P. Parameswaran, B. Donnadieu, G. Frenking, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4886; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4792; b) C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3250; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3206; c) V. Lavallo, C. A. Dyker, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5491; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5411; siehe auch d) M. Alcarazo, C. W. Lehmann, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 295; e) A. Fürstner, M. Alcarazo, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3254; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3210; für einen Kurzaufsatz über Carbodicarbene siehe f) O. Kaufhold, F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4122; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4057.
- [41] C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10182.
- [42] C. J. O'Brien, E. A. B. Kantchev, G. A. Chass, N. Hadei, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, D. H. Setiadi, T.-H. Tang, D.-C. Fang, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9723.
- [43] a) S. Urban, M. Tursky, R. Fröhlich, F. Glorius, *Dalton Trans.* **2009**, 6934. b) Die Carbonylschwingungsfrequenzen der korrespondierenden $[(\text{NHC})\text{IrCl}(\text{CO})_2]$ -Komplexe haben folgende Werte (in cm^{-1}): **15a**: $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{sym}} = 2064$, $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{asym}} = 1978$; **15b**: $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{sym}} = 2063$, $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{asym}} = 1977$; **15c**: $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{sym}} = 2063$, $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{asym}} = 1976$; **15d**: $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{sym}} = 2062$, $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{asym}} = 1976$. Die IR-Spektren wurden in CH_2Cl_2 aufgenommen.
- [44] a) D. M. Khramov, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2007**, *26*, 6042. b) Die Carbonylschwingungsfrequenzen der korrespondierenden $[(\text{NHC})\text{RhCl}(\text{CO})_2]$ -Komplexe haben folgende Werte (in cm^{-1}): **16a**: $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{sym}} = 2099$, $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{asym}} = 2017$; **16b**: $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{sym}} = 2091$, $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{asym}} = 2010$; **16c**: $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{sym}} = 2087$, $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{asym}} = 2004$. Die IR-Spektren wurden in [D]Chloroform aufgenommen.
- [45] a) A. Bittermann, P. Härter, E. Herdtweck, S. D. Hoffmann, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2079. b) Die Carbonylschwingungsfrequenzen der korrespondierenden $[(\text{NHC})\text{RhCl}(\text{CO})_2]$ -Komplexe haben folgende Werte (in cm^{-1}): **17a**: $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{sym}} = 2088$, $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{asym}} = 2002$; **17b**: $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{sym}} = 2084$, $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{asym}} = 2003$; **17c**: $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{sym}} = 2074$, $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{asym}} = 1996$. Die IR-Spektren wurden als KBr-Pressling aufgenommen.
- [46] a) F. Glorius, G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Chem. Commun.* **2002**, 2704; b) G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3818; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3690; c) G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15195; d) G. Altenhoff, S. Würtz, F. Glorius, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2925; e) S. Würtz, C. Lohre, R. Fröhlich, K. Bergander, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8344.
- [47] a) M. Iglesias, D. J. Beetstra, A. Stasch, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, S. J. Coles, K. J. Cavell, A. Dervisi, I. A. Fallis, *Organometallics* **2007**, *26*, 4800; b) C. C. Scarborough, I. A. Guzei, S. S. Stahl, *Dalton Trans.* **2009**, 2284.
- [48] a) M. Alcarazo, S. J. Roseblade, A. R. Cowley, R. Fernández, J. M. Brown, J. M. Lassaletta, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3290; siehe auch b) C. Burstein, C. W. Lehmann, F. Glorius, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6207.
- [49] P. Mathew, A. Neels, M. Albrecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13534.
- [50] A. R. Chianese, A. Kovacevic, B. M. Zeglis, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2004**, *23*, 2461.
- [51] a) T. W. Hudnall, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16039; b) V. César, N. Lughan, G. Lavigne, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 361; c) V. César, N. Lughan, G. Lavigne, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11286.
- [52] Statt den TEP von **30** zu bestimmen, wurde eine Reihe von $[\text{CpFe}(\text{NHC})(\text{CO})_2]^+$ -Komplexen synthetisiert und deren Carbonylschwingungen gemessen ($\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2050$, 2006 cm^{-1} für IMes und $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2049$, 2005 cm^{-1} für SIMes). Die Lage der Carbonylschwingungen des äquivalenten, zwitterionischen $[\text{CpFe}(\mathbf{30})(\text{CO})_2]$ -Komplexes bei 2038 und 1993 cm^{-1} weist darauf hin, dass das NHC **30** ein wesentlich besserer Elektronendonor als IMes oder SIMes ist.
- [53] a) E. L. Rosen, C. D. Varnado, Jr., A. G. Tennyson, D. M. Khramov, J. W. Kamplain, D. H. Sung, P. T. Cresswell, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2009**, *28*, 6695; für die Synthese von **32a** und $[(\mathbf{32a})\text{RhCl}(\text{cod})]$ siehe: b) D. M. Khramov, E. L. Rosen, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2299; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2267; c) U. Siemeling, C. Färber, C. Bruhn, *Chem. Commun.* **2009**, 98; d) U. Siemeling, C. Färber, M. Leibold, C. Bruhn, P. Mücke, R. F. Winter, B. Sarkar, M. von Hopffgarten, G. Frenking, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4607; e) für einen photoschaltbaren NHC-Metall-Komplex siehe: V.W.-W. Yam, J. K.-W. Lee, C.-C. Ko, N. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 912; f) für die Anwendung eines reversibel schaltbaren NHC-Metall-Komplexes in einer Kumada-Kreuzkupplung siehe: A. G. Tennyson, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9420.
- [54] a) A. T. Biju, K. Hirano, R. Fröhlich, F. Glorius, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1786; b) L. Benhamou, V. César, H. Gornitzka, N. Lughan, G. Lavigne, *Chem. Commun.* **2009**, 4720; c) während der Erstellung dieses Manuskripts erschien eine interessante Veröffentlichung über die Derivatisierung von Enolat enthaltenden NHCs: L. Benhamou, N. Vujkovic, V. César, H. Gornitzka, N. Lughan, G. Lavigne, *Organometallics* **2010**, *29*, 2616.
- [55] 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.
- [56] a) A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1759; b) Lit. [26]. c) Tolmans Kegelwinkelmethode, die den sterischen Anspruch von Phosphanen beschreibt, verwendet nur einen Parameter, den Kegelwinkel θ . Es ist offensichtlich, dass ein einzelner Parameter nicht die gesamte Komplexität einer Ligandenstruktur einschließlich der Flexibilität wiedergeben kann. d) Es sei betont, dass der Begriff „sterischer Anspruch“ von Liganden nicht definiert ist.
- [57] a) S. Singh, S. S. Kumar, V. Jancik, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3057; b) J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 2370; c) L. Jarfapour, S. P. Nolan, *Adv. Organomet. Chem.* **2000**, *46*, 181.
- [58] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 841.
- [59] a) S. Díez-González, H. Kaur, F. K. Zinn, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4784; b) J. Broggi, S. Díez-González, J. L. Petersen, S. Berteina-Raboin, S. P. Nolan, L. A. Agrofoglio, *Synthesis* **2008**, 141; c) T. Ramnial, C. D. Abernethy, M. D. Spicer, I. D. McKenzie, I. D. Gay, J. A. C. Clyburne, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1391; d) H. Kaur, F. K. Zinn, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2004**, *23*, 1157; e) X.-Y. Yu, B. O. Patrick, B. R. James, *Organometallics* **2006**, *25*, 2359; f) M. R. Fructos, T. R. Belderrain, P. de Frémont, N. M. Scott, S. P. Nolan, M. M. Díaz-Requejo, P. J. Pérez, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5418; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5284; g) S. Díez-González, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2008**, 4747.
- [60] F. Ragone, A. Poater, L. Cavallo, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4249.

- [61] a) M. Iglesias, D. J. Beetstra, B. Kariuki, K. J. Cavell, A. Dervisi, I. A. Fallis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1913; b) A. Binobaid, M. Iglesias, D. J. Beetstra, B. Kariuki, A. Dervisi, I. A. Fallis, K. J. Cavell, *Dalton Trans.* **2009**, 7099.
- [62] G. Berthon-Gelloz, M. A. Siegler, A. L. Spek, B. Tinant, J. N. H. Reek, I. E. Markó, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 1444.
- [63] O. Winkelmann, C. Näther, U. Lüning, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 923.
- [64] a) H. M. J. Wang, C. S. Vasam, T. Y. R. Tsai, S.-H. Chen, A. H. H. Chang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **2005**, 24, 486; b) M. V. Baker, P. J. Barnard, S. J. Bernes-Price, S. K. Brayshaw, J. L. Hickey, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5625; c) R. Jothibasu, H. V. Huynh, L. L. Koh, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 374; d) W. A. Herrmann, S. K. Schneider, K. Öfele, M. Sakamoto, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2441; e) G. D. Frey, R. D. Dewhurst, S. Kousar, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 1674.
- [65] Für die Berechnung wurden Kristallstrukturdaten verwendet.
- [66] Für eine Diskussion siehe folgende Veröffentlichungen: a) M. Alcarazo, T. Stork, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Angew.*
- Chem.* **2010**, 122, 2596; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2542; b) H. Jacobsen, A. Correa, A. Poater, C. Costabile, L. Cavallo, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 687, zit. Lit.; c) D. M. Khramov, E. L. Rosen, J. A. V. Er, P. D. Vu, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Tetrahedron* **2008**, 64, 6853; d) E. F. Penka, C. W. Schläpfer, M. Atanasov, M. Albrecht, C. Daul, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 5709; e) Lit. [44]; f) Lit. [29d]; g) N. M. Scott, R. Dorta, E. D. Stevens, A. Correa, L. Cavallo, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3516; h) X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Olsen, K. Meyer, *Organometallics* **2004**, 23, 755.
- [67] a) K. Cavell, *Dalton Trans.* **2008**, 6676; b) Lit. [37]; c) N. M. Scott, H. Clavier, P. Mahjoor, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, 27, 3181.
- [68] Für den Einsatz einiger Liganden mit flexiblem sterischem Anspruch in der Katalyse siehe a) Lit. [46b,c]; b) S. Çalimsiz, M. Sayah, D. Mallik, M. G. Organ, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2058; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2014; c) M. G. Organ, S. Çalimsiz, M. Sayah, K. H. Hoi, A. J. Lough, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2419; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2383; d) Lit. [24]; e) Lit. [58].