

Hydrodefluorierung von perfluorierten Aromaten an einem elektronenreichen NHC-stabilisierten Nickel-Komplex

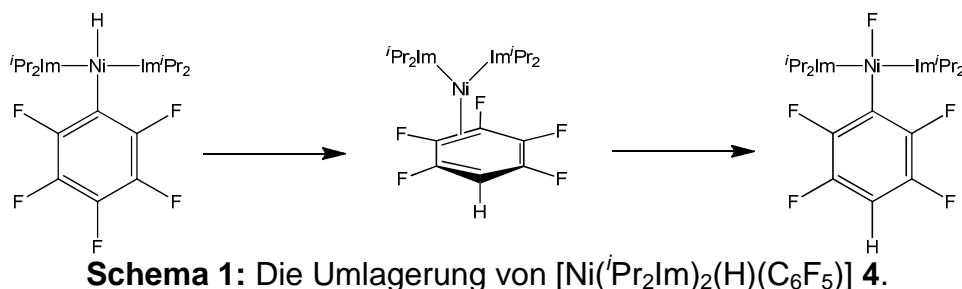
Fischer, P., Würzburg/D, Götz, K., Würzburg/D

Prof. Dr. Udo Radius, Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg

Der nullwertige, dinukleare Nickel-NHC-Komplex $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **1** reagiert bei Raumtemperatur mit verschiedenen perfluorierten Aromaten vom Typ $\text{C}_6\text{F}_5\text{X}$ wie Hexafluorbenzol ($\text{X} = \text{F}$) oder Oktafluortoluol ($\text{X} = \text{CF}_3$) schnell und selektiv zu den entsprechenden *trans*-ständigen C–F-Aktivierungsprodukten $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ **2** und $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)]$ **3** in *para*-Position zur X-Gruppe. ^[1, 2]

NMR-spektroskopische Untersuchungen an der Umsetzung von **1** mit Hexafluorbenzol bei tiefen Temperaturen zeigen, dass dieser Aktivierung eine η^2 -Koordinat ion des Nickel-Komplexfragmentes an das aromatische System vorausgeht. Dass das Auftreten eines solchen Intermediates auch energetisch sinnvoll ist, bestätigen DFT-Rechnungen. ^[3]

Durch Umsetzung der C–F-Aktivierungsprodukte $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ **2** und $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)]$ **3** mit verschiedenen Silanen $\text{R}_n\text{SiH}_{4-n}$ lassen sich die Fluoro- gegen Hydridoliganden austauschen. Die entstehenden Verbindungen $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ **4** und $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{F}_4)]$ **5** sind zwar als Feststoffe stabil, in Lösung tritt jedoch eine Umlagerung der Hydridokomplexe auf. Der Mechanismus dieser Umlagerung (vgl. Schema 1) wird anhand von NMR-spektroskopischen Befunden und DFT-Rechnungen diskutiert. Ferner wird der Einsatz von **1** in Hydrodefluorierungsreaktionen polyfluorierter Aromaten vorgestellt.



Literatur:

[1] T. Schaub, U. Radius, *Chem.–Eur. J.* **2005**, *11*, 5024. [2] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15964. [3] T. Schaub, P. Fischer, A. Steffen, T. Braun, U. Radius, A. Mix, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9304.