

### 3.2.2 Butadienderivate – Reaktive C<sub>4</sub>-Bausteine

#### 3.2.2.1 Motivation

Butadienyleinheiten als funktionelle Gruppen sind aus vielerlei Hinsicht interessant. Im Vergleich zu den übrigen ungesättigten Verbindungen unterscheiden sich konjugierte Diene oder Polyene durch ihre größere Stabilität und ihre Reaktivität. Konjugierte Diene geben alle typische Alken-Reaktionen, wie etwa die katalytische Hydrierung und die elektrophile oder radikalische Addition in gleicher Weise wie die einfachen Alkene. Lediglich die Geschwindigkeit aller dieser Reaktionen ist merklich höher. Daneben treten auch einige neuartige Reaktionen auf, von denen vor allem die 1,4-Addition von Interesse ist. Von den weiteren Dienen sind die 1,3-Diene die einzigen Alkene, die auch zu nucleophilen Additionsreaktionen befähigt sind.

In den letzten Jahren erlangten neben den Alkenen<sup>[78]</sup> auch Butadiene<sup>[79]</sup> zunehmende Bedeutung als interessante Liganden in der Koordinationschemie. Inzwischen bilden Alkenkomplexe eine der wichtigsten Klassen von Koordinationsverbindungen und sind mittlerweile für jedes Übergangsmetall bekannt. Nach dem DEWAR-CHATT-DUNCANSON-Modell<sup>[41]</sup> entspricht die Bindung in Alken-Komplexen einer dativen  $\pi$ -Bindung und einer Rückbindung eines besetzten Metall- $d$ -Orbitals in  $\pi^*$ -Orbitale des Alkens. Diene besitzen energetisch niedriger liegende  $\pi^*$ -Orbitale als Monoolefine und sind daher stärkere  $\pi$ -Akzeptoren. 1,3-Butadiene besitzen eine Vielzahl von Möglichkeiten an Metallzentren zu koordinieren.<sup>[80]</sup> Fluorierte bzw. teilfluorierte Diene zeigen in Komplexen oft noch ganz andere Bindungsverhältnisse<sup>[80]</sup> als ihre Kohlenwasserstoffanaloga. Während beim 1,3-Butadien am häufigsten die Koordination des *s-cis*-Konformers  $\eta^4$  über das  $\pi$ -System an das Zentralatom erfolgt, bevorzugt z. B. Hexafluor-1,3-butadien in Metallkomplexen  $\sigma$ -gebunden vorzuliegen. Ausführliche Arbeiten zu diesem Thema wurden von LENTZ und Mitarbeitern<sup>[81]</sup> angefertigt.

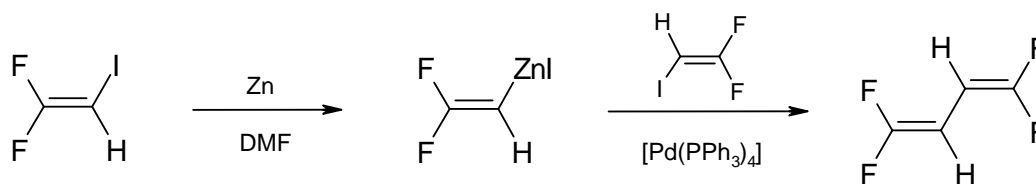
Die Verlängerung des Trifluorvinylisocyanid-Liganden in unserer Kernverbindung **2** mit unterschiedlich substituierten Vinylkomponenten führt zu fluorierten und teilfluorierten Butadienylisocyanid-Komplexen. Aufgrund der geringen thermischen Stabilität vieler dieser fluorhaltigen metallorganischen Verbindungen ist deren Chemie viel weniger untersucht als die der Kohlenwasserstoffanaloga. Interessante spektroskopi-

sche Eigenschaften sind zu erwarten. Außerdem stellen die Butadienyl-Einheiten in Hinblick auf die Zielsetzung des Aufbaus ausgedehnter konjugierter bzw. kohlenstoffreicher Strukturen sehr gute Angriffspunkte für Nucleophile dar und können möglicherweise als Koordinationsstelle für ein weiteres Metall dienen. Selbst photochemisch induzierte Cyclisierungen sind bei Systemen dieser Art denkbar. Deshalb ist es von Interesse, Butadienylisocyanidkomplexe mit unterschiedlichen Fluorierungsgraden darzustellen.

### 3.2.2.2 1,2,3,4,4-Pentafluorbutadienylisocyanid-Komplex

Die klassischen Darstellungsmethoden fluorierter Butadiene sind aufwendig und meist mit geringen Ausbeuten verbunden. Sie basieren überwiegend auf der Dehydrohalogenierung gesättigter bzw. teilgesättigter Halogenkohlenwasserstoffe durch Kaliumhydroxid bei hohen Temperaturen, ähnlich der Methode von PARK und Mitarbeitern<sup>[82]</sup>. Auf der Suche nach neuen Darstellungsmöglichkeiten für diese Diene wurde von LENTZ und Mitarbeitern<sup>[81,87]</sup> die Synthese durch palladiumkatalysierte Kreuzkupplung nach NEGISHI<sup>[83]</sup> gewählt. Diese Reaktion wurde zuerst von HEINZE und BURTON bei der Darstellung fluorierter Styrole und ähnlicher Verbindungen angewendet<sup>[84]</sup>.

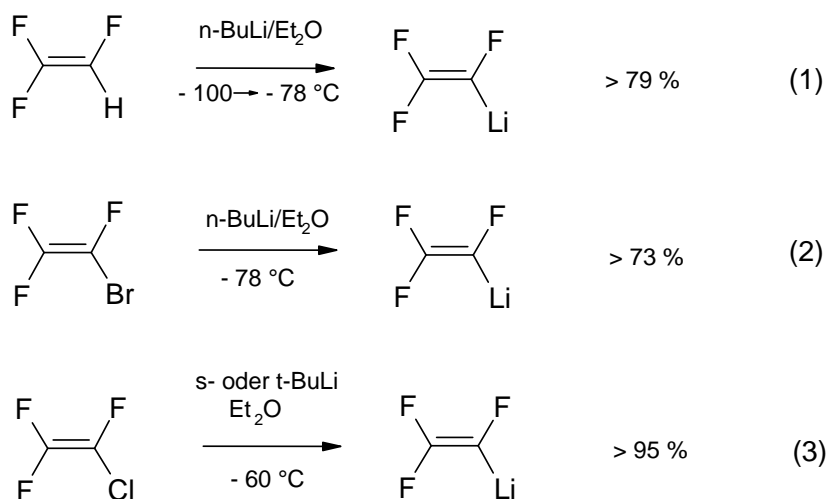
Fluorierte bzw. teilfluorierte Butadiene können so auf der Basis palladiumkatalysierter C-C-Kupplungen<sup>[85]</sup> durch Umsetzung der entsprechenden zinkorganischen Verbindung<sup>[86]</sup> mit dem entsprechenden Vinyljodid (Schema 23) in hohen Ausbeuten erhalten werden.



**Schema 23:** Darstellung durch palladiumkatalysierte C-C-Knüpfungsreaktion am Beispiel von 1,1,4,4-Tetrafluorbutadien.<sup>[87]</sup>

Zum Aufbau unseres Butadienylisocyanid-Liganden am Komplex sind sowohl Dehydrohalogenierungen unter stark basischen Bedingungen als auch Kreuzkupplungsreaktionen dieser Art aufgrund der vorgegebenen Trifluorvinylisocyanidgruppe und der Koordination am Pentararbonylchromfragment ungeeignet.

Vorangegangene Synthesen haben gezeigt, dass die Umsetzungen des Trifluorvinylisocyanidchromkomplexes **2** mit Lithiumorganyle oder GRIGNARD-Reagenzien in den überwiegenden Fällen zu den gewünschten Produkten führten. Trifluorvinyllithium kann durch Lithium-Halogen<sup>[88]</sup>- oder Lithium-Wasserstoff<sup>[89]</sup>-Austausch aus den entsprechenden Edukten synthetisiert werden (Schema 24). Die thermische Stabilität von Trifluorvinyllithium hängt stark vom verwendeten Lösungsmittel ab. Die geringste thermische Stabilität wird in Tetrahydrofuran beobachtet.

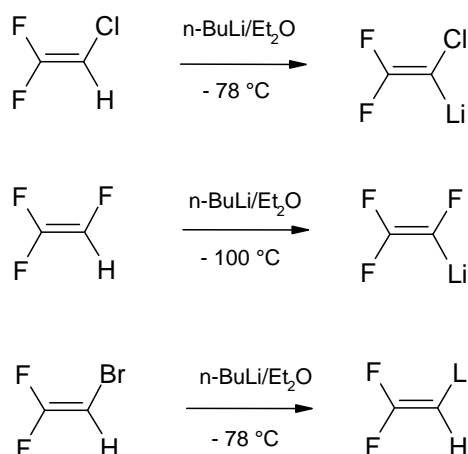


**Schema 24:** Darstellungsmöglichkeiten von Trifluorvinyllithium ausgehend von unterschiedlichen Trifluorvinylkomponenten. Reaktion (1)<sup>[90]</sup>, (2)<sup>[90]</sup>, (3)<sup>[92]</sup> (Quelle Lit.<sup>[91]</sup>).

Eine preisgünstige und fast quantitative Synthese unter relativ milden Bedingungen wurde von NORMANT<sup>[92]</sup> entwickelt. Ausgehend vom Trifluorvinylchlorid verläuft die Umsetzung mit *sec*- oder *tert*-Butyllithium bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  in Diethylether zu 95 % zum Trifluorvinyllithium.

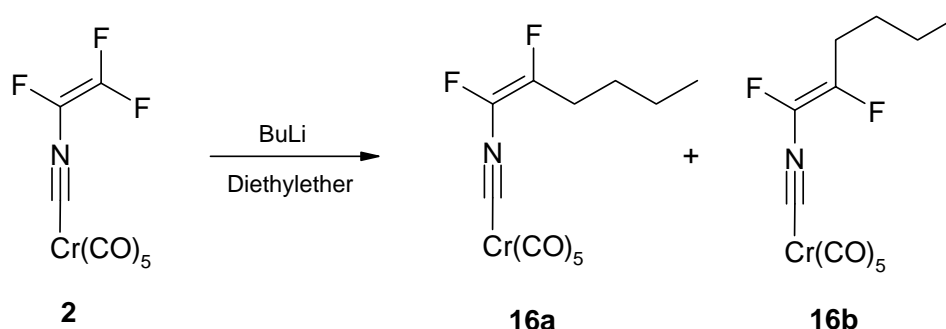
Geht man stattdessen vom 2,2-Difluor-1-chlorethen aus, so findet ein Lithium-Wasserstoff-Austausch unter Bildung von 2,2-Difluor-1-chlorethenyllithium statt. Erwartungsgemäß verläuft der Lithium-Brom-Austausch ausgehend von 2,2-Difluor-1-bromethen mit *n*-Butyllithium<sup>[90]</sup>. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Bereitschaft

einen Lithium-Austausch einzugehen, in der Reihenfolge Li-Br > Li-H > Li-Cl abnimmt (Schema 25).



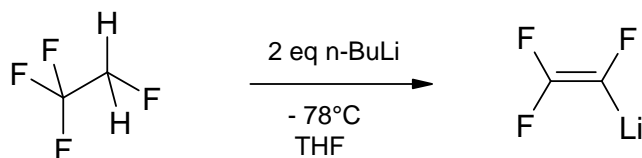
**Schema 25:** Vergleich der Selektivitäten. Die Bereitschaft einen Lithium-Austausch einzugehen nimmt in der Reihenfolge Li-Br > Li-H > Li-Cl ab.

Es wird noch von einer weiteren Methode zur Herstellung von Trifluorvinylolithium berichtet.<sup>[93]</sup> Edukt ist dabei 1,1,1,2-Tetrafluorethan, das mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium in Diethylether zur Reaktion gebracht wird (Schema 27). Die Ausbeuten ließen sich unter diesen Reaktionsbedingungen allerdings nicht nachvollziehen. Die Umsetzung mit dem Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2** führte überwiegend zum butylsubstituierten Produkt **16** durch Reaktion des Chromkomplexes **2** mit unverbrauchtem *n*-Butyllithium (Schema 26).



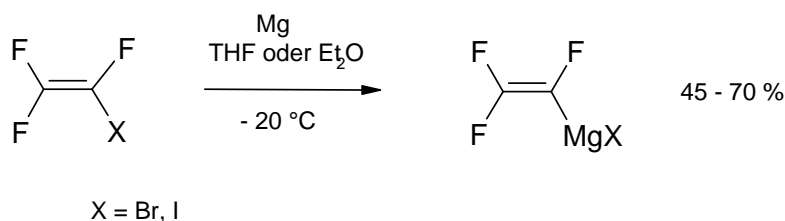
**Schema 26:** Überschüssiges *n*-Butyllithium führt in Gegenwart von **2** zur Bildung eines butylsubstituierten Derivats **16**.

Die Ausbeuten an Trifluorvinylolithium lassen sich jedoch durch Verwendung von *sec*-Butyllithium in Tetrahydrofuran oder durch Zusatz von TMEDA<sup>[94]</sup>, das durch Komplexierung des Lithiumkations die Nucleophilie des korrespondierenden Carbanions erhöht (s. Kap. 3.2.3.2), verbessern.



**Schema 27:** Darstellung von Trifluorvinylolithium durch Dehydrohalogenierung und Lithiierung von 1,1,1,2-Tetrafluorethan.

Prinzipiell lässt sich eine Trifluorvinylgruppe auch über die entsprechende GRIGNARD-Verbindung einführen, die durch Umsetzung von Trifluorvinylbromid oder -iodid mit Magnesium in Tetrahydrofuran oder Diethylether erhalten werden kann (Schema 28). Die Ausbeuten sind vergleichsweise gering. Da auch die Ausgangsstoffe eher zu den wertvolleren Trifluorvinylquellen gehören, wurde von der Darstellung der entsprechenden GRIGNARD-Verbindung abgesehen.

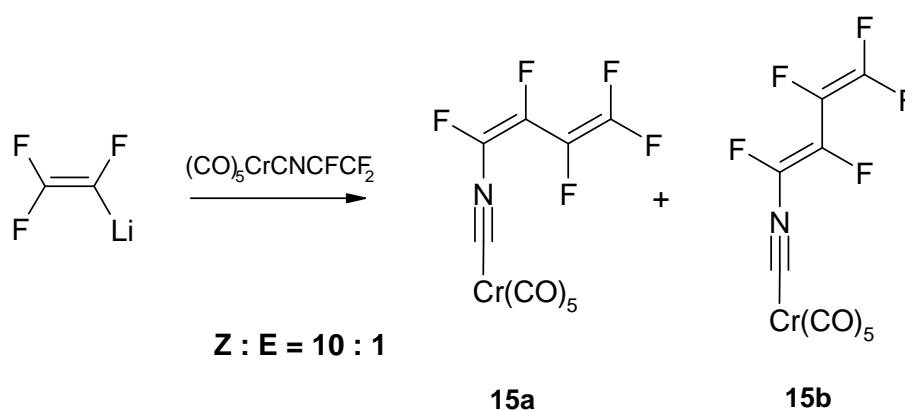


**Schema 28:** Darstellung der Trifluorvinyl-Grignardverbindung.<sup>[91]</sup>

Von den genannten Methoden zur Darstellung von Trifluorvinylolithium wurde die Variante ausgehend vom Trifluorvinylchlorid durch Umsetzung mit *sec*-Butyllithium aus Gründen der Verfügbarkeit der Edukte und wegen der guten Ausbeuten bevorzugt. Die Umsetzung des Trifluorvinylolithium mit dem Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2** führt zum Pentafluorbutadienderivat **15** in Ausbeuten um die 60 % bezogen auf die Menge an eingesetztem Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2**. Das (*Z*)-Isomer **15a**

ist mit zehnfachem Überschuss gegenüber dem (*E*)-Isomer **15b** die bevorzugt gebildete Produktkonfiguration (Schema 29).

Der entstandene Pentafluorbutadienylisocyanidkomplex **15** ist bei Raumtemperatur ein intensiv gelb gefärbtes Öl. Aufgrund seiner großen Flüchtigkeit lässt er sich gut durch Sublimation reinigen. Schwierigkeiten bei der Reinigung bereiten eventuelle Reste von nicht umgesetztem Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2**, der ebenfalls aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit bei Raumtemperatur im Hochvakuum sublimiert. Dieser kann aber wegen seines geringfügig größeren  $R_f$ -Werts auf Petrol-ether/Kieselgel chromatographisch abgetrennt werden.



**Schema 29:** Darstellung des Pentafluorbutadienylisocyanid-Komplexes **15**.

Das Massenspektrum zeigt das bekannte Fragmentierungsmuster, das durch sukzessives Abspalten der Carbonylliganden zustande kommt. Neben dem Molekölion bei  $m/z = 361$  wurden außerdem Signale höherer Homologa gefunden, die sich jeweils um 62 amu unterscheiden, was genau einer  $\text{CF}=\text{CF}$ -Einheit entspricht (Tabelle 3).

Diese „Oligomere“ sind aus dem Pentafluorbutadienylisocyanidkomplex **15** durch weitere Umsetzung mit noch in der Reaktionslösung vorhandenem Trifluorvinylolithium entstanden. Die Vorgehensweise bei der Durchführung der Reaktion führt zwangsläufig zur Bildung dieser Nebenprodukte. Nach dem Einkondensieren von Trifluorchlorethen in das vorgelegte Lösungsmittel wird das Lithierungsreagenz hinzugegeben. Anschließend erfolgt die Zugabe des Trifluorvinylisocyanidchromkomplexes **2** als Lösung. Die Reaktion beginnt schon in der Kälte, was an der entstehenden Wärmetönung der Reaktionslösung bei der Zugabe von **2** zu beobachten ist. Dies stellt

einen limitierenden Faktor bei der Zugabegeschwindigkeit dar. Während des Auftauens wird die Umsetzung vervollständigt. Schon vorhandener Pentafluorbutadienylisocyanidkomplex **15** kann auf diese Weise zu höheren Homologa weiterreagieren.

<i>m/z</i>	Molekülion
361	(CO) <sub>5</sub> CrCN-[CF=CF] <sub>2</sub> -F
423	(CO) <sub>5</sub> CrCN-[CF=CF] <sub>3</sub> -F
485	(CO) <sub>5</sub> CrCN-[CF=CF] <sub>4</sub> -F
547	(CO) <sub>5</sub> CrCN-[CF=CF] <sub>5</sub> -F

**Tabelle 3:** Im Massenspektrum detektierte höhere Homologa des Pentafluorbutadienylisocyanidkomplexes **15**.

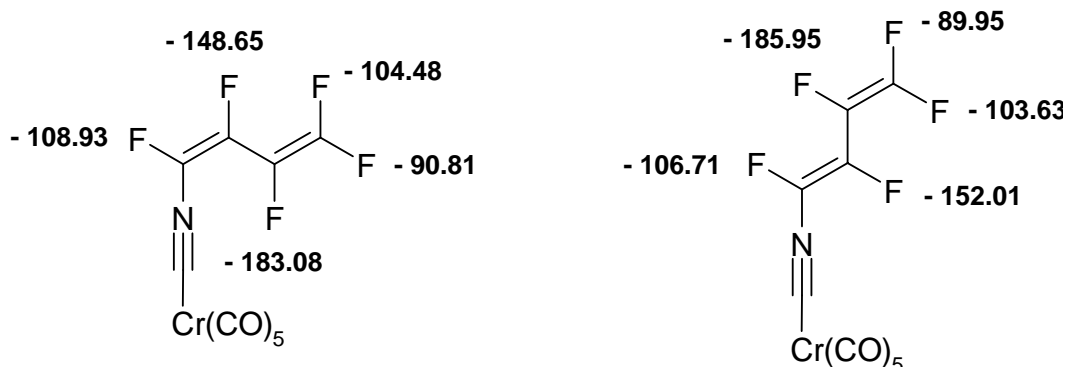
Außerdem wurde eine steigende Bereitschaft von konjugierten Perfluorolefinen zur Reaktion mit Nucleophilen mit wachsender Kettenlänge beobachtet.<sup>[95]</sup> Die massenspektrometrisch untersuchte Probe wurde zuvor aufgearbeitet und durch Sublimation im Hochvakuum bei Raumtemperatur gereinigt. Offensichtlich genügt die Flüchtigkeit von Pentacarbonyl(undecafluordecapentaenylisocyanid)chrom unter diesen Bedingungen, um in der Probe nachgewiesen zu werden. Die Bildung von noch länger-kettigen Reaktionsprodukten ist nicht auszuschließen. Begrenzende Faktoren ergeben sich durch unzureichende Flüchtigkeit und zunehmende Instabilität.

Wie schon erwähnt, ist die Generierung der *cis*-konfigurierten Doppelbindung in Bezug auf die Stellung der Fluoratome mit einem Isomerenverhältnis von **15a** (*Z*) : **15b** (*E*) = 10 : 1, wie aus dem <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum zu entnehmen ist, deutlich bevorzugt. Die Isomere **15** unterscheiden sich in ihren chemischen Verschiebungen und Kopplungsmustern und können so eindeutig zugeordnet werden.

Pro Isomer gibt es für jedes Fluoratom einen Satz von fünf Signalen. Jedes Fluoratom unterscheidet sich chemisch von den anderen, entsprechend komplex ist das Kopplungsmuster.

Generell reicht der <sup>19</sup>F-NMR-Verschiebungsbereich von Fluorolefinen von ca. – 200 bis – 80 ppm. Ein wesentlicher Faktor für die chemische Verschiebung ist die Stellung der Fluoratome zueinander. *trans*-Difluorethylen weist z. B. eine hohe Abschir-

mung der Fluoratome auf, während sie bei 1,1-Difluorethylen geringer ist. Bei substituierten Fluoralkenen erweitert sich dieser Bereich nur geringfügig auf der Tieffeldseite.<sup>[96]</sup>



**Abbildung 6:** Die chemischen Verschiebungen (in ppm) der Fluoratome im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum für (*Z*)- und (*E*)-Pentacarbonyl(1,2,3,4,4-pentafluorbutadienylisocyanid)-chrom **15a** und **15b**.

Bei Fluorsubstitution in *cis*- oder *trans*-Position zu einem zweiten Fluoratom ist eine Hochfeldverschiebung und bei einer in geminaler Position eine Verschiebung zu tieferem Feld typisch.<sup>[96]</sup> Dieser Tendenz folgend sind auch die Verhältnisse beim Trifluorethylen und seinen Derivaten; das zum Substituenten *geminal*-ständige Fluoratom weist jeweils den bei weitem niedrigsten  $\delta_{\text{F}}$ -Wert auf. Ähnliche Gesetzmäßigkeiten gelten auch bei den Fluorbutadienen.<sup>[97,98]</sup> Unabhängig von der Art der Substituenten bleibt normalerweise die Relation  $\delta_{\text{F}}(\textit{trans}) > \delta_{\text{F}}(\textit{cis})$  erhalten.

In Abbildung 6 sind die chemischen Verschiebungen der beiden Isomere des Pentafluorbutadienylisocyanid-Komplexes **15** den entsprechenden Fluoratomen zugeordnet. Die  $\delta_{\text{F}}$ -Werte liegen mit etwa – 90 bis – 186 ppm in dem für Fluorolefine typischen Bereich. Die beiden „inneren“ Fluoratome besitzen die niedrigsten chemischen Verschiebungen, sind also gegenüber den anderen Fluoratomen hochfeldverschoben. Bei ihnen liegt eine stärkere Abschirmung vor. Außerdem machen sich die oben diskutierten Substituenteneffekte klar bemerkbar.

Zunehmende Asymmetrie der Ladungsverteilung ist mit einer Verschiebung zu niedrigerer Feldstärke verbunden.<sup>[96]</sup> Diese Beobachtung wird aufgrund von theoretischen Rechnungen darauf zurückgeführt, dass der diamagnetische Beitrag  $\sigma^{\text{dia}}$  zur



Abschirmungskonstante  $\sigma$  (Gleichung 1) sehr klein ist ( $< 1\%$ ); im Gegensatz zur  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie dominiert hier vielmehr der paramagnetische Verschiebungsterm  $\sigma^{para}$ .<sup>[96]</sup> Er ist für die große Variationsbreite der  $^{19}\text{F}$ -chemischen Verschiebungen verantwortlich. Der Variationsbereich ist mit über 1200 ppm um zwei Zehnerpotenzen größer als der für Protonen typische Bereich von ca. 15 ppm.

$$\sigma = \sigma^{dia} + \sigma^{para} + \sigma'$$

**Gleichung 1:** Die Abschirmungskonstante setzt sich aus drei Teilbeträgen zusammen. Der diamagnetische Anteil  $\sigma^{dia}$  bezieht sich auf das in der Elektronenhülle des betreffenden Kerns durch das äußere Magnetfeld induzierte Gegenfeld. Der paramagnetische Term  $\sigma^{para}$  bezieht sich auf die Anregung von  $p$ -Elektronen im Magnetfeld und wirkt der diamagnetischen Abschirmung entgegen. Der Term  $\sigma'$  gibt den Einfluss von Nachbargruppen wieder. (Quelle<sup>[99]</sup>)

(*Z*)/(*E*)-Isomere weisen nicht immer deutlich unterschiedliche  $^{19}\text{F}$ -chemische Verschiebungen auf; stereochemische Zuordnungen lassen sich, wie erwähnt, auch sehr gut anhand von Kopplungen treffen. Grundsätzlich gilt für die Beträge der Kopplungen in 1,2-Difluorolefinen die Relation  $|^3J_{cis}| < |^3J_{trans}|$ .

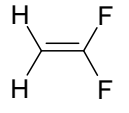
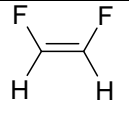
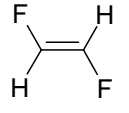
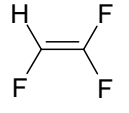
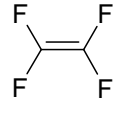
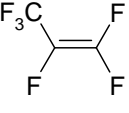
Bemerkenswert sind ferner die weitreichenden F,F-Kopplungen zwischen Fluoratomen über mehr als drei Bindungen, bei denen immer in Betracht zu ziehen ist, dass die Kopplungsinformation nicht nur über das Bindungselektronensystem, sondern auch über den Raum vermittelt werden kann. So zeigen die Kopplungen immer dann deutlich größere Werte, wenn die koppelnden Kerne räumlich benachbart sind. Kopplungen über den Raum (Through-space-Kopplungen) treten in den verschiedensten Verbindungstypen auf.<sup>[96]</sup>

Diese über den Raum erfolgende Wechselwirkung wird durch ein Modell beschrieben, in dem aus den Einzentren-Orbitalen zweier freier Elektronenpaare an den beiden Fluoratomen durch Überlappung Zweizentren-MO's gebildet werden<sup>[100]</sup>.

Theoretische Berechnungen der Through-space-Kopplung belegen ferner eine exponentielle Abhängigkeit vom Abstand der koppelnden Fluoratome. Erwartungsgemäß

sind in  $\pi$ -Elektronensystemen besonders weitreichende F,F-Spin-Spin-Wechselwirkungen anzutreffen.

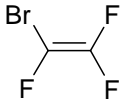
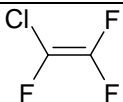
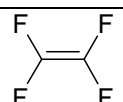
F,F-Kopplungen wurden bis zu einer Größe von ca. 620 Hz beobachtet und ließen sich in  $\pi$ -Elektronensystemen noch über 14 Bindungen auflösen.<sup>[101]</sup> Geminale F,F-Kopplungen sind bis ca. 620 Hz groß. Bei aliphatischen CF<sub>2</sub>-Gruppen wurden geminale F,F-Kopplungen bis + 350 Hz gemessen; sie nehmen mit größer werdender Elektronegativität von Substituenten ab. Sind die beiden Fluoratome an ein sp<sup>2</sup>-hybridisiertes Kohlenstoffatom gebunden, treten <sup>2</sup>J<sub>FF</sub>-Werte bis + 124 Hz auf, wobei die höchsten Werte in Perfluorethylen (Tabelle 4) sowie für die Trifluorvinyl-Gruppe als Ligand in Metallkomplexen beobachtet werden. Die <sup>2</sup>J-Kopplung weist in Verbindungen dieser Art eine Korrelation mit den  $\delta_F$ -Werten der zum Substituenten *cis*-ständigen Fluoratome auf.<sup>[96]</sup>

	<sup>2</sup> J <sub>FF</sub>	<sup>3</sup> J <sub>FF, cis</sub>	<sup>3</sup> J <sub>FF, trans</sub>
	32.8	-	-
	-	- 18.7	-
	-	-	- 132.7
	87	+ 33	- 119
	+ 124	+ 73.3	- 111.4
	60	+ 40.3	(-) 120.2

**Tabelle 4:** F,F-Kopplungen in Fluorethylenen in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster.<sup>[96]</sup>

$^3J_{FF}$ -Werte wurden bis über 300 Hz beobachtet, haben in FCCF-Systemen zumeist ein negatives Vorzeichen (Ausnahme z. B.  $^3J_{cis}$  in *cis*-Difluorethylen) und zeigen in verschiedenen Verbindungstypen unterschiedliches Verhalten.

In Tabelle 4 sind die F,F-Kopplungen einiger Fluorethylenen zusammengefasst. In Abhängigkeit vom Substitutionsmuster variieren die Beträge der Kopplungskonstanten stark. Für Fluorethylene ist typisch, dass die vicinalen Kopplungen *trans*-ständiger Fluoratome betragsmäßig immer größer als die entsprechenden Kopplungen *cis*-ständiger Fluoratome sind. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die  $^3J_{trans}$ -Werte sämtlich ein negatives Vorzeichen besitzen, während für  $^3J_{cis}$  negative und positive Vorzeichen auftreten können.  $^3J_{cis}$  nimmt in Fluorethylen mit steigender Elektronegativität des Substituenten zu.

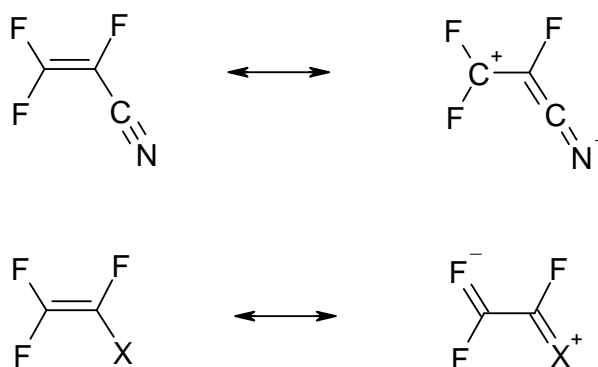
	$^2J_{FF}$	$^3J_{FF, cis}$	$^3J_{FF, trans}$
	73	(+) 57	(-) 123
	78	(+) 58	(-) 115
	+ 124	+ 73.3	- 111.4

**Tabelle 5:** Vergleich der F,F-Kopplungen in Fluorethylenen mit Substituenten unterschiedlicher Elektronegativitäten.<sup>[96]</sup>

Dazu Tabelle 5, in der die Kopplungskonstanten unterschiedlich substituierter Trifluorvinylhalogenide miteinander verglichen werden. Die Werte für die  $^2J_{FF}$ - und  $^3J_{FF,cis}$ -Kopplungen steigen erwartungsgemäß in der Reihenfolge steigender Elektronegativität des Substituenten  $Br < Cl < F$ . Bei der  $^3J_{FF,trans}$ -Kopplung wird ein umgekehrter Effekt beobachtet.

Wie schon oben erwähnt, kann die geometrische Beziehung zweier Fluoratome in Fluorolefinen oft durch die Größe der Spin-Spin-Kopplungskonstanten der beiden Kerne im  $^{19}F$ -NMR-Spektrum bestimmt werden. Während die Zuordnung der  $J_{FF,trans}$ -Kopplung ( $|J_{FF,trans}| > 110$  Hz) eindeutig ist, überschneiden sich die Bereiche der

F,F-Kopplungskonstanten geminaler und *cis*-ständiger Fluoratome, was die eindeutige geometrische Zuordnung erschwert. REUBEN und Co-Autoren<sup>[102]</sup> stellten einen linearen Zusammenhang zwischen der  $^2J_{\text{FF}}$ -Kopplungskonstanten und der chemischen Verschiebung der geminalen Fluoratome in Fluorolefinen her. In einigen Fällen, wie bei  $\text{F}_2\text{C}=\text{CFH}$ ,  $\text{F}_2\text{C}=\text{CFBr}$ ,  $\text{F}_2\text{C}=\text{CFCF}_3$  und einigen anderen Fluorolefinen ist der Betrag der geminalen  $^2J_{\text{FF}}$ -Kopplung größer als der der  $^3J_{\text{FF},\text{cis}}$ -Kopplung im gleichen Molekül, während z. B. für  $\text{F}_2\text{C}=\text{CFCN}$ ,  $\text{F}_2\text{C}=\text{CFCl}_2$  und  $\text{F}_2\text{C}=\text{CFCOF}$  die geminale  $^2J_{\text{FF}}$ -Kopplung betragsmäßig kleiner als die  $^3J_{\text{FF},\text{cis}}$ -Kopplung ist. Elektronenziehende Substituenten, die die Elektronendichte an der endständigen  $\text{CF}_2$ -Gruppe erniedrigen, haben eine kleine  $^2J_{\text{FF},\text{gem}}$ -Kopplung zur Folge. Gleichzeitig steigt der abschirmende Effekt am benachbarten Kohlenstoffatom und dessen Substituenten, so dass die  $^3J_{\text{FF},\text{cis}}$ -Kopplung anwächst. Elektronenschiebende Substituenten zeigen den umgekehrten Effekt (Schema 30).

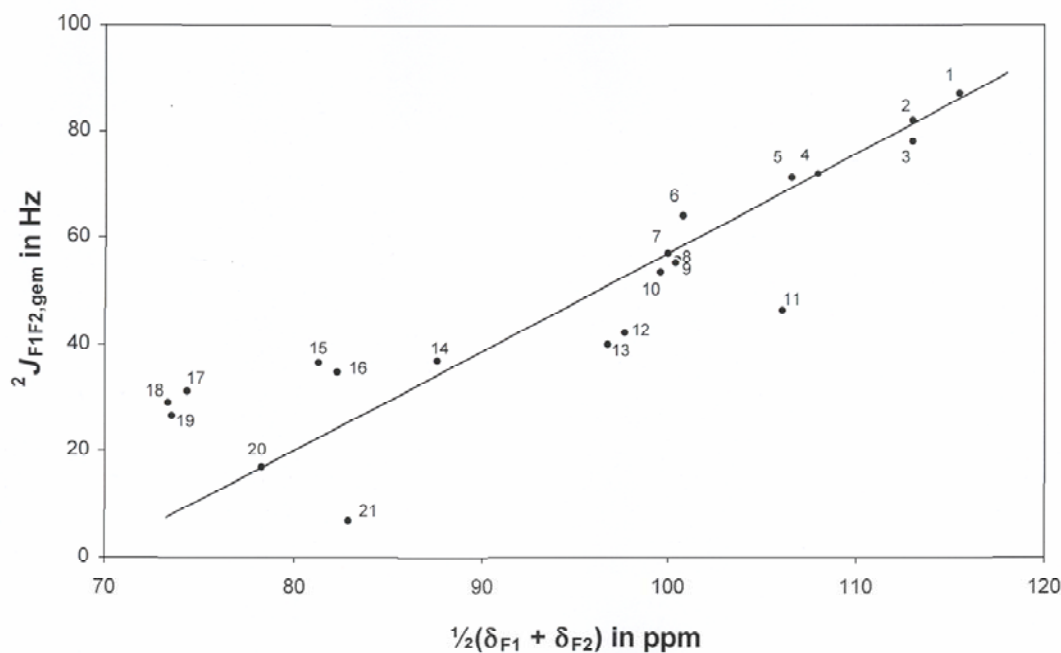


**Schema 30:** Mesomere Grenzstrukturen am Beispiel eines elektronenziehenden und eines elektronenschiebenden Substituenten.

In Tabelle 6 sind die  $^{19}\text{F}$ -chemischen Verschiebungen und die geminalen F,F-Kopplungskonstanten für einige ausgewählte Verbindungen des Typs  $\text{F}_1\text{F}_2\text{C}=\text{CX}_1\text{X}_2$  aufgelistet.

		$\delta_{\text{F}_1}$ (ppm)	$\delta_{\text{F}_2}$ (ppm)	$^2J_{\text{F}_1\text{F}_2,\text{gem}}$ (Hz)
1	$\text{F}_2\text{C}=\text{CFH}^{[102]}$	101.6	129.4	87
2	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{CF}=\text{CFY}^{[102]}$ $\text{Y} = \text{Ni}(\text{Ph}_3\text{P})\pi\text{-C}_5\text{H}_5$	107	119	82
3	$\text{F}_2\text{C}=\text{CFCl}^{[102]}$	105	121	78
4	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{CF}_2\text{Y}^{[102]}$ $\text{Y} = \text{Ni}(\text{CO})\pi\text{-C}_5\text{H}_5$	104	112	72
5	$\text{F}_2\text{C}=\text{CFBr}^{[102]}$	96.4	116.8	71.3
6	$\text{F}_2\text{C}=\text{CFI}^{[103]}$	88.0	113.6	64
7	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{CF}_3^{[102]}$	93	107	57
8	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{CF}_2\text{Cl}^{[102]}$	95	106	56
9	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{CF}_2\text{Br}^{[102]}$	95.3	105.4	55.0
10	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{CF}_2\text{I}^{[102]}$	95.0	104.1	53.4
11	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{NCCr}(\text{CO})_5^{[17]} \mathbf{2}$	100.5	111.6	46.2
12	$(Z)\text{-F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{CF}=\text{CFY} \mathbf{15a}$ $\text{Y} = \text{NCCr}(\text{CO})_5$	90.8	104.5	42
13	$(E)\text{-F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{CF}=\text{CFY} \mathbf{15b}$ $\text{Y} = \text{NCCr}(\text{CO})_5$	89.9	103.6	40
14	$\text{F}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CF}_2^{[102]}$	$\frac{1}{2}(\delta_{\text{F}_1}+\delta_{\text{F}_2}) = 87.6$	$\frac{1}{2}(\delta_{\text{F}_1}+\delta_{\text{F}_2}) = 87.6$	36.6
15	$\text{F}_2\text{C}=\text{CH}_2^{[102]}$	81.3	81.3	36.4
16	$\text{F}_2\text{C}=\text{CHBr}^{[102]}$	81.9	82.8	34.5
17	$(E)\text{-F}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CF}=\text{CFY} \mathbf{17b}$ $\text{Y} = \text{NCCr}(\text{CO})_5$	73.4	75.5	31
18	$(Z)\text{-F}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CF}=\text{CFY} \mathbf{17a}$ $\text{Y} = \text{NCCr}(\text{CO})_5$	72.6	74.3	29
19	$\text{CF}_2=\text{CHI}^{[103]}$	71.4	75.8	26.2
20	$\text{F}_2\text{C}=\text{CClCF}_3^{[102]}$	78.2	78.5	16.7
21	$\text{F}_2\text{C}=\text{CFCOF}^{[102]}$	77.1	88.8	6.6

**Tabelle 6:**  $^{19}\text{F}$ -Chemische Verschiebungen und geminale F,F-Kopplungskonstanten für Verbindungen des Typs  $\text{F}_1\text{F}_2\text{C}=\text{CX}_1\text{X}_2$ .



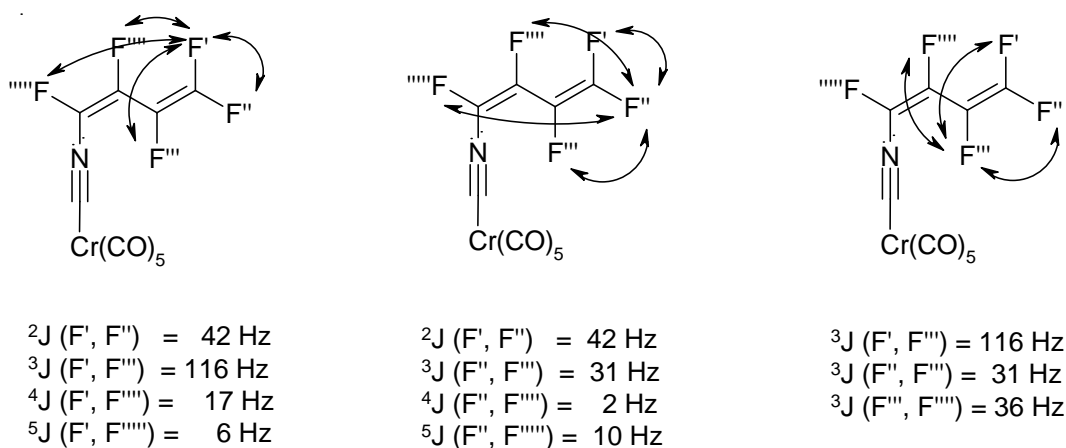
**Abbildung 7:** Graphische Auftragung der geminalen F,F-Kopplungskonstanten gegen den Betrag des arithmetischen Mittels der  $^{19}\text{F}$ -chemischen Verschiebungen für Verbindungen des Typs  $\text{F}_1\text{F}_2\text{C}=\text{CX}_1\text{X}_2$ . Die Datenpunkte sind entsprechend der Tabelle fortlaufend nummeriert.

Diese Messwerte wurden von REUBEN und Co-Autoren in einem Diagramm gegeneinander aufgetragen.<sup>[102]</sup> Der auf diese Weise von ihnen gefundene lineare Zusammenhang zwischen der  $^2J_{\text{FF}}$ -Kopplungskonstanten und der chemischen Verschiebung der geminalen Fluoratome in Fluorolefinen sollte der Annahme nach auch für die von uns dargestellten Fluoralkenylisocyanidkomplexe gelten. Strukturell vergleichbar sind im Prinzip der Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2**, die Pentafluorbutadienylisocyanidchromkomplexe **15a** und **15b** und die Tetrafluorbutadienylisocyanidchromkomplexe **17a** und **17b**, die Gegenstand des folgenden Kapitels sind.

In Abbildung 7 wurden die Daten aus Tabelle 6 graphisch aufgetragen. Die von REUBEN und Co-Autoren<sup>[102]</sup> verwendeten Datenpunkte lassen sich gut mit einer Geraden in Übereinstimmung bringen. Die größte Streuung weisen einerseits die Verbindungen  $\text{F}_2\text{C}=\text{CFCOF}$  und der Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2** auf, deren geminale Kopplungskonstanten vergleichsweise klein ausfallen. Zum anderen besit-

zen die Tetrafluorbutadienylisocyanidkomplexe **17a** und **17b**,  $F_2C=CH_2$  und  $F_2C=CHI$  eine etwas größere  ${}^2J_{F_1F_2,gem}$ -Kopplungskonstante als die übrigen Verbindungen. Auffallend ist auch die Lage der Datenpunkte für die beiden Isomerenpaare **15** und **17**, die fast parallel zueinander verschoben sind. Die Pentafluorbutadienylisocyanidkomplexe **15** weisen bei einer größeren geminalen Kopplung eine Hochfeldverschiebung der  $\delta_F$ -Werte verglichen mit den Tetrafluorbutadienylisocyanidkomplexen **17** auf.

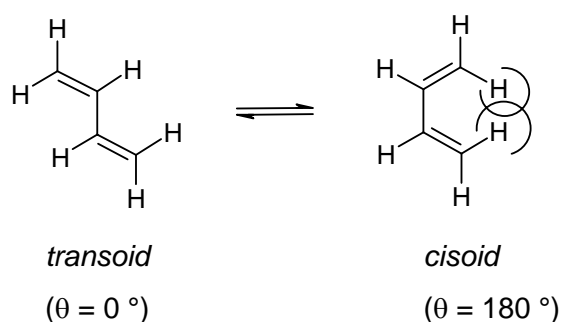
In Abbildung 8 sind die F,F-Kopplungen für den (*Z*)-Pentafluorbutadienylisocyanid-Komplex **15a** festgehalten. Die Größe der Kopplungskonstanten liegt im Rahmen der Literaturwerte fluorierter Butadiene. Charakteristisch ist die  ${}^3J_{FF,trans}$ -Kopplung mit 116 Hz im Vergleich zur entsprechenden  ${}^3J_{FF,cis}$ -Kopplung mit einem Betrag von 31 Hz. Die  ${}^3J_{FF,cis}$ -Kopplung der Fluoratome an C-1 und C-2 ist hier nahezu Null. Auffällig sind die relativ großen  ${}^5J_{FF}$ -Kopplungen mit 6 und 10 Hz verglichen mit der  ${}^4J_{FF}$ -Kopplung, die nur einen Betrag von 2 Hz aufweist. Diese Beobachtung deutet auf eine Through-space-Kopplung und dem Vorliegen einer Konformation hin, in der sich die endständigen Fluoratome mit dem Fluor an C-1 sehr nahe kommen.



**Abbildung 8:** F,F-Kopplungen des (*Z*)-Pentafluorbutadienylisocyanid-Komplexes **15a**.

Bei konjugierten Dienen wie z. B. beim Butadien ist die freie Drehbarkeit um die mittlere  $\sigma$ -Bindung behindert (Energiebarriere 14.6 kJ/mol)<sup>[104]</sup>, so dass im Gaszustand zwei Konformere miteinander im Gleichgewicht stehen (Abbildung 9). Das *transoid*-Konformer ist dabei um 9.6 kJ/mol stabiler.

Ein Vergleich der Photoelektronen-Spektren von Hexafluorbuta-1,3-dien und seinem Wasserstoffanalogon Buta-1,3-dien zeigt, dass die Wechselwirkung zwischen den beiden Ethenylgruppen im Hexafluorbuta-1,3-dien nur ein Drittel der Wechselwirkung im Buta-1,3-dien beträgt. Im 1,1,4,4-Tetrafluorbuta-1,3-dien hingegen wird der volle Betrag beobachtet. Daraus lässt sich für das Hexafluorbuta-1,3-dien auf das Vorliegen einer nicht planaren Konformation schließen, während Buta-1,3-dien in der Gasphase *trans*-planar vorliegt.<sup>[105]</sup>

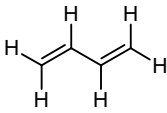
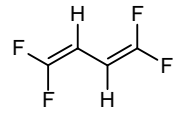
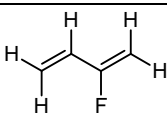
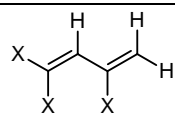
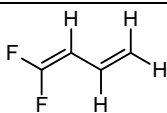
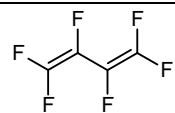


**Abbildung 9:** Konformere des Butadiens.

Die Strukturen von Buta-1,3-dien<sup>[106]</sup> und Hexafluorbuta-1,3-dien<sup>[107]</sup> wurden ebenfalls durch Gas-Elektronenbeugung ermittelt. Während beim Buta-1,3-dien das *anti*-Konformer überwiegt, besitzt Hexafluorbuta-1,3-dien eine *skew-cis*-Konformation mit einem Diederwinkel von  $\theta = 47.4^\circ$ . DIXON<sup>[108]</sup> berechnete 1986 mit *ab-initio*-Methoden für den Grundzustand von Hexafluorbuta-1,3-dien ebenfalls eine *skew-cis*-Konformation. 1,1,4,4-Tetrafluorbuta-1,3-dien<sup>[87]</sup> und 1,1,2-Trifluorbuta-1,3-dien<sup>[109]</sup> besitzen ebenfalls *anti*-Konformation.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen<sup>[110]</sup> weisen daraufhin, dass die Struktur substituierter Butadiene von der Natur und der Position der Substituenten abhängt. Eine 1,3-Substitution bedeutet demnach für ein Butadien eine zu große sterische Hinderung zum Einnehmen einer *trans*-Konformation, im anderen Fall verhindert eine 1,4-Substitution eine planare *cis*-Konformation, weil dadurch eine Überlappung der Substituenten eintreten würde.



1,3-Butadiene	Diederwinkel ( $\theta = 0^\circ$ <i>cis-planar</i> )	1,3-Butadiene	Diederwinkel ( $\theta = 0^\circ$ <i>cis-planar</i> )
	$\theta = 180^\circ$		$\theta = 180^\circ$ <sup>[109]</sup>
	$\theta = 180^\circ$		$\theta = 50^\circ$
	$\theta = 180^\circ$		$\theta = 47^\circ$

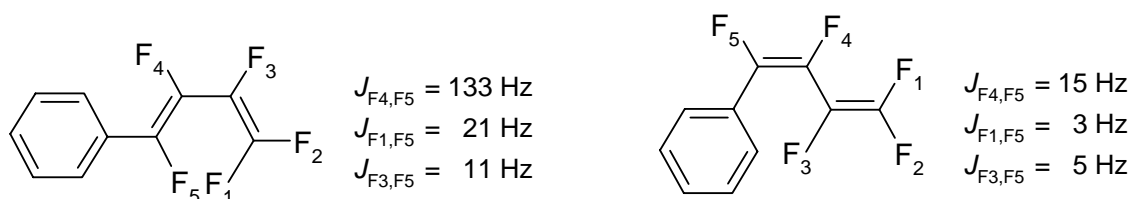
**Tabelle 7:** Diederwinkel in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster fluorierter Buta-1,3-diene.<sup>[111]</sup>

Die Tabelle 7 zeigt den Übergang von *trans-planarer* zu *cisoider* Konformation. Um das Buta-1,3-dien aus der *trans*-Konformation zu drehen, ist eine 1,1,3-Substitution notwendig. Hexafluorbuta-1,3-dien weist diese 1,1,3-Wechselwirkung gleich zweimal auf. Auch die Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten wie beim 2,3-Di-*t*-butyl-1,3-butadien führt zu einer Bevorzugung einer nicht-*transoiden* Konformation.<sup>[112]</sup>

Folglich kann man für das Pentafluorbutadienyleinderivat **15** eine *skew-cis*-Konformation annehmen, da es aufgrund des Substitutionsmusters ebenfalls zu den 1,1,3-Wechselwirkungen kommt. Außerdem existiert ein Zusammenhang zwischen der Größe der Kopplungskonstanten aufgrund der unterschiedlichen räumlichen Nähe der Substituenten und der Vorzugskonformation des 1,4-Butadiens.

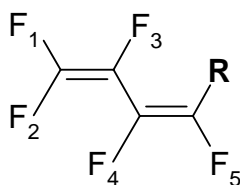
Tetrafluorbutadienyleinheiten in Bisarylderivaten bevorzugen zufolge der <sup>19</sup>F-NMR-Spektren überwiegend die Bildung einer (*EE*)-Konfiguration.<sup>[113]</sup> Diese dem *cis*-Effekt widersprechende Beobachtung hat vermutlich sterische Ursachen. Die 1-Arylpentafluor-1,3-butadiene wurden als Isomerengemisch der (*E*)- und (*Z*)-Isomere erhalten, wobei auch hier das (*E*)-Isomer dominiert (77 – 93 %). Die Auswertung erfolgte durch die <sup>19</sup>F-chemischen Verschiebungen, den  $J_{FF}$ -Kopplungen und durch Integration der Signale in den <sup>19</sup>F-NMR-Spektren. Es gibt signifikante Unterschiede in den Spin-Kopplungskonstanten zwischen den F<sub>5-</sub> und F<sub>4-</sub> bzw. F<sub>5-</sub> und F<sub>1-</sub>-Kernen verursacht durch die spezifische Konfiguration der einzelnen Isomere (Abbildung 10). Die

Longe-range-Kopplungen  ${}^5J_{F_1,F_5} = 20 - 22$  Hz in (*E*)-1-Aryl-pentafluor-1,3-butadienen sind relativ groß, aber immer noch kleiner als die  ${}^5J_{FF}$ -Kopplungen (29.7 – 32.6 Hz) in Bisarylsystemen, die durch einen signifikanten Beitrag *cisoider* Konformation entstehen.



**Abbildung 10:** Ausgewählte Kopplungskonstanten für 1-Aryl-pentafluor-1,3-butadien.

Die chemische Verschiebung der Fluoratome in 1-Aryl-pentafluor-1,3-butadienen hängt, wie schon oben beschrieben, von der Position des jeweiligen Fluoratoms in der Polyenkette ab. Der Einfluss auf den  $\delta$ -Wert ist hierbei größer als bei entsprechenden Wasserstoffanaloga.



	F <sub>1</sub> , F <sub>2</sub>	F <sub>1</sub> , F <sub>3</sub>	F <sub>2</sub> , F <sub>3</sub>	F <sub>3</sub> , F <sub>4</sub>	F <sub>1</sub> , F <sub>4</sub>	F <sub>2</sub> , F <sub>4</sub>	F <sub>2</sub> , F <sub>5</sub>	F <sub>1</sub> , F <sub>5</sub>	F <sub>1</sub> , F <sub>6</sub>	F <sub>2</sub> , F <sub>6</sub>
<i>J</i> in Hz R = F <sub>6</sub>	+ 50.7	+ 31.9	- 118.6	- 30.3	+ 2.4	+ 14.2	+ 2.5	+ 4.8	+ 2.5	+ 11.3
( <i>Z</i> )- <b>15a</b> R = NCCr(CO) <sub>5</sub>	44	31	116	36	2	17	5	10	-	-
( <i>E</i> )- <b>15b</b> R = NCCr(CO) <sub>5</sub>	40	29	116	35	(0)	20	-	-	10	16

**Tabelle 8:** Vergleich der F,F-Kopplungen von Hexafluorbutadien<sup>[114,115]</sup> und (*Z*)-Pentafluorbutadienylisocyanidchrom **15a**.

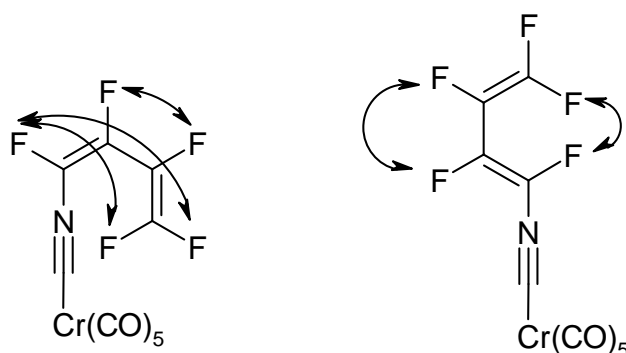
Es liegt eine alternierende Verteilung der Elektronendichte an den Kohlenstoff- und Fluoratomen in der Pentafluorbutadienylkette vor. Die Unterschiede in den chemi-

schen Verschiebungen der Fluoratome an C-1 und C-2, genauso wie an C-3 und C-4 spiegeln den Grad der Polarisierung der Doppelbindungen in den Butadienylresten wider.

Formal kann man den Pentafluorbutadienylisocyanidchromkomplex **15a** als Substitutionsprodukt des Hexafluorbutadiens sehen, bei dem F-6 durch das Pentacarbonylisocyanidchrom-Fragment ersetzt ist. Ein Vergleich der F,F-Kopplungen (Tabelle 8) beider Verbindungen zeigt die Ähnlichkeiten in den Beträgen der Kopplungskonstanten.

Hexafluorbutadien entspricht mit seinen drei chemisch nicht äquivalenten Fluoratomen einem AA'BB'CC'-System, folglich zeigt es drei Resonanzen und neun verschiedene Kopplungen im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum. Durch formale Substitution eines endständigen Fluoratoms kommt es zu einer Symmetrierniedrigung im Molekül, die Folge sind fünf chemisch nicht äquivalenten Fluoratome mit unterschiedlichen  $\delta_{\text{F}}$ -Werten (Abbildung 6).

Aufgrund dieser Ähnlichkeiten und dem Vorhandensein von 1,1,3-Wechselwirkungen scheint die Annahme einer *skew-cis*-Konformation für (*Z*)-Pentafluorbutadienylisocyanidchrom **15a** berechtigt. Der Diederwinkel wird sich in der Größenordnung von etwa  $\theta \leq 50^\circ$  bewegen. Auch für das (*E*)-Isomer **15b** ergeben sich durch eine *skew-cis*-Konformation günstige F,F-Wechselwirkungen. Die Folge ist eine vergleichsweise große  $^5J_{\text{FF}}$ -Kopplung zwischen den endständigen Fluoratomen.

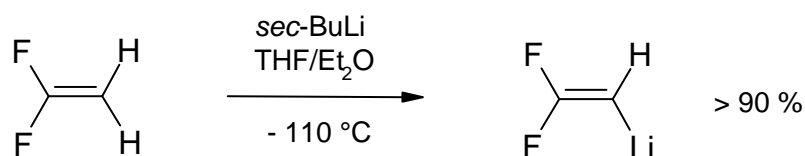


**Abbildung 11:** Through-space-Kopplung durch räumliche Nähe der endständigen Fluoratome zum Fluoratom an C-1 in einer *skew-cis*-Konformation des (*Z*)-Isomers **15a** und (*E*)-Isomers **15b**.

### 3.2.2.3 1,2,4,4-Tetrafluorbutadienylisocyanid-Komplex

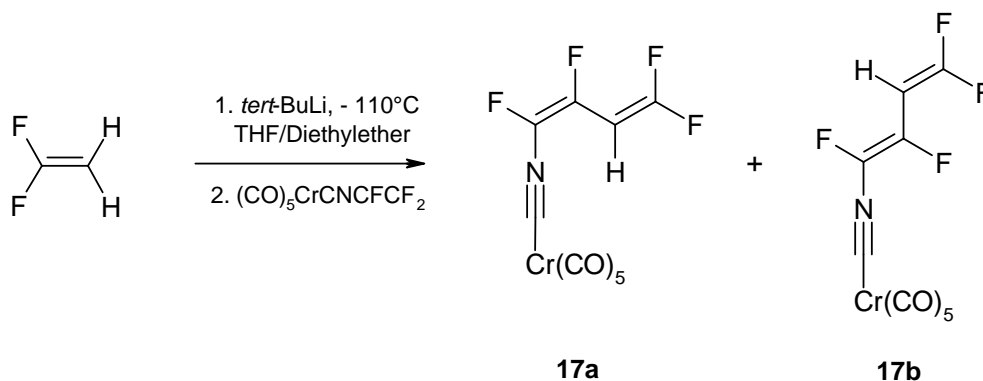
Die Lithiierung von 1,1-Difluorethen wird durch Zugabe von *sec*- oder *tert*-Butyllithium in einem Tetrahydrofuran/Diethylether-Gemisch (80/20) bei  $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$  erreicht<sup>[116]</sup> (Schema 31).

Problematisch ist hierbei der vergleichsweise hohe Tetrahydrofuran-Anteil, der während der Reaktion für eine hohe Fluoridionenkonzentration in der Lösung sorgt. Eine Senkung des Tetrahydrofuran-Anteils zugunsten von Diethylether geht mit einer geringeren Ausbeute an 1,1-Difluorvinylolithium einher. Der Grad der Assoziation von Lithiumorganyleen wird entscheidend durch die Art und den Eigenschaften des verwendeten Lösungsmittels beeinflusst. Je stärker die solvatisierenden Eigenschaften des Lösungsmittels sind, desto nucleophiler ist das verwendete Lithiumorganyl aufgrund der geringeren Aggregation. Das hier verwendete *sec*- bzw. *tert*-Butyllithium besitzt wegen des verzweigten Butylrestes eine vergleichsweise hohe Bindungspolarität, da die intermolekularen Wechselwirkungen hier schwächer sind als z. B. beim Methyllithium. Der nucleophile Charakter wird durch Verwendung von Tetrahydrofuran anstelle von Diethylether noch verstärkt.



**Schema 31:** Darstellung von 1,1-Difluorvinylolithium.

Eine Senkung des Tetrahydrofuran-Anteils auf 50 % führt noch zu befriedigenden Ausbeuten. Die Verwendung eines Lösungsmittelgemisches hat den weiteren Vorteil, dass durch die resultierende Gefrierpunktniedrigung die Lösung auch noch bei sehr tiefen Temperaturen flüssig bleibt. Die thermische Instabilität des 1,1-Difluorvinylolithium verlangt eine Durchführung der Reaktion bei tiefen Temperaturen. Höhere Temperaturen können aufgrund der günstigen Bildungsenthalpie zu intramolekularer Lithiumfluorid-Eliminierung führen.



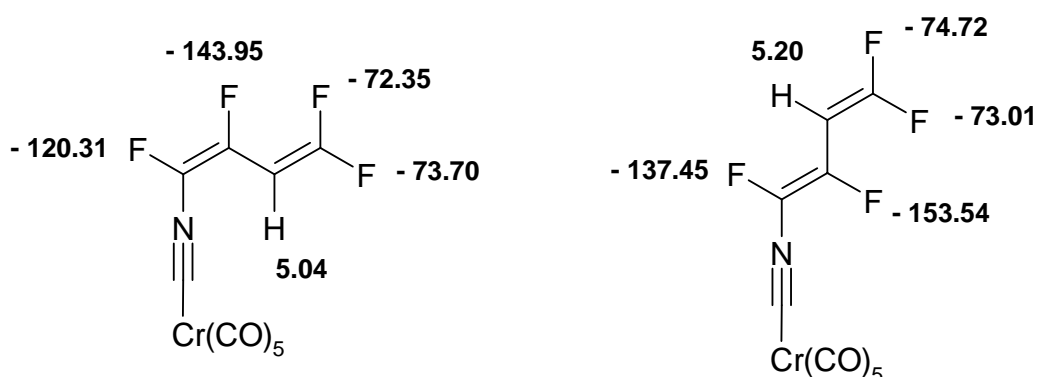
**Schema 32:** Darstellung des 1,1,3,4-Tetrafluorbutadienylnisocyanid-Komplexes **17**.

Die Zugabe des Reaktionspartners erfolgt ebenfalls in der Kälte. Anschließend wird der Reaktionsansatz langsam auf Raumtemperatur gebracht. Die Ausbeuten liegen zwischen 50 und 60 % bezogen auf die Menge an eingesetztem Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2** (Schema 32). Die Ausbeuten sind stark abhängig davon, ob die Reaktionstemperatur konstant unter  $-100^\circ\text{C}$  gehalten wurde. Temperaturschwankungen gehen mit Ausbeuteverlusten einher.

Das Reaktionsprodukt ist ein intensiv gelborange gefärbtes, leicht viskoses Öl. Bei Abwesenheit von Eduktresten lässt es sich unter Verwendung einer Sublimationsapparatur mit Auffangschirm sehr gut durch Destillation im Hochvakuum bei Raumtemperatur reinigen. Die Isomere **17a** und **17b** fallen als Konfigurationsisomere an und werden im Verhältnis (*Z*) : (*E*) = 20 : 1 gebildet. Im Vergleich zum Pentafluorbutadienylnisocyanidkomplex **15** ist dieses Derivat zunehmend luft- und temperaturempfindlich. Beim Stehen einer verdünnten Lösung unter Luftatmosphäre wird bei Raumtemperatur eine allmähliche Zersetzung innerhalb weniger Stunden und die Bildung brauner paramagnetischer Flocken beobachtet.

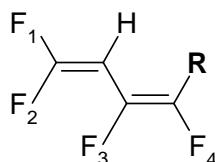
Wie bereits schon beim Perfluorderivat **15** diskutiert, findet sich auch hier im Massenspektrum der sublimierten Probe neben dem Signal für das Molekülion bei  $m/z = 343$  auch das des nächst höheren Homologen  $(\text{CO})_5\text{CrCN-CF=CF-[CH=CF]}_2\text{-F}$  bei  $m/z = 387$ . Die Differenz von 44 amu entspricht genau der Masse einer  $\text{CH=CF}$ -Einheit. Fragmente mit höherer Molmasse wurden massenspektrometrisch nicht nachgewiesen. Ein Grund dafür liegt in der zunehmenden Instabilität von **17** im Vergleich zu **15**. Ansonsten zeigt das Massenspektrum das für Pentacarbonylkomplexe übliche Fragmentierungsmuster.

Der *cis*-Effekt ist bei diesem teilfluorierten Butadienylisocyanidkomplex **17** noch ausgeprägter als beim entsprechenden perfluorierten Derivat **15**. Die  $^{19}\text{F}$ -chemischen Verschiebungen liegen hier im Bereich von  $-72$  bis  $-154$  ppm (Abbildung 12). Der Verschiebungsbereich ist im Vergleich zum Pentafluorbutadienylkomplex **15** zu tieferem Feld hin verschoben, vor allem die  $\delta_{\text{F}}$ -Werte der beiden endständigen Fluoratome an C-4, was mit der zunehmenden Asymmetrie der Ladungsverteilung aufgrund des Wasserstoffatoms an C-3 zusammenhängt. Das Fluoratom an C-1 weist hingegen einen deutlichen Hochfeldshift auf, der beim (*E*)-Isomer **17b** noch stärker ausgeprägt ist als beim (*Z*)-Isomer **17a**.



**Abbildung 12:** Die chemischen Verschiebungen (in ppm) der Fluoratome im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum des (*Z*)- und (*E*)-Pentacarbonyl(1,2,4,4-tetrafluorbutadienylisocyanid)chrom **17a** und **17b**.

Vergleicht man die chemischen Verschiebungen von **17a** und **17b** mit 1,1,2,4,4-Pentafluorbutadien (Tabelle 9), das sich nur durch Ersatz des Pentacarbonylisocyanidchrom-Fragments durch Fluor unterscheidet, so liegen die chemischen Verschiebungen der Komplexe **17** tieffeldverschoben, mit Ausnahme des Signals für das zum Rest geminal ständige Fluoratom an C-1, das beim (*Z*)-Isomer **17a** um etwa 20 ppm und beim (*E*)-Isomer **17b** um etwa 30 ppm weiter im Hochfeld liegt.



	$\delta_{F-1}$	$\delta_{F-2}$	$\delta_H$	$\delta_{F-3}$	$\delta_{F-4}$	$\delta_{F-5}$
R = F <sub>5</sub>	- 79.50	- 78.45	4.88	- 179.27	- 101.93	- 118.85
(Z)- <b>17a</b>	- 73.70	- 72.35	5.04	- 143.95	- 120.31	-
(E)- <b>17b</b>	- 74.72	- 73.01	5.20	- 153.54	-	- 137.45

**Tabelle 9:** Chemische Verschiebungen von 1,1,2,4,4-Pentafluorbutadien<sup>[119]</sup> und 1,2,4,4-Tetrafluorbutadienylisocyanidchrom **17** (R = NCCr(CO)<sub>5</sub>).

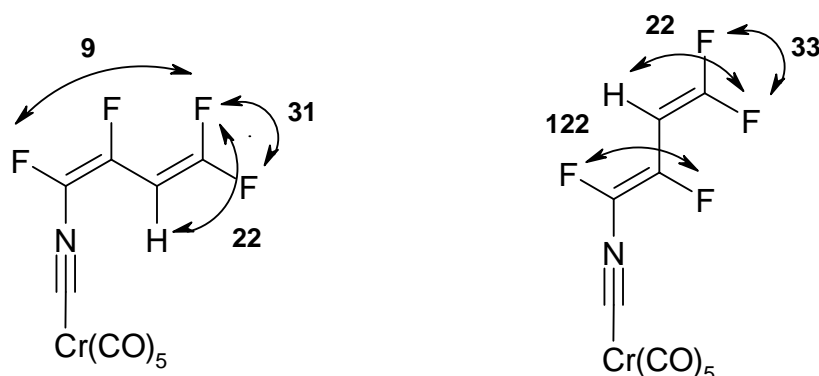
In Abbildung 13 sind einige typische Kopplungskonstanten den Isomeren zugeordnet. Das (E)-Isomere **17b** ist im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum eindeutig an seiner großen <sup>3</sup>J<sub>FF,trans</sub>-Kopplung von 122 Hz zu erkennen. Außer den schon diskutierten F,F-Kopplungen tritt hier auch eine <sup>3</sup>J<sub>HF,trans</sub>-Kopplung in der Größe von 22 Hz auf, die es erlaubt die  $\delta_F$ -Werte der beiden geminalen Fluoratome richtig zuzuordnen.

Spin-Spin-Kopplungen zwischen Fluor- und Wasserstoffkernen treten in einer großen Vielfalt insbesondere in organischen Fluorverbindungen auf und lassen sich in den NMR-Spektren beider Kernsorten ermitteln. Für <sup>1</sup>J<sub>FH</sub> wurden Werte von 100 bis über 520 Hz, für <sup>2</sup>J<sub>FH</sub> bis 130 und für <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> bis 100 Hz gemessen; weitreichende Kopplungen können z. B. in  $\pi$ -Elektronensystemen teilweise noch über sieben Bindungen aufgelöst werden, während F,H-Kopplungen zwischen räumlich benachbarten, aber bindungsmäßig weit entfernten Kernen (Through-space-Kopplungen) 15 Hz betragen können.

F,H-Kopplungen zeigen im Gegensatz zu F,F-Kopplungen in vielen Fällen eine enge Parallelität zu den entsprechenden H,H-Kopplungen, die z. B. darin zum Ausdruck kommt, dass <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> meist ein positives Vorzeichen sowie eine ausgeprägte Diederwinkelabhängigkeit aufweist.<sup>[96]</sup>

Diese Diederwinkelabhängigkeit wird auch bei den <sup>3</sup>J<sub>FH</sub>-Kopplungen in Fluorolefinen gefunden. Sie ist der Grund dafür, dass man bei einem Isomerenpaar für <sup>3</sup>J<sub>cis</sub> immer einen kleineren Wert als für <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> ( $\theta = 0$  bzw.  $\theta = 180^\circ$ ) beobachtet; auch ist der Be-

reich der *cis*-Kopplung (- 4 bis + 20 Hz) wesentlich kleiner als der der *trans*-Kopplung (10 bis + 100 Hz).



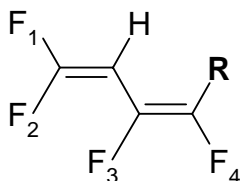
**Abbildung 13:** Ausgewählte Fluor-Fluor- und Fluor-Wasserstoff-Kopplungen in Hz für die Tetrafluorbutadienylisocyanidkomplexe **17a** und **17b**.

F,H-Kopplungen zeichnen sich häufig durch eine merkliche Lösungsmittelabhängigkeit aus. Die  $^3J_{FH}$ -Kopplungen in Fluorolefinen sind ebenfalls stark lösungsmittelabhängig. Der Betrag der Kopplungskonstanten wird mit steigender Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  des verwendeten Lösungsmittels größer, was den Änderungen der Elektronenstruktur der Moleküle durch Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen zugeschrieben wird.<sup>[117]</sup>

Auch bei den F,H-Kopplungen findet man bei geringem räumlichen Abstand von Fluor und Wasserstoff ungewöhnlich große Werte (Through-space-Kopplungen)<sup>[118]</sup>; ein Beitrag auch der über das Bindungselektronensystem vermittelten Kopplung ist dabei stets zu berücksichtigen. In Fluorbutadienen und -benzolen treten auch  $^4J_{HF}$ - und  $^5J_{HF}$ -Kopplungen auf. Ein Beispiel hierfür stellt der 1,2-Difluorbutadienylisocyanid-Komplex **18** dar, der Gegenstand des folgenden Kapitels ist.

Tabelle 10 zeigt einen Vergleich der F,F- und F,H-Kopplungen von 1,1,2,4,4-Pentafluorbutadien<sup>[119]</sup> und den beiden Konfigurationsisomeren von 1,2,4,4-Tetrafluorbutadienylisocyanidchrom **17a** und **17b**.





	F <sub>1</sub> , F <sub>2</sub>	F <sub>2</sub> , H	F <sub>2</sub> , F <sub>4</sub>	F <sub>2</sub> , F <sub>5</sub>	F <sub>2</sub> , F <sub>3</sub>	F <sub>3</sub> , F <sub>4</sub>	F <sub>3</sub> , F <sub>5</sub>	F <sub>3</sub> , H	F <sub>5</sub> , H
<i>J</i> in Hz R = F <sub>5</sub>	17.0	23.0	7.7	11.6	23.0	31.5	112.7	18.0	3.2
( <i>Z</i> )- <b>17a</b> R = NCCr(CO) <sub>5</sub>	30.6	22.1	8.8	-	2.0	29.5	-	19.5	-
( <i>E</i> )- <b>17b</b> R = NCCr(CO) <sub>5</sub>	32.9	22.3	-	11.5	1.8	-	122.0	23.7	2.3

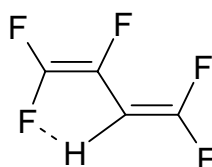
**Tabelle 10:** Vergleich der F,F- und F,H-Kopplungen von 1,1,2,4,4-Pentafluorbutadien<sup>[119]</sup> und 1,2,4,4-Tetrafluorbutadienylisocyanidchrom **17**.

Formal kann man den Tetrafluorbutadienylisocyanidchromkomplex **17** als Substitutionsprodukt des 1,1,2,4,4-Pentafluorbutadiens sehen, bei dem F-5 durch das Pentacarbonylisocyanidchrom-Fragment ersetzt ist. Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von 1,1,2,4,4-Pentafluorbuta-1,3-dien besitzt höhere Ordnung und wurde wie auch das <sup>1</sup>H-Spektrum mit Hilfe des Spektrensimulationsprogramms gNMR (Version 5.0) analysiert.<sup>[119]</sup> Ein Vergleich der F,F- und H,F-Kopplungen (Tabelle 10) beider Verbindungen zeigt die Ähnlichkeiten in den Beträgen der Kopplungskonstanten, die zum Teil zu beobachten sind. Auffällig ist zum einen die vergleichsweise große geminale Kopplung der endständigen Fluoratome, die dort auf eine höhere Elektronendichte als beim 1,1,2,4,4-Pentafluorbutadien hinweist. Bemerkenswerter ist jedoch die sehr kleine <sup>4</sup>J<sub>FF</sub>-Kopplungskonstante zwischen F-2 und F-3, die dafür spricht, dass sich das Molekül in einer Konformation befindet, in der sich die beiden Fluoratome räumlich nicht sehr nahe stehen.

Aufgrund des Vorhandensein von 1,1,3-Wechselwirkungen scheint die Annahme einer *skew-cis*-Konformation ähnlich der des Hexafluorbutadiens sowohl für die Tetrafluorbutadienylisocyanidkomplexe **17a** und **17b** als auch für das 1,1,2,4,4-Pentafluorbutadien berechtigt. Wie aber eine kürzlich durchgeführte Kristallstrukturanalyse ergab, liegt 1,1,2,4,4-Pentafluorbuta-1,3-dien im kristallinen Zustand in einer plana-

ren *s-trans*-Konformation vor.<sup>[120]</sup> Dieses Ergebnis widerspricht allen in der Literatur gegebenen Prognosen. Im Kristall wurden aber kurze Wasserstoff-Fluor-Abstände (Abstand H-F: 2.43 Å, Winkel CHF: 163.4°) gefunden, die für ein Vorliegen von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sprechen. Diese könnten dazu beitragen, dass 1,1,2,4,4-Pentafluorbuta-1,3-dien im Kristall die aufgrund der 1,1,3-Wechselwirkung energetisch ungünstigere *s-trans*-Konformation annimmt. Die Konformation in Lösung oder als Gas kann durchaus von der im Kristall abweichen.

STRAUSZ und Mitarbeiter<sup>[121]</sup> postulierten aufgrund der Komplexität und einiger Anomalien des NMR-Spektrums von 1,1,2,4,4-Pentafluorbuta-1,3-dien das Vorhandensein einer starken intramolekularen Fluor-Wasserstoffbrückenbindung<sup>[122]</sup>. Diese könnte auch in Lösung eine planare *trans*-Konformation stabilisieren.



**Schema 33:** Annahme einer starken Fluor-Wasserstoffbrückenbindung, die zu einer Stabilisierung der *s-trans*-Konformation führt.<sup>[121]</sup>

Der Vergleich der F,F-Kopplungen zeigt für die Komplexe **17** einen unverhältnismäßig kleinen  $^4J_{FF}$ -Wert. Wie schon oben erwähnt, muss der Abstand zwischen den Fluoratomen an C-2 und C-4 verglichen mit dem des 1,1,2,4,4-Pentafluorbutadiens größer sein, weil solche weitreichenden Kopplungen überwiegend über den Raum stattfinden. Der Abstand zwischen diesen beiden Fluoratomen kann nur durch Drehung um die mittlere Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung vergrößert werden. Die Annahme liegt daher nahe, dass auch hier eine *skew-cis*-Konformation vorliegt. Der Diederwinkel wird sich auch hier in der Größenordnung  $\theta \approx 50^\circ$  bewegen. Das würde auch die etwas größere  $^3J_{HF}$ -Kopplung zum Fluoratom an C-2 unterstützen.



Effekt hier zu kompensieren. Unklar ist, ob sich das Isomerenverhältnis durch Umsetzung mit Vinylolithium zugunsten des (*Z*)-Isomers **18a** verschieben würde. Magnesiumorganyle weisen im Vergleich mit den entsprechenden lithiumorganischen Verbindungen eine geringere Reaktivität auf. Folglich müsste eigentlich der Einsatz von GRIGNARD-Komponenten eher zu den thermodynamisch bevorzugten Reaktionsprodukten führen. Wie schon oben erläutert (s. Kap. 3.2.2.2), gibt es aber durchaus substituierte Fluorolefine, bei denen das bevorzugte Reaktionsprodukt *trans*-konfigurierte Fluoratome trägt und der *cis*-Effekt keine größere Rolle zu spielen scheint.<sup>[113]</sup>

Die Darstellung von Vinylolithium kann im Wesentlichen auf zwei Wegen erfolgen; bei der ersten Variante wird Tetravinylstannan mit z. B. Butyllithium transmetalliert<sup>[123,124]</sup>, wobei es zur Bildung zahlreicher Nebenprodukte<sup>[123]</sup> kommen kann. Die zweite Möglichkeit ist die Umsetzung von Vinylchlorid mit Lithium in Tetrahydrofuran.<sup>[125]</sup>

		$\delta_{F-1}$	$\delta_{F-2}$	$\delta_{F-3}$	$\delta_{F-4}$	$\delta_{F-5}$
<b>15a</b>		- 108.93	- 148.65	- 183.08	- 104.48	- 90.81
<b>15b</b>		- 106.71	- 152.01	- 185.95	- 103.63	- 89.95
<b>17a</b>		- 119.66	- 143.17	-	- 72.62	- 74.29
<b>17b</b>		- 137.33	- 145.29	-	- 73.37	- 75.53
<b>18a</b>		- 121.2	- 148.2	-	-	-
<b>18b</b>		- 138.1	- 156.1	-	-	-

**Tabelle 11:** Zusammenstellung der  $^{19}\text{F}$ -chemischen Verschiebungen der synthetisierten Fluorbutadienylisocyanid-Komplexe mit  $\text{R} = -\text{NCCr}(\text{CO})_5$ .

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **18** zeigt für jedes Isomer zwei Signale für die beiden Fluoratome an C-1 und C-2. Die  $\delta_{\text{F}}$ -Werte des 1,2-Difluorbutadienylisocyanidkomplexes **18** sind mit denen des 1,2,4,4-Tetrafluorbutadienylisocyanidkomplexes **17** vergleichbar, jedoch leicht hochfeldverschoben (Tabelle 11). Vor allem bei den Fluoratomen an C-2 fällt die Hochfeldverschiebung betragsmäßig ins Gewicht und dort besonders bei den *trans*-ständigen Fluoratomen.

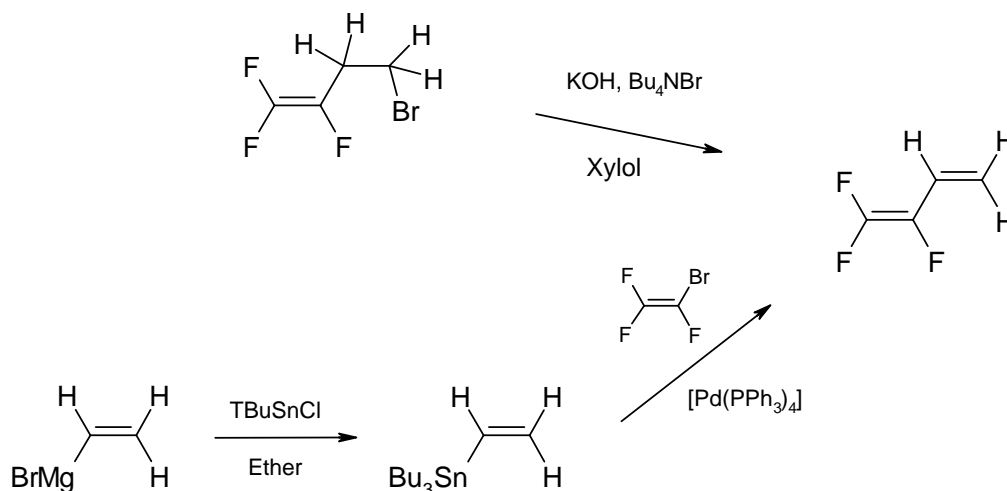
Die Kopplungskonstanten lassen sich eindeutig zuordnen. Für das (*E*)-Isomer findet man ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von  $^3J_{\text{FF},\text{trans}} = 117$  Hz für das zur Isocyanidgruppe benachbarte Fluoratom und ein Doppeldublett für das zweite Fluoratom, das neben der *trans*-Kopplung noch mit dem Wasserstoffatom an C-3 wechselwirkt und deshalb mit einer zweiten Kopplungskonstanten von  $^3J_{\text{HF}} = 25$  Hz aufspaltet. Für das (*Z*)-Isomere wird nur die H,F-Kopplung gefunden. Die *cis*-Kopplung der olefinischen Fluoratome beträgt annähernd Null.

Die chemischen Verschiebungen der Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum liegen im Bereich von 6.5 – 5.5 ppm und entsprechen in etwa den  $\delta_{\text{H}}$ -Werten von Vinylchlorid.<sup>[99]</sup>

Die Protonen halogenfreier Olefine, wie z. B. von Ethen oder 1,3-Butadien befinden ca. 0.3 ppm weiter im niederfrequenten Bereich. Dieser leichte Tieffeldshift der vinyli-schen Protonen ist auf die zunehmende Ladungsasymmetrie aufgrund der benachbarten Fluoratome zurückzuführen.

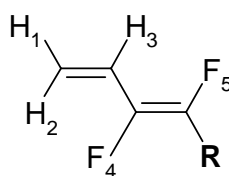
In Tabelle 12 sind die chemischen Verschiebungen der Komplexe **18a** und **18b** denen vom 1,1,2-Trifluorbutadien gegenübergestellt. Formal kann man den 1,2-Difluorbutadienylisocyanidkomplex **18** als Substitutionsprodukt des 1,1,2-Trifluorbutadiens sehen, bei dem F-5 bzw. F-6 durch das Pentacarbonylisocyanidchrom-Fragment ersetzt ist.

1,1,2-Trifluorbutadien wird klassisch durch Dehydrobromierung von kommerziell erhältlichem 4-Brom-1,1,2-trifluor-1-buten in Xylol mit Kaliumhydroxid in Gegenwart von Tetrabutylammoniumbromid als Phasentransferkatalysator hergestellt.<sup>[126]</sup> LENTZ und AKKERMAN<sup>[109,127]</sup> wählten eine palladiumkatalysierte Variante der C,C-Kupplung über eine zinnorganische Verbindung (Schema 35).



**Schema 35:** Mögliche Darstellungsweisen von 1,1,2-Trifluorbutadien.

Tabelle 12 zeigt die  $\delta_{\text{H}}$ -Werte der Komplexe **18a** und **18b** im Vergleich mit denen vom 1,1,2-Trifluorbutadien durchgängig zu tieferem Feld verschoben sind. Dabei fällt auf, dass die endständigen Protonen des (*Z*)-Isomers **18a** stärker entschirmt sind, als die des (*E*)-Isomers **18b**. Die Elektronendichte scheint dafür aber für **18b** an H-3 größer zu sein. Die unterschiedliche Stellung der Fluoratome zueinander hat demnach auch einen großen Einfluss auf die Elektronendichteverteilung in der Kohlenstoffkette. Die  $^{19}\text{F}$ -chemischen Verschiebungen liegen bei niedrigeren Frequenzen als die des 1,1,2-Trifluorbutadiens mit Ausnahme des Fluoratoms an C-2, das jeweils einen Tieffeldshift von 30 bis 40 ppm aufweist.



	$\delta_{\text{H-1}}$	$\delta_{\text{H-2}}$	$\delta_{\text{H-3}}$	$\delta_{\text{F-4}}$	$\delta_{\text{F-5}}$	$\delta_{\text{F-6}}$
R = F <sub>6</sub>	5.25	5.50	6.21	- 185.2	- 120.1	- 104.3
( <i>Z</i> )- <b>18a</b>	5.58	5.83	6.29	- 148.2	-	- 121.2
( <i>E</i> )- <b>18b</b>	5.47	5.73	6.46	- 156.1	- 138.1	-

**Tabelle 12:** Chemische Verschiebungen von 1,1,2-Trifluorbutadien<sup>[109]</sup> und 1,2-Difluorbutadienylisocyanidchrom **18** (R = NCCr(CO)<sub>5</sub>).

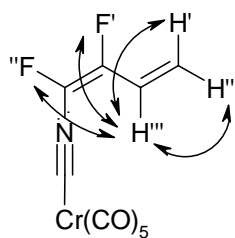
	H <sub>1</sub> , H <sub>2</sub>	H <sub>1</sub> , H <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> , H <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> , F <sub>4</sub>	F <sub>4</sub> , F <sub>5</sub>	F <sub>4</sub> , F <sub>6</sub>	F <sub>5</sub> , F <sub>6</sub>
<i>J</i> in Hz R = F <sub>6</sub>	(0)	12	18	24.8	107.5	28.9	66.2
<b>(Z)-18a</b> R = NCCr(CO) <sub>5</sub>	1.8	11.4	17.2	24.6	-	~ 0	-
<b>(E)-18b</b> R = NCCr(CO) <sub>5</sub>	1.8	11.5	17.4	26.1	117	-	-

**Tabelle 13:** Vergleich der H,H-, H,F- und F,F-Kopplungen von 1,1,2-Trifluorbutadien<sup>[109,128]</sup> und 1,2-Difluorbutadienylnisocyanidchrom **18**.

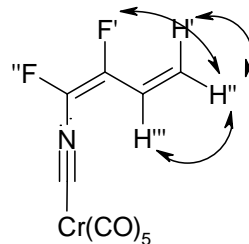
Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum weist aufgrund der zahlreichen H,F- und H,H-Kopplungen ein komplexes Kopplungsmuster auf. Zusätzlich zu den bereits im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum gefundenen <sup>3</sup>J<sub>HF</sub>-Kopplungen, konnten hier noch <sup>4</sup>J<sub>HF</sub>-Kopplungen aufgelöst werden. Diese weitreichenden Kopplungen betragen hier nur wenige Hz (Abbildung 14).

Ein Vergleich der H,H-, H,F- und F,F-Kopplungen (Tabelle 13) beider Verbindungen **18a** und **18b** mit denen des 1,1,2-Trifluorbutadiens zeigt die Ähnlichkeiten in den Beträgen der Kopplungskonstanten. Nur die <sup>3</sup>J<sub>FF,trans</sub>-Kopplung ist beim Komplex **18b** um 10 Hz größer als beim 1,1,2-Trifluorbutadien. Im Gegenzug beträgt die entsprechende <sup>3</sup>J<sub>FF,cis</sub>-Kopplung beim Komplex **18a** nahezu Null, wie das bei ähnlichen Verbindungen häufig der Fall ist.

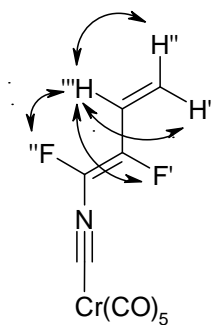
Die sehr ähnlichen Kopplungskonstanten weisen auch auf das Vorliegen der gleichen Vorzugskonformation hin. Wie nicht anders zu erwarten, ergab die Kristallstrukturanalyse eine planare *s-trans*-Konformation für das 1,1,2-Trifluorbutadien.<sup>[109]</sup>



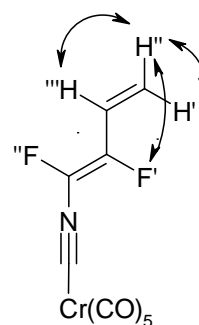
$$\begin{aligned}
 {}^3J(F', H''') &= 24.6 \text{ Hz} \\
 {}^3J(H', H''') &= 17.2 \text{ Hz} \\
 {}^3J(H'', H''') &= 11.4 \text{ Hz} \\
 {}^4J(F'', H''') &= 1.8 \text{ Hz}
 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 {}^3J(H'', H''') &= 11.4 \text{ Hz} \\
 {}^4J(H'', F') &= 3.6 \text{ Hz} \\
 {}^2J(H', H'') &= 1.8 \text{ Hz}
 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 {}^3J(F', H''') &= 26.1 \text{ Hz} \\
 {}^3J(H', H''') &= 17.4 \text{ Hz} \\
 {}^3J(H'', H''') &= 11.5 \text{ Hz} \\
 {}^4J(F'', H''') &= 3.6 \text{ Hz}
 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 {}^3J(H''', H'') &= 11.5 \text{ Hz} \\
 {}^4J(F', H'') &= 3.6 \text{ Hz} \\
 {}^2J(H', H'') &= 1.8 \text{ Hz}
 \end{aligned}$$

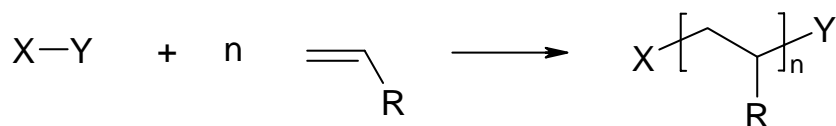
**Abbildung 14:** Zuordnung der Kopplungskonstanten aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu den entsprechenden Kopplungen für das Isomerenpaar des 1,2-Difluorbutadienylchromkomplexes **18**.



### 3.2.2.5 Polymere Verbindung des 1,2-Difluorbutadienylisocyanid-Komplexes

Wie schon beschrieben, polymerisiert der 1,2-Difluorbutadienylisocyanid-Komplex **18** in Substanz oberhalb von etwa  $-10\text{ °C}$  spontan zu einem ockerfarbenen elastischen Feststoff. Dieses Polymer ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich und lässt sich teilweise in Tetrahydrofuran lösen. Zur näheren Untersuchung wurden NMR-Spektren in  $d^8$ -Tetrahydrofuran aufgenommen und eine Gelpermeationschromatographie durchgeführt.

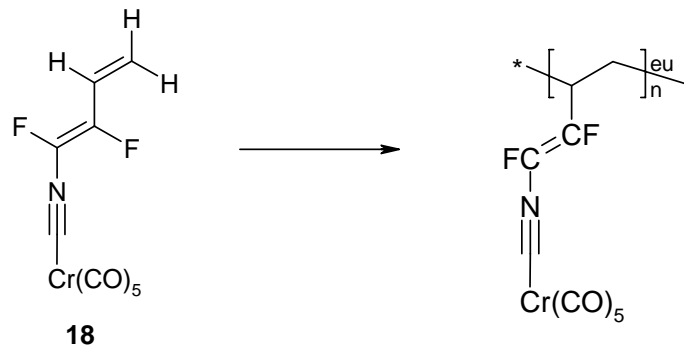
Zur Polymerisation sind hauptsächlich 1-Alkene mit endständiger Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung befähigt, der sogenannten Vinylpolymerisation. Sie verläuft stets im Sinne der folgenden summarischen Gleichung:



**Schema 36:** Summarische Gleichung der Vinylpolymerisation.

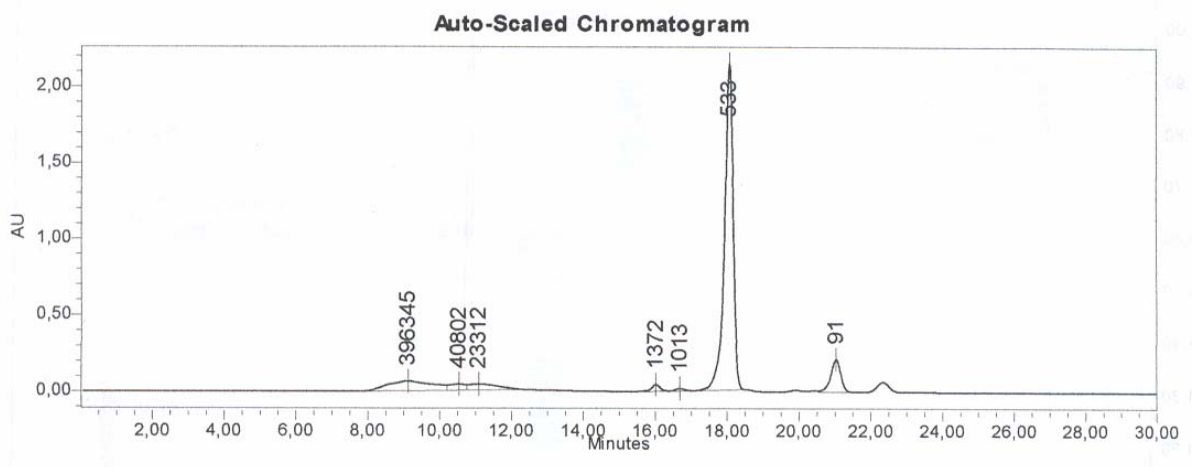
Die aufgenommenen NMR-Spektren deuten daraufhin, dass, wie für Vinylpolymerisationen typisch, nur die endständige Vinylgruppe an der Polymerisation teilgenommen hat. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt kaum Unterschiede in den chemischen Verschiebungen. Auch das Aufspaltungsmuster entspricht dem der monomeren Verbindung **18**. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum befinden sich im Bereich von  $\delta = 1.47 - 1.26$  ppm Multipletts, die einer gesättigten  $\text{CH}_2$ -Kette zugeordnet werden können. Bei  $\delta = 0.89$  und  $0.80$  ppm werden zwei Triplets beobachtet, die auf zu  $\text{CH}_2$ -Einheiten benachbarte Methylgruppen unterschiedlicher Isomere hinweisen.

Polymere mit ausschließlich Kopf-Schwanz-Verknüpfung der Monomere können in zwei sterisch einheitlichen Formen vorliegen, der syndiotaktischen oder der isotaktischen Anordnung, in denen sich die Substituenten abwechselnd auf verschiedenen Seiten bzw. auf der gleichen Seite der Kohlenstoffkette befinden; es ist jeweils ein Signal zu erwarten. Sind die Substituenten unregelmäßig auf beiden Seiten angeordnet, handelt es sich um eine ataktische Form (Schema 37).



**Schema 37:** Polymerisation des 1,2-Difluorbutadienylisocyanidkomplexes **18**.

Die Größenausschluss-Chromatographie (size exclusion chromatography, SEC) oder auch Gelpermeationschromatographie (GPC) genannt, ist die wichtigste und am häufigsten verwendete Methode zur Bestimmung der Molmassenverteilung von Polymeren. Bei der GPC werden die zu trennenden Makromoleküle unterschiedlicher Molmasse in einer verdünnten Lösung durch eine Säule mit einer Füllung aus makroporösen Gelen gepumpt.



**Abbildung 15:** GP-Chromatogramm der polymeren Verbindung von **18**.

Die Retentionszeit hängt vor allem von der Molekülgröße ab, ist aber auch eine Funktion der Porengröße und der Art des Gels, des Lösungsmittels, der Temperatur und des Verzweigungsgrades der gelösten Moleküle. Die Säule wird zuvor mit Testsubstanzen mit sehr enger Molmassenverteilung geeicht. Abbildung 15 zeigt die Molmassenverteilung des isolierten Polymers des Komplexes **18**. Die zugeordneten Molmassen sind hier nur ein Anhaltspunkt für die ungefähre Molekülgröße. Man kann erkennen, dass der lösliche Anteil des Polymers überwiegend aus Oligomeren mit

geringem Polymerisationsgrad ( $n = 2 - 7$ ) besteht. Darüberhinaus wurde aber auch eine Fraktion mit längerkettigen Polymeren ( $n = 100 - 1000$ ) detektiert. Zur Probenvorbereitung wurde eine definierte Menge Polymer mit Tetrahydrofuran extrahiert und filtriert, d. h. sehr langkettige, unlösliche Polymere wurden zuvor abgetrennt und sind im GPC nicht erfasst.