

# **Synthese und Koordinationschemie fluorierter Diene und Triene**

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie  
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

**Dipl.-Chem. Floris A. Akkerman**

aus Berlin

April 2007

1. Gutachter : Prof. Dr. Dieter Lentz
2. Gutachter : Prof. Dr. Peter Roesky

Disputation am 29. Mai 2007

### **Danksagung**

Ich danke meinem Betreuer Prof. Dr. Dieter Lentz für die Anregung zur Anfertigung dieser Arbeit und die hervorragende Unterstützung in allen Fragen der Synthetischen Chemie, Kristallographie und Spektroskopie. Ihm verdanke ich auch die Möglichkeit, die Untersuchungen durchzuführen und die Ergebnisse zu publizieren.

Bei Mona Patzschke und Rainer Kickbusch möchte ich mich für die Vorarbeiten auf dem Gebiet der fluorierten Butadiene und des Tetrafluorbutatriens sowie der Butadienkomplexe bedanken.

Meinen Kollegen Monika Mujkic, Rainer Kickbusch, Malgorzata Szwak, Christian Ehm, Moritz Kühnel und Thomas Hügler gebührt Dank für die gute Arbeitsatmosphäre im Labor, aber auch für fachliche Anregungen und Hinweise.

Ein besonderer Dank gilt den fleißigen Forschungspraktikanten Christian Ehm, Dirk Hauenstein, Juliane Keilitz, Moritz Kühnel, Hülya Özbek, Johannes Preidl und Alexander Rupp für die Darstellung von Katalysatoren und Ausgangsverbindungen sowie für Hilfe bei den Versuchsreihen zur Katalysatoroptimierung.

Ich danke allen Teilnehmern des Seminars „Anorganische Struktur- und Materialchemie“ und des Doktorandenseminars für konstruktive Kritik, Anregungen und Lösungsansätze, vor allem Prof. Dr. Sabine Schlecht, Prof. Dr. Jens Beckmann und Dr. Johann Spandl.

Ein weiterer Dank gilt den Mitarbeitern aller Serviceabteilungen des Instituts für Chemie und Biochemie, besonders Irene Brüdgam für die Durchführung von Röntgenstrukturanalysen und Beratung bei deren Auswertung.

Für die magnetischen Messungen und Hilfe bei deren Auswertung danke ich Prof. Dr. Franc Meyer und Serhiy Demeshko von der Universität Göttingen.

Besonders herzlich möchte ich mich bei meinen Eltern, meiner Frau und meinem Sohn für die Geduld und Unterstützung während meines Studiums und der Anfertigung dieser Arbeit bedanken.

## Vorbemerkung

---

Diese Arbeit wurde unter Anleitung von Prof. Dr. D. Lentz an der Freien Universität Berlin, Institut für Chemie und Biochemie, Abt. Anorganische und Analytische Chemie, im Zeitraum Oktober 2003 bis Januar 2007 angefertigt. Sie ist aus der Diplomarbeit „Mangankomplexe fluorierter Butadiene - auf dem Weg zum 1,1-Difluorbutatrien“ vom 2.9.2003 [73] und Vorarbeiten innerhalb der Arbeitsgruppe hervorgegangen. Dabei sind vor allem die Untersuchungen von Mona Patzschke [104] und Rainer Kickbusch [51] sowie die Dissertation von Stefan Willemsen [105] zu nennen.

Teile dieser Arbeit wurden an folgenden Stellen bereits veröffentlicht:

- D. Lentz, F. Akkerman, R. Kickbusch, M. Patzschke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1363-1366.
- D. Lentz, *J. Fluorine Chem.*, **2004**, 125, 853-861.
- F. Akkerman, D. Lentz, *Angew. Chem.*, **2007**; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, im Druck.

Posterbeiträge:

- *Synthesis of fluorinated dienes by palladium catalyzed C-C coupling reactions*, 14<sup>th</sup> European Symposium on Fluorine Chemistry, Poznan, Polen, **2004**.
- *Synthese und Koordinationschemie fluorierter Diene*, Tag der Chemie, Freie Universität Berlin, Deutschland, **2005**.
- *Organometallic chemistry of fluorinated butadienes and -trienes*, 22<sup>nd</sup> International Conference on Organometallic Chemistry, Zaragoza, Spanien, **2006**.

Vorträge:

- *Synthese und Koordinationschemie fluorierter Diene*, 11. Deutscher Fluortag, Schmitten/Dorfweil, Deutschland, **2004**.
- *Koordinationschemie von Tetrafluorbutatrien – unerwartete Verbindungen*, 12. Deutscher Fluortag, Schmitten/Dorfweil, Deutschland, **2006**.
- *Synthesis and organometallic chemistry of fluorinated butadienes and -trienes*, 18<sup>th</sup> International Symposium on Fluorine Chemistry, Bremen, Deutschland, **2006**.

## Abkürzungen und Symbole

|       |  |                           |   |
|-------|--|---------------------------|---|
| NMR   | : Nuclear magnetic resonance,<br>Kernresonanz(spektroskopie bzw.<br>-spektrum) | dmpe                      | : 1,2-bis-(Dimethylphosphino)ethan          |
| IR    | : Infrarot(spektroskopie bzw.<br>-spektrum)                                    | TFA                       | : Tetrafluorallen                           |
| SQUID | : superconducting quantum<br>interference device                               | DFA                       | : 1,1-Difluorallen                          |
| Cp    | : der Cyclopentadienylligand   | <i>gem</i>                | : geminal                                   |
| Cp'   | : der Methylcyclopentadienylligand   | <i>tert, <sup>t</sup></i> | : tertiär                                   |
| Cp*   | : der Pentamethylcyclopentadienyl-<br>ligand                                   | <i>sec, <sup>s</sup></i>  | : sekundär                                  |
|       |  | TIP                       | : temperaturunabhängiger<br>Paramagnetismus |

### Abkürzungen und Symbole in spektroskopischen Angaben:

|       |  |          |   |
|-------|--|----------|---|
| s     | : Singulett (Multiplizität), stark<br>(Intensität) | $\delta$ | : chem. Verschiebung in $10^{-6}$ der<br>Resonanzfrequenz der Referenz-<br>verbindung (NMR) |
| d     | : Dublett  | w        | : schwach   |
| t     | : Triplett   | vw       | : sehr schwach  |
| q     | : Quartett   | vs       | : sehr stark  |
| qn    | : Quintett   | m        | : mittel (Intensität), Multipllett<br>(Multiplizität)                                       |
| sx    | : Sextett  | hmbc     | : heteronuclear multiple bond<br>correlation  |
| sp    | : Septett  | hmqc     | : heteronuclear multiple quantum<br>coherence   |
| TS    | : Kopplung durch den Raum<br>(through-space)       | fg       | : Feldgradient (field gradient)   |
| LR    | : Fernkopplung (long range)                        | NOE      | : Nuclear Overhauser Effect   |
| $\nu$ | : Streckschwingung (IR, Raman)                     |          |   |

## 1. Inhalt

|  |     |
|--|-----|
| Danksagung .....   | 3   |
| Abkürzungen und Symbole.....   | 5   |
| 1. Inhalt .....  | 6   |
| 2. Einführung.....   | 7   |
| 3. Allgemeiner Teil  |     |
| 3.1. Ausgangspunkt.....  | 9   |
| 3.2. Fluorierte Butadiene .....  | 15  |
| 3.3. Fluorierte Butatriene .....   | 37  |
| 3.4. Übergangsmetallkomplexe fluorierter Butadiene .....                   | 40  |
| 3.5. Oxidation der Butadienkomplexe.....                                   | 48  |
| 3.6. Übergangsmetallkomplexe von Tetrafluorbutatrien .....                 | 65  |
| 4. Zusammenfassung   |     |
| 4.1. Zusammenfassung .....   | 80  |
| 4.2. Summary .....   | 81  |
| 5. Experimenteller Teil  |     |
| 5.1. Allgemeines .....   | 82  |
| 5.2. Ausgangssubstanzen – Metallkomplexe.....                              | 83  |
| 5.3. Ausgangssubstanzen – C <sub>2</sub> -Bausteine.....                   | 85  |
| 5.4. Butadiene.....  | 89  |
| 5.5. Tetrafluorbutatrien .....   | 94  |
| 5.6. Mangankomplexe der Butadiene .....                                    | 95  |
| 5.7. Oxo-verbrückte zweikernige Mangankomplexe von Hexafluorbutadien ..... | 104 |
| 5.8. Koordinationsverbindungen von Tetrafluorbutatrien .....               | 109 |
| 6. Anhang  |     |
| 6.1. Kristallographische Tabellen.....                                     | 115 |
| 6.2. Physikalische Grundlagen .....  | 115 |
| 7. Literatur.....  | 142 |

## 4. Zusammenfassung

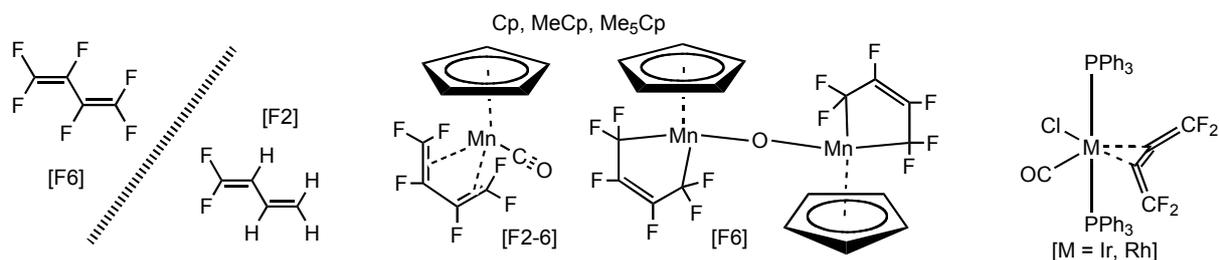
### 4.1. Zusammenfassung

#### Synthese von fünf fluorierten Butadienen auf neuem Wege

In dieser Arbeit konnten fünf seit den 1950er Jahren bekannte fluorsubstituierte Butadiene (zwei bis sechs Fluoratome) auf neuem Wege, nämlich über palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen dargestellt werden. Es wurden zwei Wege besprochen: Stille- und Negishi-Kupplung, wobei für die Stille-Kupplung die verwendeten Katalysatorsysteme optimiert werden konnten. Die Kupplungen führen in der Mehrzahl zu besseren Ausbeuten als bisherige Synthesewege.

#### Synthese neuer Mangankomplexe fluorierter Butadiene

Es wurden zwei Gruppen neuer Mangankomplexe dargestellt: Die Carbonyl- und Cyclopentadienyl-substituierten  $\eta^4$ -Komplexe der oben genannten Butadiene und neuartige zweikernige  $\mu$ -oxo-Mangankomplexe mit Hexafluorbutendiyl-Liganden mit Mangan in der (für Organometallverbindungen ungewöhnlichen) Oxidationsstufe +IV. Metallkomplexe teilfluorierter Butadiene waren bisher in der Literatur unbekannt. Der Einfluss der Fluorsubstitution auf die Ligandeneigenschaften der Butadiene wurde am Beispiel dieser Komplexe verglichen. Die neuen Verbindungen wurden spektroskopisch und zum Teil auch kristallographisch charakterisiert. Das magnetische Verhalten der zweikernigen Komplexe wurde untersucht und eine stark antiferromagnetische Kopplung der Mangan(IV)-zentren festgestellt.



#### Synthese der ersten direkt aus Tetrafluorbutatrien dargestellten Komplexe

Zum ersten Mal konnten stabile Übergangsmetallkomplexe von 1,1,4,4-Tetrafluorbutatrien, einer sehr instabilen Substanz, direkt aus dem freien Trien synthetisiert werden. Dabei handelt es sich um den zweiten Iridium- und ersten Rhodiumkomplex mit diesem Liganden.

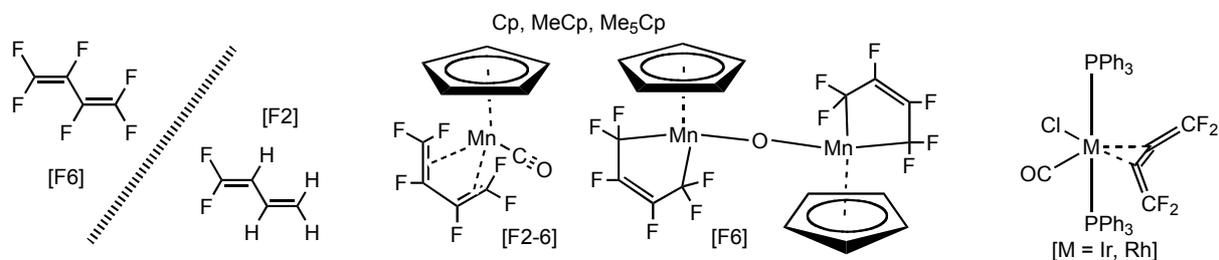
## 4.2. Summary

### A new route to five fluorine-containing butadienes

The synthesis of five fluorine-substituted butadienes known since the 1950's (two to six fluorine atoms) could be achieved via palladium-catalyzed coupling reactions. Stille- and Negishi-coupling were used, in Stille-reactions the catalyst systems were optimized. The majority of those new syntheses constitutes an improvement of yield over older routes.

### Novel Manganese complexes of fluorinated butadienes

Two groups of new manganese complexes were prepared: the carbonyl- and cyclopentadienyl-substituted  $\eta^4$ -complexes of the butadienes mentioned above and novel oxo-bridged bimetallic manganese complexes of hexafluorobutadiene with manganese in the oxidation state +IV (unusual in organometallic compounds). Metal complexes of partly fluorinated butadienes had not been described in literature so far. The influence of fluorine substitution on the ligand behaviour of the butadienes was studied on these complexes. The new compounds were characterized by spectroscopic and crystallographic methods. The magnetic properties of the oxo-bridged dimanganese complexes were studied and the Mn(IV) centres were found to be antiferromagnetically coupled.



### The first tetrafluorobutatriene complexes prepared directly from the free triene

Two stable transition metal complexes were prepared directly from 1,1,4,4-tetrafluorobutatriene, an extremely unstable compound. These are the first examples of direct synthesis with this triene and the second and third complexes of this ligand.