

3. Allgemeiner Teil

3.1. Ausgangspunkt

3.1.1. Perfluorierte und teilfluorierte Monoolefine

Das einfachste und gleichzeitig das wirtschaftlich bedeutendste perfluorierte Olefin ist Tetrafluorethen (**1**). Es hat eine einzige großtechnische Anwendung: die Produktion von Polytetrafluorethen (PTFE) und Tetrafluorethen-Copolymeren für chemisch beständige Kunststoffe. [2] Dabei macht man sich die hohe Stabilität der Kohlenstoff-Fluor-Bindung (Bindungsenergie 450-500 kJ/mol) und den hydrophoben Charakter perfluorierter Alkylketten zunutze. Tetrafluorethen selbst zeigt keine außerordentliche Stabilität, es zerfällt explosionsartig bei Kompression oder bei Kontakt mit bestimmten Reaktionspartnern wie z.B. Sauerstoff. [16]

1,1-Difluorethen (Vinylidenfluorid, **2**) wird ebenfalls in der Polymersynthese eingesetzt (Polyvinylidenfluorid, PVDF), wenn auch nicht im gleichen Umfang wie Perfluorethen. [2] Die Verbindung hat gegenüber dem perfluorierten Analogon den Vorteil, dass sie unter Druck stabil ist und deshalb einfach gelagert und transportiert werden kann, was sich auch bei Laborsynthesen positiv auswirkt (siehe Abschnitt 3.3.2.).

3.1.2. Perfluorierte Allene und Kumulene

Verlängert man Tetrafluorethen formal um ein Kohlenstoffatom, erhält man 1,1,3,3-Tetrafluorallen (**3**), das seit 1959 bekannt ist [17] und seitdem intensiv theoretisch [18] und experimentell, letzteres vor allem von Burton [19] (Synthese) und Lentz [20, 21] (Struktur, Koordinationschemie), untersucht wurde.

Das formale Hinzufügen eines weiteren Kohlenstoffatoms führt zum 1,1,4,4-Tetrafluorbuta-1,2,3-trien (kurz Tetrafluorbutatrien, **4**), das 1959 von Martin und Sharkey [22] zuerst dargestellt wurde. Diese Verbindung ist extrem instabil, sie polymerisiert noch bei -85 °C und explodiert (in flüssiger Form) beim Erwärmen auf etwa -5 °C . Diese Schwierigkeiten in der Handhabung haben Chemiker von weiteren experimentellen Untersuchungen an der an sich interessanten Verbindung bis zum Jahre 2000 abgehalten. Jedoch wurden in der Zwischenzeit einige 1,2,3-Triene mit Trifluormethyl-, Pentafluorethyl-, Perfluorpentyl- und Pentafluorphenylsubstituenten

dargestellt. [11] Nach der Entwicklung einer verbesserten Synthese konnten Lentz et al. 2002 die Molekülstruktur und Ladungsdichteverteilung von Tetrafluorbutatrien durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmen. [23]

3.1.3. Perfluorbutadien und teilfluorierte Butadiene

Im Folgenden soll die Bezeichnung „fluorierte Butadiene“ für Perfluorbutadien sowie alle teilfluorierten Butadiene gelten. Teilfluorierte Butadiene sind im Sinne dieser Arbeit solche Verbindungen, die das Butadien-Grundgerüst ohne Seitenketten und ausschließlich Wasserstoffatome und Fluor-Substituenten enthalten.

Es gibt 35 mögliche Substitutionsmuster für Butadiene mit ein bis sechs Fluoratomen ohne Seitenketten (Perfluorbutadien, je drei Isomere von Mono- und Pentafluorbutadien, je neun Isomere von Di- und Tetrafluorbutadien und zehn Isomere von Trifluorbutadien). Alle sind in der Literatur erwähnt, von 25 fluorierten Butadienen ist mindestens eine Synthesemethode bekannt, sei es isomerenrein in großtechnischem Maßstab oder in Kleinstmengen als Isomerengemisch. Für die restlichen zehn Verbindungen gibt es theoretische Studien (Abbildung 1). Fünf fluorierte Butadiene sollen in dieser Arbeit näher untersucht werden. Es handelt sich dabei um Perfluorbutadien (5), 1,1-Difluorbutadien (6),

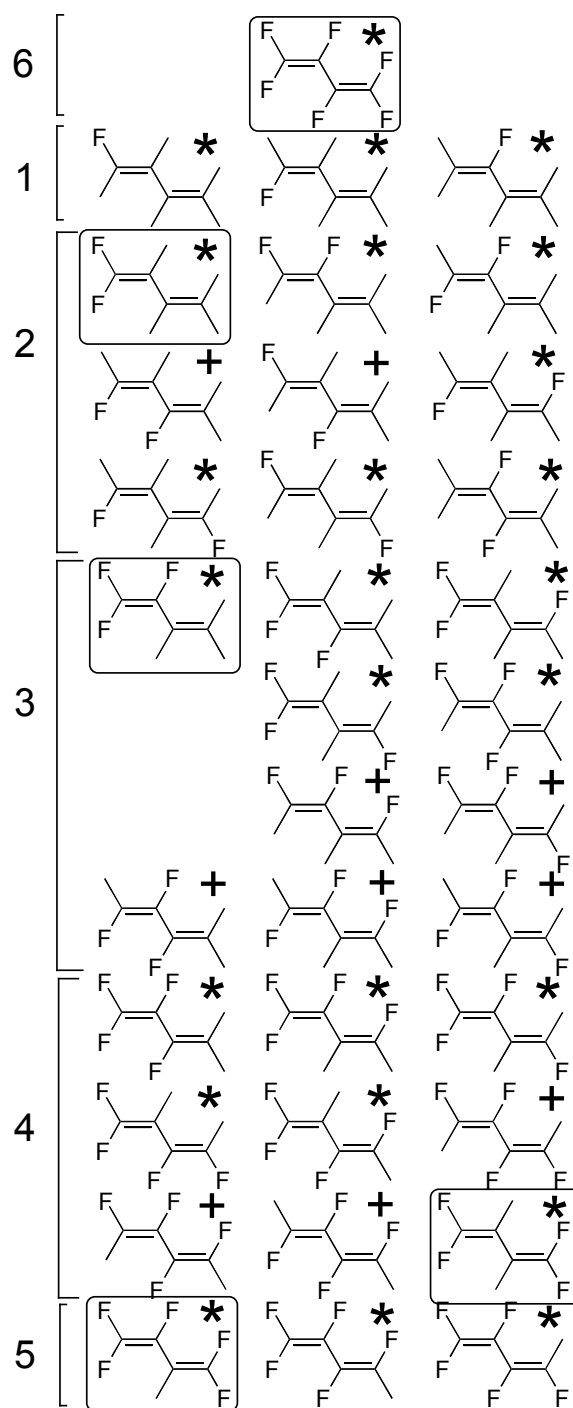


Abb. 1: Fluorierte Butadiene mit Anzahl der Fluorsubstituenten. (*): Synthese bekannt, (†):Theoretische Studien, Rahmen: in dieser Arbeit dargestellt

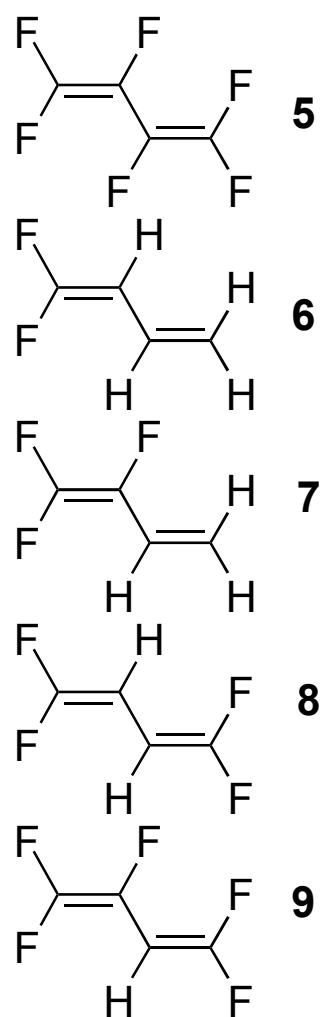
Isomerengemisch. Für die restlichen zehn Verbindungen gibt es theoretische Studien (Abbildung 1). Fünf fluorierte Butadiene sollen in dieser Arbeit näher untersucht werden. Es handelt sich dabei um Perfluorbutadien (5), 1,1-Difluorbutadien (6),

1,1,2-Trifluorbutadien (**7**), 1,1,4,4-Tetrafluorbutadien (**8**) und 1,1,2,4,4-Pentafluorbutadien (**9**) (Schema 2). Die Auswahl dieser Verbindungen erfolgte nach der Verfügbarkeit der Ausgangssubstanzen und der Maßgabe, jeweils ein Dien mit 2, 3, 4, 5 und 6 Fluorsubstituenten zu untersuchen. Abschnitt 3.2. beschäftigt sich mit den durchgeführten Synthesen (3.2.1. – 3.2.9.) sowie mit Struktur und Eigenschaften dieser Butadiene (3.2.10.).

3.1.4. Fluorierte Olefine als Liganden

Tetrafluorethen ist der fluorierte Olefinligand mit den meisten bekannten Organometallverbindungen. Auch teilfluorierte Ethene und längerkettige Monoolefine wurden an verschiedenste Metallzentren koordiniert. Ebenso sind viele cyclische fluorierte Liganden bekannt, die mindestens eine Doppelbindung enthalten und damit eine dative Bindung eingehen.

Butadienkomplexe sind ebenfalls nicht selten, Komplexe fluoriertes Butadiene sind bisher aber nur mit Perfluorbutadien dargestellt worden (Abschnitt 3.1.5.). Einen Überblick über die Koordinationschemie fluoriertes Diene geben Lentz [24] und Hughes et al. [25].



Schema 2: in dieser Arbeit dargestellte Butadiene

3.1.5. Fluorierte Butadiene als Liganden

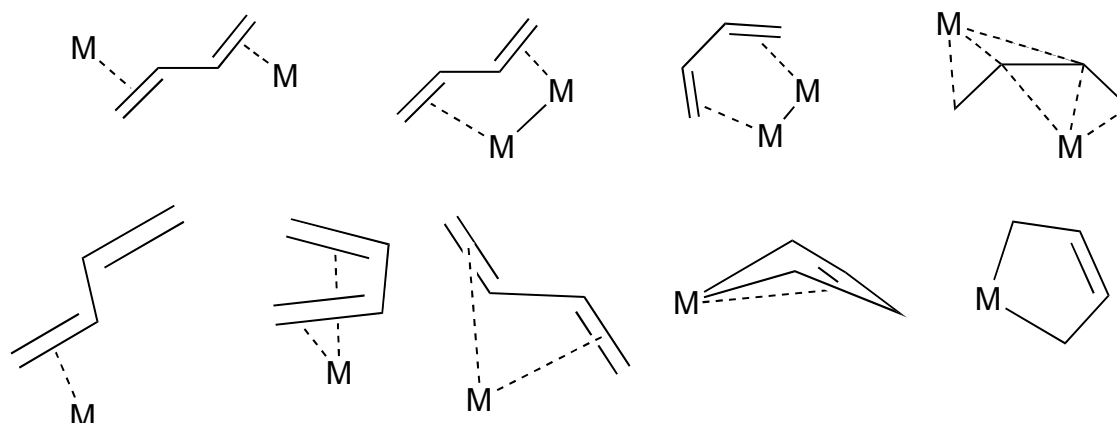
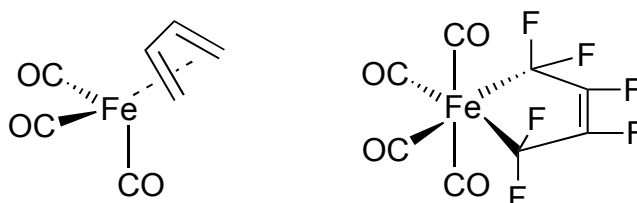


Abb. 2: Koordinationsmodi für Butadiene in ein- und zweikernigen Komplexen, nach Hughes [25]

Es sind einige Metallkomplexe von Hexafluorbutadien bekannt. [24, 25] Das Dien kann auf verschiedene Weise koordiniert werden, sowohl als einzähniger, als Chelat- und als verbrückender Ligand (Abbildung 2, nicht alle Möglichkeiten werden für Hexafluorbutadien beobachtet). Dabei kann sich die Koordination von Perfluorbutadien deutlich von der des nicht fluorierten Butadiens unterscheiden. Ein Beispiel für einen solchen Unterschied sind die Eisenkomplexe in Schema 3.



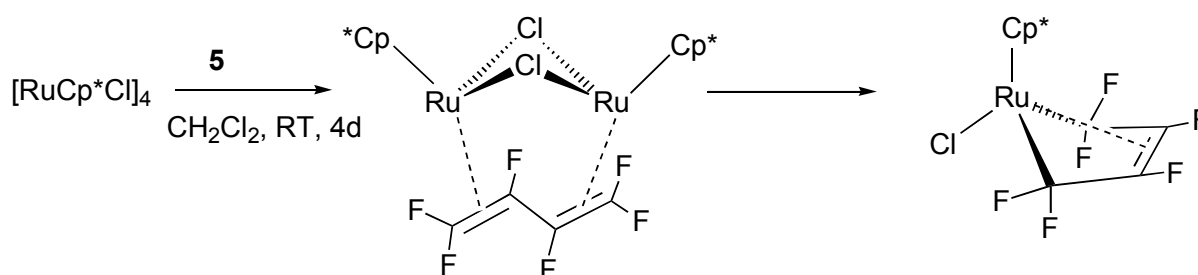
Schema 3: Eisenkomplexe von Butadien und Perfluorbutadien [26, 27]

Hier nimmt Butadien die *s-cis*-Konformation ein und wird η^4 -koordiniert (Dies ist der erste η^4 -Butadienkomplex, beschrieben 1930. [28]), Perfluorbutadien hingegen bildet einen planaren Ferracyclopentenring (η^1 - η^1 - σ -Koordination) mit dem Eisentetracarbonylfragment [26]. In dieser Form liegt es auch in $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}(\text{C}_4\text{F}_6)]$ und $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}(\text{C}_4\text{F}_6)]$ vor. [27] Hughes nennt drei mögliche Gründe für die Bevorzugung des Metallacyclopentens:

- die Ausbildung starker Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen
- der *gem*-Difluoro-Effekt, ein Energiegewinn beim Wechsel der Hybridisierung am Kohlenstoffatom von sp^2 nach sp^3 , anders ausgedrückt Veränderung der Geometrie der CF_2 -Gruppe von planar nach pyramidal

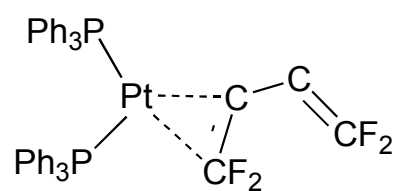
- ein weiterer Energiegewinn durch die (formale) Oxidation des Metallzentrums durch σ - gegenüber π -Koordination.

Der erste bekannte η^4 -Perfluorbutadienkomplex ist $[\text{RuClCp}^*(\text{C}_4\text{F}_6)]$, bei dessen Synthese der zweikernige Komplex $[(\text{RuCp}^*\text{Cl})_2(\mu\text{-C}_4\text{F}_6)]$ mit Perfluorbutadien in der *s-trans*-Konformation als Intermediat auftreten soll (Schema 4). [25] Ein weiterer zweikerniger Hexafluorbutadienkomplex ($[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_4\text{F}_6)]$) ist beschrieben, aber nicht eindeutig charakterisiert. [26]



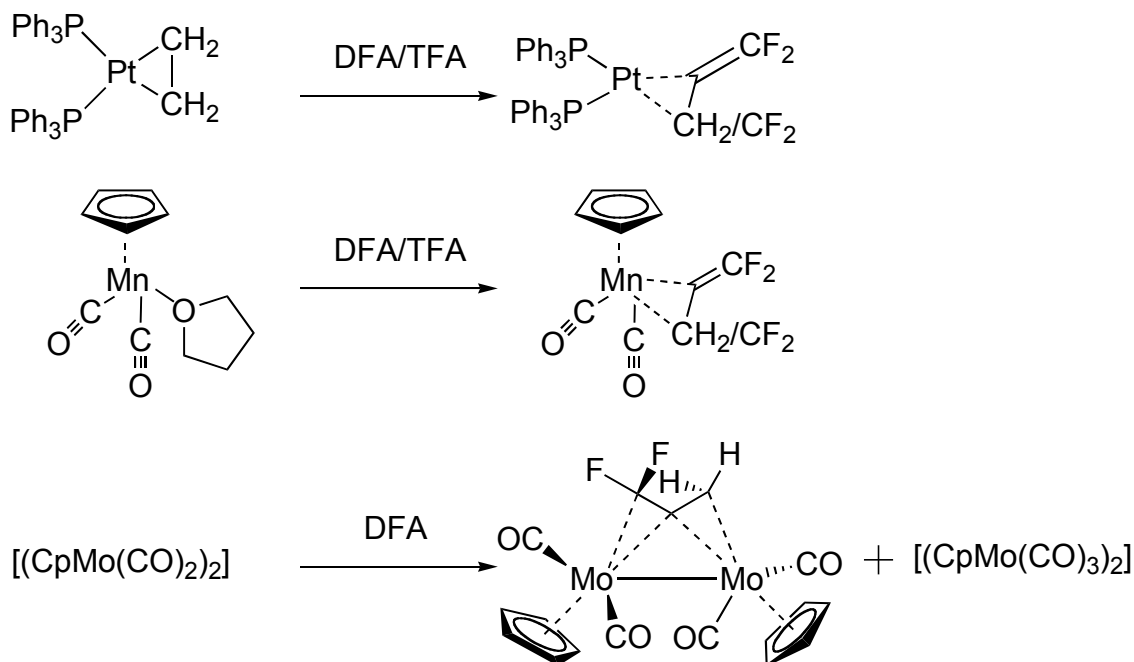
Schema 4: Synthese von $[\text{RuClCp}^*(\text{C}_4\text{F}_6)]$ [25]

Bisher ist erst ein Komplex mit Hexafluorbutadien als η^2 -Ligand beschrieben (Schema 5). [29] In dieser Arbeit konnten neue Komplexe des C_4F_6 -Liganden dargestellt werden: das nicht-planare Metallacyclopenten (Abschnitt 3.5.) und der η^4 -Komplex (Abschnitt 3.4.). Außerdem konnten die ersten η^4 -Komplexe der teilfluorierten Butadiene dargestellt werden (Abschnitt 3.4.).

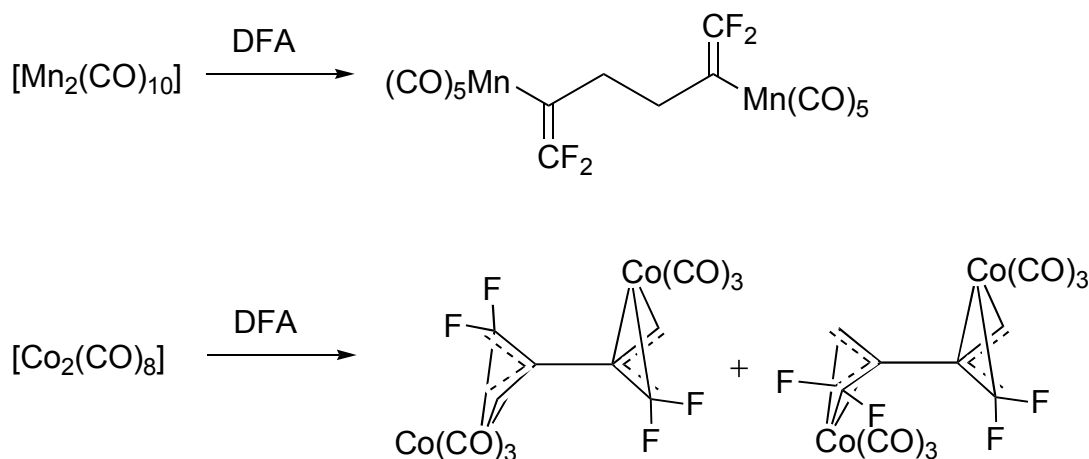


Schema 5: $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_4\text{F}_6)]$ [29]

3.1.6. Fluorierte Kumulene als Liganden

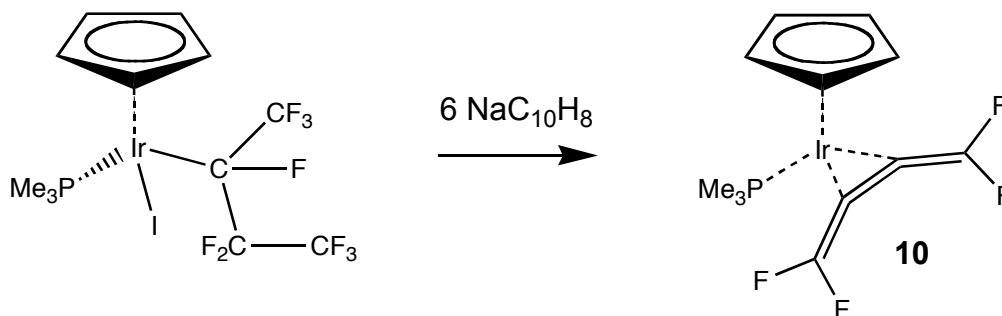
Schema 6: Beispiele für π -Komplexe von DFA und TFA [24]

Die einfachsten fluorierten Kumulene, Tetrafluorallen (TFA) und 1,1-Difluorallen (DFA) haben eine vielfältige Koordinationschemie. Sie binden als η^2 -Liganden oder verbrückend in zweikernigen Komplexen (Schema 6), aber auch unter C-C-Bindungsknüpfung und als η^1 - oder Allyl(η^3 -)liganden (Schema 7). [24]



Schema 7: Beispiele für Dimerisierung in Komplexen von DFA [24]

Bisher ist nur ein Komplex von Tetrafluorbutatrien bekannt, nämlich $[\text{IrCp}^*(\text{PMe}_3)(\text{C}_4\text{F}_4)]$ (**10**), der 2004 von Hughes synthetisiert wurde. [14] Hughes geht dabei nicht vom freien **4** aus, sondern von einem Iridiumkomplex mit einem Perfluor-sec-butylliganden, den er mittels Natriumnaphtalid reduziert (Schema 8).

Schema 8: Synthese von $[\text{IrCp}^*(\text{PMe}_3)(\text{C}_4\text{F}_4)]$, nach Hughes et al. [14]

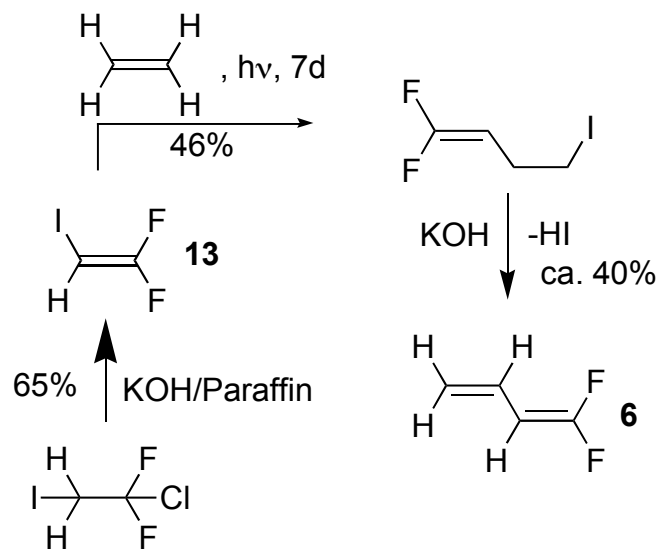
Statt des erwarteten Hydridokomplexes erhält er **10**. Der entsprechende Perfluorisopropylkomplex reagiert unter gleichen Bedingungen nicht zum Tetrafluorallenkomplex, sondern zu $[\text{IrCp}^*(\text{PMe}_3)(\text{C}_3\text{F}_5)\text{H}]$, also zum Perfluorpropenylhydridokomplex, der gegenüber weiterem Natriumnaphthalid inert ist. Koordinationsverbindungen von nichtfluorierten Butatrienen und Heterobutatrienen sind in größerer Anzahl bekannt, sowohl mit π - als auch σ -Bindung an das Metallzentrum. [30-33] Unsere Untersuchungen befassen sich hingegen mit den Reaktionen von freiem Tetrafluorbutatrien mit verschiedenen Metallzentren (Abschnitt 3.6.).

3.2. Fluorierte Butadiene

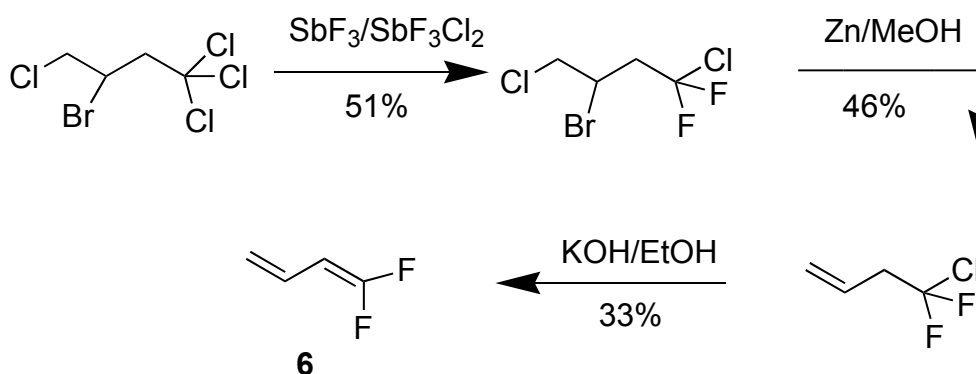
3.2.1. Synthesewege

„Klassische“ Synthesen

Seit den 1950er Jahren wurden verschiedene Methoden zur Synthese fluorierter Butadiene entwickelt. Hintergrund war der Versuch, diese Butadiene zur Herstellung von Polymeren bzw. Copolymeren, z.B. mit Ethen, zu verwenden. [34] Entsprechend sind die meisten publizierten Methoden für den industriellen Einsatz konzipiert und oft apparativ aufwändig. Derartige Synthesen

Schema 9: Synthese von **6**, Park et al., 1957 [35]
Gesamtausbeute ca. 12%

sind für die Gewinnung von fluorierten Butadienen im Labormaßstab (1 bis 250 mmol) zur Untersuchung ihrer Eigenschaften mit modernen Methoden nicht praktikabel. Wo Reaktionen im Labormaßstab publiziert sind, laufen diese meist über mehrere Schritte mit Gesamtausbeuten unter 25% ab (Beispiele für **6** siehe Schemata 9 und 10). [35, 36] Die geringe Effizienz ist unbefriedigend, da durch den Ersatz der Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) in den meisten technischen Anwendungsbereichen die Ausgangssubstanzen nur noch zu hohen Preisen, wenn überhaupt, zu beschaffen sind. Das einzige fluorierte Butadien, das tatsächlich (begrenzte) technische Anwendung gefunden hat, ist Hexafluorbutadien, das auch heute noch als Monomer und als Ätzgas im Handel erhältlich ist. [37] Entsprechend wird die Synthese im technischen Maßstab auch weiter entwickelt. [38] Für alle teilfluorierten Butadiene scheint sich der Einsatz in der industriellen Polymerchemie nicht bewährt zu haben, wahrscheinlich auf Grund hoher Kosten bei geringem (wirtschaftlichen) Nutzen der Copolymere. Dementsprechend gibt es keine regulären kommerziellen Anbieter für diese Verbindungen.



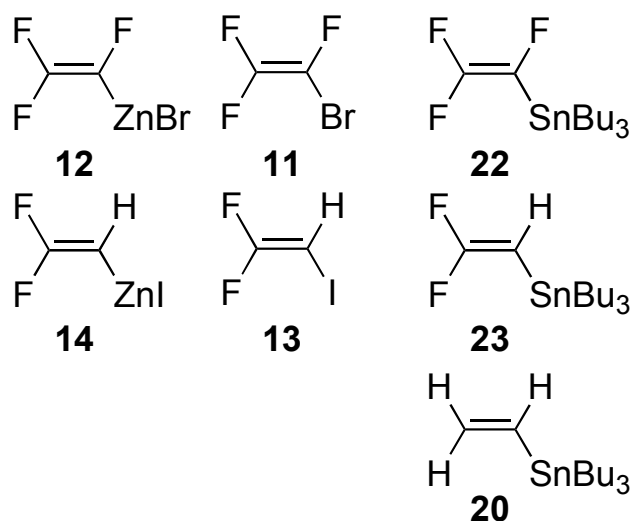
Schema 10: Synthese von **6**, Tarrant et al. 1954 [36] Gesamtausbeute < 8%

Wir entschieden uns daher, die teilfluorierten Butadiene **6**, **7**, **8** und **9** sowie Hexafluorbutadien (**5**) (Schema 2) auf anderem Wege darzustellen: durch palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen von Vinylbausteinen.

Synthese durch Kreuzkupplung

Für die Kreuzkupplung kommen verschiedene Methoden in Betracht: Die Suzuki-Kupplung [39], die Stille-Kupplung [5] und die Negishi-Kupplung [4]. Die Suzuki-Kupplung erweist sich als ungeeignet, da die eingesetzten Fluorvinylboronsäuren entweder nicht zugänglich sind oder kaum Reaktivität als Transmetallierungsreagenzien zeigen.

Die verbleibenden zwei Reaktionen haben Vor- und Nachteile. Während die Zinn-Reagenzien für die Stille-Kupplung relativ stabil sind und über lange Zeit an Luft gelagert werden können, muss das Negishi-Reagenz in situ erzeugt werden, da die Empfindlichkeit der Zinkverbindungen gegen Sauerstoffeinwirkung und Hydrolyse Lagerung und Dosierung kompliziert machen.



Schema 11: C₂-Kupplungsbausteine

Andererseits haben die Zinkverbindungen den Vorteil höherer Reaktivität und geringerer Toxizität. Beide Methoden werden im Folgenden beschrieben. Schema 11 zeigt die verwendeten Ausgangssubstanzen. Die Auswahl der dargestellten Butadiene wurde nach Verfügbarkeit bzw. einfacher Darstellung der Edukte und möglichst problemloser Durchführung der Kreuzkupplung getroffen. Deshalb sind unter den verwendeten Bausteinen (Schema 11) keine Verbindungen, die durch *cis-trans*-Isomerisierung während der Kupplungsreaktion Isomergemische bilden können (nur =CH₂- bzw. =CF₂-Gruppen, keine =CFH-Gruppen). Die einzige Nebenreaktion, die zu anderen als den gewünschten Butadienen führt, ist die Homokupplung, die bei der Darstellung von **9** tatsächlich auftritt, durch geschickte Wahl der Reaktionsbedingungen aber weitgehend unterdrückt werden kann (siehe Abschnitt 3.2.3.).

Mechanismus

Stille- und Negishi-Kupplungen zweier Vinylverbindungen laufen prinzipiell nach dem folgenden (vereinfachten) Mechanismus ab (Abbildung 3 [40]):

- a) Die aktive Katalysatorspezies wird gebildet (z.B. durch Dissoziation eines koordinativ gesättigten Palladiumkomplexes). Dieser Schritt ist meist reversibel.
- b) Das Vinylhalogenid reagiert in einer oxidativen Addition mit dem Palladiumkatalysator und ist nun am Palladiumzentrum σ -gebunden.

- c) Durch einen Transmetallierungsschritt wird die zweite Vinylgruppe vom Zink- bzw. Zinnreagenz auf das Palladiumzentrum übertragen, das dort vorher gebundene Halogenid verlässt dann am Zink bzw. Zinn den Katalysezyklus.
- d) In einem letzten Schritt wird das nun gekuppelte Produkt reaktiv eliminiert, dabei bildet sich der Katalysator zurück.

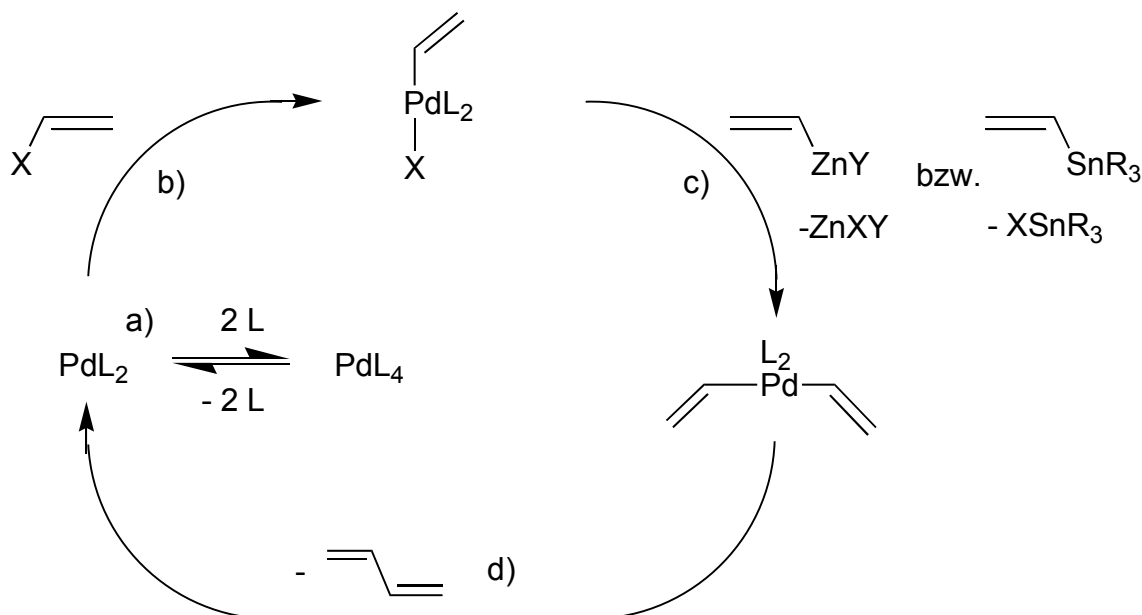


Abb. 3: vereinfachter Mechanismus für Stille- und Negishikupplungen

Probleme treten dann auf, wenn einer der Schritte nicht wie gewünscht abläuft, so kann z.B. die Transmetallierung zum Teil reversibel sein, was dazu führt, dass die ursprünglich als Brom- oder Iodverbindung eingesetzte Vinylgruppe nun zum Teil als metalliertes Reagenz vorliegt, es also zu einem Produktgemisch kommt (Homokupplungs-Anteil). Eine Reaktion der in Schritt b) bzw. c) gebildeten Komplexe mit dem Lösemittel oder Verunreinigungen führt ebenfalls zu Nebenprodukten. Da Schritt c) oder d) meist der geschwindigkeitsbestimmende ist, haben schnellere Nebenreaktionen genügend Gelegenheit, die gewünschte Kupplung zu stören. In den hier durchgeführten Reaktionen traten häufig substituierte Alkene auf (Substitutionsmuster entsprechend der Vinylgruppe im Transmetallierungsreagenz), die durch Reaktion der Vinylkomplexe mit Protonen aus dem Lösungsmittel entstehen könnten. Diese Erklärung wird durch die Beobachtung unterstützt, dass sich die Transmetallierungsreagenzien ohne den Palladiumkatalysator bei ansonsten gleichen Bedingungen sehr viel langsamer zersetzen.

3.2.2. Ausgangssubstanzen für die Kupplungsreaktionen

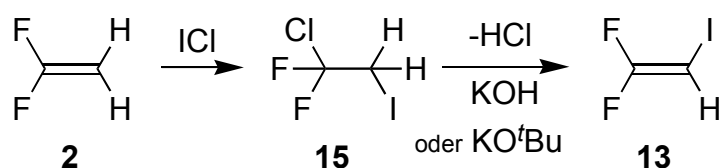
Für die Darstellung der fluorierten Butadiene durch Kreuzkupplung werden folgende Bausteine benötigt (Schema 11):

- ein 2,2-Difluorvinylhalogenid
- ein Trifluorvinylhalogenid
- Transmetallierungsreagenzien (Zinn / Zink) mit 2,2-Difluorvinylgruppe
- Transmetallierungsreagenzien mit Trifluorvinylgruppe
- Transmetallierungsreagenzien mit Vinylgruppe.

Vinylhalogenide und Vinylzinkhalogenide

Trifluorbromethen (**11**) ist im Handel erhältlich und ist auch Ausgangssubstanz für Trifluorvinylzinkbromid (**12**), das durch Reaktion von **11** mit Zink in trockenem DMF leicht erzeugt werden kann (exotherme Reaktion, Reaktionszeit wenige Minuten).

1,1-Difluor-2-iodethen (**13**) und 2,2-Difluorvinylzinkiodid (**14**) bilden ein vergleichbares Paar. Allerdings ist **13** nicht zu angemessenen Preisen zu beschaffen und muss daher zunächst in zwei Schritten aus 1,1-Difluorethen hergestellt werden (Schema 12).



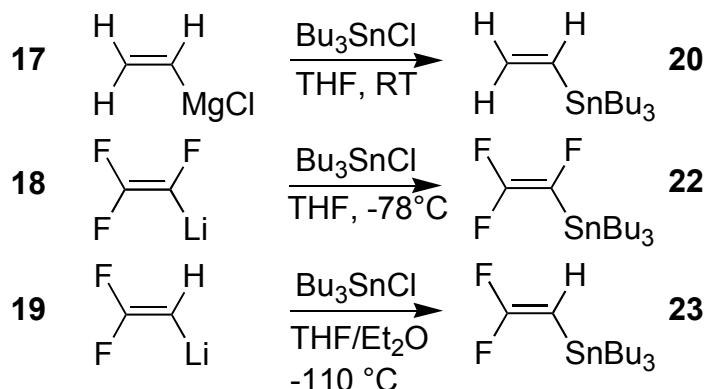
Schema 12: Darstellung von **13**

Der erste Schritt ist die Addition von Iodmonochlorid, die fast quantitativ und perfekt regiospezifisch verläuft. Es entsteht nur 1-Chlor-1,1-difluor-2-iodethan (**15**), nicht das isomere 2-Chlor-1,1-difluor-1-iodethan. [35] Die Regiospezifität lässt sich auf die positive Polarisierung der CF₂-Gruppe in **2** zurückführen, die daher bevorzugt mit dem negativ polarisierten Chloratom des Iodchlorids reagiert. Das ist ein großer Vorteil dieser Synthese, denn 2-Chlor-1,1-difluorethen eignet sich nicht für die Kupplungsreaktionen. Größere Schwierigkeiten macht der zweite Schritt, die Eliminierung von Chlorwasserstoff zu **13**. Die von Park et al. publizierte Methode [35] mit Kaliumhydroxid in Mineralöl verläuft mit schwankenden Ausbeuten um 50%, und besonders die Trennung von Lösungsmittel und Produkt ist langwierig. Die Verwendung von Kalium-*tert*-Butanolat in *tert*-Butanol beschleunigt die Reaktion auf ca. 30 min bei ca. 15 °C, die Ausbeuten sind allerdings auch nicht deutlich höher, da

wiederum die Trennung von **13** und dem Lösungsmittel schwierig ist. Dreimalige fraktionierende Kondensation ergibt eine Butanol-freie Fraktion.

Vinylzinnverbindungen

Für die Stille-Kupplungen wurden Tri-*n*-butyl(vinyl)zinnverbindungen verwendet. Diese Verbindungen eignen sich besonders für den gewünschten Zweck, da die Butylgruppen sehr viel weniger aktiviert sind als die Vinylgruppe und daher nicht übertragen werden. Gegenüber den Methyl-substituierten Zinnverbindungen haben die verwendeten Tributylvinylstannane den Vorteil der geringeren Flüchtigkeit, was für die Trennung von den Kupplungsprodukten, aber auch aus Sicherheitsgründen (Toxizität der Zinnorganyle) günstig ist. Die Vinylgruppen (Vinyl-, Trifluorvinyl- und 2,2-Difluorvinylgruppen) werden durch Transmetallierung von metallierten Vinylverbindungen mit Tri-*n*-butylzinnchlorid (**16**) gewonnen (Schema 13).

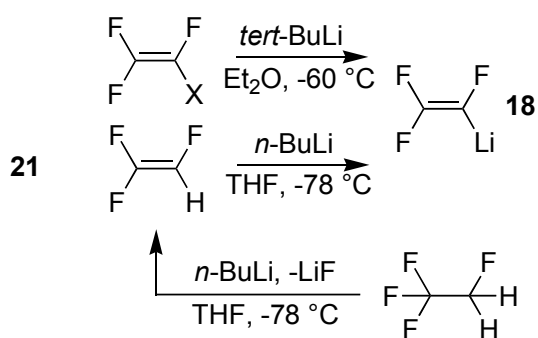


Schema 13: Synthese der Zinnreagenzien **20**, **22** und **23**

Als Transmetallierungsreagenzien dienen Vinylmagnesiumchlorid (**17**) (im Handel als Lösung relativ preiswert erhältlich), sowie Trifluorvinylolithium (**18**) und 2,2-Difluorvinylolithium (**19**). Trifluorvinylmagnesiumbromid und 2,2-Difluorvinylmagnesiumiodid wurden wegen des hohen Preises der Ausgangssubstanzen **11** und **13** und der relativ ineffizienten Synthese dieser Grignard-Verbindungen (Ausbeuten 45 – 70% [41]) nicht verwendet. Während man **17** einfach bei Raumtemperatur lagern und in THF mit **16** zu **20** umsetzen kann [42], sind **18** und **19** weit weniger stabil und müssen bei tiefen Temperaturen kurz vor der Umsetzung mit **16** erzeugt werden. Dafür gibt es folgende Möglichkeiten:

1. Deprotonierung des entsprechenden Alkens (H-Li-Austausch),
2. Halogen-Lithium-Austausch und

3. Eliminierung aus einem geeigneten Fluor- bzw. Fluorchlorkohlenwasserstoff mit anschließender erneuter Metallierung.

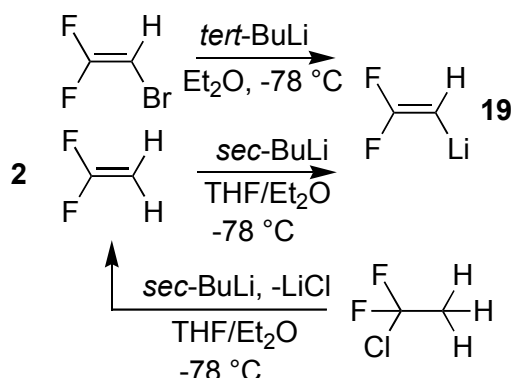


Schema 14: Wege zum Trifluorvinyl lithium **18**

Die ersten beiden Methoden funktionieren recht gut für die Synthese von **18** ([41], Schema 14 oben und Mitte). Die Darstellung aus 1-Chlor-1,2,2-trifluorethen mit *sec*- bzw. *tert*-Butyllithium wurde in unserer Arbeitsgruppe bereits erfolgreich durchgeführt. Diese Methode wurde von Monika Mujkic wegen ihrer hohen

Ausbeute und damit guten Dosierbarkeit des Lithiumorganyls verwendet. [43] Nachteile der Synthese sind die Notwendigkeit, die Ausgangsverbindung in größeren Mengen zu beschaffen und die etwas kompliziertere Handhabung von *tert*-Butyllithium gegenüber *n*-Butyllithium. Hier wurde ein anderer Weg beschrrieben ([44], Schema 14 unten): die Eliminierung von Lithiumfluorid aus 1,1,1,2-Tetrafluorethan und sofort darauf folgende Deprotonierung des entstandenen Trifluorethens (**21**) mit insgesamt zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium in THF bei -78°C . Bei dieser Reaktion sind Temperatur und Lösungsmittel entscheidend. In THF ist **18** zwar weniger stabil als z.B. in Diethylether, allerdings verläuft die Reaktion vollständig bei -78°C , einer Temperatur, die sich leicht halten lässt (Ethanol-Trockeneis-Mischung). In Diethylether ist eine Erwärmung auf -50°C für eine bestimmte Zeit erforderlich. Bei tieferen Temperaturen genügt die Basizität von *n*-Butyllithium nicht, um die Eliminierung von Lithiumfluorid zu beginnen, was oft zum Misserfolg dieser Synthese führte [43, 45]. In THF werden durch Koordination des Lösungsmittels die Butyllithium-Aggregate aufgebrochen, was die Basizität erhöht. Das erzeugte **18** muss in THF binnen 2-3 Stunden abgefangen werden, danach beginnt es sich zu zersetzen, bzw. zu polymerisieren. Auch darf die Temperatur -60°C nicht überschreiten (-45°C in Diethylether), sonst tritt ebenfalls Zersetzung ein. Wenn beide Einschränkungen bei der Darstellung von **22** beachtet werden, kann man die Trifluorvinylzinnverbindung in reproduzierbaren Ausbeuten um 80% darstellen. Es wird zweckmäßigerweise mit einem Überschuss an **18** gearbeitet, da übrig gebliebenes **16** nicht aus der Reaktionslösung entfernt werden kann. **22** wird durch einfache Vakuumdestillation gereinigt. Die Ausgangsverbindung

(1,1,1,2-Tetrafluorethan) ist ein weit verbreitetes Kühlmittel (Freon 134a) in Klimaanlage und daher sehr günstig in großen Mengen erhältlich.



Schema 15: Wege zum 2,2-Difluorvinyl lithium **19**

Für die Darstellung von **19** sind ebenfalls alle drei Methoden bekannt (Schema 15). Die Deprotonierung von 1,1-Difluorethen lässt sich mit *sec*-Butyllithium in THF/ Diethylether bei -100 °C bewerkstelligen und liefert nach Umsetzung mit **16** die Zinnverbindung **23** in Ausbeuten von 62 – 78%. Auch hier gibt es einen (preis-)

günstigeren Weg, die Eliminierung von Lithiumchlorid aus 1-Chlor-1,1-difluorethan (Freon 142b) mit anschließender Deprotonierung von erzeugtem 1,1-Difluorethen im gleichen Lösungsmittelgemisch mit *sec*-Butyllithium (2 Äquivalente). Hier muss die Lösung von **19** ebenfalls unter -100 °C gehalten werden, da bei höheren Temperaturen eine zweite Eliminierung von Lithiumfluorid eintritt und explosives Fluoracetylen frei wird. Das auf diese Weise dargestellte **23** wird in Ausbeuten um 75% erhalten (nach der Reinigung durch Vakuumdestillation). Ein Halogen-Lithium-Austausch kann ebenfalls durchgeführt werden, funktioniert allerdings nicht mit 1-Chlor-2,2-difluorethen. [46]

3.2.3. Katalysatoroptimierung der Stille-Kupplungen

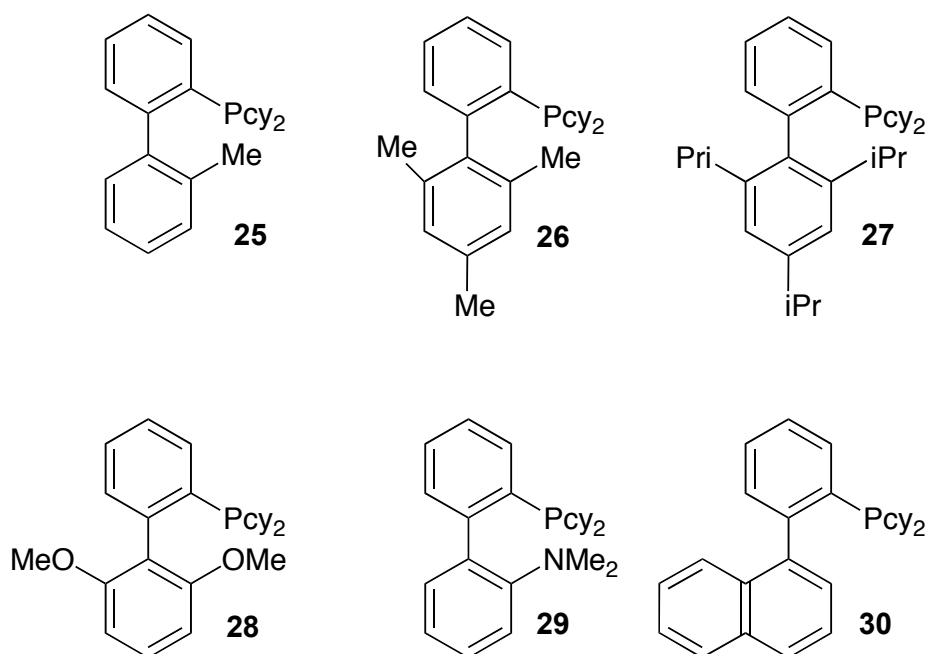
Motivation

Um die Effizienz der Darstellung der fluorierten Butadiene zu steigern, wurde eine Untersuchung alternativer Katalysatorsysteme durchgeführt. Ziel war hierbei, ein Katalysatorsystem zu finden, das:

- mit geringeren Mengen Palladium auskommt (Kostenfaktor),
- gegenüber dem Referenzsystem (Pd(PPh₃)₄) mindestens gleichwertige Aktivität zeigt,
- bei schonenden Bedingungen vollständigen Umsatz liefert (geringe Temperatur),
- keine oder nur wenige, insbesondere aber nur leicht abtrennbare Nebenprodukte entstehen lässt,

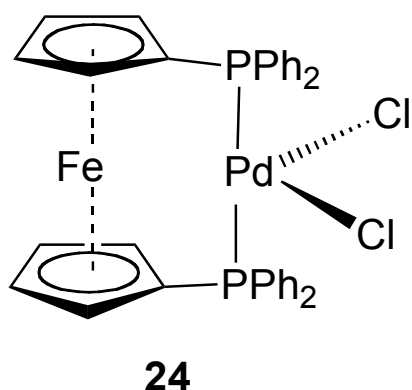
- keine Probleme mit Luftempfindlichkeit und Alterung wie $(\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4)$ hat.

Die Motivation für die ersten beiden Punkte ist selbstverständlich. Der dritte Punkt ist wichtig, da sich die Transmetallierungsreagenzien sowohl der Stille- als auch der Negishi-Kupplung bei hohen Temperaturen zersetzen. Das verringert einerseits die Ausbeuten, andererseits entstehen dabei die fluorierten Alkene **21** und **2**, die in großen Konzentrationen einen zusätzlichen Reinigungsschritt erfordern. Noch aufwändiger ist die Trennung der Butadiene von nicht abreagiertem **11** bzw. **13**. Außer den schon genannten Nebenprodukten ist die Bildung des Homo-Kupplungsproduktes bei der Synthese von **6**, **7** und **9** (**5** und **8** sind symmetrisch aufgebaut, dort tritt das Problem nicht auf, bzw. wird nicht bemerkt).



Schema 16: Buchwald-Phosphane (**25** - **30**)

Der letzte Punkt (Luftempfindlichkeit) führte zum Ansatz, den Katalysator in situ darzustellen, um die umständliche Handhabung von oxidationsempfindlichen $\text{Pd}(0)$ -Verbindungen zu vermeiden. Als Palladiumquelle können Palladium(II)acetat und Palladium(II)chlorid dienen, die als $\text{Pd}(\text{II})$ -Salze nicht oxidationsempfindlich sind, sowie Tris(dibenzylidenaceton)palladium(0), das ebenfalls gegen Luft inert (aber wesentlich teurer) ist. Für die Stillekupplung ist der Einsatz von $\text{Pd}(\text{II})$ -Verbindungen möglich, da das Transmetallierungsreagenz auch als Reduktionsmittel fungieren kann und so den Katalysator in die aktive $\text{Pd}(0)$ -Spezies umwandelt. Um katalytisch aktiv zu sein, braucht das Palladiumzentrum eine passende Umgebung, also geeignete neutrale Liganden. Diese Cokatalysatoren sind in unserem Fall

Schema 17: [Pd(dppf)Cl₂] (**24**)

Dicyclohexyl-biphenylphosphane (**25 – 30**, Schema 16), deren Biphenylgruppe verschiedene Substituenten trägt. Derartige Verbindungen sind durch die Arbeiten von Buchwald et al. [47, 48] bekannt geworden, die sich u.a. mit Suzuki- und Stillekupplungen verschiedener (nichtfluorierter) Substrate (vor allem Aryl-Aryl-Kupplungen) beschäftigen. Sie zeigen in den dort untersuchten Reaktionen teilweise stark erhöhte Aktivität (höhere

turnover numbers, TON) gegenüber dem „Standardsystem“ [Pd(PPh₃)₄]. Ein weiterer Katalysator, der ebenfalls nicht luftempfindlich ist (1,1'-bis-(Diphenylphosphino)-ferrocen-palladium(II)chlorid, **24**), wurde parallel untersucht. Die Schemata 16 und 17 zeigen die verwendeten Katalysatorsysteme. Versuche, auch **24** in situ darzustellen, gelangen nicht (keine Katalysewirkung des Gemischs).

Durchführung

Die Untersuchungen wurden in abgeschmolzenen 8-mm-Glasrohren durchgeführt. Jeweils 1 mmol der Brom- bzw. Iodalkene wurde mit 1 bis 1.5 Äquivalenten der Zinnverbindung in 1 ml DMF umgesetzt. Als Katalysator dienten 0.01 bis 0.5 Mol-% der Palladiumverbindungen, bzw. einer Mischung aus Palladiumquelle und Cokatalysator. Als analytische Methode bietet sich die ¹⁹F-NMR-Spektroskopie an, da das gesamte Reaktionsgefäß in ein 10-mm-NMR-Rohr passt und somit die gesamte Lösung untersucht werden kann. Dadurch entfällt auch die Probenentnahme während der Reaktion, die einige Schwierigkeiten mit sich bringt (Luftzutritt zur Reaktionslösung, eventuell nicht repräsentative Probe, Verlust an Material). Die Messungen wurden an einem JEOL-FX-90-Spektrometer bei einer ¹⁹F-Resonanzfrequenz von 84.25 MHz durchgeführt. Da alle Reaktanden und Produkte (bis auf das Stannan **20**) Fluoratome tragen, deren chemische Verschiebungen bekannt sind, gestaltet sich die Zuordnung zu den beteiligten Verbindungen recht einfach. Eine Kupplungsreaktion wurde dann als vollständig angesehen, wenn die Signale eines der Ausgangsstoffe nicht mehr sichtbar waren. Eine halbquantitative Auswertung konnte über die Signalintensitäten erreicht werden. Dabei wurden die Peakhöhen aller ¹⁹F-Signale addiert und damit eine Zahl für das „Gesamtfluor“ in der Lösung erhalten. Der Anteil eines Stoffes an der Stoffmenge aller gemessenen

Verbindungen wird dann durch das Verhältnis der Signalintensitäten dieses Stoffes und der „Gesamtintensität“ bestimmt. Dabei müssen unterschiedliche Anzahlen von Fluoratomen in den verschiedenen Verbindungen berücksichtigt werden. Ein Vergleich der Auswertung über die Peakhöhen mit der Auswertung der Peakflächen ergab eine gute Übereinstimmung (Unterschiede < 20%), so dass der weniger zeitaufwändige Weg (Peakhöhen) beibehalten wurde. Die wichtigste Fehlerquelle für die halbquantitative Auswertung ist die Bildung von Niederschlägen bzw. Kristallen. Feststoffe geben in der durchgeführten Messung kein scharfes NMR-Signal, deshalb werden alle Anteile, die nicht in Lösung sind, in den Spektren nicht berücksichtigt. Dieses Problem tritt in einigen Kupplungsreaktionen tatsächlich auf, denn die fluorierten Transmetallierungsreagenzien (**22** und **23**) zersetzen sich langsam zu Tributylzinnfluorid. Dabei müsste Fluor- bzw. Difluoracetylen entstehen, was im NMR-Spektrum allerdings nicht beobachtet wurde. Wahrscheinlich polymerisieren die Acetylene unter den Reaktionsbedingungen sofort. Höhere Temperaturen und die weiteren Reaktionsbedingungen der Kupplung (Katalysator, Lösungsmittel) scheinen diese Zersetzung zu beschleunigen. Allerdings genügte in den meisten Fällen der geringe Überschuss der Zinnverbindung, um die gesamte Menge der Iod- bzw. Bromvinylkomponente reagieren zu lassen, ohne das Transmetallierungsreagenz vollständig zu verbrauchen.

Die Ergebnisse sind in den folgenden Abschnitten (3.2.4. bis 3.2.8.) beschrieben (Tabellen 1 - 6).

3.2.4. Hexafluorbutadien

Stille-Kupplung

Tabelle 1 zeigt deutlich, dass **25** der beste Cokatalysator für die Reaktion von **22** mit **11** ist. Die Wahl der Palladiumquelle wirkt sich nur wenig auf die Gesamtreaktionszeit bei 60 °C aus, aber bei Raumtemperatur gibt es einen deutlichen Unterschied. Die Umsetzung mit Pd₂dba₃ zeigt bereits nach 12 Stunden ohne Erwärmung einen merklichen Umsatz. Dieser kann bei der Reaktion mit Pd(OAc)₂ nicht beobachtet werden. Die unterschiedliche Reaktivität lässt sich darauf zurückführen, dass zur Bildung der aktiven Katalysatorspezies eine Reduktion der Pd(II)-Salze notwendig ist, die anscheinend erst bei Temperaturen zwischen 50 und 60 °C erfolgt. Beim

Pd_2dba_3 liegt bereits $\text{Pd}(0)$ vor, so dass die Kupplungsreaktion ohne Erwärmen beginnen kann.

Tab.1: Ergebnisse der Katalyseversuche zur Synthese von **5** aus **22** und **11**

Pd-Quelle	Ligand	Umsatz (nach / bei)	Reinheit
Pd_2dba_3 , 0.25 mol-%	25 , 1.25 mol-%	100 % (17 h / 60 °C)	95 %
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 0.25 mol-%	25 , 1.25 mol-%	100 % (17 h / 60 °C)	94 %
Pd_2dba_3 , 0.25 mol-%	27 , 1.25 mol-%	95 % (66 h / 70 °C)	84 %
Pd_2dba_3 , 0.25 mol-%	29 , 1.25 mol-%	72 % (66 h / 70 °C)	72 %
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 0.25 mol-%	29 , 1.25 mol-%	37 % (66 h / 70 °C)	77 %
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 0.25 mol-%	27 , 1.25 mol-%	36 % (66 h / 70 °C)	86 %
24 , 0.25 mol-%	-	5 % (24 h / 60 °C)	50 %

Da beide Systeme nur bei mindestens 50 °C die gewünschten kurzen Reaktionszeiten (< 48 h) erreichen, ist der Reduktionsschritt für die weitere Verwendung der Katalysatoren unbedeutend. Deshalb wurden für die Synthesen im präparativen Maßstab die $\text{Pd}(\text{II})$ -Salze verwendet, die deutlich preiswerter als Pd_2dba_3 sind. Die anderen untersuchten Systeme erreichen diese Qualität nicht, außerdem wird weitaus mehr Nebenprodukt gebildet, da hier die Zersetzung des Transmetallierungsreagenz mit der gewünschten Vinyl-Vinyl-Kupplung in Konkurrenz steht. Ein Versuch, die Zinnverbindung **22** durch Homokupplung in **5** umzusetzen, war nicht erfolgreich. Diese in anderen Experimenten gefundene Nebenreaktion konnte zwar durch Umsetzung von **22** in Gegenwart von Bromalkanen und eines der Katalysatorsysteme ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$ / **25**) initiiert werden, lief aber nie vollständig ab.

3.2.5. 1,1-Difluorbutadien

Wie aus Tabelle 2 klar ersichtlich ist, übertrifft der Ferrocenyl-Katalysator **24** die anderen deutlich, bis auf das System **30** / Pd(OAc)₂. Aus praktischen Gründen wurde die Synthese im präparativen Maßstab mit letzterem System bei 60 °C in 16 Stunden mit 95% Ausbeute durchgeführt (keine Notwendigkeit, den Katalysator **24** vorher darzustellen). Eine Synthese durch Negishi-Kupplung wurde auf Grund der guten Ergebnisse bei der Stille-Kupplung und der mangelnden Verfügbarkeit von Vinylzinkbromid nicht versucht.

Tab. 2: Ergebnisse der Katalyseversuche zur Synthese von **6** aus **20** und **13**

Pd-Quelle	Ligand	Umsatz (nach / bei)	Reinheit
24 , 0.25 mol-%	-	100 % (6d / 25 °C)	99 %
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	30 , 1.25 mol-%	100 % ^[a] (3d/25°C + 2 h / 60 °C)	99 %
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	29 , 1.25 mol-%	100 % (24 h / 60 °C)	98 %
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	26 , 1.25 mol-%	100% ^[a] (24 h / 60 °C)	90 %
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	27 , 1.25 mol-%	100 % (48 h / 60 °C)	95 %
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	28 , 1.25 mol-%	100 % (48 h / 60 °C)	85 %
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	PPh ₃ , 1.25 mol-%	100 % (48 h / 60 °C)	99 %
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	25 , 1.25 mol-%	90 % ^[a] (72 h / 60 °C)	80 %

[a]: genauer Umsatz unbekannt, da das Iodid nicht vollständig verbraucht wurde und **20** im ¹⁹F-NMR-Spektrum nicht zu sehen ist

3.2.6. 1,1,2-Trifluorbutadien

Für die Synthese von 1,1,2-Trifluorbutadien (**7**) konnte kein zufrieden stellender Katalysator gefunden werden. Wie Tabelle 3 zeigt, ist keine der Stille-Kupplungen nach drei Tagen bei 60 °C vollständig abgelaufen. Da die Ausgangsverbindungen für die Negishi-Kupplung nicht unmittelbar verfügbar waren, wurde für die Synthesen im größeren Maßstab auf das im Handel erhältliche 4-Brom-1,1,2-trifluorbuten zurückgegriffen, das nach Matsuo und Kende durch Eliminierung von Bromwasserstoff mit Kaliumhydroxid in guten Ausbeuten (>90%) zu **7** umgesetzt werden kann. [49]

Tab. 3: Ergebnisse der Katalyseversuche zur Synthese von **7** aus **20** und **11**

Pd-Quelle	Ligand	Umsatz (nach / bei)	Reinheit
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	29 , 1.25 mol-%	75 % (72 h / 60 °C)	80 %
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	PPh ₃ , 1.25 mol-%	17 % (72 h / 60 °C)	88 %
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	26 , 1.25 mol-%	15 % (72 h / 60 °C)	60 %
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	25 , 1.25 mol-%	10 % (72 h / 60 °C)	80 %
24 , 0.25 mol-%	-	34 % ^[a] (8 h / 60 °C)	80 %
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	27 , 1.25 mol-%	2 % (48 h / 60 °C)	- %
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	30 , 1.25 mol-%	0 % (52 h / 60 °C)	- %
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	28 , 1.25 mol-%	0 % (72 h / 60 °C)	- %

[a]: Das Produkt zersetzte sich bei fortgesetzter Erwärmung

3.2.7. 1,1,4,4-Tetrafluorbutadien

Tetrafluorbutadien (**8**) wurde auf beiden Wegen dargestellt. Die Negishi-Kupplung ist von Lentz und Patzschke [23] beschrieben. Für die Stille-Kupplung wurde nach den Ergebnissen der Optimierung im 1-mmol-Maßstab (Tabelle 4) das System Pd(OAc)₂ / **26** gewählt.

Tab. 4: Ergebnisse der Katalyseversuche zur Synthese von **8** aus **23** und **13**

Pd-Quelle	Ligand	Umsatz (nach / bei)	Reinheit
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	26 , 1.25 mol-%	100 % (6 h / 60 °C)	97 %
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	25 , 1.25 mol-%	100 % (8 h / 60 °C)	95 %
24 , 0.25 mol-%	-	100 % (8 h / 60 °C)	94 %
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	28 , 1.25 mol-%	100 % (8 h / 60 °C)	97 %
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	29 , 1.25 mol-%	100 % (8 h / 60 °C)	96 %
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	27 , 1.25 mol-%	100 % (10 h / 60 °C)	97 %
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	30 , 1.25 mol-%	99 % (10 h / 60 °C)	94 %
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	PPh ₃ , 1.25 mol-%	100 % (44 h / 60 °C)	99 %

3.2.8. 1,1,2,4,4-Pentafluorbutadien

Für Pentafluorbutadien wurden durch Negishi-Kupplung nur unbefriedigende Ausbeuten (ca. 30%) erzielt. Die Stille-Kupplung lieferte im präparativen Maßstab Ausbeuten bis über 90%. Die Tabellen 5 und 6 zeigen die Ergebnisse der Katalysatoroptimierung im 1 mmol-Maßstab.

Tab. 5: Ergebnisse der Katalyseversuche zur Synthese von 9 aus 23 und 11

Pd-Quelle	Ligand	Umsatz (nach / bei)	Reinheit
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	27 , 1.25 mol-%	100 % (24 h / 60 °C)	96 %
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	26 , 1.25 mol-%	100 % (28 h / 60 °C)	97 %
24 , 0.25 mol-%	-	95 % (28 h / 60 °C)	80 %
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	30 , 1.25 mol-%	90 % (52 h / 60 °C)	95 %
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	28 , 1.25 mol-%	100 % (72 h / 60 °C)	71 %
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	PPh ₃ , 1.25 mol-%	100 % (72 h / 60 °C)	98 %
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	25 , 1.25 mol-%	90 % (72 h / 60 °C)	80 %
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	29 , 1.25 mol-%	25 % (72 h / 60 °C)	80 %

Tab. 6: Ergebnisse der Katalyseversuche zur Synthese von 9 aus 22 und 13

Pd-Quelle	Ligand	Umsatz (nach / bei)	Reinheit
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	29 , 1.25 mol-%	~100 % (24 h / 60 °C)	50%
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	25 , 1.25 mol-%	~100 % (24 h / 60 °C)	30%
24 , 0.25 mol-%	-	100 % (8 h / 60 °C)	20%
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	28 , 1.25 mol-%	100 % (28 h / 60 °C)	20%
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	27 , 1.25 mol-%	100 % (28 h / 60 °C)	50%
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	26 , 1.25 mol-%	100 % (28 h / 60 °C)	50%
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	30 , 1.25 mol-%	100 % (28 h / 60 °C)	20%
Pd(OAc) ₂ , 0.25 mol-%	PPh ₃ , 1.25 mol-%	100 % (24 h / 60 °C)	5 %

Dort wird deutlich, dass die Kupplung der Difluorvinylzinnverbindung **23** mit **11** deutlich bessere Ergebnisse liefert als der „umgekehrte“ Weg der Kupplung von **22** mit **13**. So ist letztere Reaktion zwar fast unabhängig von der Wahl des Katalysators vollständig abgelaufen, aber das Produkt ist nicht nur **9**, sondern zu einem großen Anteil auch **5**. Für präparative Ansätze wurde die Kupplung von **23** mit **11**, katalysiert mit 0.25 Mol-% Pd(OAc)₂ und 1.25 Mol-% **27** durchgeführt.

3.2.9. Synthesen im präparativen Maßstab

Um die Anwendbarkeit, Ausbeute und Reinheit der optimierten Synthesen zu überprüfen und die Ligandeneigenschaften der fluorierten Butadiene zu untersuchen, wurden diese in Mengen zwischen vier und 120 mmol pro Ansatz mit dem jeweils günstigsten Katalysatorsystem dargestellt. Neben der oben diskutierten Stille-Kupplung kam dabei für die Synthese von **5**, **8** und **9** auch die Negishi-Kupplung zum Einsatz.

Durchführung der Negishi-Kupplungen

Ein Beispiel zur Darstellung fluorierter Butadiene durch Negishi-Kupplung ist bereits von Lentz und Patzschke veröffentlicht worden [23]: 2,2-Difluorvinylzinkiodid (**14**) wird durch Reaktion von **13** mit aktiviertem Zinkstaub in DMF dargestellt, die Lösung wird zu 2.5 Mol-% Pd(PPh₃)₄ gegeben und nach Zutropfen von weiterem **13** (1 Äquivalent) 2 Stunden bei 75 °C gerührt. Das entstandene **8** wird durch fraktionierende Kondensation isoliert. Die beiden anderen Synthesen wurden auf ähnliche Weise durchgeführt. Hier wurden allerdings eine kleinere Katalysatorkonzentration (0.5 bis 1.5 Mol-%) und eine andere Apparatur verwendet: Statt des konventionellen offenen Aufbaus mit Rückflusskühler und Kühlfalle zum Auffangen des Produktes wurde eine geschlossene Apparatur konstruiert (Abbildung 4). Es handelt sich dabei um zwei durch eine Fritte getrennte Kolben, die jeweils mit Schliffen versehen sind, um sie einzeln an die Vakuumapparatur anschließen zu können. Die Zinkverbindung (**12** bzw. **14**) wird aus **11** bzw. **13** und einem großen Überschuss Zink im ersten Kolben erzeugt. Die entstandene Lösung wird dann durch die Fritte in den anderen Kolben übertragen, in den bereits der Katalysator gegeben wurde. Durch Schließen eines PTFE-Ventils wird dieser Kolben dann vom Rest der Apparatur getrennt. Auf die Mischung wird **11** bzw. **13** aufkondensiert und die Lösung wird im geschlossenen Kolben unter Erwärmen gerührt. Das Produkt wird nach Ende der Reaktion durch fraktionierende Kondensation vom Lösungsmittel und eventuell entstandenen Nebenprodukten (**2**, **21**) getrennt. Der Grund für dieses aufwändigere Vorgehen ist vor allem das Problem der Reste von **11** bzw. **13**, die durch unvollständige Reaktion mit dem Zinkpulver im ersten Schritt (Darstellung von **14**) in der Lösung verbleiben. Die Stöchiometrie stimmt damit nicht mehr und selbst vollständiger Umsatz in der Kupplungsreaktion führt zu einer Verunreinigung des fluorierten Butadiens mit den Iod- bzw. Bromethenen.

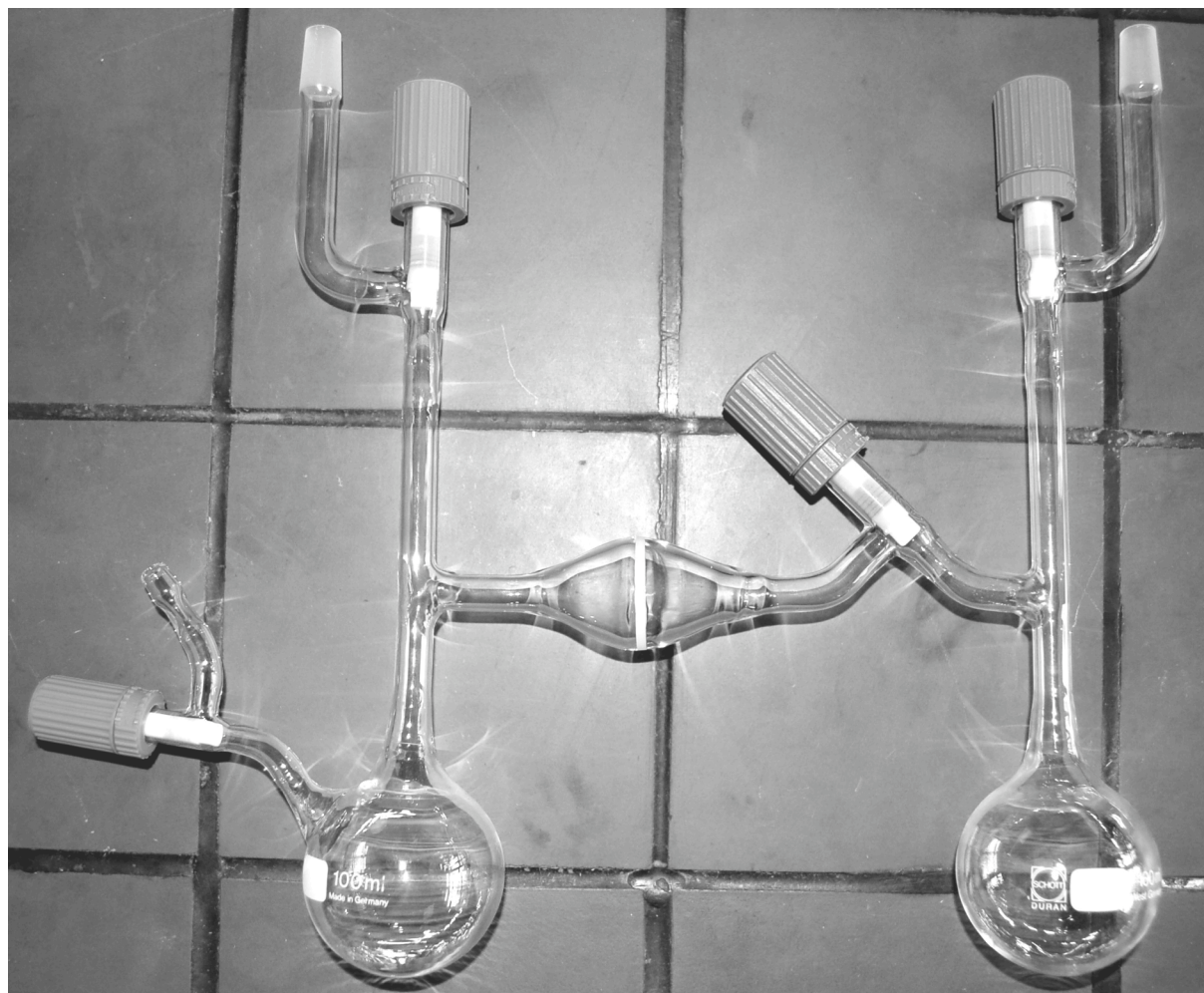


Abb. 4: Apparatur für Negishi-Kupplungen, links der Kolben für die Darstellung der Zinkverbindungen, rechts der Kolben für die Kupplungsreaktion

Da diese sich von den gewünschten Butadienen im Siedepunkt nicht allzu sehr unterscheiden, können sie nur durch erneute Reaktion des Gemischs mit Zink in DMF (wodurch die Halogenide in Zinkhalogenide überführt werden, die nicht flüchtig sind) entfernt werden. Bei der Darstellung von **9** aus **12** und **13** ergibt sich zusätzlich die Schwierigkeit, dass überschüssiges Zink mit **11** zu **12** reagiert und so ein Gemisch von **5** und **9** entsteht. Dieses Problem kann durch Schließen des Ventils hinter der Fritte vermieden werden. Weitere Vorteile der geschlossenen Apparatur sind die Möglichkeit, Luft und Wasser zuverlässig auszuschließen und fast die gesamte Gasphase mit erwärmen zu können, so dass die flüchtigen Verbindungen **13** und **11** nicht an kühleren Bereichen der Apparatur kondensieren (Rückflusskühler), wodurch die Kupplungsreaktion verlangsamt würde. Der Ausschluss von Wasser verhindert leider nicht vollständig die Bildung von **2** bzw. **21**, da sich die Zinkverbindungen bei erhöhter Temperatur durch Reaktion mit dem

Lösungsmittel zersetzen. Deshalb wurde es vermieden, die Reaktionsmischungen über 65 °C zu erhitzen, was naturgemäß längere Reaktionszeiten nach sich zieht.

Durchführung der Stille-Kupplungen

Auch die Stille-Kupplungen wurden in einer geschlossenen Apparatur durchgeführt. Hier kann allerdings auf die Fritte und den zweiten Kolben verzichtet werden, da das Transmetallierungsreagenz nicht hydrolyseempfindlich ist. Es genügt also ein verschließbarer Kolben (PTFE-Ventil) mit Magnetrührstab, in den der Katalysator (bzw. dessen Vorstufen), das Lösungsmittel und die Zinnverbindung (**22**, **23** oder **20**) gefüllt werden. Auf die entgaste Mischung wird dann der Kupplungspartner (**13**, **11**) kondensiert. Auch dieser Kolben lässt sich wieder so weit in das Heizbad eintauchen, dass fast die gesamte Gasphase mit erwärmt wird. Die Zinnverbindungen sind etwas stabiler als die Zinkverbindungen, deshalb können die Reaktionen bei höherer Temperatur durchgeführt werden (bis zu 90 °C). Mit den optimierten Katalysatorsystemen ist eine so hohe Temperatur aber meist nicht erforderlich. Die fluorierten Butadiene werden auch nach der Stille-Kupplung durch fraktionierende Kondensation isoliert. In einigen Fällen kam es auch mit dieser Methode zu unvollständiger Reaktion (wahrscheinlich durch Desaktivierung des Katalysators), worauf Reste von **11** bzw. **13** wie oben beschrieben entfernt werden mussten. Grundsätzlich wurde ein Überschuss (bis zu 1.2 Äquivalenten) der Zinnverbindung verwendet, um dieses Problem zu vermeiden. Durch den hohen Siedepunkt sind **20**, **22** und **23** leicht von den fluorierten Butadienen zu trennen. Eine Übersicht über Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Stille-Kupplungen gibt Tabelle 7.

Tab. 7: Beispiele für Stille-Kupplungen im präparativen Maßstab

Komponente 1	Komponente 1	Produkt	Katalysator	Rk.-Zeit / Rk-Temp.	Ausbeute (Reinheit ^[a])
22 , 60 mmol	11 , 50 mmol	5 , 40 mmol	Pd(OAc) ₂ / 25 0.25/1.25 mol-%	40 h / 60 °C	80 % (98 %)
23 , 9 mmol	11 , 8 mmol	9 , 7.8 mmol	Pd(OAc) ₂ / 27 0.25/1.25 mol-%	39 h / 60 °C	97 % (93%)
23 , 7.7 mmol	13 , 7.0 mmol	8 , 4.6 mmol	Pd(PPh ₃) ₄ , 0.25 mol-%	8 h / 55 °C	65 % (97 %)
23 , 16.0 mmol	13 , 14.4 mmol	8 , 11.3 mmol	24 , 0.25 mol-%	8 h / 60 °C	78 % (95 %)
20 , 5 mmol	11 , 4 mmol	7 , 3.5 mmol	Pd(PPh ₃) ₄ , 1.8 mol-%	26 h / 60 °C	89 % (47 %)
20 , 16.2 mmol	13 , 14.8 mmol	6 , 11.6 mmol	24 , 0.25 mol-%	6 d / 25 °C	78 % (99 %)
20 , 40 mmol	13 , 38 mmol	6 , 37 mmol	Pd(PPh ₃) ₄ , 1 mol-%	16 h / 60 °C	98 % (99 %)

[a] bezüglich der Nebenprodukte nach einmaliger Destillation

3.2.10. Vergleich der fluorierten Butadiene

Synthesen

Wie durch die Experimente zur Katalysatoroptimierung deutlich wurde, gibt es keinen Katalysator, der für die Synthese aller fünf fluorierten Butadiene optimal geeignet ist. Ein Trend scheint die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Fluorierungsgrad der Edukte zu sein. So läuft die Darstellung von **6** und **8** relativ problemlos ab, während für **5** und **9** längere Reaktionszeiten und höhere Temperaturen notwendig sind und für **7** keine zufrieden stellende Stille-Kupplung durchgeführt werden konnte. Dieser Effekt wird allerdings überlagert von der Tatsache, dass die einfacher verlaufenden Reaktionen auch jene sind, in denen das Iodid **13** eingesetzt wurde. Allgemein gelten Iodide im Vergleich zu Bromiden als aktiver in derartigen Kupplungsreaktionen. Das Iodanalogon von **11** brachte in den Stille-Kupplungen zur Darstellung von **5** allerdings keine entscheidende Verbesserung. Dies lässt sich damit erklären, dass die oxidative Addition nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Katalysezyklus ist.

Spektroskopie

Tabelle 8 zeigt eine Übersicht der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten in den ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektren der fluorierten Butadiene **5** bis **9**.

Die chemischen Verschiebungen der F-Atome hängen vor allem vom Substitutionsmuster innerhalb der Vinyleinheiten ab. So sind die Signale der CF_2 -Gruppe in den Difluorvinyleinheiten von **6**, **8** und **9** im Bereich -78 bis -89 ppm zu finden, die entsprechenden Signale von Trifluorvinylgruppen liegen bei -93 bis -119 ppm. Die CF-Einheit der Trifluorvinylgruppen zeigt ein ^{19}F -Signal bei -179 bis -183 ppm. Die ^1H -Signale liegen mit 4.52 bis 6.24 ppm im erwarteten Bereich für Butadien-Protonen, allerdings sind die CH -Signale zu höherem Feld verschoben als die CH_2 -Signale (analog zur chemischen Verschiebung der Fluoratome). Nicht fluorsubstituierte Butadiene zeigen das umgekehrte Verhältnis.

[50]

Tab. 8: NMR-Daten der fluorierten Butadiene (*: J aus simulierten Spektren)

Chemische Verschiebung (^1H bzw. ^{19}F , in ppm)	ausgewählte Kopp- lungskonstanten (in Hz)	Chem. Verschiebung (^{13}C , in ppm)
	$^2J_{AB} = ^2J_{A'B'} = 50.7^*$ $^3J_{BC} = ^3J_{B'C'} = 118.6^*$ $^3J_{AC} = ^3J_{A'C'} = 31.9^*$ $^3J_{CC'} = 30.3^*$	$\delta(\text{C}^1) = \delta(\text{C}^4) = 152.3$ $\delta(\text{C}^2) = \delta(\text{C}^3) = 116.0$
	$^2J_{AB} = 69.8^*$ $^2J_{DE} = 17.0^*$ $^3J_{AC} = 31.5^*$ $^3J_{BC} = 112.7^*$ $^3J_{CX} = 18.0^*$ $^3J_{EX} = 23.0^*$ $^3J_{CX} = 1.7^*$	$\delta(\text{C}^1) = 155.6$ $\delta(\text{C}^2) = 121.8$ $\delta(\text{C}^3) = 70.2$ $\delta(\text{C}^4) = 152.6$
	<p>Multipletts nicht aufgelöst</p>	$\delta(\text{C}^1) = \delta(\text{C}^4) = 155.6$ $\delta(\text{C}^2) = \delta(\text{C}^3) = 72.3$
	$^2J_{AB} = 64.5$ $^3J_{AC} = 28.4$ $^3J_{BC} = 107.1$ $^3J_{XY} = 17.4$ $^3J_{XZ} = 11.5$ $^3J_{CX} = 25.8$	$\delta(\text{C}^1) = 152.6$ $\delta(\text{C}^2) = 128.3$ $\delta(\text{C}^3) = 121.0$ $\delta(\text{C}^4) = 114.3$
	$^2J_{AB} = 26$ $^3J_{BC} = 24$ $^3J_{XY} = 17.2$ $^3J_{XZ} = 11$ $^3J_{CX} = 11$	$\delta(\text{C}^1) = 156.7$ $\delta(\text{C}^2) = 82.8$ $\delta(\text{C}^3) = 116.4$ $\delta(\text{C}^4) = 126.1$

Struktur – Festkörper

Die Kristallstrukturen von **7**, **8** und **9** wurden von Lentz et al. in den Jahren 2002 und 2003 aufgeklärt (Abbildung 5). [23, 51, 52] Die beiden übrigen Butadiene **5** und **6** erstarren glasartig, deshalb konnten bisher keine Einkristalle gezüchtet werden.

Die drei bekannten Strukturen sind sehr ähnlich: Alle drei untersuchten Butadiene nehmen im Festkörper eine *s-trans*-Konformation ein und sind planar. Die Moleküle bilden in den Schichten, aus denen die Kristalle aufgebaut sind, ein Fischgrätmuster. In der Struktur von **7** sind jeweils die fluorierte Seite eines und die nicht fluorierte Seite des nächsten Moleküls in einer Schicht einander zugewandt, was man mit dem polaren Charakter von **7** erklären kann. Die intermolekularen H-F-Kontakte sind kurz (bis zu 2.52 Å zwischen der zentralen CH-Gruppe und der CF₂-Gruppe des nächsten Moleküls). Ähnlich kurze Abstände (2.54 bis 2.59 Å) beobachtet man in der Kristallstruktur von **8**, hier ebenfalls zwischen der (nicht fluorierten) Mitte eines Moleküls und den CF₂-Gruppen an den Enden der beiden nächsten.

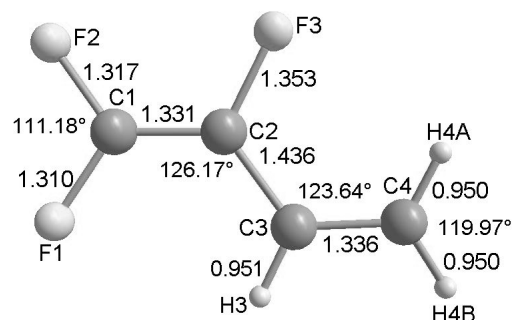
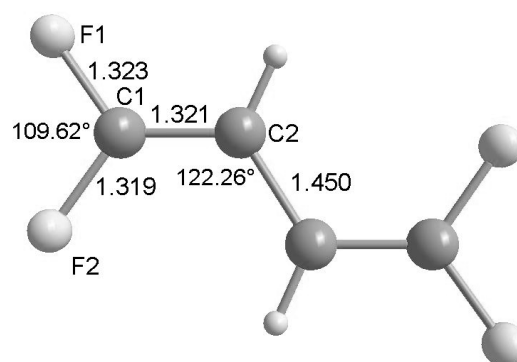
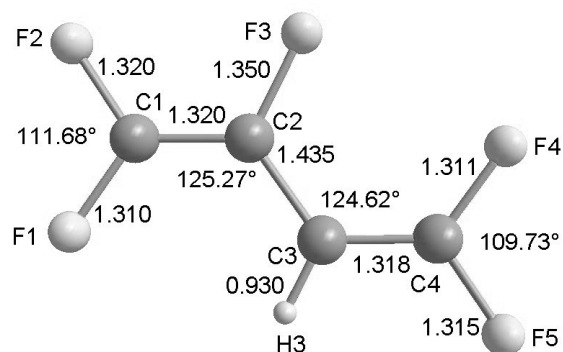
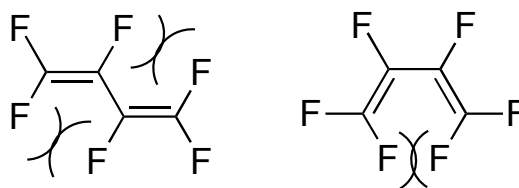
**7****8****9**

Abb. 5: Kristallstrukturen der Butadiene **7**, **8** und **9**, Bindungslängen in Å, Winkel in °

Struktur – Gasphase

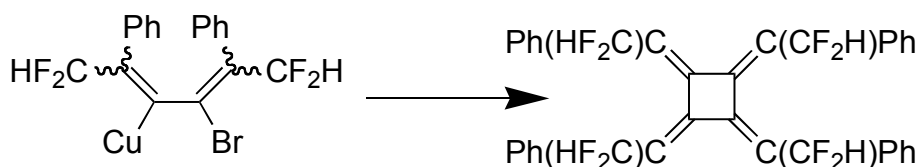
Die Struktur von **5** [53], **6** [54] und **8** [55] ist durch Gasphasen-Elektronenbeugung bzw. Mikrowellenspektroskopie in den 1960er und 1970er Jahren untersucht worden. Von besonderem Interesse war dabei die Frage, ob das substituierte Butadien planar ist (maximale Überlappung der π -Orbitale) oder durch sterische Effekte (z.B. in 2,3-substituierten Butadienen) bzw. anziehende Wechselwirkungen der Substituenten untereinander eine Abweichung von der Planarität auftritt. Für planare Butadiene gibt es die *s-cis*-Konformation und die *s-trans*-Konformation. Die Mikrowellenspektren (Rotationsspektren) der beiden Konformere lassen sich unterscheiden, da die Trägheits- und Dipolmomente unterschiedlich sind. **6** und **8** liegen in der Gasphase in der *s-trans*-Konformation vor. Für **8** wurde NMR-spektroskopisch dieselbe Geometrie in Lösung gefunden. [56] Diese Konformation ist auch z.B. für Isopren (2-Methylbutadien) [57] und 2-Fluorbutadien [58] beschrieben. Quantenchemische Rechnungen ergeben eine Begünstigung der *s-trans*-Konformation für 1- und 2-Fluorbutadien und 2,3-Difluorbutadien. [59] **5** hingegen ist in der Gasphase nicht planar, wie durch Elektronenbeugung, Photoelektronenspektroskopie und Mikrowellenspektroskopie nachgewiesen werden konnte. [53, 60] Die Elektronenbeugungsdaten ergeben einen Torsionswinkel von $47.4 \pm 2.4^\circ$. Quantenchemische Rechnungen führen zu einem ähnlichen Ergebnis (58.4°). Diese *skew-cis*-Konformation ist nach den Rechnungen energetisch günstiger als die planaren Strukturen (1.8 kcal/mol niedrigere Energie als *s-trans* bzw. 5.7 kcal/mol niedriger als *s-cis*). [61] Der Grund für diese Geometrie wird in der Abstoßung zwischen den Fluoratomen an C1 und C3 bzw. C2 und C4 in der *s-trans*-Anordnung gesehen. Für eine *s-cis*-Konformation wären ebenfalls Abstoßungskräfte, diesmal zwischen Fluoratomen an C1 und C4 zu erwarten. [62] (Abbildung 6) Ähnliche Effekte führen ebenfalls zu einem Torsionswinkel von ca. 50° in 1,1,3-Trichlorbutadien und 1,1,3-Tribrombutadien. [63] Die *s-cis*-Konformation wird bei fluorierten Dienen nur gefunden, wenn weitere Bindungen vorliegen, die diese Geometrie erzwingen (z.B. Ringsysteme), wie beim Perfluor-1,2-dimethylen-cyclobutan [64, 17] bzw. in einigen Komplexen, in denen sie π -koordiniert vorliegen (siehe Abschnitt 3.4.).

Abb. 6: F-F-Abstoßung in **5**

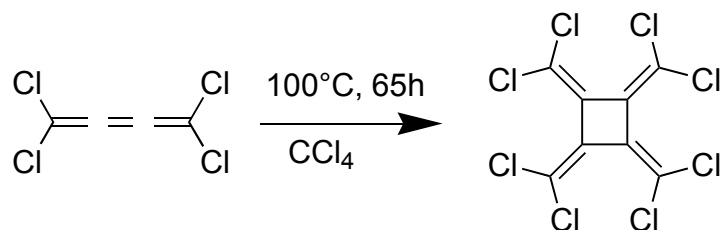
3.3. Fluorierte Butatriene

3.3.1. Allgemeines

Wie bereits oben erwähnt wurde, ist 1,1,4,4-Tetrafluorbuta-1,2,3-trien (**4**) seit 1959 bekannt. Ein weiteres 1,2,3-Butatrien mit Fluorsubstituenten wird von Kötting, Sander und Senzlober [65] beschrieben (1,1-Difluorbuta-1,2,3-trien), wurde aber nur in Argon-Matrix bei 35 K nachgewiesen. Es gibt eine Reihe weiterer fluoriertes Butatriene, wenn man die Definition auf Butatriene mit Seitenketten, wie z.B. Trifluormethyl- oder Pentafluorphenylgruppen ausweitet. Derartige Verbindungen sind z.B. von Morken et al. synthetisiert worden. [11] Die dort beschriebenen Triene wurden durch Dimerisierung von fluorsubstituierten 1-Brom-Vinylzink- bzw. 1-Brom-Vinylkupferverbindungen gewonnen. Besonders interessant ist die Bildung eines Radialens aus der Cycloaddition von zwei Molekülen 2,5-Diphenyl-1,1,6,6-tetrafluorhexa-2,3,4-trien (Schema 18). Eine vergleichbare Reaktion ist mit Tetrafluorbutatrien noch nicht beobachtet worden. Die Synthese von Perchlor-[4]radialen aus Tetrachlorbutatrien ist allerdings bekannt (Schema 19). [66]



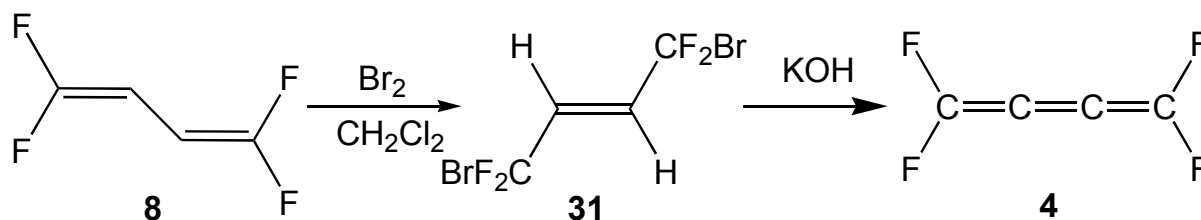
Schema 18: Dimerisierung eines fluorierten Butatriens [11]



Schema 19: Synthese von Perchlor-[4]radialen [66]

3.3.2. Synthese und Charakterisierung von Tetrafluorbutatrien

Die Synthese von **4** (Schema 20) nach der Methode von Martin und Sharkey [22] ist relativ ineffizient und für die Synthese kleiner Mengen (1-10 mmol) schlecht geeignet. Da das Produkt aber nicht ungefährlich ist (Martin und Sharkey berichten von heftigen Explosionen bei Erwärmung über $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder Luftkontakt.), wurde die Methode von Lentz und Patzschke [23] verwendet, die gerade für kleine Mengen gut funktioniert und außerdem höhere Gesamtausbeuten liefert. Die Effizienzsteigerung liegt hier vor allem bei der Darstellung von 1,1,4,4-Tetrafluorbutadien (**8**), das in beiden Synthesen eine zentrale Rolle einnimmt. Die Ausbeute an **8** konnte durch Verwendung der Stille-Kupplung weiter verbessert werden (siehe Abschnitt 3.2.7.). Der Sicherheitsgewinn kommt durch die jetzt deutlich kleineren Mengen (maximal 1 g) gegenüber dem Jahr 1959 (mehrere g **4**) und die Handhabung des Triens ausschließlich unter vermindertem Druck und strengem Luftausschluss zustande.



Schema 20: Synthese von **4** nach Martin und Sharkey [16] bzw. Lentz und Patzschke [23]

Die Addition von Brom an **8** verläuft fast quantitativ und liefert zwei Isomere, außer dem in Schema 20 gezeigten 1,4-bromierten **31** auch das 1,2-bromierte Produkt (1,2-Dibrom-1,1,4,4-tetrafluorbut-3-en, **31a**). Beide eliminieren bei Kontakt mit heißem Kaliumhydroxid HBr und bilden **4**, **31a** tut dies allerdings langsamer als **31**. Die Reaktion wird durchgeführt, indem aus einer Kühlfalle durch langsames Erwärmen das Gemisch von **31** und **31a** verdunstet wird und ein U-Rohr mit festem Kaliumhydroxid passiert. Nicht umgesetzte Ausgangsverbindung friert in einer angeschlossenen Kühlfalle bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus, während das Trien in einer dahinter geschalteten Kühlfalle bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgefangen wird (Abbildung 7). Die $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Falle wird im nächsten Durchgang an den „Eingang“ des U-Rohrs angeschlossen, so dass die Reaktion so lange wiederholt werden kann, bis alles umgesetzt ist. Ein Nachteil der Synthese auf diesem Weg ist der Zutritt von einigen ml Luft für kurze Zeit, da die Kühlfallen nach jedem Durchgang zum Wechseln getrennt werden müssen. Eine Zersetzung des Produkts durch diesen Luftkontakt wird aber durch die

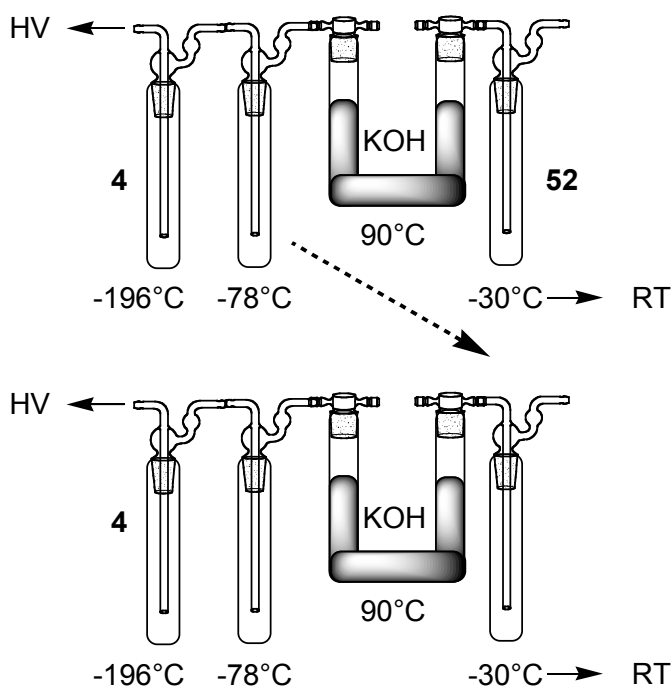


Abb. 7: Apparatur für die Synthese von **4**. oben: erster Durchgang, unten: zweiter Durchgang

tiefe Temperatur in der Falle, die **4** enthält, weitgehend vermieden. Leider entsteht bei der Darstellung nicht nur **4**, sondern auch ein Gemisch von Neben- und Zersetzungsprodukten[‡]. Diese können jedoch vollständig entfernt werden, indem man das Produktgemisch noch einmal über eine $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Kühlfalle fraktionierend kondensiert. In der stickstoffgekühlten Falle kann dann NMR-spektroskopisch nur noch **4**

nachgewiesen werden. Eines der Nebenprodukte, die während der Reaktion gebildet werden, passiert die $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Falle (erkennbar am Druckanstieg in der Vakuumapparatur), dies weist auf die Entstehung von Kohlenstoffmonoxid hin (niedriger Siedepunkt), was jedoch wegen der geringen Konzentration nicht überprüft werden konnte. Der Mechanismus für dessen Bildung während der Eliminierungsreaktion ist vollkommen ungeklärt. Denkbar wäre eine Substitution von Fluor oder Brom (je nach Fortschritt der erwünschten Reaktion) durch Hydroxid und darauf folgende Umlagerung zu einer Carbonylverbindung, die wiederum Kohlenstoffmonoxid abspalten könnte. Eine derartige Reaktion ist z.B. von $\text{F}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ bekannt, das in 2,2-Difluorvinyliden und CO zerfällt. [67]

Spektroskopie

Die in [22] und [23] veröffentlichten Daten konnten bestätigt werden. **4** zeigt wie erwartet im $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ NMR-Spektrum zwei Signale bei 159.03 und 147.75 ppm und ein einzelnes Signal bei -96.86 ppm im ^{19}F NMR-Spektrum. Im IR-Spektrum können starke Banden bei 1735, 1276, 976 und 943 cm^{-1} (C=C-Streckschwingungen, C-F-Streckschwingungen, Deformationsschwingungen) beobachtet werden.

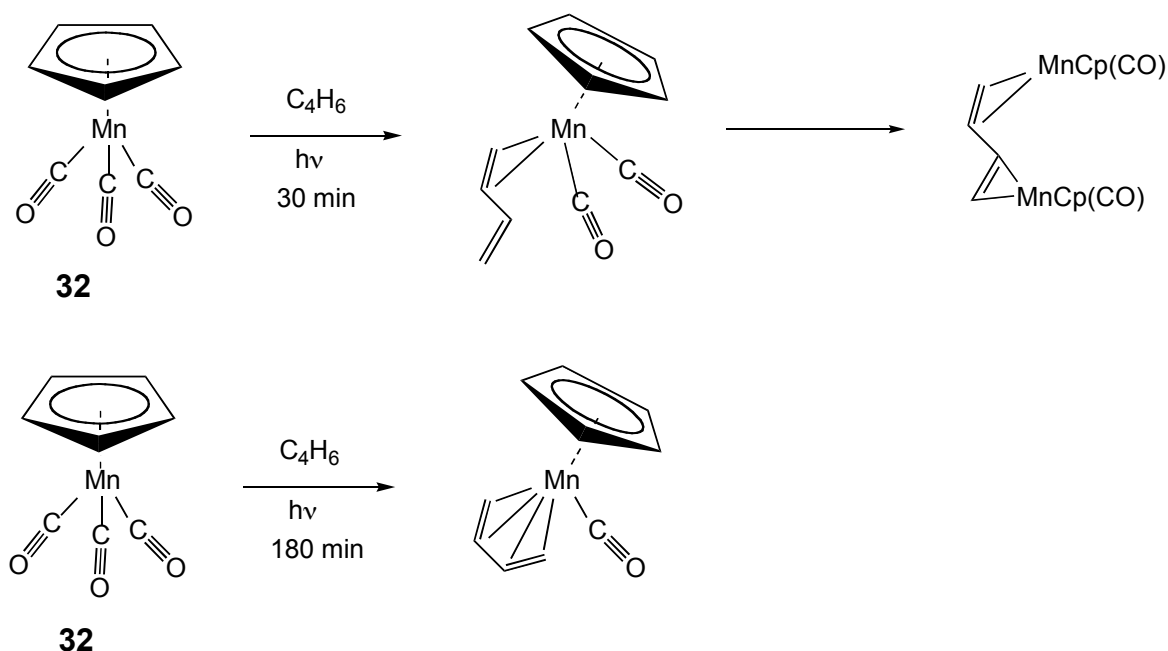
[‡] Diese Nebenprodukte treten auch auf, wenn der Luftkontakt völlig unterbleibt, also nur ein „Durchgang“ durchgeführt und das Produkt dann analysiert wird.

3.4. Übergangsmetallkomplexe fluorierter Butadiene

3.4.1. Mangankomplexe

Bekannte Mangankomplexe

Bei der photochemischen Umsetzung von Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadien)mangan(I) (Cymantren, **32**) mit Butadien (C_4H_6) werden drei der Koordinationsmöglichkeiten (siehe Abbildung 2) für Butadien- π -Komplexe beobachtet (Schema 21).



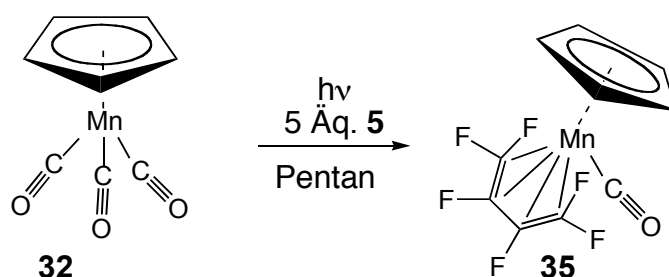
Schema 21: Photochemische Umsetzung von **32** mit Butadien [68, 69]

Mit einem Überschuss C_4H_6 liefert **32** zwei Produkte: $[MnCp(CO)_2(C_4H_6)]$ (Koordination über eine Doppelbindung, η^2 -Komplex) bei kurzer Bestrahlung [68] und $[MnCp(CO)(C_4H_6)]$ (η^4 -Koordination) bei längerer Reaktionszeit [69]. Die erste Verbindung reagiert langsam zu $[(MnCp(CO)_2)_2(C_4H_6)]$ (μ_2 - η^2 - η^2 -Koordination). [68] Die Rolle der UV-Bestrahlung liegt vor allem in der Aktivierung des Ausgangskomplexes, also der Schwächung der Carbonyl-Metall-Bindung. Ein Carbonylligand dissoziiert vom Mangan und hinterlässt eine freie Koordinationsstelle, an die das Butadien binden kann. Die zweite Doppelbindung bindet nach Dissoziation eines weiteren Carbonylliganden, entweder durch erneute photochemische Aktivierung oder aktive Verdrängung des Carbonylliganden durch die π -Elektronen des Butadiens. Die aktive Verdrängung ist weniger wahrscheinlich, sonst müsste sich aus dem η^2 -Komplex der η^4 - und nicht der verbrückte Komplex

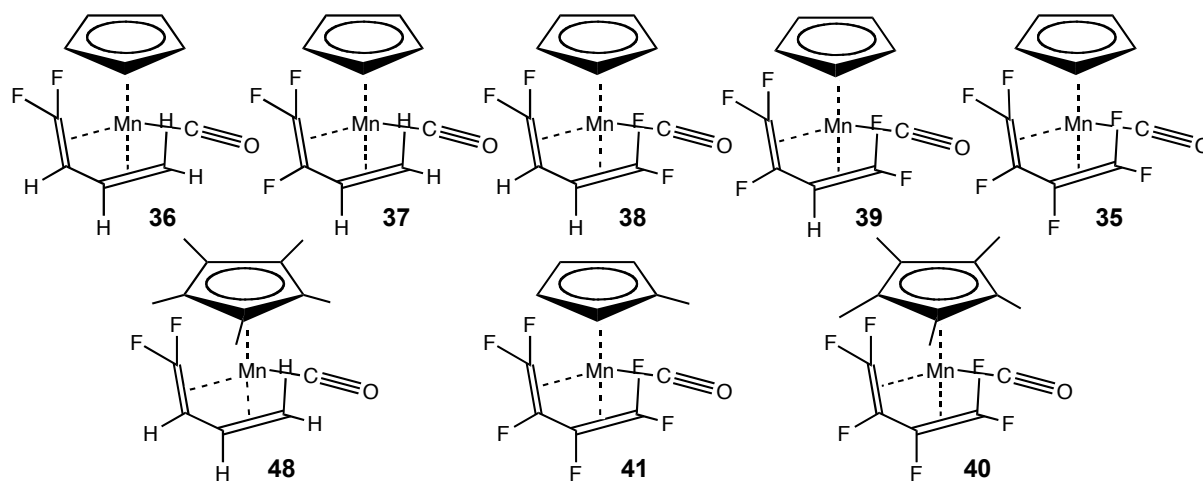
bilden. Es wird jedoch auch vermutet, dass die UV-Strahlung die Bildung des η^4 -Komplexes durch die Anregung des Butadiens in die *s-cis*-Konformation fördert. [69] Die höhere Stabilität des η^4 -Komplexes lässt sich einfach durch den Chelat-Effekt erklären. [70]

Synthesen

Die hier beschriebenen Mangankomplexe wurden alle auf die gleiche Art dargestellt. **32** wird in Pentan gelöst und ein Überschuss des fluorierten Diens wird aufkondensiert. Die Lösung wird dann bei 10 – 15 °C unter dem eigenen Dampfdruck eine Stunde mit einer Hochdruck-Quecksilberdampfampe bestrahlt. Das Produkt wird durch Kristallisation aus der filtrierten Pentanlösung gewonnen, die vorher noch etwas eingeeengt werden muss. Außer **32** wurden auch Tricarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadien)mangan(I) (**33**) mit **5** und **6** sowie Tricarbonyl(η^5 -methylcyclopentadien)mangan(I) (**34**) mit **5** umgesetzt. Das jeweilige fluorierte Butadien ersetzt zwei der Carbonylliganden und koordiniert η^4 an das Manganatom (Schema 22).

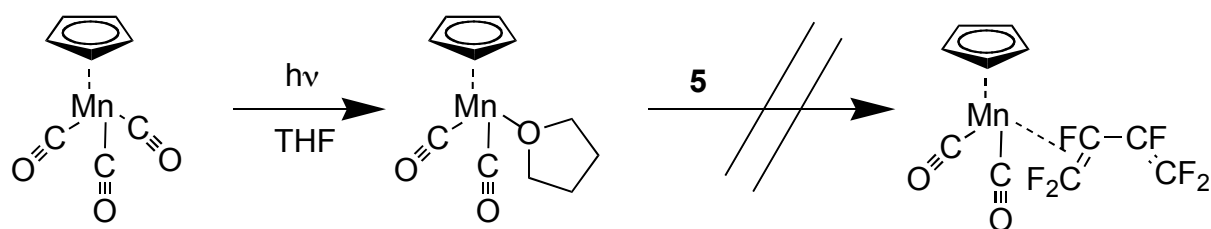


Schema 22: Synthese der Mangankomplexe am Beispiel von **35**



Schema 23: Mangankomplexe fluorierter Butadiene

Schema 23 zeigt die dargestellten Mangankomplexe. [71] Da in keinem der Ansätze ein η^2 -Butadien-Komplex gefunden werden konnte (auch nicht bei kürzeren Bestrahlungszeiten), wurde versucht, derartige Verbindungen auf anderem Wege darzustellen (Schema 24). Dazu wurde **32** in THF mit UV-Licht bestrahlt, was zu einer roten Lösung von $[\text{MnCp}(\text{CO})_2(\text{thf})]$ führt. [72] Der THF-Ligand ist in diesem Komplex nur schwach gebunden. Dennoch führte die Zugabe eines Überschusses **5** nicht zu einem Ligandenaustausch, der THF-Komplex blieb erhalten.



Schema 24: Versuch der Darstellung eines η^2 -Mangankomplexes von **5**

Strukturen

Die Mangankomplexe **35**, **36** [73], und **38** (mit Cyclopentadienylligand) sowie **40** (mit Pentamethylcyclopentadienylligand), wurden kristallographisch charakterisiert. Abbildung 8 zeigt die Kristallstrukturen. Das Kohlenstoffgerüst des Butadienliganden ist planar, die Doppelbindungen sind durch die Koordination an das Metallzentrum aufgeweitet. Im Gegensatz zu π -Komplexen von C_4H_6 [74] sind die Abstände vom Manganatom zu den terminalen Kohlenstoffatomen der fluorierten Butadienliganden kürzer als zu den zentralen Kohlenstoffatomen. Dieser Effekt ist in **35** und **40** deutlicher ausgeprägt als in **38** und tritt auch im bekannten π -Komplex von **5** auf. [25, 27] Leider ist der Butadienligand in **36** fehlgeordnet (Racemat), so dass dort keine eindeutige Aussage über die Bindungslängen getroffen werden kann. [73] Die Fluoratome der CF_2 -Gruppen sind aus der Ebene des Butadien-Grundgerüsts gedreht, die (F-C-F)-Bindungswinkel sind deutlich kleiner als 120° . Auch dieser Effekt tritt in $[\text{RuClCp}^*(\text{C}_4\text{F}_6)]$ auf. [25]

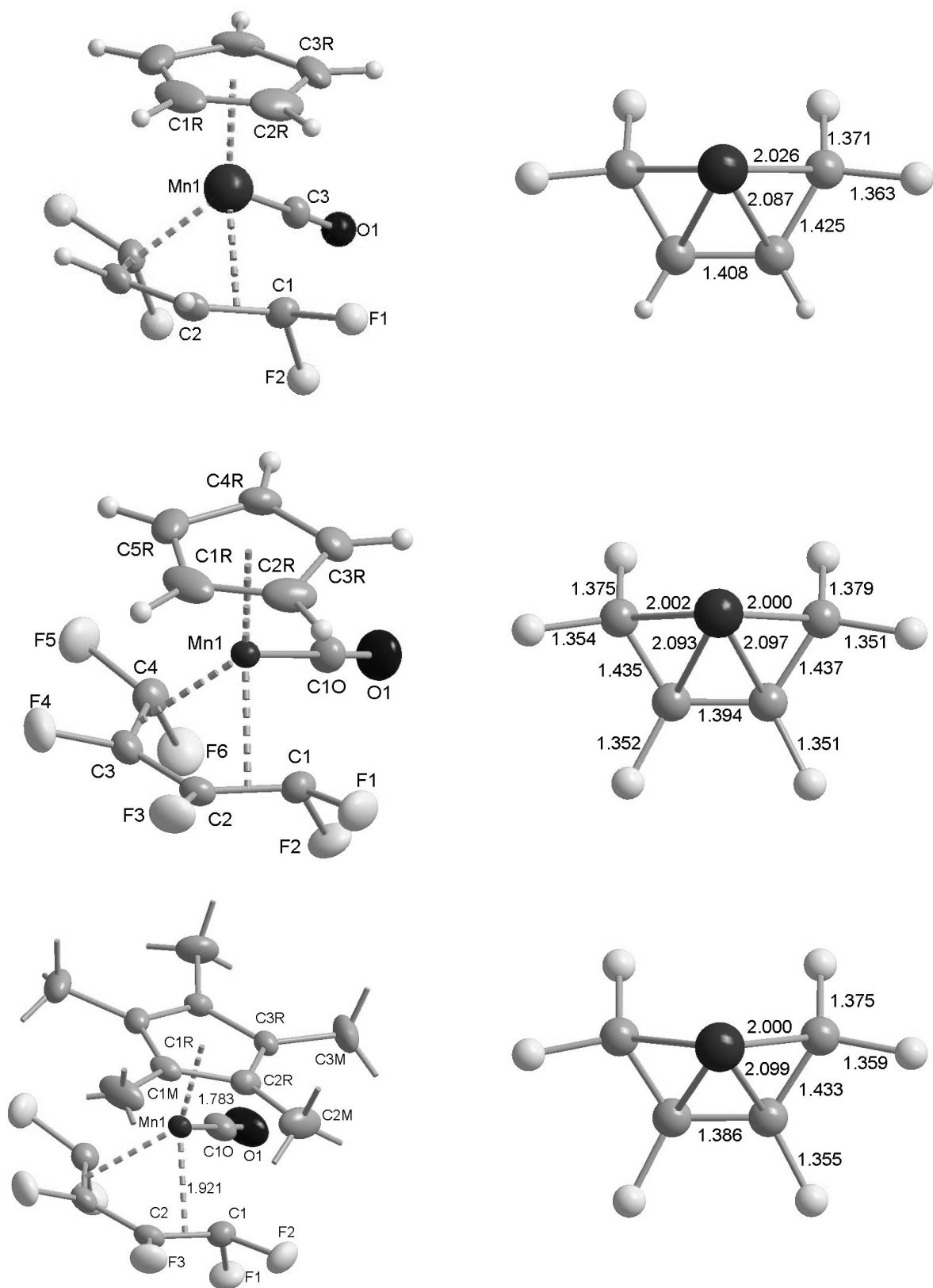
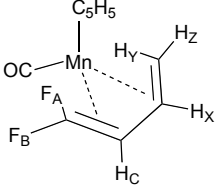
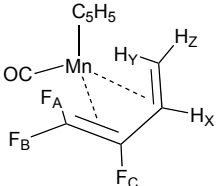
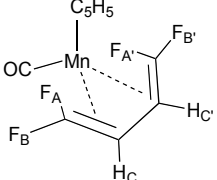
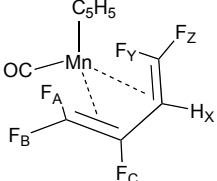
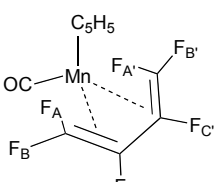
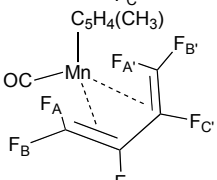
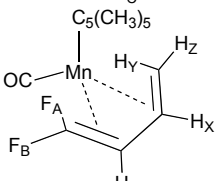
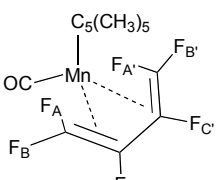


Abb. 8: Kristallstrukturen von **35**, **38** [71] und **40**,
rechts die Butadienliganden im Vergleich, Abstände in Å

Spektroskopie

Die NMR-Spektren bestätigen bei den Komplexen der symmetrisch substituierten Diene (**5**, **8**) die Annahme eines spiegelsymmetrischen Aufbaus auch in Lösung, der sich in drei Verbindungen (**38**, **40**, annähernd spiegelsymmetrisch in **35**) auch im Festkörper zeigt (Abbildung 8). Tabelle 9 gibt einen Überblick über die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten. Die *gem*-²*J*- und die *cis*- bzw. *trans*-³*J*-Kopplungskonstanten unterscheiden sich auf Grund der veränderten Geometrie deutlich von denen der freien Butadiene (Tabelle 8). Die geminalen Kopplungskonstanten sind größer (kleinerer F-C-F-Winkel), die ³*J*_{FF}- bzw. ³*J*_{HH}-Kopplungen sind kleiner (Drehung der CF₂- bzw CH₂-Gruppen aus der Ebene des Butadiengerüsts und größere C-C-Abstände). Die Wasserstoffatome, die dem Metallzentrum am nächsten sind, erfahren eine starke Hochfeldverschiebung. Jeder der Komplexe zeigt in den IR- und Ramanspektren eine einzelne Bande für die Carbonyl-Valenzschwingung. Die Bandenlagen dieser CO-Schwingungen werden im nächsten Abschnitt betrachtet.

Tab. 9: Chemische Verschiebungen und ausgewählte Kopplungskonstanten in den NMR-Spektren der Butadienkomplexe

	δ_F / δ_H in ppm	J in Hz	δ_C in ppm
36 	A: -104.1 B: -71.0 C: 3.67 X: 4.45 Y: -0.12 Z: 2.37	${}^2J_{AB}$: 147 ${}^3J_{AC}$: 6.5 ${}^3J_{BC}$: 3.0 [m]	C^1 : 157.0 C^2 : 44.5 C^3 : 82.1 C^4 : 41.1 C^{Cp} : 81.8 C^{CO} : 293.2
37 	A: -104.7 B: -82.6 C: -180.4 X: 4.95 Y: -0.39 Z: 2.13	${}^2J_{AB}$: 174 ${}^3J_{AC}$: 47 ${}^3J_{BC}$: 22 [m]	C^1 : 153.2 C^2 : 114.3 C^3 : 76.9 C^4 : 31.6 C^{Cp} : 83.5 C^{CO} : 236.2
38 	A/A': -64.3 B/B': -101.4	[m]	
39 	A: -78.0 B: -103.3 C: -170.1 X: 4.72 Y: -64.9 Z: -98.2	${}^2J_{AB}$: 168 ${}^2J_{YZ}$: 147 ${}^5J_{AY}$: 11 [b] [m]	C^1 : 152.0 C^2 : 113.1 C^3 : 45.6 C^4 : 147.6 C^{Cp} : 87.0 C^{CO} : 228.,
35 	A/A': -77.97 B/B': -99.25 C/C': -185.40	[m]	C^{Cp} : 87.4
41 	A/A': -80.5 B/B': -99.4 C/C': -187.1	[m]	
48 	A: -86.2 B: -98.3 C: 3.1 X: 3.7 Y: 0.1 Z: 1.3	${}^2J_{AB}$: 149 [m]	C^1 : 156.4 C^2 : 51.2 C^3 : 87.1 C^4 : 42.9 C^{Cp} : 92.7, 8.8 C^{CO} : 241.6
40 	A/A': -91.5 B/B': -99.2 C/C': -200.6	[m]	C^1 : 110.8 C^2 : 145.6 C^{Cp} : 100.53, 9.05 C^{CO} : 229.1

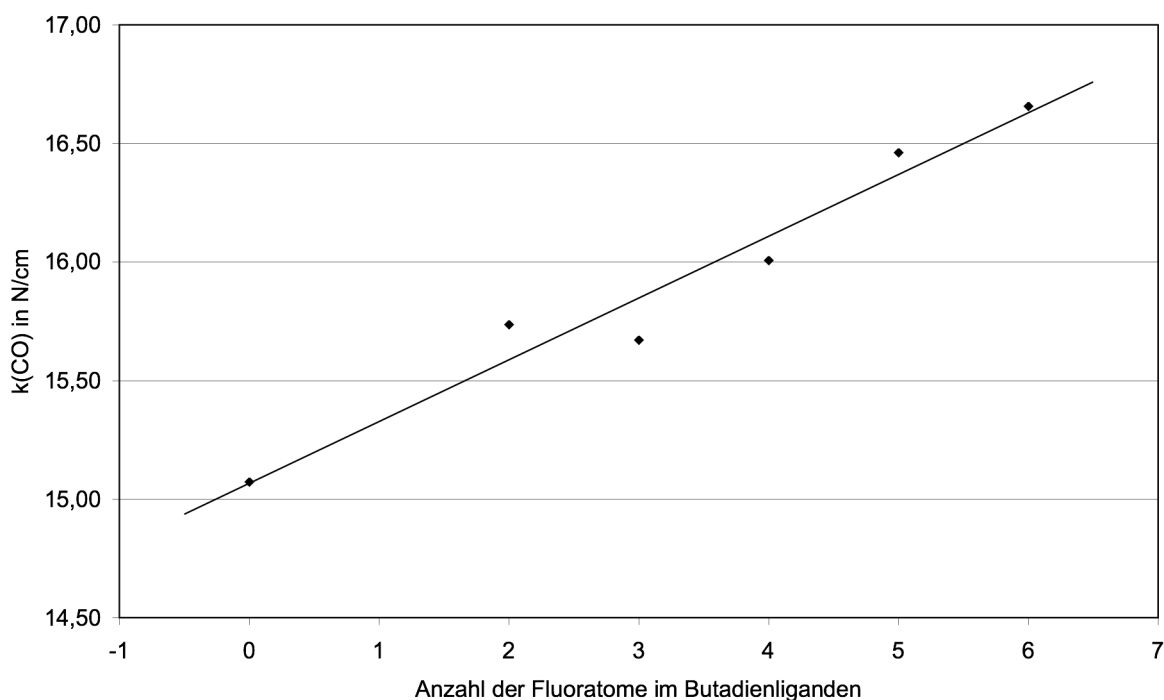
[a]: Zuordnung nicht eindeutig; [b]: Kopplung durch den Raum; [m]: Multipletts, einige oder alle Kopplungen nicht aufgelöst

3.4.2. Vergleich der Ligandeneigenschaften fluorierter Butadiene

Fluorierte Butadiene gelten als starke π -Akzeptor-Liganden. Wie sehr diese Eigenschaft von den Fluorsubstituenten am Butadien abhängt, lässt sich durch einen Vergleich der Komplexe fluorierter Butadiene (**35** bis **39**) mit dem entsprechenden Komplex des nicht fluorierten Butadiens, $[\text{MnCp}(\text{CO})\eta^4\text{-(C}_4\text{H}_6)]$ (**42**) bewerten. [69] Der am Manganzentrum verbliebene Carbonylligand bietet sich als Sonde für die Elektronendichte am Manganatom an. Je höher die Elektronendichte am Metallzentrum ist, desto stärker wird die π -Rückbindung zum Carbonylliganden. Da diese Rückbindung in das antibindende π^* -Molekülorbital des Carbonylliganden erfolgt, wird die C-O-Dreifachbindung geschwächt. Eine höhere Elektronendichte am Mangan führt also zu einer schwächeren C-O-Bindung und damit zu einer geringeren Kraftkonstante der C-O-Valenzschwingung. Je stärker der π -Akzeptor-Charakter des koordinierten Butadiens ist, desto weniger Elektronendichte bleibt am Mangan, desto größer ist also die Kraftkonstante k .

Deren Zahlenwert lässt sich aus den IR- bzw. Raman-Spektren der Komplexe berechnen (vgl. [75]): $k = (4.03814 \cdot 10^{-6} \text{ Ncm}) \cdot \tilde{\nu}^2$. Diese Formel (Herleitung siehe Anhang 6.2.1.) gilt für Verbindungen mit einem einzigen Carbonylliganden des Isotopomers ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$), die Wellenzahl ist in cm^{-1} angegeben, die Kraftkonstante wird in N/cm erhalten. Bei mehreren Liganden muss die Kopplung der Schwingungen untereinander, die Geometrie der Verbindung und das Auftreten mehrerer Banden (symmetrische und antisymmetrische Schwingungen) beachtet werden.

Abbildung 9 ist die Auftragung der Kraftkonstante der CO-Valenzschwingung gegen die Anzahl der Fluorsubstituenten im koordinierten Butadien der Mangankomplexe $[\text{MnCp}(\text{CO})\eta^4\text{-(C}_4\text{H}_6)]$ und **35** bis **39**. Dort kann eine annähernd lineare Korrelation beobachtet werden. Auch die ^{13}C NMR-Signale der Carbonylgruppen und der Kohlenstoffatome im Cyclopentadienylliganden zeigen eine stetige Tendenz, sich mit der Anzahl der Fluoratome zu ändern (bei Zunahme der Fluorsubstitution Hochfeldverschiebung beim CO, Tieffeldverschiebung beim Cp). Ein ähnlicher Trend zeigt sich in den CO-Valenzschwingungen der Komplexe **35**, **40** und **41**. Mit der Anzahl der Methylgruppen am Cyclopentadienylliganden nimmt die Elektronendichte am Mangan zu (konsistent mit der Annahme eines +I-Effekts der Methylgruppen).

Abb. 9: Kraftkonstante k der CO-Valenzschwingungen der Mangankomplexe

3.4.3. Versuche mit anderen Metallzentren

Es wurde versucht, die fluorierten Butadiene an weitere Metallzentren zu koordinieren. Keiner dieser Versuche war erfolgreich. Die photochemische Umsetzung von Tricarbonyl(η^6 -benzol)chrom mit **5** ergab ein Gemisch von Hexacarbonylchrom, der Ausgangssubstanz und unlöslichen Zersetzungsprodukten. Die Verwendung von Chromkomplexen mit anderen aromatischen Liganden (Anisol, Chlorbenzol, Fluorbenzol, Toluol, Mesitylen) führte zu keiner Verbesserung. Mit dem höheren Homologen von **33**, Tricarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-rhenium, konnte trotz mehrstündiger Bestrahlung überhaupt keine photochemische Umsetzung erreicht werden, die Edukte wurden vollständig zurückgewonnen, bis auf **5**, das zum Teil polymerisiert war. Auch eine Bestrahlung von Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt mit **5** bzw. **6** ergab kein fluorhaltiges Produkt. Eine Umsetzung von **5** mit Enneacarbonyl Eisen ergab keine Reaktion. Mit **6** zeigten sich Spuren einer neuen Verbindung (neue Signale im ^{19}F NMR-Spektrum), die jedoch nicht isoliert werden konnte.

3.5. Oxidation der Butadienkomplexe

3.5.1. Oxidierbare Mangankomplexe und erhaltene Produkte

Die dargestellten Mangankomplexe der fluorierten Butadiene haben eine gemeinsame Eigenschaft: Sie sind luftempfindlich. Diese Empfindlichkeit bezieht sich eindeutig auf die Reaktivität gegenüber Sauerstoff, weniger gegenüber Wasser. Aus den Komplexen der teilfluorierten Butadiene erhält man durch Oxidation mit Luft unlösliche, bräunliche Feststoffe unter völliger Zersetzung des Komplexes. Über den Rückstand konnte nur ausgesagt werden, dass er Mangan enthält (qualitative Analyse), NMR-Spektren der überstehenden Lösung zeigen keine deutlichen Signale mehr, im ^{19}F NMR-Spektrum ist gar kein Signal mehr zu beobachten. Anders verhält es sich mit den drei Komplexen von Hexafluorbutadien (**35**, **41** und **40**).

Beim Versuch, Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -hexafluorbutadien)-Mangan(I) (**35**) durch Photolyse von **5** mit **32** darzustellen, erhielt Rainer Kickbusch zufällig während seines Forschungspraktikums neben **35** auch einige dunkelrote Kristalle. [51] Diese konnten durch Röntgenstrukturanalyse als μ -Oxo-bis[(η^5 -cyclopentadienyl)(η^1 - η^1 -1,1,2,3,4,4-hexafluor-but-2-en-1,4-diyl)mangan(IV)] (**43**) identifiziert werden (Abbildung 10).

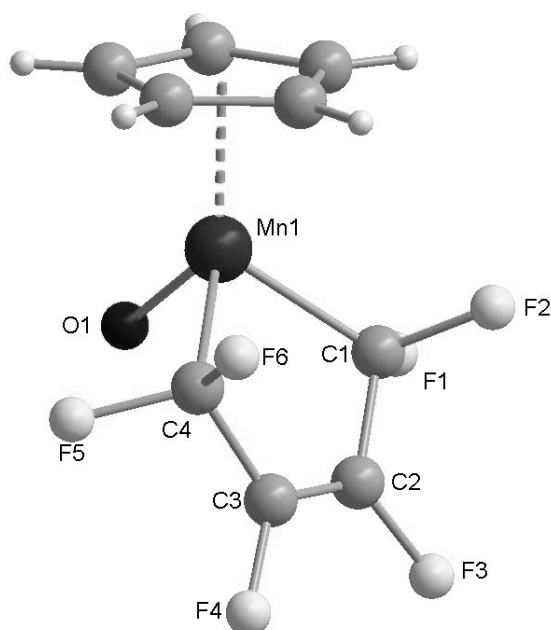
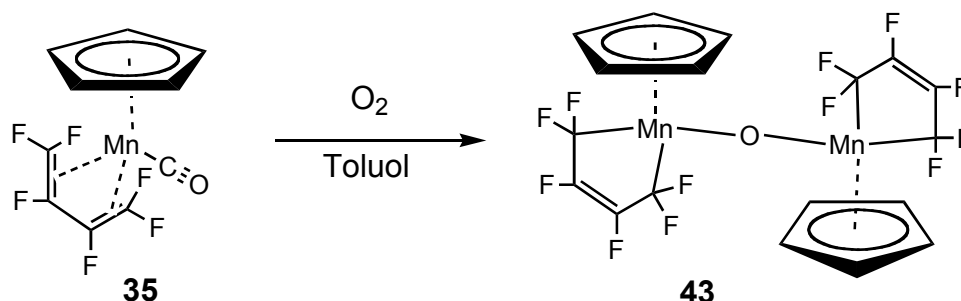


Abb. 10: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **43**

Der durch Photoreaktion unter strengem Luftausschluss gewonnene Carbonylkomplex **35** verliert bei Kontakt der Lösung mit Sauerstoff den Carbonylliganden unter Ausbildung der Oxo-Brücke und der Änderung des Koordinationsmodus des Butadienliganden (Schema 25).



Schema 25: Oxidation der Mangankomplexe am Beispiel der Reaktion von **35** zu **43**

Diese Reaktion kann gezielt durchgeführt werden und läuft mit Ausbeuten bis ca. 70 % (bezogen auf den eingesetzten Carbonylkomplex **35**) bei Normaldruck binnen zwei Wochen ab. Bei geringerem Druck ist die Reaktion langsamer. Aus dem vorher η^4 -gebundenen Butadien (π -Koordination) wird dabei der η^1 - η^1 -1,1,2,3,4,4-hexafluorbut-2-en-1,4-diylligand (σ -Koordination). Das verbrückende Sauerstoffatom liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum, dementsprechend ist die Oxo-Brücke linear. Wie **43** lässt sich auch das Analogon mit Methylcyclopentadienylliganden aus dem entsprechenden Carbonylkomplex (**41**) darstellen. Die Reaktion verläuft etwa gleich schnell und das Oxo-verbrückte Dimer (**44**) kristallisiert aus der Reaktionslösung. Die Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 11) zeigt eine zu **43** sehr ähnliche Molekülstruktur. Wiederum liegt das Sauerstoffatom im Inversionszentrum, womit die Oxo-Brücke auch hier perfekt linear ist. Auch die spektroskopischen Daten sind denen von **43** sehr ähnlich. **40** bildet ebenfalls einen

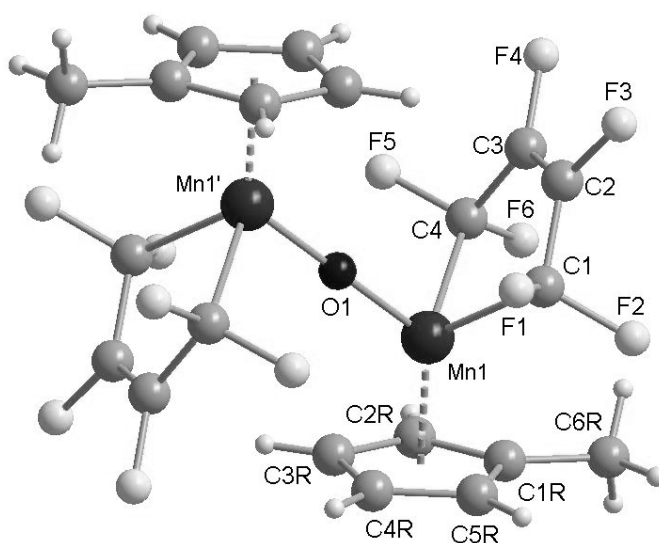


Abb. 11: Kristallstruktur von **44**

zweikernigen Oxo-verbrückten Komplex (**45**) bei Oxidation mit Sauerstoff. Ein Inversionszentrum ist hier nicht vorhanden, die Verbindung hat C_2 -Symmetrie. Das Sauerstoffatom liegt auf der zweizähligen Achse der Raumgruppe $I4_1/a$. Die Oxo-Brücke hat einen (Mn-O-Mn')-Winkel von 178.6° , ist also ebenfalls fast linear (Abbildung 12).

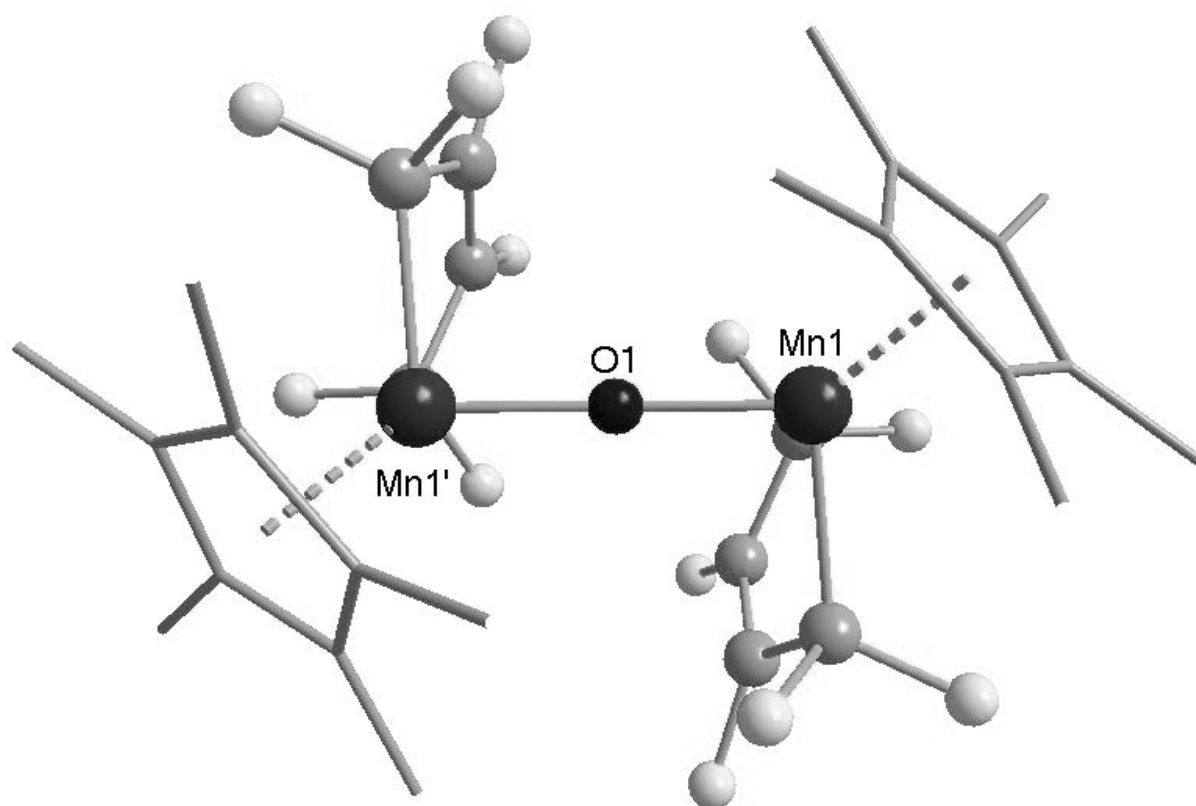


Abb. 12: Kristallstruktur von **45**, Blick in Richtung der C_2 -Achse

3.5.2. Untersuchungen zum Mechanismus der Oxidation

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, woher das verbrückende Sauerstoffatom in den zweikernigen Mangankomplexen von **5** kommen könnte. Mögliche Quellen wären der Carbonylligand sowie der molekulare Sauerstoff, der die Oxidation bewirkt. Wasser wurde als Sauerstoffquelle ausgeschlossen, denn die Reaktion ist mit trockenem O₂ (bei gleichem Partialdruck von ca. 200 mbar) ebenso schnell wie mit Luft. Um die beiden möglichen Quellen zu unterscheiden, wurde die Oxidation mit ¹⁸O₂ (99.8% ¹⁸O) durchgeführt. Wenn der Sauerstoff der Brücke aus dem Carbonylliganden kommt, sollte keine Markierung im Produkt zu finden sein, kommt er aus dem molekularen Sauerstoff, müsste die zweikernige Verbindung nur Sauerstoff des Isotops ¹⁸O enthalten. Der Versuch wurde mit **43** und **45** durchgeführt. Zur Detektion der Isotopenmarkierten Produkte dient die Massenspektrometrie. Leider ist der Molpeak von **43** im Massenspektrum sehr schwach, so dass nur über die Verbindung **45**, die etwas leichter flüchtig ist, eindeutige Aussagen gemacht werden können. Die Struktur des Molpeaks von **45** passt zu einer Isotopenverteilung ¹⁶O/¹⁸O von ca. 1 zu 2. Der Sauerstoff kommt also zu einem Drittel aus dem Carbonylliganden, zu zwei Dritteln aus dem molekularen Sauerstoff. Das legt folgenden Mechanismus nahe: der Carbonylligand eines Moleküls **40** wird vom molekularen Sauerstoff zu einem Carbonatoliganden oxidiert. Dieser bindet mit einem oder zwei der drei Sauerstoffatome (zweimal ¹⁸O, einmal ¹⁶O) am Metall. Da die Bindung vorher über den Kohlenstoff erfolgte, ist nicht mit einer Bevorzugung eines bestimmten Sauerstoffatoms zu rechnen, die Isotopen müssten sich also statistisch verteilen. Damit wäre das Verhältnis ¹⁶O/¹⁸O bereits bei dem im Massenspektrum beobachteten Wert. Der Carbonatoligand spaltet sich darauf in einen Oxoliganden am Mangan und Kohlenstoffdioxid. Der neue Mangankomplex verdrängt durch Angriff mit einem freien Elektronenpaar dieses Liganden an einem weiteren Molekül **40** den Carbonylliganden und bildet **45**. Alternativ könnte der Carbonatokomplex mit dem zweiten Molekül reagieren und erst danach unter Bildung von **45** Kohlenstoffdioxid abspalten. In der Zwischenzeit muss der Koordinationsmodus von **5** vom η⁴-Butadien- zum η¹-η¹-Buten-1,4-diylliganden wechseln. Wenn diese Schritte wie beschrieben stattfinden, muss CO₂ mit statistischer Isotopenverteilung (C¹⁸O₂/C¹⁶O¹⁸O/C¹⁶O₂ = 1:2:0) entstehen. Auch der verdrängte Carbonylligand

müsste als Kohlenstoffmonoxid ($C^{16}O$) nachweisbar sein. Eine massenspektroskopische Untersuchung der Gasphase über der Reaktionslösung (nach Ende der Oxidation) konnte diese Annahmen zum Teil bestätigen. Man findet $C^{18}O_2$ ($m/z = 48$) $C^{16}O^{18}O$ ($m/z = 46$, deutlich weniger) und kaum $C^{16}O_2$. Die Oxidation von CO durch molekularen Sauerstoff-18 mit statistischer Verteilung der Sauerstoffisotope über die Produkte ist also belegt. Es wird außerdem eine große Konzentration an $C^{16}O$ ($m/z = 28$) beobachtet, aber auch einiges $C^{18}O$ ($m/z = 30$). Dies kann entstehen, wenn die Oxidation des Carbonyl- zum Carbonatoliganden teilweise reversibel ist. Interessanterweise ist auch **5** in der Gasphase nachweisbar, obwohl die Probe so kalt gehalten wurde, dass das Produkt nicht verdampfen sollte. Das Butadien könnte also frei in der Lösung vorliegen und aus dem Teil der Ausgangsverbindung stammen, der aufgrund von Nebenreaktionen nicht zu **45** wird. Ein weiteres Indiz für derartige Nebenreaktionen ist die Beobachtung, dass auch während der Reaktion NMR-Signale von **5** in der Lösung zu sehen sind. Freies **5** in der Reaktionslösung könnte auch für einen Reaktionsverlauf sprechen, bei dem der Ligand vollständig dissoziiert, bevor er in einem anderen Koordinationsmodus zum Manganzentrum zurückkehrt. Dieser Weg steht allerdings im Widerspruch zu der Beobachtung, dass die Reaktion von **40** zu **45** nicht beeinträchtigt wird, wenn man sie im offenen Gefäß durchführt. Freies **5** wird in NMR-Spektren aller drei Umsetzungen beobachtet.

3.5.3. Vergleich der Oxo-verbrückten Mangankomplexe

Synthese und chemische Eigenschaften

Die Verbindungen **43** und **44** sind sich in den meisten Eigenschaften sehr ähnlich. Der Pentamethylcyclopentadienylligand (Cp^*) führt in der Verbindung **45** zu drei wichtigen Unterschieden gegenüber **43** und **44**. Zum einen ist die Oxidationsreaktion (Abbildung 35) deutlich langsamer. Man benötigt sieben Wochen für eine vollständige Umsetzung im NMR-Rohr. Unter vergleichbaren Bedingungen läuft die Reaktion von **35** zu **43** in zwei Wochen ab. Die geringere Reaktionsgeschwindigkeit kann mit dem größeren sterischen Anspruch des Cp^* -Liganden, aber auch mit der etwas größeren Löslichkeit von **45** in Toluol zusammen hängen. Letztere Erklärung setzt allerdings ein Gleichgewicht zwischen **45** und einer Vorstufe dieser Verbindung in Lösung voraus, aus dem die Oxidationsprodukte durch Kristallisation entfernt

werden (siehe Abschnitt 3.5.2.). Der zweite Unterschied liegt in der Stabilität der Produkte in Lösung: Bei der Synthese von **43** führt ein zu hoher Sauerstoffgehalt der Reaktionslösung (durch hohen Sauerstoff-Partialdruck über der Lösung oder auch durch Rühren) zu drastisch geringeren Ausbeuten. Ein Ansatz im NMR-Rohr liefert bis zu 70% **43** in zwei Wochen, beim Rühren im offenen Gefäß sind nach zwei Tagen weder **43** noch **35** nachweisbar. Diese Schwierigkeiten sind bei der Synthese von **45** nicht aufgetreten, die Reaktion wird durch Rühren beschleunigt, das Produkt aber nicht zerstört. Die kristallinen Produkte unterscheiden sich nur wenig in ihrer Stabilität: Alle drei Verbindungen zersetzen sich zwischen 129 (**43**) und 134 °C (**45**)[‡]. Bei **44** ist kein scharfer Zersetzungspunkt zu beobachten, die Differenzthermoanalyse (DSC) weist auf eine exotherme Reaktion hin, die zwischen 130 und 133 °C beginnt. Die Zersetzung läuft unter Gasentwicklung, an Luft auch unter Flambildung ab. Bei Raumtemperatur sind die Komplexe im Festkörper mehrere Wochen luft- und feuchtigkeitsstabil.

Struktur

Der dritte Unterschied zeigt sich in den Kristallstrukturen. Alle drei Verbindungen kristallisieren in unterschiedlichen Raumgruppen (**43**: $P2_1/c$; **44**: $P\bar{1}$; **45**: $I4_1/a$). **43** und **44** sind centrosymmetrisch, **45** enthält eine zweizählige Symmetrieachse. Das verbrückende Sauerstoffatom liegt jeweils auf diesen Symmetrieelementen. Die Mn-O-Bindungen sind relativ kurz in **44** (1.7312(8) Å) und **43** (1.7366(4) Å). Andere zweikernige Oxo-verbrückte Manganverbindungen haben Mn-O-Bindungslängen von 1.723(4) in $[(Mn(CN)_5)_2O]$ [76] bis 1.797(2) Å [77]. In **45** ist die Mn-O-Bindung deutlich länger (1.7815(5) Å) als in **43** und **44**, was am sterischen Anspruch der Cp*-Liganden, aber auch an der veränderten Geometrie liegen kann. Die Molekülstrukturen sind (bis auf die Drehung der $(MnCp^*(C_4F_6))$ -Einheiten zueinander um die Achse der Sauerstoffbrücke) sehr ähnlich. Der

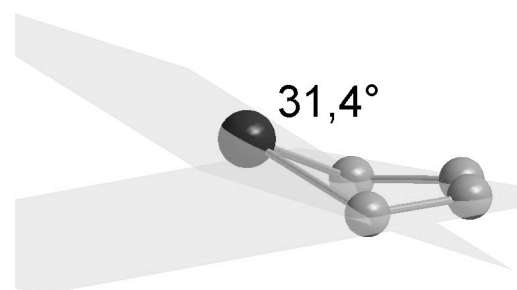
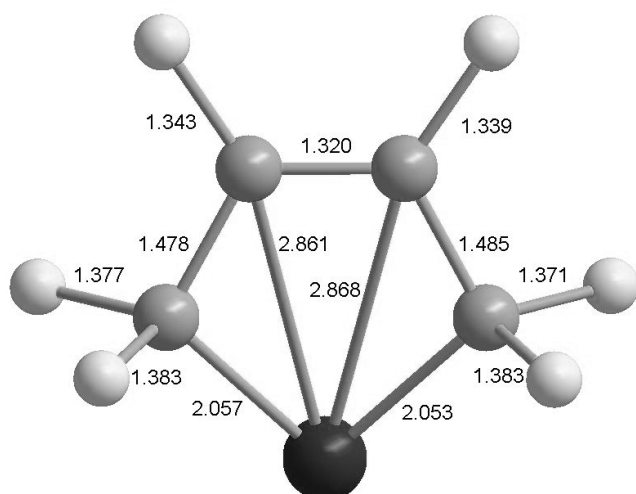
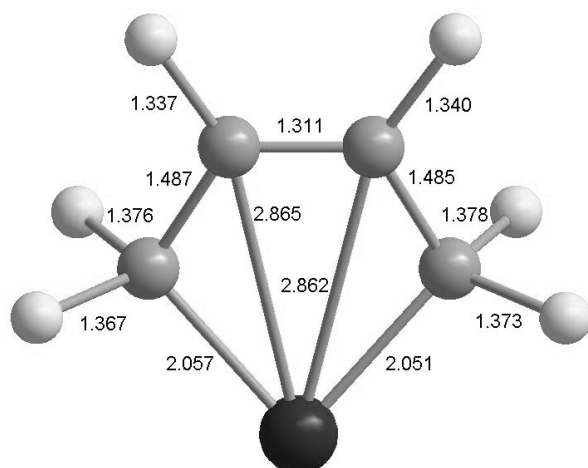


Abb. 13: Winkel zwischen der Buten- und der (C1-Mn1-C4)-Ebene in **45**

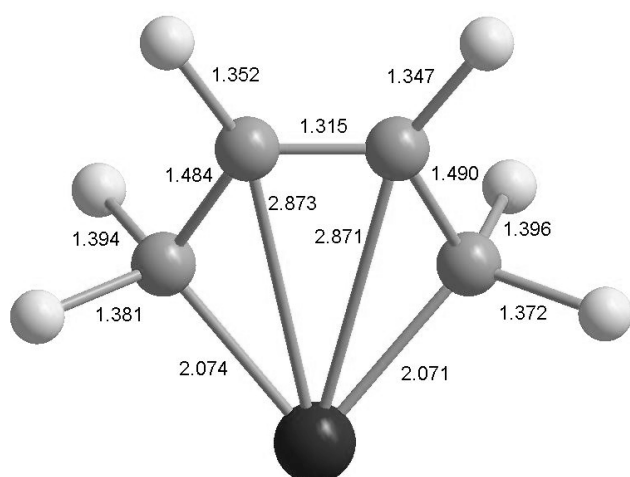
[‡] in der Kapillare im Schmelzpunktbestimmungsgerät mit Argon bzw. Luft



43



44



45

Butenligand ist planar, das Manganatom liegt aber nicht in dieser Ebene (Abbildung 13). Die Winkel zwischen der Ebene C1-C2-C3-C4 und der Ebene C1-Mn1-C4 liegen bei 24.2° in **43**, 21.2° in **44** und 31.4° in **45**. Abbildung 14 zeigt jeweils den fluorierten Liganden am Mangan. Die Bindungslängen verdeutlichen die Formulierung als Metallacyclopenten (bzw. als Perfluorbuten-1,4-diyl-ligand) mit einer kürzeren (Doppel-) Bindung zwischen C2 und C3 und längeren (Einfach-) Bindungen zwischen C1 und C2 bzw. C3 und C4. Die σ -Bindungen zum Manganatom sind deutlich länger als die entsprechenden Mn-C-Abstände in den π -Komplexen **35** und **40**. Im Gegensatz zu den π -Komplexen zeigen die σ -Komplexe deutlich größere Abstände zwischen dem Metallatom und den zentralen Kohlenstoffatomen von fast 2.9 Å (Summe der van-der-Waals-Radien: 3.7 Å [78]).

Abb. 14: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von **43**, **44** und **45**, Bindungslängen in Å

Spektroskopische Eigenschaften

Die NMR-Spektren zeigen eine temperaturabhängige paramagnetische Verschiebung der ^1H - und ^{19}F -NMR-Signale von **43** und **45** (Abbildung 15). **44** wurde nicht temperaturabhängig vermessen. Wegen der ebenfalls auf paramagnetische Effekte zurückzuführenden Verbreiterung der Signale lassen sich keine Kopplungskonstanten bestimmen. In den Spektren zeigt sich deutlich, dass die beiden Effekte (temperaturabhängige Verschiebung und Signalverbreiterung) für jenes ^{19}F -Signal (quadratische Markierung in Abbildung 15) am schwächsten sind, das den Fluoratomen an C2 und C3 des Butendiylliganden zugeordnet ist. Dies kann auf den viel größeren Abstand von 4.144 Å im Vergleich zu den anderen Fluoratomen mit 2.860 Å und 2.993 Å (Daten aus der Kristallstruktur von **45**) zum paramagnetischen Manganzentrum zurückgeführt werden.

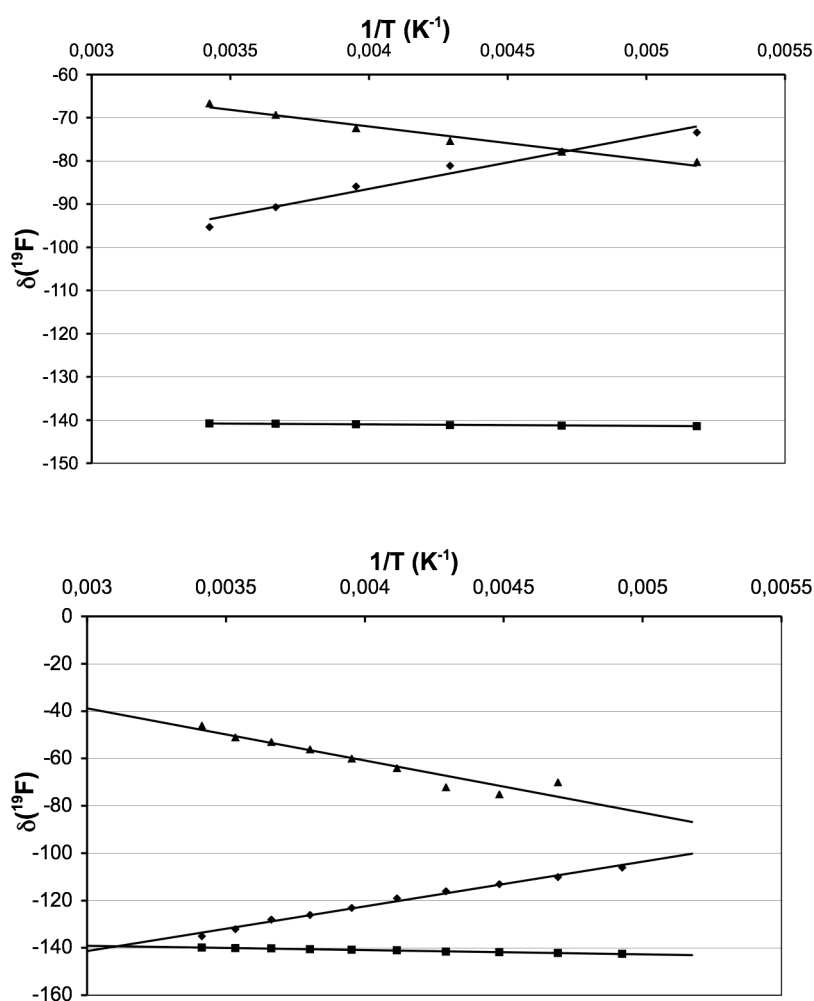


Abb. 15: Temperaturabhängige chemische Verschiebungen in und **43** (oben) **45** (unten)

Der veränderte Koordinationsmodus des C_4F_6 -Liganden gegenüber den Komplexen **35**, **40** und **41** sowie die Ausbildung der Sauerstoffbrücke führen auch zum Wechsel der formalen Oxidationsstufe der Manganatome von +I zu +IV. Die daraus resultierende d^3 -Konfiguration des Zentralmetalls lässt ein stark paramagnetisches Verhalten (bis zu sechs ungepaarte Elektronen im Molekül) erwarten. Der Paramagnetismus ist allerdings nicht so stark, wie man zunächst annehmen sollte. Der nächste Abschnitt enthält eine quantitative Betrachtung der magnetischen Eigenschaften.

3.5.4. Magnetisches Verhalten

Jede Substanz zeigt eine Reaktion auf ein angelegtes Magnetfeld.

Die Suszeptibilität χ ist dabei definiert als

$$\chi = \frac{M}{H}, \quad (\text{Gl. 1})$$

dabei ist M die Magnetisierung und H die magnetische Flussdichte. H beschreibt also das außen anliegende Feld und M den Einfluss auf die Probe. Beide Größen sind Vektoren, das bedeutet, dass Gleichung 1 nur gilt, wenn die Suszeptibilität der Substanz isotrop ist (in diesem Fall ausgedrückt durch eine Zahl). Bei magnetisch anisotropen Verbindungen ist die Magnetisierung das Vektorprodukt aus Suszeptibilität (in diesem Fall ein Tensor) und der Flussdichte. Für die magnetische Charakterisierung einer Substanz wird die Magnetisierung abhängig vom äußeren Feld und von der Temperatur gemessen und mit theoretischen Werten verglichen. In den meisten Fällen vergleicht man die Suszeptibilität oder das effektive magnetische Moment verschiedener Proben. Die beiden Größen stehen über

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{7.997 \chi T} \quad (\text{Gl. 2})$$

in Beziehung zueinander. Im Falle von Substanzen ohne ungepaarte Elektronen ist sie negativ, man beobachtet also eine geringere Feldliniendichte innerhalb der Substanz gegenüber dem äußeren Feld. Dieses Phänomen nennt man Diamagnetismus. Jedes Atom trägt zum diamagnetischen Verhalten bei, was nach Pascal [79] in der Gleichung

$$\chi_{\text{dia}} = \lambda + n_i \chi_i \quad (\text{Gl. 3})$$

beschrieben ist. Die Atome des Elements i haben jeweils eine spezifische Suszeptibilität und tragen mit ihrer Anzahl n zur gesamten Suszeptibilität bei. Der Korrekturfaktor λ beschreibt die Abhängigkeit des Diamagnetismus von der Art, wie die Atome gebunden sind.

Moleküle mit ungepaarten Elektronen zeigen zusätzlich paramagnetisches Verhalten. Dieses Verhalten ist temperaturabhängig und wird durch das Curie-Gesetz beschrieben:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (\text{Curie-Gesetz}) \quad (\text{Gl. 4})$$

Die Curie-Konstante C kann theoretisch vorausgesagt werden:

$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2S(S+1)}{3k}. \quad (\text{Gl. 5})$$

In Gleichung 5 ist N die Teilchenzahl, g der g-Faktor des Elektrons, μ_B ist das Bohrsche Magneton, S der Gesamtspin und k die Boltzmann-Konstante. Die Suszeptibilität ist also von g (ca. 2.002) und der Anzahl der ungepaarten Elektronen abhängig. Dies ist eine spin-only-Betrachtung, das bedeutet, das magnetische Moment wird nur aus den Elektronenspins erzeugt, die Bahnmomente werden vernachlässigt. Für die 3d-Elemente heben sich die Bahnmomente bei Fehlen einer sphärischen Symmetrie auf, deshalb ist diese Vereinfachung als Näherung zulässig. Die paramagnetische Suszeptibilität ist bei Raumtemperatur um ein bis drei Zehnerpotenzen größer als die diamagnetische. Paramagnetismus geht auf die Orientierung der magnetischen Momente in einem äußeren Feld zurück. Magnetische Momente sind in paramagnetischen Substanzen in Form der Elektronenspins der nicht gepaarten Elektronen und ggf. deren Bahndrehmomenten vorhanden (Magnetfeld einer Ladung auf einer Kreisbahn). Die Orientierung zum äußeren Magnetfeld steht in Konkurrenz zur thermischen Bewegung, was die Temperaturabhängigkeit erklärt. In vielen Verbindungen findet man zusätzlich den so genannten temperaturunabhängigen Paramagnetismus (temperature independent paramagnetism, TIP), der auf die Wechselwirkung („Mischung“) des Grundzustandes mit unbesetzten angeregten Zuständen zurückgeführt wird. Da die beteiligten Zustände nicht besetzt sind, ist der Effekt nicht temperaturabhängig. [80] In schweren Metallionen kann der TIP einen Großteil der paramagnetischen Suszeptibilität ausmachen.

Ist in einem Molekül mehr als ein paramagnetisches Zentrum vorhanden, können die Zentren miteinander gekoppelt sein, was zur Ausbildung neuer Spinzustände führt. Je nachdem, welche Spinzustände auf einem höheren Energieniveau liegen, spricht man von ferromagnetischer oder antiferromagnetischer Kopplung. Ferromagnetische Kopplung führt zu einer bevorzugt parallelen Ausrichtung der Spins, also zu einem Grundzustand mit hohem Gesamtspin. In einem Magnetfeld wird ein ferromagnetisch gekoppeltes System das äußere Feld umso mehr verstärken, je stärker die Kopplung ist. Da die Anregung in höhere Spinzustände einer Verringerung des Gesamtspins entspricht, sinkt die Suszeptibilität der Verbindung mit steigender Temperatur. Bei der antiferromagnetischen Kopplung hat der Grundzustand einen geringen

Gesamtspin, bei zweikernigen Verbindungen meist 0 oder 1/2. Die Suszeptibilität steigt hier mit der Temperatur, da angeregte Zustände mit höherem Gesamtspin besetzt werden. Kopplungen können innerhalb des Moleküls wirken, aber auch in ein bis drei Dimensionen eines gesamten Kristalls über die Molekülgrößen hinweg. Für die hier betrachteten Mangankomplexe nehmen wir eine „nulldimensionale“ antiferromagnetische Kopplung an, das heißt, die beiden Manganzentren koppeln miteinander, die einzelnen Moleküle sind aber magnetisch unabhängig.

Im Festkörper lässt sich die Suszeptibilität einer Verbindung mit schwacher ferromagnetischer oder antiferromagnetischer Kopplung durch das Curie-Weiss-Gesetz beschreiben:

$$\chi = \frac{C}{(T - \theta)} \quad (\text{Curie-Weiss-Gesetz}). \quad (\text{Gl. 6})$$

Die Temperatur wird hier also um die Weiss-Konstante θ korrigiert. Für ferromagnetische Wechselwirkung ist diese Konstante positiv, für antiferromagnetische negativ.

Von **43** und **45** wurde die magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die Messungen wurden von Prof. Dr. F. Meyer und Herrn S. Demeshko an der Universität Göttingen mit einem SQUID-Magnetometer durchgeführt. Abbildungen 16 und 17 zeigen die Ergebnisse. Für die bei diesen Verbindungen vermutete antiferromagnetische Kopplung wird ein Abfall der magnetischen Suszeptibilität bei sinkender Temperatur erwartet. Dieser Effekt wird für beide Komplexe auch beobachtet. Die Graphen zeigen je zwei Messungen, eine bei einem Feld von 5 kOe, die andere bei 2 kOe. Die Unterschiede zwischen den beiden Messungen könnten auf Verunreinigungen, aber auch auf andere Effekte (z. B. intermolekulare Kopplung) hindeuten. [81] Die 2 kOe-Messung für **43** zeigt eine schlagartige Veränderung der magnetischen Eigenschaften beim Erwärmen auf 380 K. Bei dieser Temperatur hat sich die Probe zersetzt, deshalb sind die folgenden Werte, sowie die Werte der Rückmessung (wieder sinkende Temperatur, untere Kurve) nicht aussagekräftig. Wegen der Temperaturempfindlichkeit wurde **45** nicht so stark erwärmt, entsprechend ist der Temperaturbereich der Messung kleiner. Keine der beiden Verbindungen erreicht den paramagnetischen Grenzfall (das Verschwinden der Kopplung durch Erwärmen) unterhalb der Zersetzungstemperatur (die Kurven für μ_{eff} gegen T flachen zu hohen Temperaturen nicht merklich ab). Ein

Maximum der Suszeptibilitätskurven, aus denen sich die Kopplungskonstante leicht entnehmen ließe, ist im gegebenen Temperaturbereich nicht zu beobachten. [82]

Das effektive magnetische Moment unterscheidet sich deutlich zwischen Verbindung **43** und Verbindung **45**. Während die Messungen für **43** bei Raumtemperatur einen Wert für μ_{eff} von $2.60 \mu_{\text{B}}$ bei 5 kOe und $3.75 \mu_{\text{B}}$ bei 2 kOe zeigen, sind es in **45** nur $1.70 \mu_{\text{B}}$ (5 kOe) bzw. $2.11 \mu_{\text{B}}$ (2 kOe). Ohne Vorliegen einer antiferromagnetischen Kopplung (paramagnetischer Fall) würden für zwei Mn(IV)-Zentren nach Gleichung 7 Werte von $5.48 \mu_{\text{B}}$ (high-spin, $S = 3/2$) bzw. $2.45 \mu_{\text{B}}$ (low-spin, $S = 1/2$) erwartet.

$$\mu_{\text{B}} = \sqrt{n} \cdot 2\sqrt{S(S+1)} \quad (\text{Gl. 7})$$

In Gleichung 7 bedeutet n die Anzahl der Zentren mit dem Spin S .

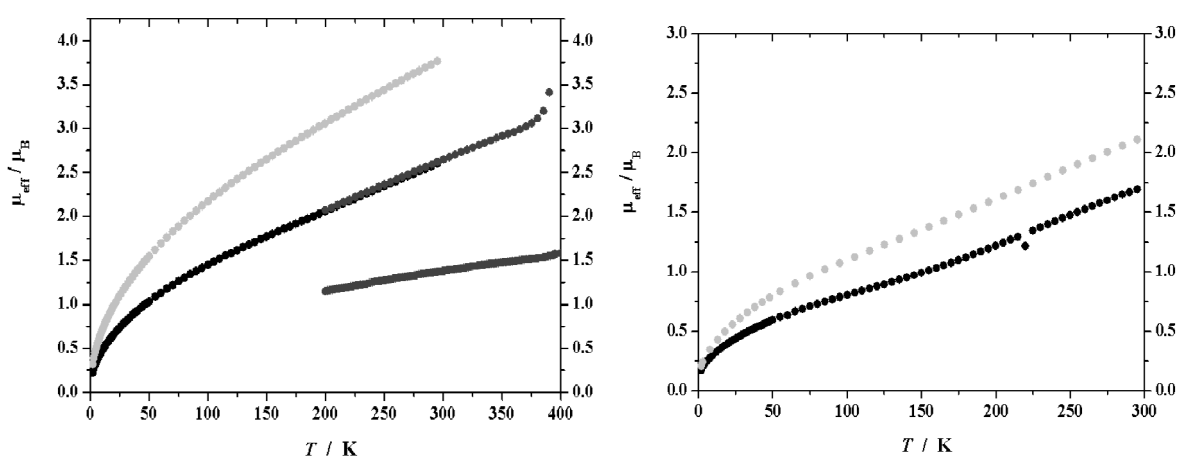


Abb. 16: Auftragung der effektiven Magnetisierung von **43** (links) und **45** (rechts) gegen die Temperatur (helle Kurve: 2 kOe, dunkle Kurve: 5 kOe untere Kurve links: zersetzte Substanz)

Wir nehmen nun an, dass die beiden Verbindungen bei höheren Temperaturen (über der Zersetzungstemperatur) den paramagnetischen Fall erreichten, also eine sehr starke antiferromagnetische Kopplung vorliegt. Dann liegt die Folgerung nahe, dass sich **43** in einem high-spin-Zustand und **45** in einem low-spin-Zustand befindet. Dieser Schluss steht aber im Widerspruch zu anderen Eigenschaften der Verbindungen:

- **43** und **45** tragen sehr ähnliche Liganden am Manganatom, ein großer Unterschied in der Kristallfeldaufspaltung ist daher nicht zu erwarten.
- Beide Verbindungen haben annähernd gleich Koordinationsgeometrie. (Ein verzerrter Tetraeder, wenn man die Zentren der Cp-Liganden als jeweils eine

Ecke des Koordinationspolyeders betrachtet. Von tetraedrischer Symmetrie kann aufgrund der unterschiedlichen Liganden natürlich keine Rede sein.)

- Zwischen den Verbindungen gibt es keinen sichtbaren Farbunterschied, wie er zwischen high-spin- und low-spin-Komplexen normalerweise beobachtet wird.

In anderen antiferromagnetisch gekoppelten Mangan(IV)-Dimeren werden bei 300 K Werte für μ_{eff} von z. B. $4.22 \mu_B$ beschrieben [83]. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität ist dort ähnlich wie in den Verbindungen **43** und **45**.

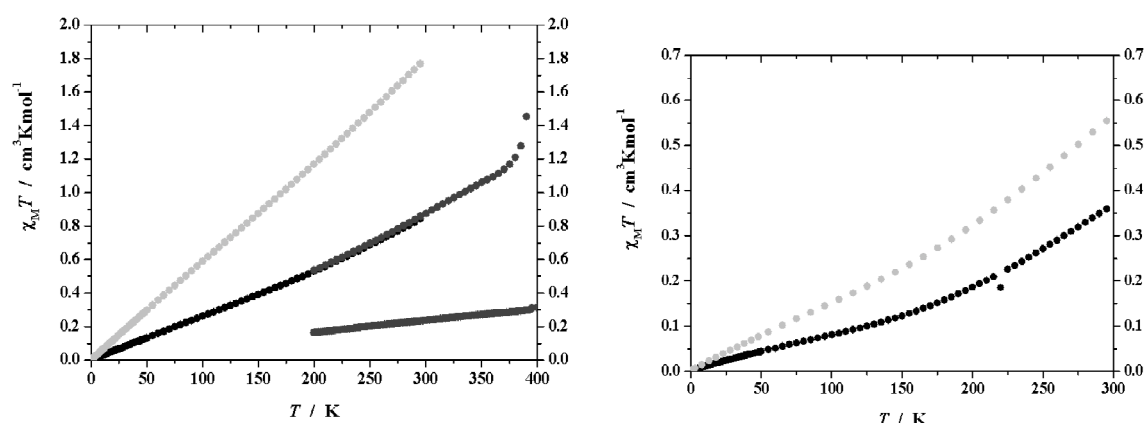


Abb. 17: Auftragung des Produktes aus Suszeptibilität und Temperatur von **43** (links) und **45** (rechts) gegen die Temperatur (helle Kurve: 2 kOe, dunkle Kurve: 5 kOe untere Kurve links: zersetzte Substanz)

Bei starker ferromagnetischer oder antiferromagnetischer Kopplung ist es sinnvoll, die einzelnen Spinzustände zu betrachten und die Suszeptibilität auf diese Art zu berechnen. Dieser Weg wurde für die vorliegenden Mangankomplexe versucht. Ausgangspunkt ist die quantenmechanische Betrachtung der magnetischen Eigenschaften über den Spin-Hamilton-Operator:

$$\hat{H} = \hat{H}_{Zeeman} + \hat{H}_{WW}. \quad (\text{Gl. 8})$$

Dieser besteht aus dem Zeeman-Term (Aufspaltung der Zustände im Magnetfeld) und dem Wechselwirkungsterm (Kopplung der Zentren). Unter Vernachlässigung der magnetischen Bahnmomente erhält man

$$\hat{H}_{Zeeman} = g\mu_B HS. \quad (\text{Gl. 9})$$

Der Wechselwirkungsterm enthält nun die für die Chemie interessanten Informationen. Er bewirkt eine Aufspaltung der Energieniveaus auch ohne äußeres Magnetfeld (Nullfeldaufspaltung). Es gibt verschiedene Formen dieses Operators, um Spin-Bahn-Kopplung, Kristallfeldaufspaltung und weitere Effekte einzubeziehen.

Die für zweikernige Komplexe dominierende Wechselwirkung zwischen den Zentren lässt sich durch den Heisenberg-Dirac-Van-Vleck-Hamilton-Operator [84] beschreiben:

$$\hat{H}_{HDVV} = -2J_{ij}S_iS_j. \quad (\text{Gl. 10})$$

Diese Beschreibung reicht aus, wenn ein Singulett-Grundzustand vorliegt und die Zentren in einer Symmetriebeziehung stehen. Dies ist bei den betrachteten Mangankomplexen der Fall, da sich die Manganatome jeweils durch Symmetrieoperationen ineinander überführen lassen. Die Annahme starker antiferromagnetischer Kopplung führt bei gleichen Spins (jeweils 3/2 für eine 3d³-Konfiguration bei Mn(IV)) zu einem Grundzustand mit S=0. In Gleichung 10 bezeichnet J_{ij} die Kopplungskonstante zwischen den Zentren und S die beiden Spins. Für den betrachteten Fall der Verbindungen **43** und **45** sind Spinzustände mit den Gesamtspins S = 0,1,2 und 3 möglich. Stellt man die Van-Vleck-Gleichung für dieses System auf, erhält man Gleichung 11 für die Suszeptibilität. [80]

$$\chi = C \frac{2e^{2x} + 10e^{6x} + 28e^{12x}}{1 + 3e^{2x} + 5e^{6x} + 7e^{12x}}. \quad (\text{Gl. 11})$$

Hierbei stellt der Faktor C die Verbindung zum Curie-Gesetz her, denn die Moleküle werden als voneinander unabhängig angenommen. Der Bruch beschreibt die Besetzung der Spinzustände über eine Boltzmann-Verteilung. Die Faktoren spiegeln die Anzahl der Spinzustände und ihre energetische Aufspaltung wieder. Damit beschreibt der zweite Teil der Gleichung den durchschnittlichen Gesamtspin eines Moleküls auf Grund der Kopplung. Beide Anteile sind temperaturabhängig:

$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2}{kT}, \quad x = \frac{J}{kT}. \quad (\text{Gl. 11a})$$

Die Kopplungskonstante J hat also die Einheit einer Energie. Sie wird normalerweise in cm⁻¹ angegeben. Um die Kopplungskonstante zu erhalten, müssen die berechneten Werte mit dem Ergebnis einer Suszeptibilitätsmessung in Übereinstimmung gebracht werden. Die Parameter für die Anpassung sind die Kopplungskonstante J , der g -Faktor und der TIP. Zusätzlich kann noch der Einfluss von paramagnetischen Verunreinigungen über das Curie-Gesetz eingerechnet werden. Der Versuch, die magnetische Suszeptibilität auf diese Art abzubilden, führte für Verbindung **43** nicht zu annehmbarer Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Werten. Für **45** wurden hingegen plausible Werte erhalten

(Abbildung 18). Die Simulation wurde von Herrn S. Demeshko aus dem Arbeitskreis von Prof. F. Meyer an der Universität Göttingen mit dem Programm JulX durchgeführt. [85] Man erhält die in Tabelle 9a zusammengefassten Werte für die Kopplungskonstante J , den g -Faktor, den Anteil paramagnetischer Verunreinigungen und den temperaturunabhängigen Paramagnetismus.

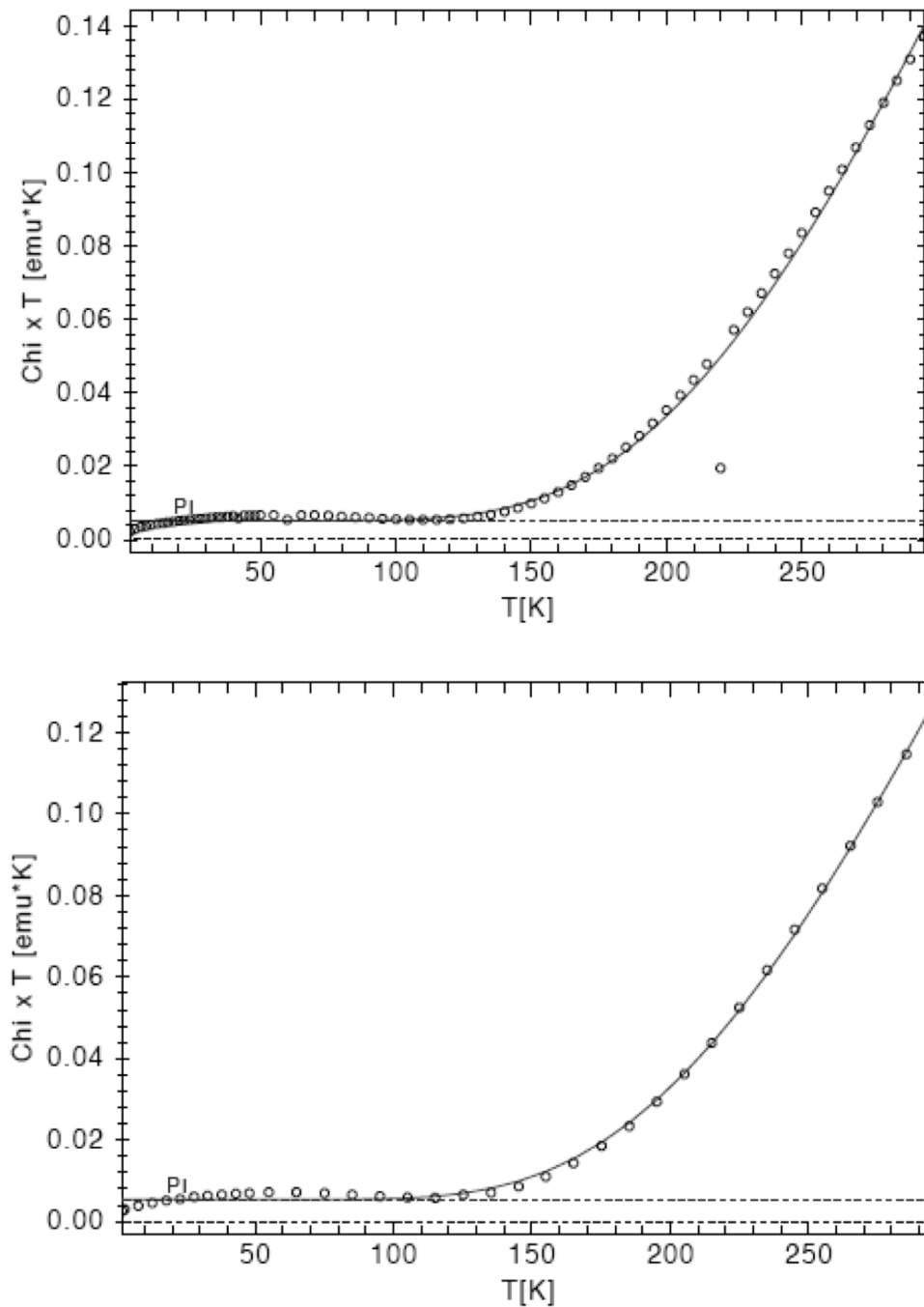


Abb. 18: Vergleich der Simulation (durchgezogene Linie) mit den Messwerten (Kreise) für das Produkt aus Suszeptibilität und Temperatur von **45**, korrigiert um den TIP. oben: 5 kOe, unten: 2 kOe Die gestrichelte Linie gibt den Einfluss einer paramagnetischen Verunreinigung an.

Tab. 10: Fit-Parameter für die Berechnung der Suszeptibilität [81]

	45, 2 kOe	45, 5 kOe
J	-336 cm^{-1}	-350 cm^{-1}
g	2.194	2.450
paramagnetischer Anteil [‡]	0.3 %	0.3 %
TIP	$1.454 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$7.530 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

Theoretisch sollten sich die Messungen bei verschiedenen Feldstärken nicht unterscheiden. Die relativ großen g -Faktoren lassen sich durch Spin-Bahn-Kopplung erklären. Die sehr große Austauschwechselwirkung erklärt das geringe magnetische Moment bei Raumtemperatur und spricht dafür, dass auch **45** ein high-spin-Komplex ist.

Vergleich mit anderen Mangankomplexen

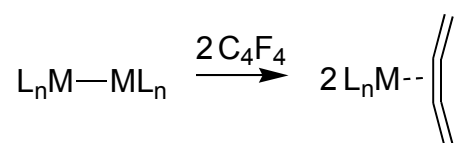
Es gibt eine Vielzahl von Untersuchungen an Mangankomplexen mit zwei bis vier Manganatomen in den Oxidationsstufen II bis V. Besonders Komplexe mit Mn_2O_2 -Einheiten wurden gezielt hergestellt, um ihre magnetischen Eigenschaften zu studieren. Hintergrund dieses Interesses ist der Versuch, das Photosystem II zu verstehen, dessen aktives Zentrum wahrscheinlich vier Manganatome in einer derartigen Bindungssituation enthält. Dieses System hat in der Photosynthese die Funktion der Oxidation von Wasser zu Sauerstoff und Protonen. Bei den zweikernigen Modellsystemen wurde durchgehend antiferromagnetische Kopplung und eine starke Abhängigkeit der Kopplungskonstante vom Mn-O-Mn-Winkel an den Oxo-Brücken beobachtet. [83] Die Werte für J liegen zwischen -78 und -188 cm^{-1} für Mn(IV)-Dimere mit zwei Oxo-Brücken und einem weiteren verbrückenden Liganden (meist mit einer Carboxylgruppe). Ein Komplex mit einer einzelnen, linearen Oxo-Brücke zwischen zwei Mn(IV)-Zentren, wie sie die Verbindungen **43**, **44** und **45** enthalten, ist bisher nicht beschrieben. Die auffälligen Abweichungen (hoher g -Faktor, große Wechselwirkung) der hier bestimmten Werte von den Literaturwerten für Mn(IV)-Dimere können in dieser deutlich unterschiedlichen Bindungssituation begründet sein. Ein Mn(III)-Dimer mit einer linearen Oxo-Brücke ($[(\text{Mn}(\text{CN})_5)_2\text{O}]^{6-}$) zeigt ebenfalls stark antiferromagnetisches Verhalten. [76] Die magnetische Suszeptibilität wurde dort allerdings nicht temperaturabhängig gemessen.

[‡] Die paramagnetische Verunreinigung wird idealisiert als Verbindung mit Curie-Verhalten, $S=3/2$, derselben molekularen Masse wie **45** und demselben g -Faktor angenommen.

3.6. Übergangsmetallkomplexe von Tetrafluorbutatrien

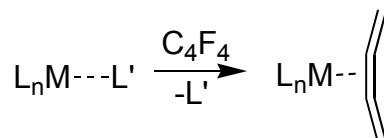
3.6.1. Synthesestrategie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Möglichkeiten untersucht, freies Tetrafluorbutatrien (**4**) an Metalle zu koordinieren: Insertion in Metall-Metall-Bindungen (Schema 26), Substitution eines schwächer gebundenen Liganden (Schema 27) und Addition an koordinativ ungesättigte Metallzentren (Schema 28).



Schema 26 Versuche zur Insertion von **4** in Metall-Metall-Bindungen

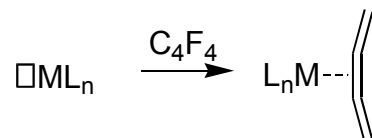
Die Versuche zur Insertion in Metall-Metall-Bindungen umfassten Umsetzungen von **4** mit $[(Mo(CO)_2Cp)_2]$, $[(Mo(CO)_3Cp)_2]$, $[(Mo(CO)_2Cp^*)_2]$, und $[Co_2(CO)_8]$. Keine der versuchten Umsetzungen führte zu einem neuen Produkt. Es wurde keine Reaktion bzw. langsame Zersetzung von **4** beobachtet.



Schema 27: Versuche zur Darstellung von Tetrafluorbutatrienkomplexen durch Ligandensubstitution

Es wurde versucht, folgende Liganden durch **4** zu ersetzen: THF aus $[MnCp(CO)_2(thf)]$, Ethen aus $[Pt(PPh_3)_2(C_2H_4)]$ und Cycloocta-1,5-dien (COD) aus $[Ni(dmpe)(COD)]$. In den ersten beiden Versuchen konnte keine Reaktion beobachtet werden, Ni(0) hingegen scheint die Zersetzung bzw. Polymerisation perfluorierter Kumulene zu katalysieren. Ein Überschuss von **4** wurde bei -40 °C zu einem unlöslichen Feststoff umgewandelt, die überstehende Lösung zeigte keine ^{19}F NMR-Signale. Eine analoge Zersetzung wurde mit TFA beobachtet. Bei tieferen Temperaturen findet keine Reaktion statt. DFA hingegen bildet mit $[Ni(bipy)(COD)]$ (bipy: 2,2'-Bipyridyl) einen Komplex der Struktur $[Ni(bipy)(DFA)_2]$, der bisher nur

durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde und bei Erwärmung über -35 °C zerfällt. [86]



Schema 28: Versuche zur Darstellung von Tetrafluorbutatrienkomplexen durch Addition

Die erfolgreichsten Versuche waren die Umsetzung mit Vaskas Komplex **46** und seinem Rhodiumanalogon **47** (Abschnitt 3.6.2.).

3.6.2. Carbonyl-bis(triphenylphosphin)-(tetrafluorbutatrien)-chloro-iridium(I) und –rhodium(I)

Synthese und Struktur

30 Äquivalente **4** wurden mit Tetrakis(η^2 -*cis*-cycloocten)- μ -dichloro-diiridium(I) in Toluol bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Reaktionsmischung enthielt eine Vielzahl von fluorhaltigen Verbindungen (nach ^{19}F NMR), von denen eine durch Chromatographie auf Kieselgelplatten isoliert werden konnte. Die NMR-Spektren wiesen auf einen Tetrafluorbutatrienkomplex mit unsymmetrischer Umgebung bezüglich der Achse des Trienliganden (vier verschiedene ^{19}F NMR-Signale mit Kopplungen untereinander) hin. Nachdem aus einer Mischung von Deuteriochloroform und Hexan einige Einkristalle der Verbindung gezüchtet werden konnten, gab eine Röntgenstrukturanalyse Aufschluss über die Struktur (Abb. 19).

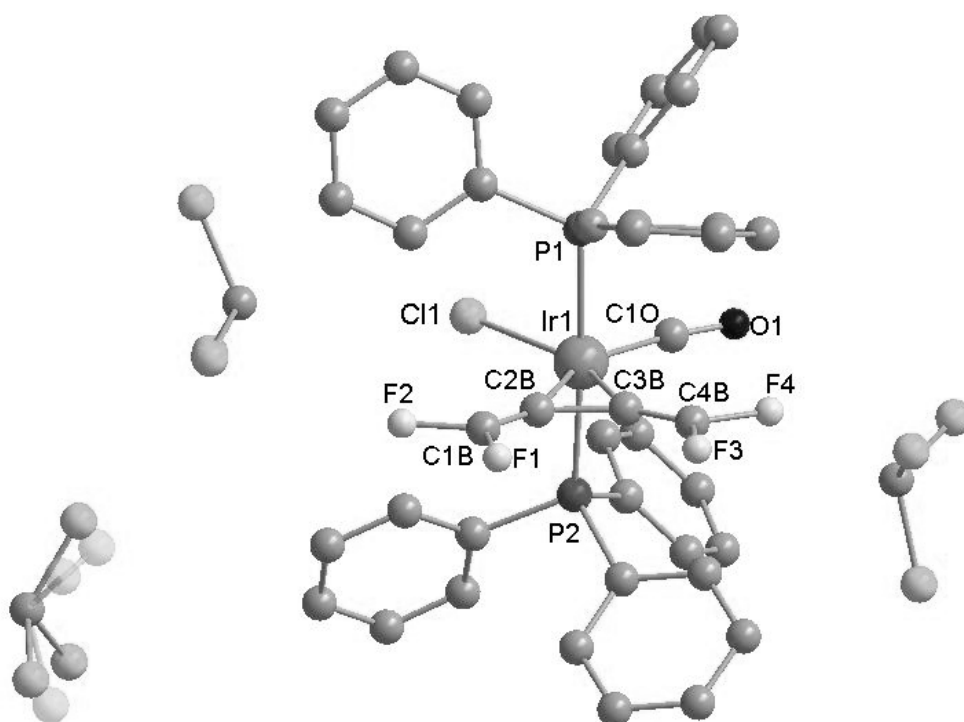


Abb. 19: Kristallstruktur von **49** · 3 CDCl₃

Zunächst wurde ein Distickstoffkomplex angenommen, da es auf den ersten Blick keine Quelle für den Carbonylliganden gibt. Zwei Möglichkeiten bieten sich an: Reaktion mit Sauerstoff- oder Wasserspuren während der Bildung von **49** oder Reaktion eines Zwischenprodukts mit Luft auf der Kieselgelplatte. Die erste Möglichkeit ist wahrscheinlicher, denn die ^{19}F -Signale von **49** sind bereits vor der Chromatographie in der Mischung zu beobachten. Die Ausbeute an **49** ist gering (ca. 5%). Nachdem die Verbindung identifiziert war, wurde eine gezielte Synthese versucht:

49 und **50** werden effizienter durch Reaktion von **4** mit 16-Elektronen-Komplexen dargestellt. Verwendet wurden Vaskas Komplex ($[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]$, **46**) und das Rhodium-Analogon ($[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]$, **47**).

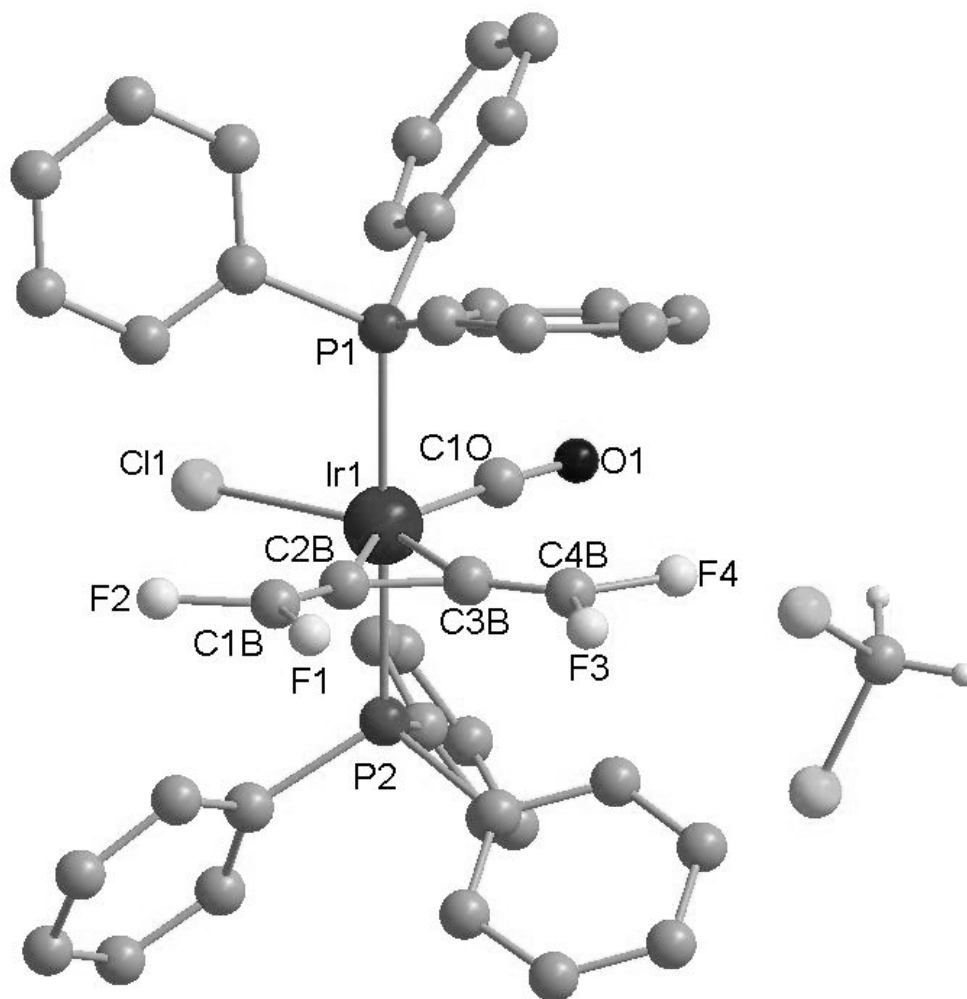


Abb. 20: Kristallstruktur von **49** · CH_2Cl_2

Beide Verbindungen zeigen eine sehr ähnliche Molekülstruktur im Festkörper. Die Kristallstrukturen (Abbildungen 20 und 21) unterscheiden sich im Wesentlichen in der Art des Solvats ($\mathbf{49} \cdot 3 \text{CDCl}_3$, $\mathbf{49} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ und $\mathbf{50} \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$). Dies wirkt sich auch auf das Kristallsystem aus, $\mathbf{49} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ und $\mathbf{49} \cdot 3 \text{CDCl}_3$ kristallisieren monoklin und $\mathbf{50} \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ triklin. Die Abbildungen 19 und 20 zeigen die beiden Dichlormethansolvate. Ein weiterer, kleinerer Unterschied zwischen $\mathbf{49}$ und $\mathbf{50}$ besteht in der leichten Neigung der axialen Triphenylphosphingruppen hin zum Butatrienliganden in $\mathbf{50}$ (Winkel (P1-Rh1-P2) = 174.2°), während die P-Ir-P-Einheit in $\mathbf{49}$ fast linear aufgebaut ist (178.9°). Es kann sich hierbei um Packungseffekte, hervorgerufen durch die unterschiedliche Anzahl der Dichlormethanmoleküle im Kristall, handeln.

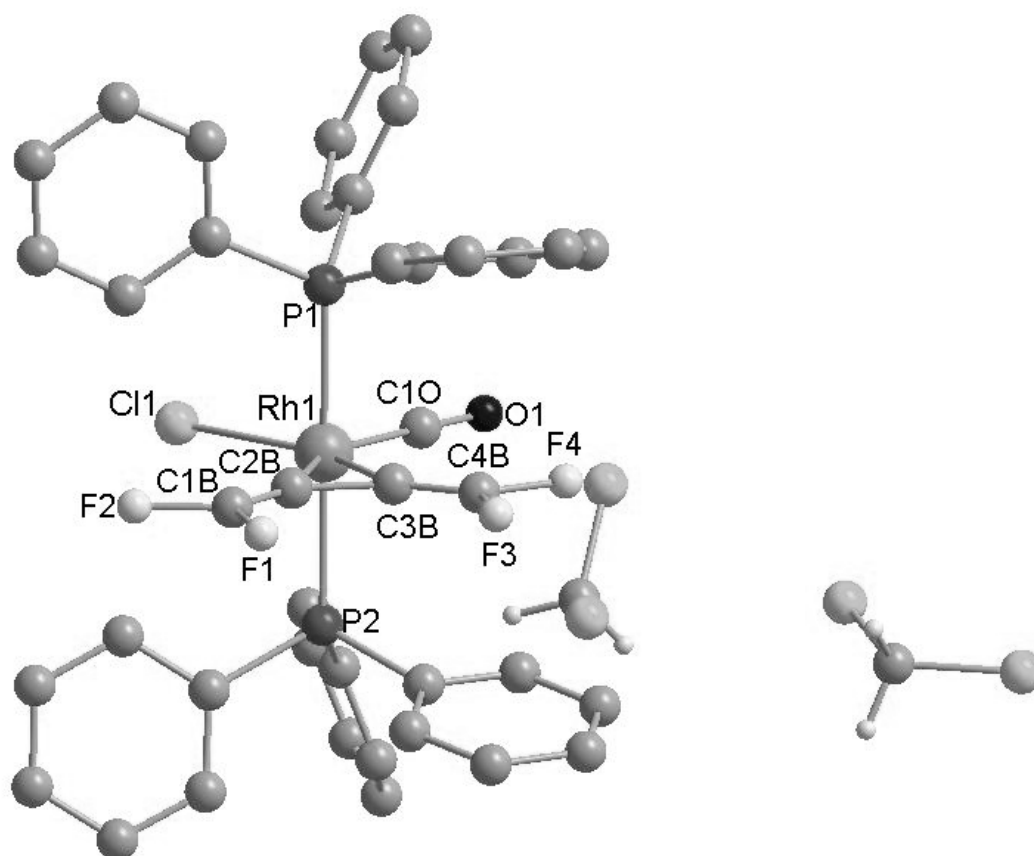


Abb. 21: Kristallstruktur von $\mathbf{50} \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

In den restlichen strukturellen Eigenschaften zeigen sich die beiden neuen Butatrienkomplexe als fast identisch, was sich auf die große Ähnlichkeit der Metallzentren zurückführen lässt (Atomradius (Metall) in Å: 1.345 (Rh), 1.357 (Ir), Elektronegativität (Pauling) : 2.28 (Rh), 2.20 (Ir)). [70]

Tab.11: Bindungslängen in den Butatrienkomplexen und in freiem **4**

Abstand in Å	49 ^[a]	50	10 ^[14]	4 ^[23]
C1-C2	1.275(12)	1.298(9)	1.279(4)	1.3162(3)
C3-C4	1.297(12)	1.287(9)	1.283(4)	1.3162(3) ^[b]
C2-C3	1.412(12)	1.390(9)	1.418(5)	1.2679(5)
C1-F1	1.352(10)	1.358(8)	1.352(4)	1.3198(3)
C4-F3	1.336(10)	1.353(7)	1.346(3)	1.3198(3) ^[b]
C1-F2	1.323(11)	1.326(9)	1.348(4)	1.3222(3)
C4-F4	1.329(11)	1.324(8)	1.343(4)	1.3222(3) ^[b]
C2-M ^[c]	2.112(9)	2.072(7)	2.039(3)	-
C3-M ^[c]	2.072(8)	2.034(8)	2.042(3)	-
F1-F3	3.199(1)	3.246(10)	3.356(3)	-

[a] aus **49** · CH₂Cl₂ [b] symmetrieerzeugt [c] M=Ir (**10**, **49**), Rh (**50**)

Der Butatrienligand (Abbildung 22) unterscheidet sich erwartungsgemäß deutlich vom freien Tetrafluorbutatrien (Bindungslängen in Tabelle 11). Die zentrale Doppelbindung ist durch die Koordination an das Metallzentrum stark aufgeweitet. Auch ist der Ligand nicht mehr linear aufgebaut wie das freie Trien, sondern zeigt C-C-C-Bindungswinkel von 137.5 bis 145.4 °. Die terminalen Doppelbindungen sind gegenüber dem freien Trien stark verkürzt. Die Bindung des Trienliganden ist nicht symmetrisch wie in **10**. Man sieht stattdessen unterschiedlich lange C-Ir- bzw. C-Rh-Bindungen. Dabei steht das dem Metall nähere Kohlenstoffatom (C3 in den Tabellen und Abbildungen) *trans* zum Chloroliganden. Dieser Effekt lässt sich durch den unterschiedlichen elektronischen Einfluss der anderen beiden äquatorialen Liganden erklären: der Chloroligand ist ein π -Donor (durch seine freien Elektronenpaare), der Carbonylligand ist ein π -Akzeptor (durch seine unbesetzten π^* -Orbitale). Damit findet sich am Atom C2 weniger Elektronendichte als an C3, entsprechend unterschiedlich sind die Verhältnisse in den Metall-Kohlenstoffbindungen und damit auch die Bindungsstärken. Auch die spektroskopischen Eigenschaften werden durch diesen Unterschied der beiden Seiten des Butatrienliganden beeinflusst.

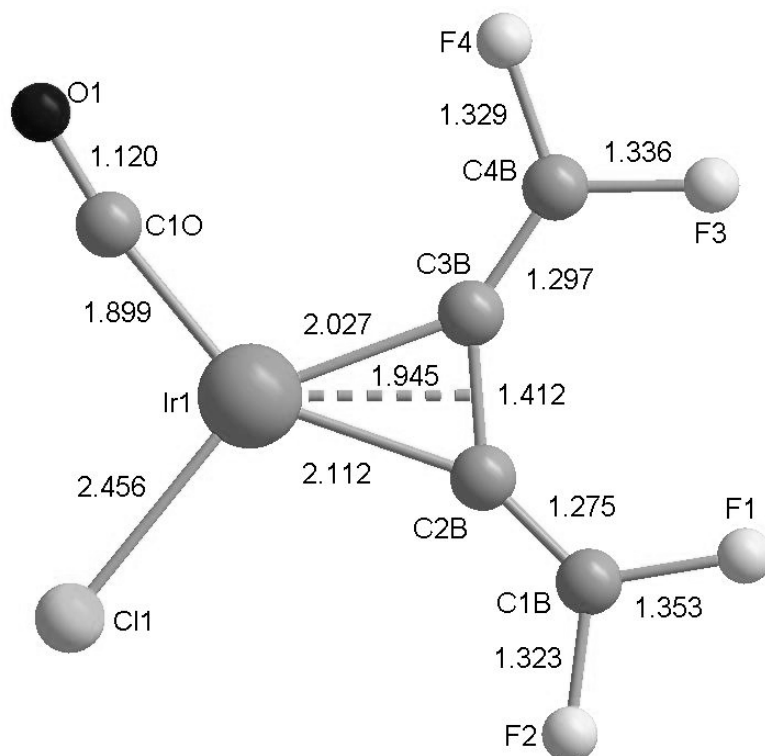
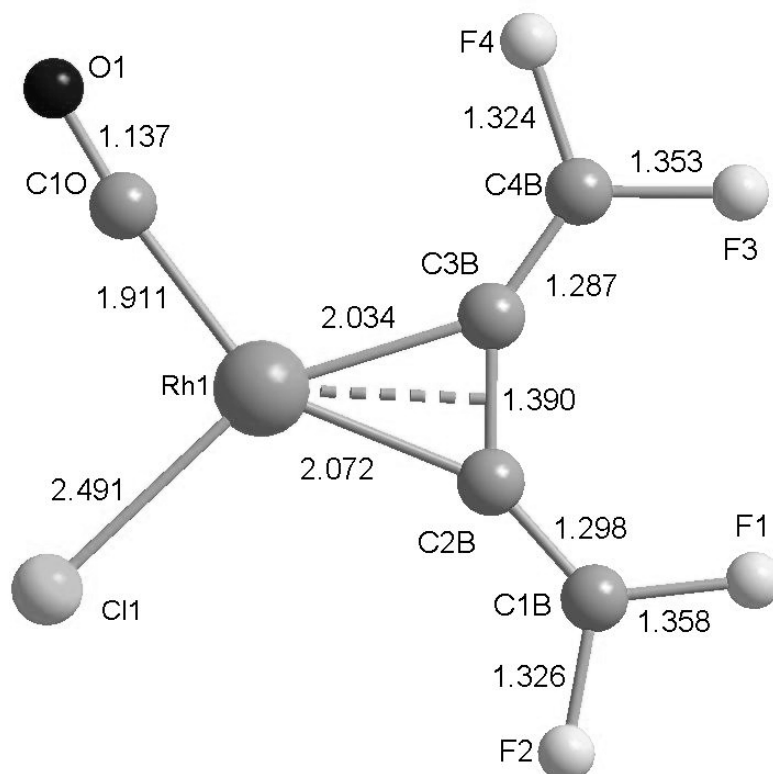
**49****50**

Abb. 22: Äquatoriale Ebene der Verbindungen **49** · CH_2Cl_2 und **50** · $2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$, Bindungslängen in Å

NMR-Spektroskopie

Der unsymmetrische Aufbau der Komplexe **49** und **50** in der äquatorialen Ebene (Abbildung 22) führt zu jeweils vier chemisch und magnetisch inäquivalenten Fluoratomen und damit zu vier ^{19}F -NMR-Signalen (chem. Verschiebungen und Kopplungskonstanten in Tabelle 12).

Tab. 12: chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten über (n) Bindungen im ^{19}F -NMR-Spektrum von **49, **50** und **10**. Zuordnung gemäß Abbildung 22 bzw. [14]**

49	F1/F3	F2/F4	F3/F1	F4/F2
F1/F3: $\delta = -91.21$	-	65.2 Hz (2)	32.1 Hz (5) [b]	3.5 Hz (5)
F2/F4: $\delta = -68.03$	65.2 Hz (2)	-	[a]	[a]
F3/F1: $\delta = -96.90$	32.1 Hz (5)	7.0 Hz (5)	-	74.1 Hz (2)
F4/F2: $\delta = -81.48$	[a]	[a]	74.1 Hz (2)	-
50	F1/F3	F2/F4	F3/F1	F4/F2
F1/F3: $\delta = -90.61$	-	65.5 Hz (2)	34.3 Hz (5) [b]	[a]
F2/F4: $\delta = -66.14$	65.5 Hz (2)	-	[a]	[a]
F3/F1: $\delta = -95.93$	34.3 Hz (5) [b]	[a]	-	76.2 Hz (2)
F4/F2: $\delta = -79.87$	[a]	[a]	76.2 Hz (2)	-
10	F1/ F1'	F2/F2'	F1'/F1	F2'/F2
F1/F1': $\delta = -102.37$	-	95.5 Hz (2)	35.5 Hz (5) [b]	4.5 Hz (5)
F2/F2': $\delta = -72.46$	95.5 Hz (2)	-		

[a]: Kopplung nicht aufgelöst [b]: Kopplung durch den Raum

Diese lassen sich in zwei Gruppen unterteilen, zugehörig zu den „nach vorn“, vom Metallzentrum weg zeigenden Fluoratomen F1 und F3 und den parallel zur Längsachse des Liganden „zur Seite“ zeigenden Fluoratomen F2 und F4. Die ersten beiden F—Atome zeigen Signale im Tieffeldbereich des Spektrums (–65 bis –85 ppm), die beiden anderen im Hochfeldbereich (–90 bis –100 ppm). Wie die unterschiedlichen Bindungslängen lassen sich auch die chemischen Verschiebungen zum Teil mit den *trans*-Effekten der Carbonyl- bzw. Chloroliganden erklären. *Trans* zum Carbonylliganden kann eine geringere Elektronendichte an den dort koordinierten Atomen (C1B, C2B, F1, F2) und damit eine stärkere Tieffeldverschiebung der Signale erwartet werden. Den umgekehrten *trans*-Effekt hat der Chloroligand auf die Signale für C3B, C4B, F3 und F4. Da die Elektronendichte aber nicht den einzigen Einfluss auf die chemische Verschiebung darstellt (siehe Anhang, 6.2.2.), ist eine Zuordnung der Signale zu einer Seite des Trienliganden nur über die *trans*-Effekte nicht möglich. Eine genaue Simulation der chemischen

Verschiebungen über quantenchemische Rechnungen könnte Klarheit schaffen, ist uns bisher aber nicht gelungen.

Zwischen den beiden „nach vorn“ zeigenden Fluoratomen findet sich eine erstaunlich große Kopplungskonstante (für eine 5J -Kopplung), die sich nur mittels einer Wechselwirkung „durch den Raum“ (through-space-coupling) erklären lässt. Solche Kopplungen sind schon bei vielen Molekülen mit relativ kleinen F-F-Abständen beobachtet worden. [73, 87] Den Mechanismus der Kopplung schreibt man hier nicht der Vermittlung über die Bindungen, sondern der Überlappung der freien Elektronenpaare am Fluor zu. So konnte bereits eine Kopplung von ca. 17 Hz gefunden werden (formal über 398 Bindungen), da in dem betreffenden Molekül (einem Protein) die starre Struktur zu einer Annäherung der beiden Fluoratome auf 2.98 Å führt. [88, 89]

Das ^1H -NMR-Spektrum ist unspektakulär, es zeigt die Multipletts der Aromatenprotonen am Triphenylphosphinliganden (2 Gruppen im Intensitätsverhältnis 2:3, konsistent mit 12 *meta*- sowie 18 *ortho*- und *para*-H-Atomen).

Das ^{31}P -NMR-Spektrum enthält erwartungsgemäß jeweils nur ein Signal, da die beiden Triphenylphosphingruppen chemisch und magnetisch äquivalent sind (Spiegelebene in der äquatorialen Ebene der Komplexe bei Annahme freier Rotation der Phenylgruppen). Die Aufspaltung des Signals ist komplex und konnte nicht einzelnen Kopplungspartnern zugeordnet werden. Das ^{31}P -Signal von **50** zeigt eine zusätzliche Aufspaltung (Dublett, 87 Hz) durch Kopplung zum Zentralatom (^{103}Rh , spin $\frac{1}{2}$, 100% natürliche Häufigkeit). Besonders schwierig gestaltete sich die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale: Im ^1H -entkoppelten Spektrum sind die Signale des Butatrienliganden nicht zu sehen. Dies kann man auf die geringe Konzentration der Proben und die im Vergleich sehr hohe Intensität der Signale der aromatischen C-Atome zurückführen (6 Phenylgruppen, deren Signale durch den NOE noch verstärkt werden). Aus demselben Grund ist das Carbonylkohlenstoffatom in diesen Spektren kaum zu erkennen. Interessant ist die Aufspaltung der ^{13}C -Signale der Phenylgruppen: Die Signale der direkt am Phosphor gebundenen bzw. *ortho* oder *meta* dazu stehenden Aromaten-C-Atome sind zu Triplets aufgespalten. Erwartet würden Dubletts (^{31}P , spin $\frac{1}{2}$, natürliche Häufigkeit 100%). Die unerwartete Aufspaltung lässt sich auf eine sehr große Kopplungskonstante zwischen den beiden äquivalenten Phosphoratomen zurückführen (einige kHz). Ein derartiges Spinsystem

kann bei Kopplungspartnern die beobachteten „Pseudotriplets“ erzeugen. Ähnliche Effekte sind schon bei mehreren trans-Bisphosphankomplexen gefunden worden. [90]

Bei ^{19}F -Entkopplung werden die Signale der Carbonyl- und Butatrienliganden deutlich sichtbar. Dabei sind die Signale der CF_2 -Gruppen, wiederum durch den NOE, um einiges stärker als die Signale der zentralen Kohlenstoffatome C2B und C3B. Alle direkt am Metall gebundenen Kohlenstoffatome (C2B, C3B und das Carbonylkohlenstoffatom) zeigen die erwartete Triplett-Aufspaltung durch Kopplung mit den beiden äquivalenten Phosphoratomen. In **50** gibt es auch hier die zusätzliche Aufspaltung in Dubletts auf Grund der Kopplung zum Rhodiumatom. Bei den Signalen des Trienliganden zeigt sich auch der elektronische Effekt der Koordination an das Zentralmetall: Die direkt am Metall gebundenen Atome C2B und C3B sind stark hochfeldverschoben (55-70 ppm gegenüber 147 ppm im freien Trien). Die unterschiedlichen *trans*-Effekte der übrigen Liganden in der äquatorialen Ebene (siehe oben, ^{19}F -Spektrum) führen zu unterschiedlicher chemischer Verschiebung der beiden zentralen C-Atome. Auch die Kopplungskonstante zum Phosphor ist für eines der zentralen C-Atome deutlich größer als für das andere. Interessanterweise findet man für die endständigen Kohlenstoffatome C1B und C4B in **49** nur ein ^{13}C -Signal bei 148.5 ppm. Auch in **50** sind die beiden Signale nur 0.15 ppm voneinander entfernt.

Die Zuordnung der ^{19}F - zu den ^{13}C -Signalen wurde über zweidimensionale NMR-Spektroskopie (hmqc- und hmhc-Spektren von **49**) bestätigt. So zeigt sich eine Korrelation aller vier ^{19}F -Signale mit dem einen ^{13}C -Signal bei 148.5 ppm ($^{19}\text{F}\{^{13}\text{C}\}$ hmqc) für C1B / C4B, sowie Korrelation über zwei bis vier Bindungen (hmhc).

Weitere spektroskopische Methoden

Infrarotspektren der Dichlormethan-Lösungen von **49** und **50** zeigen je eine Bande für die Carbonylstreckschwingung bei 2015 bzw. 2044 cm^{-1} . Diese Banden finden sich auch in Feststoff-IR-Spektren bei 2011 bzw. 2045 cm^{-1} und im Ramanspektrum bei 2006 bzw. 2047 cm^{-1} wieder. Der Unterschied in den Wellenzahlen ist konsistent mit der Elektronegativität der beiden Zentralatome: Iridium ist etwas elektropositiver als Rhodium, deshalb wird die π -Rückbindung zum Carbonylliganden in **49** stärker als in **50** ausfallen. Da diese Rückbindung in ein antibindendes Orbital erfolgt, geht mit einer stärkeren Rückbindung (**49**) eine Schwächung der Carbonyl-

Dreifachbindung einher. Eine schwächere Bindung führt zu einer Bande bei geringeren Wellenzahlen für die Valenzschwingung. Der analoge Iridiumkomplex mit einem Tetrafluorethenliganden besitzt eine Carbonyl-Streckschwingungsbande bei 2040 cm^{-1} (in KBr). [91] Damit kann man Tetrafluorethen als stärkeren π -Akzeptor, verglichen mit **4**, bezeichnen. Außer der Carbonylbande sind die Streck-schwingungen der zentralen und terminalen Doppelbindungen im Trienliganden bei 1700 und 1820 cm^{-1} (**49**) bzw. 1703 und 1843 cm^{-1} (**50**) zu beobachten. Die große Anzahl an Banden im Bereich 400 bis 1500 cm^{-1} lässt keine eindeutige Zuordnung z.B. der C-F-Schwingungen zu.

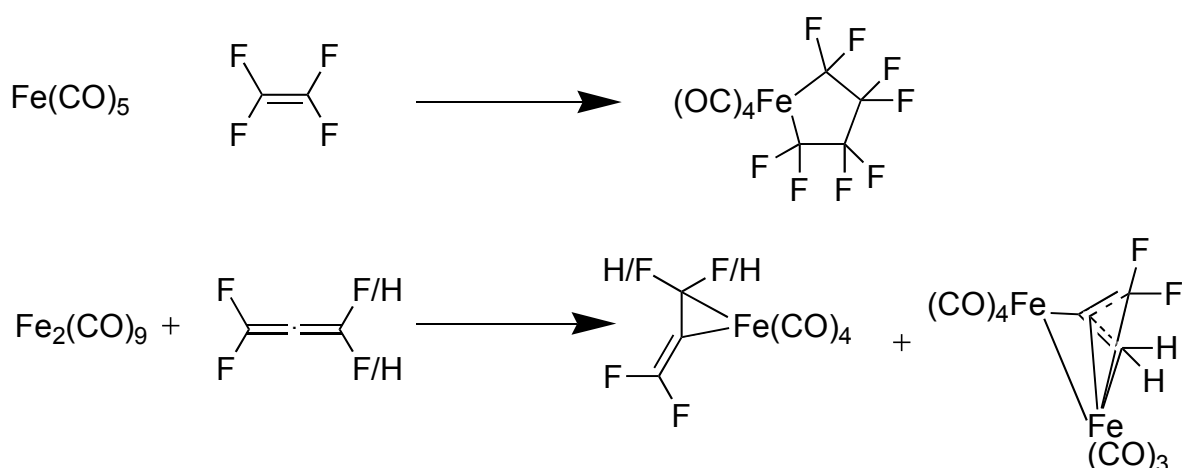
Die Massenspektren der beiden Komplexe zeigen den Molpeak (für **49**, $m/z = 904$) bzw. den Molpeak nach Abspaltung des Carbonylliganden (für **50**, $m/z = 786$). Die Abspaltung des Trienliganden und der Triphenylphosphingruppen kann ebenfalls beobachtet werden. Das jeweils intensivste Signal in den Massenspektren liefert $[\text{PPh}_3]^+$ bei $m/z = 262$.

Chemische Eigenschaften

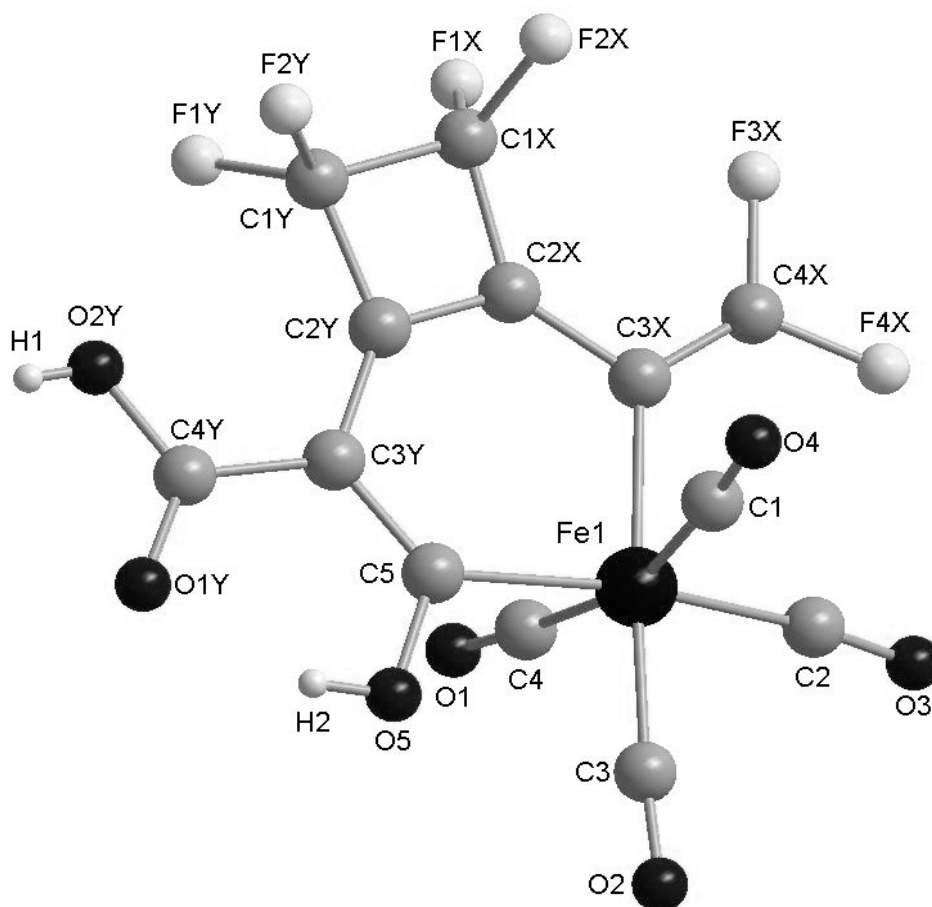
Die Verbindungen **49** und **50** sind relativ stabil gegen Luft und Wasser. Triphenylphosphin (5 Äquivalente) verdrängt bei Raumtemperatur in Toluol nicht den Trienliganden aus **49**.

3.6.3. Ein unerwarteter Eisenkomplex

Der Versuch, **4** mit Enneacarbonyldieisen zur Reaktion zu bringen, schien zunächst erfolglos. Nach einiger Zeit konnten jedoch in einem der Ansätze farblose Kristalle beobachtet werden. Es handelte sich um Einkristalle, wie durch Röntgenbeugung gezeigt werden konnte. Die Kristallstruktur (Abbildung 23) zeigt eine unerwartete Verbindung: ein Dimer von **4**, umgelagert und zum Teil hydrolysiert, das unter Einbau einer Carbonyl-Einheit einen Metallacyclohexadienring gebildet hat (**51**). Der Versuch ließ sich nicht erfolgreich reproduzieren, alle weiteren Ansätze ergaben weder Kristalle, noch konnten die NMR-Signale von **51** in den Reaktionsmischungen beobachtet werden. Wahrscheinlich ist die Bildung von **51** abhängig von einer bestimmten Konzentration von **4** und Wasser im Lösungsmittel, die bisher nicht wieder erreicht werden konnte. Die Reaktion von fluorierten Alkenen mit Eisenzentren hat schon häufig zu unerwarteten Produkten geführt (Schema 29), so reagiert z.B. Tetrafluorethen mit Pentacarbonylisen zu einem Perfluorerracyclopentan mit vier Carbonylliganden am Eisen. [92] Fluorierte Allene hingegen (TFA, DFA) koordinieren in der Reaktion mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit einer Doppelbindung an das Tetracarbonylisenfragment. DFA zeigt allerdings auch hier auffälliges Verhalten, es bildet ein weiteres Produkt, einen zweikernigen Eisenkomplex, in dem DFA nun als Allylligand vorliegt. [21]



Schema 29: Reaktion von Eisencarbonylen mit fluorierten Alkenen

Abb. 23: Kristallstruktur von **51**

Struktur

Das Eisenatom ist annähernd oktaedrisch koordiniert, mit zwei Carbonylliganden in axialer Position und zwei Carbonylliganden sowie den beiden Kohlenstoffatomen im Ferracyclohexadienring in der äquatorialen Ebene. Die Bindungen zu den axialen Carbonylliganden nehmen einen Winkel von 164° zueinander ein. In der äquatorialen Ebene stehen die Bindungen annähernd rechtwinklig, die größte Abweichung zeigen die Bindungen im Sechsring mit 95.5° . Mit der Annahme von Doppelbindungen zwischen C2X und C2Y, zwischen C3X und C4X sowie zwischen C3Y und C5 (begründet durch die kurzen Bindungslängen um 1.3 \AA) sind alle Kohlenstoffatome im Ring sp^2 -hybridisiert. Entsprechend sind die C-C-C-Bindungswinkel im Ring alle nah an 120° ($116.7 - 130.4^\circ$). Der Ring ist annähernd planar, wie man es für ein konjugiertes System mit moderater Ringspannung erwarten sollte. Im Kristall liegen auch die frei drehbare Carboxylgruppe um C4Y und die OH-Gruppe an C5 in dieser Ebene. Der Grund dafür ist die Konjugation der C4Y-O1Y-Doppelbindung mit dem restlichen π -System, vor allem aber die

Wasserstoffbrückenbindungen, intramolekular zwischen O1Y und der OH-Gruppe und intermolekular zwischen den Carboxylfunktionen zweier Moleküle (Abbildung 24). **51** verhält sich demnach im Festkörper wie die meisten anderen Carbonsäuren. Der Vierring ist annähernd planar und entsprechend der Formulierung als Cyclobuten gegenüber der quadratischen Form gestaucht. Die F-C-F-Winkel liegen im Bereich von 105.0 bis 107.1 °. Damit weicht die doppelt gebundene CF₂-Gruppe (C4X,F3X,F4X) vom idealen 120 °-Winkel für ein sp²-hybridisiertes Kohlenstoffatom ab, ein Effekt, der in allen endständigen CF₂-Gruppen in dieser Arbeit beobachtet werden kann.

Spektroskopie und chemisches Verhalten

Die Fluoratome sind im ¹⁹F-NMR-Spektrum deutlich als vier Signale (zwei CF₂-Gruppen im Vierring und die beiden F-Atome der Difluormethylengruppe) zu erkennen. Die geringe Menge des Produktes machte die Aufnahme von ¹³C-NMR-Spektren unmöglich. Die Verbindung ist gut in Diethylether und THF löslich. Bei Luftkontakt färbt sich die gelbe Lösung grün. Das ¹⁹F NMR-Spektrum verändert sich dabei bezüglich der chemischen Verschiebungen, während die Kopplungskonstanten fast gleich bleiben, ebenso ändert sich die Lage der CO-Valenzbande im IR-Spektrum der Lösung um 10 Wellenzahlen, die Form der Bande bleibt aber erhalten.

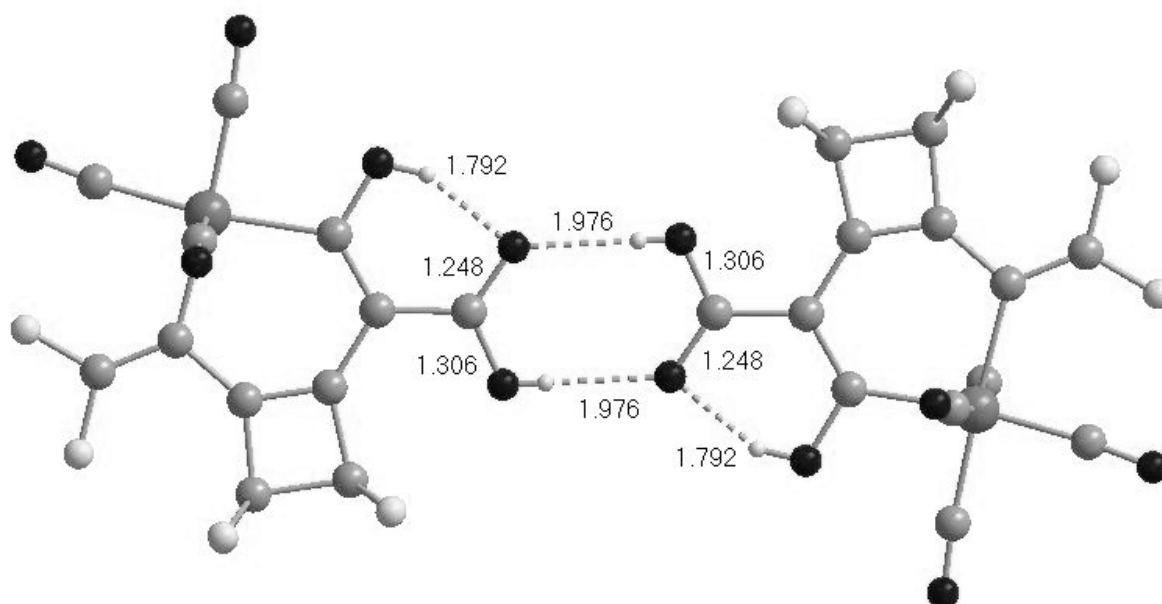


Abb. 24: Wasserstoffbrücken im Kristall von **51**, Bindungslängen in Å

Damit kann man vermuten, dass sich bei der Reaktion mit Luft die Oxidationsstufe am Eisen ändert und das π -System im Ring umlagert. Eine weitere Hydrolyse ist ausgeschlossen (keine ^{19}F -Signale verschwinden) ebenso ein Verlust von Carbonylliganden am Eisen (keine Veränderung der IR-Bandenform).