

Synthese hochkonjugierter Isocyanidkomplexe

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereiches Biologie, Chemie, Pharmazie
der
Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Dipl. Chem. Monika Mujkic
aus Berlin
2005

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. D. Lentz im Institut für Chemie, Anorganische und Analytische Chemie des Fachbereichs Biologie, Chemie, Pharmazie der Freien Universität Berlin in der Zeit von Oktober 2000 bis Februar 2005 angefertigt.

Erstgutachter : Priv.-Doz. Dr. D. Lentz
Zweitgutachter : Prof. Dr. P. Roesky

Tag der Disputation : 12.10.2005

Vorträge:

C. Bartel, D. Lentz, M. Mujkic, *Metallorganische Synthese von Isocyanpolyinen*, JCF-Frühjahrssymposium 2001, GDCH Jungchemikerforum, Leipzig, **2001**.

D. Lentz, M. Mujkic, *Metallorganische Synthese von Isocyanpolyinen*, 10. Deutscher Fluortag, Schmitten – Dorfweil (Taunus), **2002**.

D. Lentz, M. Mujkic, *Synthesis of Carbon-Rich Organometallic Isocyanides*, 3rd Fluorine Subject Group Postgraduate Meeting, University of St. Andrews, Scotland, **2003**.

D. Lentz, M. Mujkic, *Synthesis of Carbon-Rich Organometallic Isocyanides*, 14th European Symposium on Fluorine Chemistry, Poznan, **2004**.

Posterbeiträge:

C. Bartel, D. Lentz, M. Mujkic, *Synthese metallorganischer Precursormoleküle zur Darstellung von Isocyanpolyinen*, Tag der Chemie, Universität Potsdam, Golm, **2000**.

C. Bartel, D. Lentz, M. Mujkic, *Organometallic Pathways to Alkynyl Isocyanides*, 13th European Symposium on Fluorine Chemistry, Bordeaux, **2001**.

C. Bartel, D. Lentz, M. Mujkic, *Synthese metallorganischer Precursormoleküle zur Darstellung von Isocyanpolyinen*, GDCH-Jahrestagung Chemie, Würzburg, **2001**.

C. Bartel, D. Lentz, M. Mujkic, *Synthese metallorganischer Precursormoleküle zur Darstellung von Isocyanpolyinen*, Tag der Chemie, FU Berlin, **2001**.

D. Lentz, M. Mujkic, *Organometallic Pathways to Alkynylisocyanides*, SFC Eurochem, Toulouse, **2002**.

D. Lentz, M. Mujkic, *Synthese kohlenstoffreicher Isocyanidkomplexe*, Tag der Chemie, HU Berlin, **2003**.

D. Lentz, M. Mujkic, *Kohlenstoffreiche Isocyanidkomplexe*, Tag der Chemie, FU Berlin, **2005**.

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle all denen danken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützten.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv.-Doz. Dr. D. Lentz für die Überlassung des Themas, für die Beschaffung der finanziellen Mittel, für die hervorragenden Arbeitsbedingungen und für die zahlreichen Möglichkeiten, meine Ergebnisse auch international zu präsentieren. Sein stetes Interesse und seine umfassende fachliche Betreuung haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ein großer Dank geht auch an Dr. D. Lentz für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen.

Weiterhin möchte ich allen Mitarbeitern der Analytik-Abteilungen des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie, den Werkstätten sowie der Abteilung für Massenspektrometrie danken, die durch ihren individuellen und schnellen Service einen unverzichtbaren Beitrag zur vorliegenden Arbeit geleistet haben.

Bei allen Arbeitsgruppenmitgliedern möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima bedanken, vor allem bei M. Patzschke und F. Akkerman, sowie bei M. Szwak und R. Kickbusch.

Ein Dank geht auch an die Arbeitsgruppe von Prof. H. Hartl für die gemeinschaftlichen Arbeitsgruppenseminare, den daraus resultierenden Diskussionen und den gemeinsamen Exkursionen.

An dieser Stelle sei auch den zahlreichen Forschungspraktikanten gedankt, die präparativ für mich tätig waren, vor allem seien hier H. Göksel, S. Roth und S. Schwede genannt.

Nicht zuletzt möchte ich mich noch ganz herzlich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die immer meine Entscheidungen unterstützten und für Ablenkung von der Chemie sorgten.

Erläuterungen

Im Text bezeichnen hochgestellte arabische Ziffern in eckigen Klammern Literaturhinweise; die Nummern von Verbindungen und Strukturen sind fett gedruckt. Bei Abkürzungen finden die Vorschläge der „Richtlinien für die Abfassung von Manuskripten“ (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1996) weitgehend Verwendung. Zusätzlich werden folgende Abkürzungen verwendet:

Abb.	Abbildung
abs.	absolut, nach gängigen Methoden getrocknet und entgast (Lösungsmittel)
ber.	berechnet
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
<i>sec</i> -BuLi	<i>sec</i> -Butyllithium
<i>tert</i> -BuLi	<i>tert</i> -Butyllithium
Cp	Cyclopentadienylligand (C ₅ H ₅ ⁻)
DBU	1,8-Diazabicyclo[3.4.0]undec-7-en
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
eq	Äquivalente
Et ₂ O	Diethylether
gef.	gefunden
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence Correlation Spectroscopy
IR	Infrarot, Infrarot-Schwingungsspektroskopie
LM	Lösungsmittel
MeLi	Methylithium
MS	Massenspektroskopie, Massenspektrum
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance, Kernresonanzspektroskopie
Ph	Phenyl
R	Rest (Definition jeweils angegeben)

R _f	Perfluoralkylgruppe
RT	Raumtemperatur
Schmp.	Schmelzpunkt
Tab.	Tabelle
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBuSn	Tributylstannylgruppe (-Sn(C ₄ H ₉) ₃)
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilylgruppe (-Si(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₃)
TMEDA	<i>N,N,N,N</i> -Tetramethyl-1,2-ethylendiamin
TMS	Trimethylsilylgruppe (-Si(CH ₃) ₃)

Abkürzungen bei den spektroskopischen Daten:

br	breit
d	Dublett
ⁿ J	Kopplungskonstante über n Bindungen
m	NMR: Multiplett, IR: mittel
m/z	Masse/Ladung
M ⁺	Molekülpeak
s	NMR: Singulett, IR: stark
t	Triplett
w	schwach
vs	sehr stark
vw	sehr schwach

1 INHALTSVERZEICHNIS

1	<u>INHALTSVERZEICHNIS</u>	<u>III</u>
2	<u>EINLEITUNG</u>	<u>1</u>
3	<u>ALLGEMEINER TEIL</u>	<u>4</u>
3.1	SYNTHESEKONZEPT	4
3.1.1	Ausgangspunkt	4
3.1.2	Aufbau von Isocyaniden am Pentacarbonylchromfragment	5
3.1.3	Nucleophiler Angriff am 1,2,2-Trifluorethenylisocyanidliganden	9
3.2	KOHLENSTOFFREICHE ISOCYANIDKOMPLEXE	17
3.2.1	Auf dem Weg zum C ₆ -verbrückten Diisocyanid und höheren Homologen	17
3.2.1.1	C ₆ -verbrückter Diisocyanidkomplex - Synthese und Charakterisierung	17
3.2.1.2	C ₈ -verbrückter Diisocyanidkomplex - Synthese und Charakterisierung	23
3.2.1.3	Auf dem Weg zum C ₁₂ -verbrückten Diisocyanidkomplex – Probleme und Möglichkeiten	29
3.2.1.4	C ₁₀ -verbrückter Diisocyanidkomplex – Unsymmetrische Polyine durch Heterokupplung	33
3.2.2	Butadienderivate – Reaktive C ₄ -Bausteine	36
3.2.2.1	Motivation	36
3.2.2.2	1,2,3,4,4-Pentafluorbutadienylisocyanid-Komplex	37
3.2.2.3	1,2,4,4-Tetrafluorbutadienylisocyanid-Komplex	55
3.2.2.4	1,2-Difluorbutadienylisocyanid-Komplex	62
3.2.2.5	Polymere Verbindung des 1,2-Difluorbutadienylisocyanid-Komplexes	68
3.2.3	Zweikernige Isocyanidkomplexe – Sandwich-/Halbsandwich-Komplexe	71
3.2.3.1	Motivation	71
3.2.3.2	Ferrocenyl-Derivate	72
3.2.3.3	Elektrochemische Untersuchung des monosubstituierten Ferrocens	80
3.2.3.4	Ethynylferrocen – Verlängerung um eine C ₂ -Einheit	82
3.2.3.5	Butadiinylferrocen – Einführung einer C ₄ -Einheit	84

3.2.3.6 Ruthenocenyl-Derivate	87
3.2.3.7 Cymantren-Derivat	90
3.2.3.8 Ethinylcymantren – Verlängerung um eine C ₂ -Einheit.....	92
3.2.3.9 Chrombenzol-Derivat	94
3.2.3.10 Vergleich.....	95
3.2.4 Aromaten – Möglichkeiten zur weiteren Vernetzung	97
3.2.4.1 Motivation	97
3.2.4.2 Fluorierte Aromaten.....	97
3.2.4.3 Pentafluorphenylderivat.....	97
3.2.4.4 Bis(trifluormethyl)phenylderivat	109
3.2.4.5 Kupplungsprodukte - Bausteine und Baukastenprinzip	110
3.2.4.6 Pentafluorphenylacetylen als Substituent.....	112
3.2.4.7 Bis(trifluormethyl)phenylacetylen.....	116
3.2.4.8 Bis(trifluormethyl)phenylethynylderivat	119
3.2.4.9 Vergleich	121
3.2.5 Einfluss unterschiedlicher Faktoren auf die <i>cis-/trans</i> -Selektivität.....	123
3.2.6 Aromaten mit mehreren Funktionalitäten – Auf dem Weg zur Vernetzung ..	128
3.2.6.1 Dibromtetrafluorbenzol als überbrückender Baustein.....	128
3.2.6.2 Die „nicht-fluorierte“ Variante.....	130
3.2.6.3 1,4-Bis(ethinyl)benzol als überbrückender Baustein	131
3.2.6.4 Vergleich	133
3.2.6.5 Tris(ethinyl)benzol – Auf dem Weg zu dendrimerartigen Strukturen	134
<u>4 AUSBLICK.....</u>	<u>138</u>
<u>5 ZUSAMMENFASSUNG</u>	<u>139</u>
<u>6 SUMMARY.....</u>	<u>141</u>
<u>7 EXPERIMENTELLER TEIL</u>	<u>143</u>
7.1 ALLGEMEINE ANGABEN.....	143

7.1.1	Verwendete Geräte.....	143
7.1.2	Ausgangsverbindungen, Lösungsmittel, sonstige Angaben	144
7.2	SYNTHEVORSCHRIFTEN	146
7.2.1	Kupplungsprodukte und deren Cobalt-Addukte.....	146
7.2.1.1	Decacarbonyl(1,2,5,6-tetrafluorhex-1,5-dien-3-(hexacarbonyl[μ_2 -(3,4- η^2 : 3,4- η^2 -inyl)]dicobalt)diisocyanid)dichrom 8	146
7.2.1.2	Decacarbonyl(1,2,7,8-tetrafluorocta-1,7-dien-3,5-diinyldiisocyanid)-dichrom 9	148
7.2.1.3	Decacarbonyl(1,2,7,8-tetrafluorocta-1,7-dien-3,5-(dodecacarbonyl[μ -(3,4- η : 3,4- η : 5,6- η : 5,6- η -diinyl)]tetracobalt)diisocyanid)dichrom 10	150
7.2.2	Butadienderivate.....	152
7.2.2.1	Pentacarbonyl(1,2,3,4,4-pentafluorbutadienylisocyanid)chrom 15	152
7.2.2.2	Pentacarbonyl(1,2,4,4-tetrafluorbutadienylisocyanid)chrom 17	154
7.2.2.3	Pentacarbonyl(1,2-difluorbutadienylisocyanid)chrom 18	157
7.2.3	Sandwich- und Halbsandwich-Komplexe.....	159
7.2.3.1	Pentacarbonyl[(η^5 -cyclopentadienyl) μ_2 - η^5 -1-cyclopentadienyl-1,2-difluorethenylisocyanid)eisen(II)]chrom(0) 19 und Decacarbonyl[(η^5 -cyclopentadienyl) μ_2 - η^5 -1-cyclopentadienyl-1,1',2,2'-tetrafluorethenylisocyanid)eisen(II)]-dichrom(0) 20	159
7.2.3.2	Pentacarbonyl[(η^5 -cyclopentadienyl) μ_2 - η^5 -1-cyclopentadienyl-3,4-difluorbuta-1-in-3-enylisocyanid)eisen(II)]chrom(0) 22	162
7.2.3.3	Pentacarbonyl[(η^5 -cyclopentadienyl) μ_2 - η^5 -1-cyclopentadienyl-1,2-difluorethenylisocyanid)ruthenium(II)]chrom(0) 25 und Decacarbonyl[(η^5 -cyclopentadienyl) μ_2 - η^5 -1-cyclopentadienyl-1,1',2,2'-tetrafluorethenylisocyanid)ruthenium(II)]dichrom(0) 26	164
7.2.3.4	Pentacarbonyl[(tricarbonyl)(μ_2 - η^5 -(Z)-1-cyclopentadienyl-1,2-difluorethenylisocyanid)mangan(I)]chrom(0) 27	166
7.2.3.5	Pentacarbonyl[(tricarbonyl)(μ_2 - η^5 -1-cyclopentadienyl-1,2-difluor-4-but-1-en-3-inylisocyanid)mangan(I)]chrom(0) 29	168
7.2.3.6	Pentacarbonyl[(tricarbonyl)(μ_2 - η^6 -1-phenyl-1,2-difluorethenylisocyanid)chrom(0)]chrom(0) 30	169
7.2.4	Aromaten	171

7.2.4.1 Pentacarbonyl(1,2-difluor-2-pentafluorphenyl)ethenylisocyanid)chrom 31	171
7.2.4.2 Pentacarbonyl(1,2-difluor-2-(3,5-bistrifluormethylphenyl)-ethenylisocyanid)chrom 32	173
7.2.4.3 Pentacarbonyl(2,3,5,6-tetrafluor-4-methoxyphenyl)but-1-en-3-ynylisocyanid)chrom 37	174
7.2.4.4 (3,5-Bistrifluormethylphenylethynyl)trimethylsilan 38	176
7.2.4.5 Pentacarbonyl(1,2-difluor-4-(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)but-1-en-3-ynylisocyanid)chrom 40	178
7.2.4.6 1,4-(Decacarbonyl(1,1',2,2'-tetrafluorhexa-1,1'-dienyldiisocyanid))-tetrafluorphenylen-dichrom 41	180
7.2.4.7 1,4-(Decacarbonyl(1,1',2,2'-tetrafluorhexa-1,1'-dienyldiisocyanid))-phenylen-dichrom 42	182
7.2.4.8 1,4-(Decacarbonyl(1,1',2,2'-tetrafluorocta-1,1'-dien-3,3'-diinyldiisocyanid))-benzol-dichrom 45	184
7.2.4.9 1,3,5-(Pentadecacarbonyl(1,1',1'',2,2',2''-hexafluorocta-1,1',1''-trien-3,3',3''-triinyltriisocyanid))-benzol-trichrom 48 und 1,3-(Decacarbonyl(1,1',2,2'-tetrafluorocta-1,1'-dien-3,3'-diinyldiisocyanid))-5-(ethynyl)benzol-dichrom 49	185
7.3 EINZELHEITEN ZUR EINKRISTALL-RÖNTGENSTRUKTURANALYSE	188
7.3.1 Allgemeines	188
7.3.2 Kristallstrukturanalysen von (Decacarbonyl(1,2,5,6-tetrafluorhex-1,5-dien-3-(hexacarbonyl[μ_2 -(3,4- η^2 : 3,4- η^2 -inyl)]dicobalt)diisocyanid)dichrom 8)	188
7.3.3 Kristallstrukturanalyse von Decacarbonyl(1,2,7,8-tetrafluorocta-1,7-(Z)-dien-3,5-(dodecacarbonyl[μ -(3,4- η : 3,4- η : 5,6- η : 5,6- η -diinyl)]tetracobalt)-diisocyanid)dichrom 10a	190
7.3.4 Kristallstrukturanalysen von Pentacarbonyl[(η^5 -cyclopentadienyl) μ_2 - η^5 -1-cyclopentadienyl-1,2-difluorethenylisocyanid)eisen(II)]chrom 19 und Decacarbonyl[(η^5 -cyclopentadienyl) μ_2 - η^5 -1-cyclopentadienyl-1,1',2,2'-tetrafluorethenylisocyanid)eisen(II)]dichrom 20	192
7.3.5 Kristallstrukturanalyse von Pentacarbonyl[(tricarbonyl)(μ_2 - η^5 -(Z)-1-cyclopentadienyl-1,2-difluor-ethenylisocyanid)mangan(I)]chrom 27a	194
7.3.6 Kristallstrukturanalyse von Pentacarbonyl(1,2-difluor-2-pentafluorphenyl)-ethenylisocyanid)chrom 31	196

8 LITERATUR199

