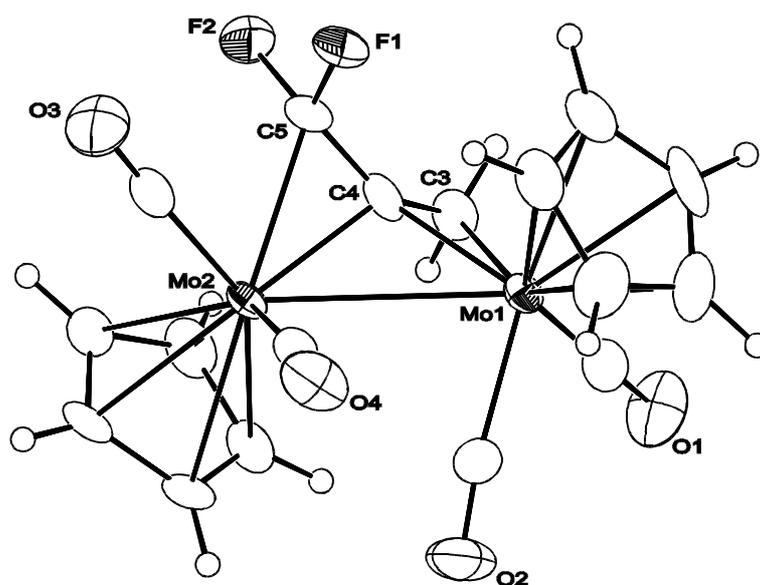


### 3 Spezieller Teil

#### 3.1 Problemstellung und Zielsetzung

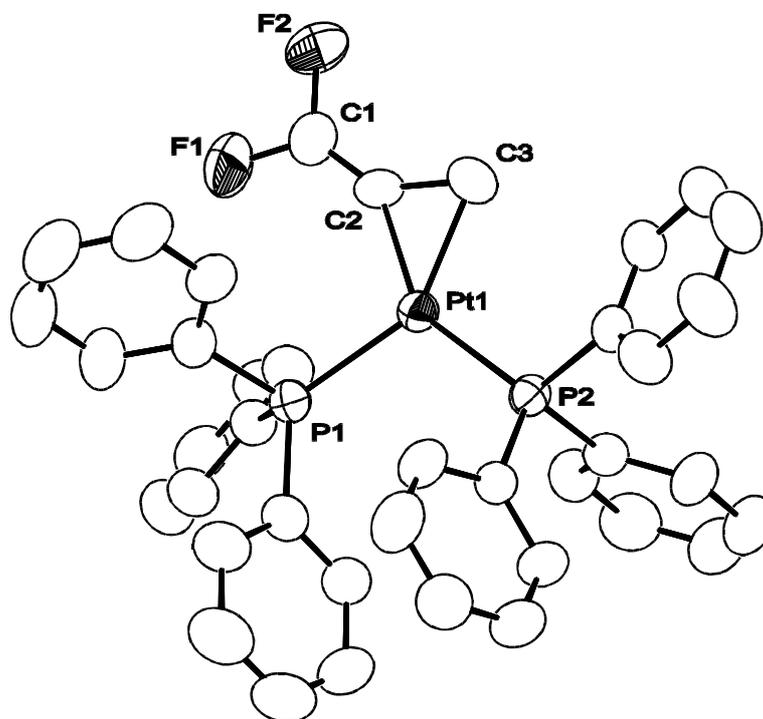
Im Rahmen von Untersuchungen von Fluorsubstitutionseffekten an kleinen organischen Molekülen wurde 1997 begonnen, die Koordinationschemie von 1,1-Difluorpropadien [67] und Tetrafluorpropadien zu untersuchen. Bis zum Beginn der vorliegenden Arbeit wurden drei Übergangsmetall-Komplexe von 1,1-Difluorpropadien synthetisiert. Die Strukturen von zwei Komplexen konnten mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Abbildung 5 zeigt die Struktur eines zweikernigen Molybdänkomplex mit 1,1-Difluorpropadien als überbrückendem Liganden.



**Abbildung 1:** ORTEP-Darstellung der Struktur von  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-1,1}$ -Difluorpropadienbis[dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)molybdän] im Kristall, Schwingungselipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

In Abbildung 6 ist ein einkerniger Platinkomplex dargestellt, in dem 1,1-Difluorpropadien über die wasserstoffsubstituierte Doppelbindung an das Metall koordiniert ist. Die Synthese der beiden abgebildeten Komplexe ermöglichte den Vergleich mit den entsprechenden Komplexen mit Propadien als Liganden, die bereits im Vorfeld in anderen Arbeitsgruppen synthetisiert worden waren [49a, 49b]. Da strukturelle Unterschiede nur auf dem formalen Austausch zweier Wasserstoffsubstituenten

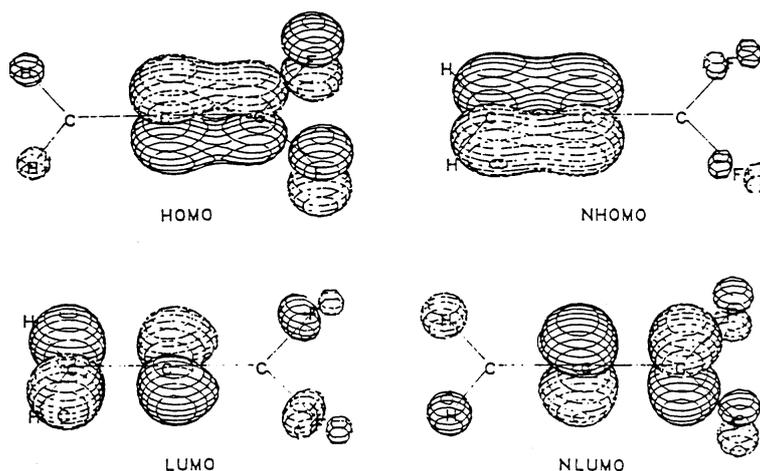
durch zwei Fluoratome basieren, kann man Abweichungen in den strukturellen Parametern direkt auf den Einfluss der Fluorsubstitution zurückführen.



**Abbildung 2:** ORTEP-Darstellung der Struktur von  $\eta^2$ -1,1-Difluorpropadienbis(triphenylphosphan)platin im Kristall, Schwingungselipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

1,1-Difluorpropadien ist von den fluorierten Propadienen als Ligand sicher am interessantesten, da man die Konkurrenz zweier unterschiedlich substituierter Doppelbindungen um eine freie Koordinationsstelle direkt an einem Molekül untersuchen kann. Möglich wäre dies alternativ auch mit  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CH}=\text{CH}_2$  als Komplexliganden, doch ist bei diesem System auch mit der Koordination zweier Metallfragmente oder mit der Reaktion des Diolefin als  $\eta^4$ -Ligand zu rechnen - Nebenreaktionen, die sicherlich interessant sein können, aber keine Aussage darüber ermöglichen, welche Doppelbindung bevorzugt koordiniert wird.

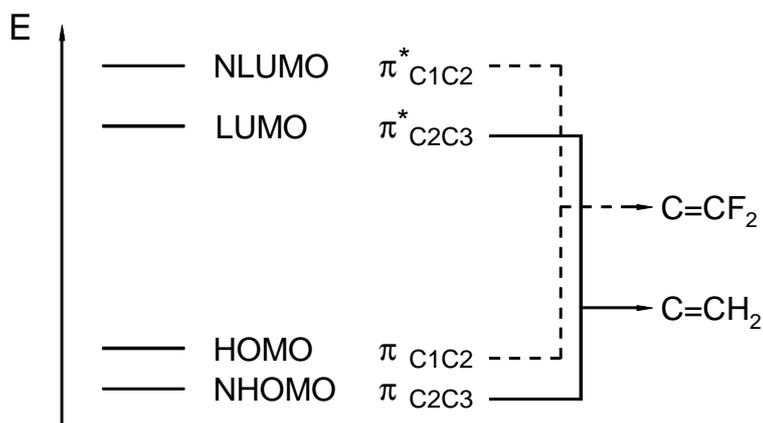
Nach *ab initio* Rechnungen tritt in 1,1-Difluorpropadien eine ungewöhnliche Grenzorbitalsituation auf (Abbildung 7). Das HOMO ist an der fluorsubstituierten Doppelbindung und das LUMO an der wasserstoffsubstituierten Doppelbindung lokalisiert [20].



<b>NLUMO</b>	<b>-5.06 eV</b>
<b>LUMO</b>	<b>-3.04 eV</b>
<b>HOMO</b>	<b>10.2 eV</b>
<b>NHOMO</b>	<b>11.49 eV</b>

**Abbildung 3:** Graphische Darstellung der Orbitale von 1,1-Difluorpropadien [20]

Die energetische Abfolge der Orbitale zeigt Schema 13.



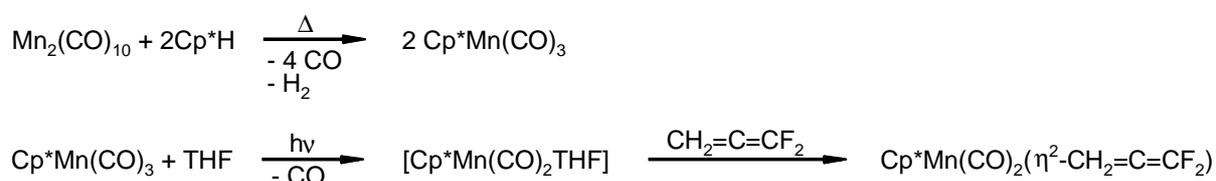
**Schema 1:** Grenzorbitalschema von 1,1-Difluorpropadien

Danach sollten elektronenreiche Metallfragmente, d.h. wenn die Rückbindung an Bedeutung gewinnt, 1,1-Difluorpropadien bevorzugt über die wasserstoffsubstituierte Doppelbindung koordinieren, an der das energetisch günstige LUMO lokalisiert ist. Die fluorsubstituierte Doppelbindung könnte im Gegensatz dazu bevorzugt an elektronenarmen Metallfragmenten koordiniert werden.

Die zusätzliche Synthese einiger Übergangsmetall-Komplexe mit Tetrafluorpropadien und Propadien als Liganden zum Vergleich mit den entsprechenden Komplexen von 1,1-Difluorpropadien sollen die Untersuchungen zum Einfluss der Fluorsubstitution vervollständigen. Hilfreich hierbei ist sicherlich die Synthese einer homologen Reihe von Metallkomplexen vom Typ:  $L_nM(\eta^2\text{-CH}_2\text{=C=CH}_2)$ ,  $L_nM(\eta^2\text{-CH}_2\text{=C=CF}_2)$ ,  $L_nM(\eta^2\text{-CF}_2\text{=C=CF}_2)$ .

### 3.2 Synthese und Struktur von Dicarboxyl( $\eta^2$ -1,1-difluorpropadien)-( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)mangan (2)

Aufgrund positiver Erfahrungen bei Arbeiten zur Koordination fluorierter Isocyanide [68] wurde für die ersten Versuche 1,1-Difluorpropadien zu koordinieren das  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Fragment ausgewählt. Die Synthese führt ausgehend von Decacarbonyldimangan in drei Schritten zu **2** (Schema 14).



**Schema 2:** Synthese von **2**

Alternativ kann **2** durch Reaktion von  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-cis-C}_8\text{H}_{14})$  mittels Substitution des cis-Cycloocten-Liganden durch 1,1-Difluorpropadien dargestellt werden. Die zweite Synthese hat gegenüber der ersten Variante den Nachteil einer geringeren Ausbeute. Zusätzlich hat es sich als schwierig erwiesen das frei gewordene cis-Cycloocten zu entfernen. Dagegen ist das Produkt, das über den solventsstabilisierten  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Komplex synthetisiert wurde, leicht durch eine Säulenchromatographie (n-Pentan / Kieselgel) mit anschließender Sublimation zu reinigen.

Zur Struktursicherung von **2** wurden u.a.  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{19}\text{F}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2** erkennt man neben dem Singulett für die 15 Protonen des Pentamethylcyclopentadienylrings bei  $\delta = 1.74$  ppm ein Signal (Singulett) bei  $\delta = 4.41$  ppm, das den beiden Protonen des 1,1-Difluorpropadien-

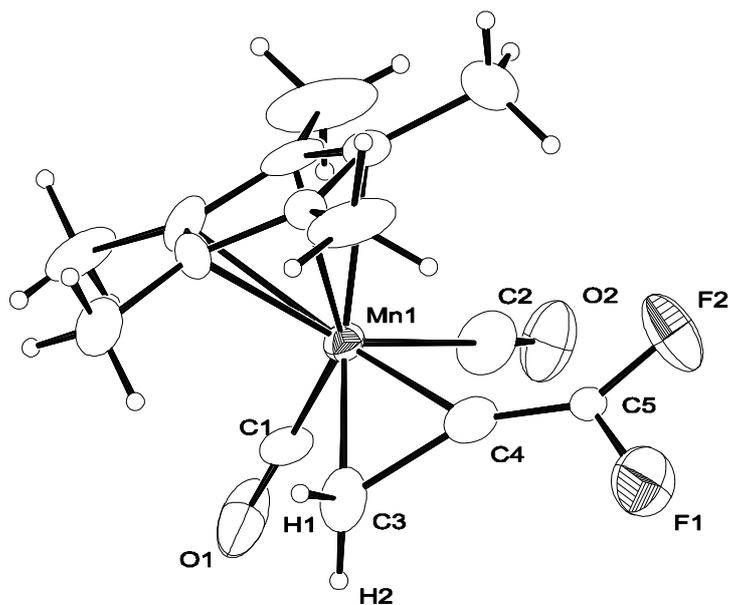
Liganden zuzuordnen ist. Das Singulett im  $^1\text{H}$ -NMR sowie das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum, in dem die Resonanzen der  $\text{CF}_2$ -Gruppe in Form zweier Dupletts bei  $\delta = -65.16$  bzw.  $-100.62$  ppm ( $^2J_{\text{FF}} = 91.0$  Hz) erscheinen, sind ein Indiz dafür, dass der 1,1-Difluorpropadien-Ligand über die wasserstoffsubstituierte Doppelbindung an das Metallfragment koordiniert ist. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR erscheinen neben den Signalen, die dem  $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -Metallfragment zuzuordnen sind ( $\delta = 233.5$  (s, CO),  $97.2$  (s, Cp),  $9.4$  (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm), die drei erwarteten Resonanzen für die Ligand-Kohlenstoffatome. Die Zuordnung erfolgte, unterstützt durch ein  $^{19}\text{F}$ - $^{13}\text{C}$ -Korrelationsexperiment, durch die unterschiedlichen Werte für die  $^1J_{\text{CF}}$ -,  $^2J_{\text{CF}}$ - bzw.  $^3J_{\text{CF}}$ -Kopplungskonstanten. Die größten Kopplungskonstanten hat das Doppelduplett bei  $\delta = 152.2$  ppm mit  $259.7$  bzw.  $259.2$  Hz. Es handelt sich demzufolge um die  $^1J_{\text{CF}}$ -Kopplung. Entsprechend handelt es sich um die Resonanz der  $\text{CF}_2$ -Gruppierung des Liganden. Das mittlere Kohlenstoffatom des Propadien-Liganden tritt bei  $\delta = 105.1$  ppm ebenfalls als Doppelduplett in Resonanz, mit einer  $^2J_{\text{CF}}$ -Kopplungskonstante von  $14.3$  bzw.  $39.2$  Hz. Bei  $\delta = 18.6$  ppm erkennt man das Signal für die  $\text{CH}_2$ -Gruppe in Form eines Dupletts mit einer Kopplungskonstante von  $^3J_{\text{CF}} = 7$  Hz. Die zweite Kopplung konnte nicht aufgelöst werden.

Im IR-Spektrum von **2** findet man die nach der Symmetrie des Moleküls erwarteten zwei sehr starken Banden für die C-O-Valenzschwingungen bei  $1988$  und  $1933$   $\text{cm}^{-1}$ ; die Bande für die Valenzschwingung der  $\text{C}=\text{CF}_2$ -Doppelbindung liegt bei  $1809$  reziproken Zentimetern.

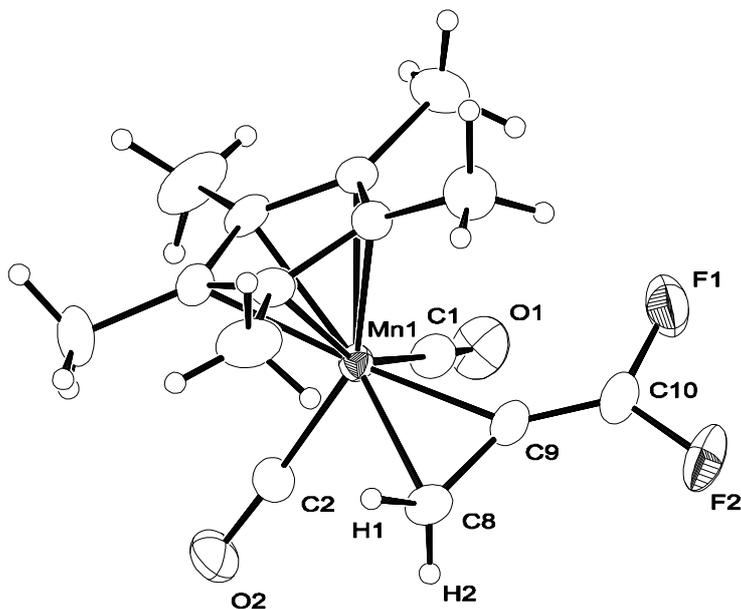
Das Massenspektrum der Verbindung zeigt den erwarteten Molpeak bei  $m/z = 322$ . Zusätzlich findet man Fragmente mit  $m/z = 296$  und  $278$ , die durch die Abspaltung von einem bzw. zwei Kohlenmonoxid-Liganden entstehen.

Durch Kristallisation aus n-Pentan bei  $-30^\circ\text{C}$  konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Abbildungen 8 und 9 zeigen die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen.

Verbindung **2** kristallisiert in Form von zwei Modifikationen nebeneinander aus. Das Kristallsystem ist in beiden Fällen monoklin. Die Raumgruppe ist bei der ersten Modifikation  $P2_1$  (Abbildung 8). In der ersten Modifikation kristallisiert eines der Enantiomere von Dicarbonyl( $\eta^2$ -1,1-difluorpropadien)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)mangan, in der Zweiten ist das Racemat von **2** auskristallisiert.



**Abbildung 4:** ORTEP-Darstellung der Struktur von **2** im Kristall, Schwingungselipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] Mn1-C3 211.9(5), Mn1-C4 194.3(3), C3-C4 164.3(2), C4-C5 135.7(2) C3-C4-C5 145.8, F1-C5-F2 107.4



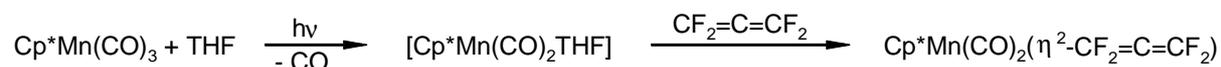
**Abbildung 5:** ORTEP-Darstellung der Struktur von **2a** im Kristall, Schwingungselipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] Mn1-C8 213.2(7), Mn1-C9 199.5(5), C8-C9 139.4(9), C9-C10 128.4(8), C8-C9-C10 142.9(6), F1-C10-F2 107.6(5)

Die zweite Modifikation kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/n$  (Abbildung 9).

Die Ergebnisse der Kristallstruktur beweisen eindeutig, dass das Kumulen an das Metallfragment koordiniert ist und zwar über die wasserstoffsubstituierte Doppelbindung. Obwohl die Qualität der Messungen nicht besonders gut ist, lassen sich einige interessante Feststellungen treffen. So ist, nach den erhaltenen Ergebnissen, das koordinierte Propadien mit  $145.8^\circ$  bzw.  $142.9^\circ$  gegenüber dem freien 1,1-Difluorpropadien stark abgewinkelt und der  $H_2C=C$ -Bindungsabstand aufgeweitet. Der Mangan-Kohlenstoff-Abstand zum zentralen Kohlenstoff ist bei beiden Modifikationen kürzer als der Mn-C-Abstand zum terminal koordinierten Kohlenstoffatom.

### 3.3 Synthese und Struktur von Dicarbonyl( $\eta^2$ -tetrafluorpropadien)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)mangan (**3**)

Die Darstellung von **3** erfolgt analog zu der Synthese des entsprechenden 1,1-Difluorpropadien-Komplexes über den  $Cp^*Mn(CO)_2THF$ -Komplex.



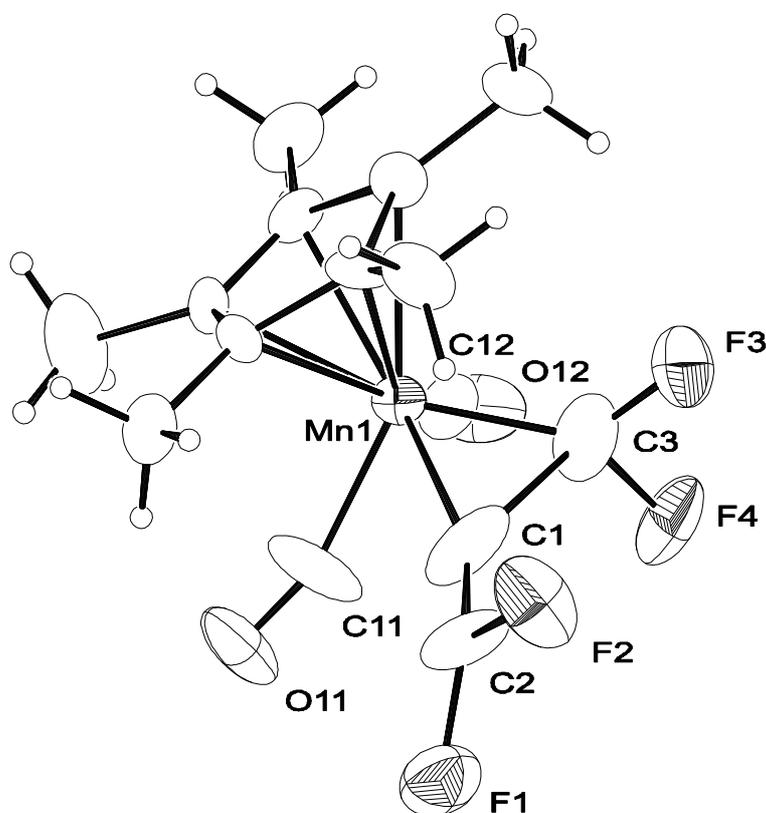
**Schema 3:** Synthese von **3**

Die Struktursicherung von **3** erfolgte u.a. mittels  $^1H$ - und  $^{19}F$ -NMR-Spektroskopie. Im  $^1H$ -NMR erscheint erwartungsgemäß nur ein Signal für die 15 Protonen des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden ( $\delta = 1.80$  ppm). Aufgrund des  $^{19}F$ -NMR-Spektrums lässt sich festhalten, dass der Tetrafluorpropadien-Ligand bei Raumtemperatur keiner Propeller-Rotation unterliegt. Man erkennt vier Signale für die vier chemisch inäquivalenten Fluorsubstituenten. Die Signale bei  $-40.84$  und  $-95.26$  ppm mit einer  $^2J_{FF}$  - Kopplungskonstante von  $57.5$  Hz sind den Fluorsubstituenten der koordinierten Doppelbindung zuzuordnen, die bei  $-86.33$  bzw.  $-92.91$  ppm ( $^2J_{FF} = 122$  Hz) den Fluoratomen der exocyclischen Doppelbindung. Das Massenspektrum von **3** zeigt bei  $m/z = 358$  das Molekülion mit einer Intensität von 21%. Zusätzlich findet man einige Peaks, die den Fragmenten  $M^+ - 2CO$

( $m/z = 302$ ),  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2^+$  ( $m/z = 246$ ),  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})^+$  ( $m/z = 218$ ) und  $\text{Cp}^*\text{Mn}^+$  (190, 100%) zuzuordnen sind.

Im IR-Spektrum findet man die erwarteten zwei Banden für die C-O-Valenzschwingung bei  $\tilde{\nu} = 2011$  und  $1961 \text{ cm}^{-1}$ . Die Valenzschwingung der unkoordinierten C-C-Doppelbindung gibt eine mittelstarke Bande bei  $1783 \text{ cm}^{-1}$ .

Der endgültige Strukturbeweis gelang durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse von Kristallen, die durch Kristallisation aus einer gesättigten Lösung von **3** aus n-Pentan bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten wurden. Das Ergebnis der Strukturverfeinerung ist in Abbildung 10 in Form einer ORTEP-Darstellung abgebildet.



**Abbildung 6:** ORTEP-Darstellung der Struktur von **3** im Kristall, Schwingungselipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] Mn1-C1 190(1), Mn1- C3 190(3), C1-C2 131(2), C1-C3 172(4), C2-C1-C3 137(3), F1-C2-F2 110(1), F3-C3-F4 96(2)

Dicarbonyl( $\eta^2$ -tetrafluorpropadien)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)mangan kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_1cn$  (unkonventionelle Aufstellung von  $Pna2_1$ , Nr.: 33). Aufgrund der relativ schlechten Qualität des Datensatzes macht die Diskussion der Bindungslängen und Bindungswinkel, auch im Vergleich zum analogen 1,1-Difluorpropadien-Komplex (**2**), nur wenig Sinn. Dies erkennt man

beispielsweise an dem Abstand C1-C3, der mit 172(4) pm weit von der Realität entfernt ist. Die Qualität der Kristallstrukturanalyse lässt außer der Feststellung, dass Tetrafluorpropadien an das Metallfragment koordiniert werden konnte und dass es im Zuge der Koordination die ursprüngliche Linearität verliert, keine weitere Interpretation der Bindungsverhältnisse in **3** zu.

### 3.4 Darstellung von CpMn(CO)<sub>2</sub>-Komplexen von Propadien, 1,1-Difluorpropadien und Tetrafluorpropadien

Da aufgrund der nicht besonders guten Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen Dicarbonyl( $\eta^2$ -1,1-difluorpropadien)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)mangan (**2**) und Dicarbonyl( $\eta^2$ -tetrafluorpropadien)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)mangan (**3**) ein genauer Vergleich der Bindungsparameter der Komplexe nicht möglich war, wurden die entsprechenden Komplexe mit „CpMn(CO)<sub>2</sub>“ als Metallfragment synthetisiert. Nach vorhandenen Erfahrungswerten sollten diese Verbindungen ein besseres Kristallisationsverhalten als die Cp\*-Varianten aufweisen, d.h. bessere Kristalle für eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung ergeben [69]. Die Synthese der drei Propadien-Mangan-Komplexe erfolgte analog zu den Verbindungen **2** und **3** über den solventsstabilisierten Dicarbonylmangan-Komplex CpMn(CO)<sub>2</sub>THF. CpMn(CO)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=C=CH<sub>2</sub>) wurde bereits früher von Hermann *et al.* durch die Reaktion von Diketen mit CpMn(CO)<sub>2</sub>THF synthetisiert (Schema 10) [53].

#### 3.4.1 Struktur von Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -propadien)mangan (**4**)

Zur Struktursicherung von **4** wurden <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren aufgenommen. Die fünf Protonen des Cyclopentadienyl-Liganden treten bei  $\delta = 3.90$  ppm in Resonanz. Die zwei Protonen der koordinierten Doppelbindung des Propadien-Liganden erscheinen bei  $\delta = 1.59$  ppm als Triplett mit einer <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> - Kopplungskonstanten von 1.8 Hz. Die chemisch inäquivalenten Protonen der nicht koordinierten Doppelbindung ergeben, durch eine <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> - Kopplung mit den anderen Protonen, zwei Triplettts vom Duplett bei  $\delta = 6.31$  und 5.71 ppm. Die entsprechenden <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> - bzw. <sup>4</sup>J<sub>HH</sub>

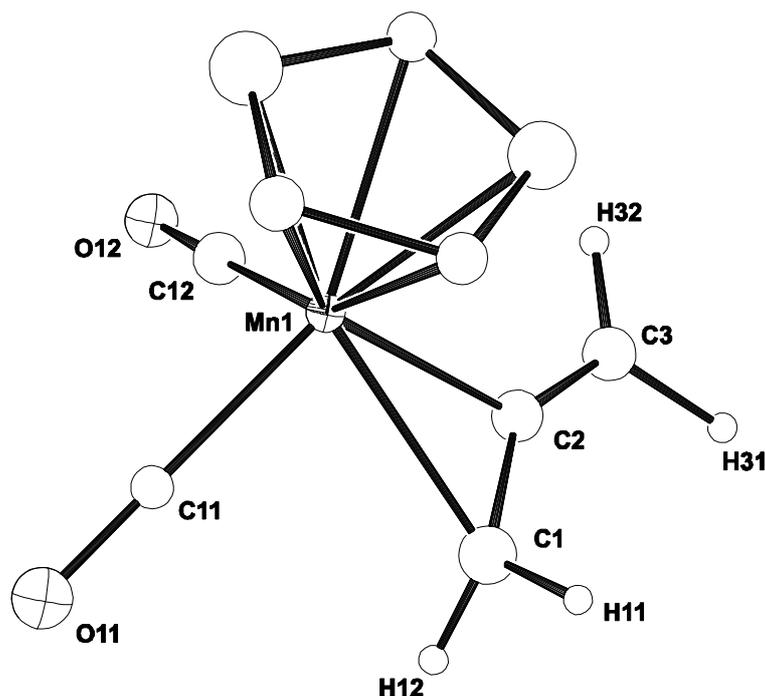
- Kopplungskonstanten betragen 1.8 und 3.4 Hz. Im  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) findet man bei  $\delta = 231.9$  (CO) und  $85.5$  (Cp,  $^1J_{\text{CH}} = 178$  Hz) ppm die Resonanzen der Kohlenstoffatome des Metallfragments. Das Signal für das zentrale Kohlenstoffatom des Propadien-Liganden ist mit  $\delta = 169.5$  ppm stark tieffeld verschoben. Das Kohlenstoffatom der nicht koordinierten Methylen-Gruppe tritt bei  $\delta = 105.9$  ppm, das Kohlenstoffatom der koordinierten Methylen-Gruppe bei  $\delta = 5.8$  ppm in Resonanz. Die  $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante beträgt jeweils 160 Hz. Die Kopplungskonstanten wurden durch ein nicht wasserstoffentkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in  $d_8$ -Toluol, im Rahmen von temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen (siehe unten), ermittelt. Die chemischen Verschiebungen der verschiedenen Kohlenstoffatome sind durch die Änderung des Lösungsmittel leicht verschoben (siehe Experimenteller Teil).

Das Massenspektrum von **4** belegt die Bildung des erwarteten Produktes mit dem Molpeak bei  $m/z = 216$ . Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -propadien)mangan zeigt das klassische Zerfallsmuster von Übergangsmetall-Carbonyl-Verbindungen mit den Fragmenten  $\text{M}^+\text{-CO}$  ( $m/z = 188$ ) und  $\text{M}^+\text{-2CO}$  ( $m/z = 160$ ).

Im IR-Spektrum (*n*-Pentan) sind die zwei C-O-Valenzschwingungen als sehr starke Banden bei  $1989$  und  $1934$   $\text{cm}^{-1}$  zu sehen. Bei dem in KBr aufgenommenen IR-Spektrum ist neben den zwei C-O-Valenzschwingungen auch die Valenzschwingung für die C-C-Doppelbindung bei  $1741$   $\text{cm}^{-1}$  auszumachen.

Von **4** konnte mittels einer Einkristallröntgenstrukturanalyse die Struktur aufgeklärt werden. Die Kristalle für die Messung wurden durch Kristallisation aus einer *n*-Pentan-Lösung bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten. Die Datensammlung wurde bei  $-140^\circ\text{C}$  durchgeführt. Das Ergebnis der Strukturverfeinerung ist in Abbildung 11 in Form einer ORTEP-Darstellung abgebildet.

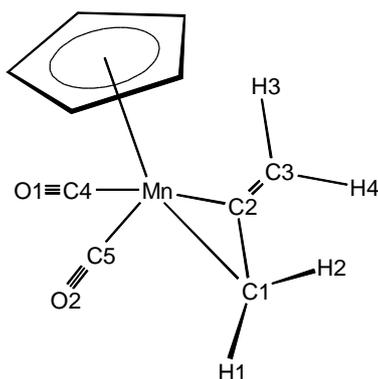
Verbindung **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Aus Gründen der Übersicht ist in Abbildung 11 nur ein Molekül dargestellt. Die geometrischen Parameter der beiden Moleküle weichen mehr oder minder stark voneinander ab. In der folgenden Diskussion der Bindungslängen und Bindungswinkel sind die Werte für das zweite Molekül denen des Ersten nachfolgend in Klammern angegeben.



**Abbildung 7:** ORTEP-Darstellung der Struktur von **4** im Kristall, Schwingungselipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] Mn1-C1 213.8(5), Mn1-C2 203.2(5), C1-C2 137.8(8), C2-C3 132.0(8), C1-C2-C3 148.6(5)

Die Strukturverfeinerung zeigt, dass der Propadien-Ligand mit  $148.6(5)^\circ$  ( $152.6(7)^\circ$ ) gegenüber dem linearen unkoordinierten  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$  stark abgewinkelt ist. Die C1-C2-Bindung ist mit  $137.8(8)$  ( $144.4(9)$ ) pm erwartungsgemäß länger als der C2-C3-Abstand mit  $132.0(8)$  ( $130.5(9)$ ) pm. In beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit ist der Mn-C-Abstand zum zentralen Kohlenstoffatom C2 kürzer als zu dem zweiten gebundenen Kohlenstoffatom C1 des Propadien-Liganden.

Begleitend zu der experimentellen Struktursicherung sind *ab initio* Rechnungen auf B3LYP-Niveau mit Gaussian 94 [70] durchgeführt worden. Als Basissatz wurde LANL2DZ verwendet. Der Basissatz LANL2DZ fasst kernnahe Elektronen zu effektiven Kernpotentialen (ECP's) zusammen und berücksichtigt relativistische Effekte [71]. Die Berechnungen wurden mit dem Ziel durchgeführt Aussagen über den Energieunterschied der beiden Koordinationsisomere von Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -1,1-difluorpropadien)mangan (**5**) machen zu können (siehe folgenden Abschnitt). Zur Beurteilung der Qualität der Ergebnisse wurden entsprechende Rechnungen auch an den zwei anderen  $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-propadien})$ -Komplexen **4** und **6** durchgeführt. In Tabelle 3 sind die experimentellen Werte aus der Röntgenstrukturanalyse den Werten der *ab initio* Rechnung gegenübergestellt.



**Skizze 1:**  $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CH}_2\text{=C=CH}_2)$

	Röntgenstrukturanalyse	B3LYP / LANL2DZ
Mn - C1	213.1(6)	217.87
Mn - C2	203.1(5)	207.06
C1 - C2	137.4(8)	139.49
C2 - C3	132.2(8)	133.49
C1 - H1	87.1(6)	108.82
C1 - H2	101.1(6)	108.80
C3 - H3	105.9(6)	108.87
C3 - H4	93.0(6)	109.03
C1 C2 C3	148.7(6)	149.2551
C1 Mn C2	38.4(2)	38.2201
H1 C1 H2	99.1(3)	115.2909
H3 C3 H4	110.3(3)	116.8163
Mn - C4	179.9(6)	178.30
Mn - C5	178.2(6)	178.07
C4 - O1	113.9(6)	118.37
C5 - O2	114.8(6)	118.46

**Tabelle 3:** Gegenüberstellung ausgewählter Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [°] von  $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CH}_2\text{=C=CH}_2)$  aus der Röntgenstrukturanalyse und aus *ab initio* Rechnungen

Die grundsätzlichen Strukturparameter stimmen in Experiment und Theorie überein. Methodisch bedingt sind die Bindungsabstände, die die *ab initio* Rechnung ergab, etwas länger als die aus der Kristallstrukturanalyse erhaltenen Werte. Eine Ursache dafür liegt in der Verwendung des LANL2DZ Basissatzes. Höhere Basissätze, die sogenannte „diffuse functions“ beinhalten, würden zu Ergebnissen führen, die besser mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen [71]. Bei den *ab initio* Rechnungen zu den  $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-propadien})$ -Komplexen traten bei den Versuchen höhere Basissätze zu verwenden Konvergenzprobleme auf.

In Abschnitt 2.4 wurde bereits darauf hingewiesen, dass sowohl Alken- als auch Propadien-Liganden um die Metall-Ligand-Bindung rotieren können, und diese Propeller-Rotation im Allgemeinen mit einer Energiebarriere verbunden ist. Die Rotation kann mit Hilfe der NMR-Spektroskopie unter Variation der Messtemperatur verfolgt werden. Dabei kann u.a. die Aktivierungsenthalpie für die „gehinderte Ligandenbewegung“ ermittelt werden, wenn sie innerhalb des zugänglichen Temperaturbereiches fällt.

Für die entsprechenden Untersuchungen an **4** wurden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren im Temperaturbereich von  $-100^\circ\text{C}$  bis  $+80^\circ\text{C}$  aufgenommen. Aus den Messergebnissen ergibt sich die Koaleszenztemperatur ( $T_c$ ) zu  $-75^\circ\text{C}$  (198 K). Die Differenz der chemischen Verschiebung, der bei  $-100^\circ\text{C}$  inäquivalenten Protonen der koordinierten Doppelbindung, hat einen Wert von  $\Delta\nu = 151.7$  Hz. Damit ergibt sich für die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante des Austauschprozesses nach Gleichung 1 ein Wert von  $k_c = 337.4 \text{ s}^{-1}$ .

**Gleichung 1:**  $k_c = 2.22 \times \Delta\nu$ , für nicht untereinander koppelnde Kerne

Die freie Aktivierungsenthalpie der Propeller-Rotation lässt sich nun nach Gleichung 2 berechnen. Unter Annahme eines Fehlers von  $\pm 5$  K bei der Bestimmung der Koaleszenztemperatur ergibt sich ein Wert von  $\Delta G_c = (37.0 \pm 1) \text{ KJmol}^{-1}$ .

**Gleichung 2:**  $\Delta G_c = 19.14k_cT_c(10.32 + \log(T_c/k_c)) \text{ KJmol}^{-1}$

Der Wert liegt damit in der Größenordnung, die für den analogen Ethen-Komplex  $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CH}_2\text{=CH}_2)$  ermittelt wurde ( $\Delta G_c = 35.1 \pm 0.8 \text{ KJmol}^{-1}$ ) [63]. Ein Wechsel der Koordinationsstelle wie z.B. in dem Komplex Tetracarbonyl( $\eta^2$ -tetramethylpropadien)eisen ist in dem untersuchten Temperaturbereich nicht festzustellen [65].

### 3.4.2 Struktur von Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -1,1-difluorpropadien)mangan (**5**)

Aufgrund der bereits erfolgten Synthese von Dicarbonyl( $\eta^2$ -1,1-difluorpropadien)-( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)mangan (**2**) waren bezüglich der Fragestellung, welche Doppelbindung von 1,1-Difluorpropadien an das Metallfragment koordiniert, keine neuen Erkenntnisse zu erwarten. Das Fehlen der Methylgruppen in **5** gegenüber **2** wird sicher nicht ausreichen, um das Koordinationsverhalten von 1,1-Difluorpropadien gegenüber dem Metallfragment zu ändern.

Die Charakterisierung der Verbindung mit den zur Verfügung stehenden spektroskopischen Methoden bestätigt die Koordination von 1,1-Difluorpropadien über die wasserstoffsubstituierte Doppelbindung.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5** findet man für die zwei Protonen des Propadiens ein Signal bei  $\delta = 2.16$  ppm in deuteriertem Dichlormethan als Lösungsmittel, bzw. bei  $\delta = 1.70$  ppm in  $d_8$ -Toluol, in Form eines Singulets. Die Tatsache, dass die zwei Protonen des Liganden bei  $20^\circ\text{C}$  ein Singulett ergeben, ist ein Hinweis darauf, dass der 1,1-Difluorpropadien-Ligand um die Metall-Alken-Bindung rotiert (vergl. Abschnitt 3.4.1). Die Aufnahme von  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei verschiedenen Temperaturen ( $-80^\circ\text{C}$  bis  $+50^\circ\text{C}$ ) konnte zeigen, dass die Protonen bei  $-5^\circ\text{C}$  koaleszieren ( $T_c = 268$  K). Bei beispielsweise  $-80^\circ\text{C}$  erhält man im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Singulets für die bei dieser Temperatur inäquivalenten Protonen der koordinierten C-C-Doppelbindung bei  $\delta = 1.81$  bzw.  $1.30$  ppm. Für die Geschwindigkeitskonstante ergibt sich nach Gleichung 1 (Abschnitt 3.4.1) ein Wert von  $k_c = 464.6$   $\text{s}^{-1}$ . Die freie Aktivierungsenthalpie für die Rotation um die Metall-Propadien-Bindung, die sich nach Gleichung 2 (Abschnitt 3.4.1) berechnet, beträgt  $\Delta G_c = 52 \pm 1$   $\text{KJmol}^{-1}$ .

Die Fluorsubstituenten des Liganden treten bei  $\delta = -63.83$  und  $-99.57$  ppm in Resonanz. Beide Signale sind Dupletts, die  $^2J_{\text{FF}}$  - Kopplungskonstante beträgt jeweils  $89.4$  Hz. Die Variation der Temperatur im Bereich von  $-80^\circ\text{C}$  bis  $+80^\circ\text{C}$  belegt, dass keine Wanderung des Metallfragments entlang des  $\pi$ -Systems des Liganden stattfindet. Durch die Aufnahme von  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}\{-^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektren konnten, neben der  $^1J_{\text{CH}}$  - Kopplungskonstante von  $166.7$  Hz, die  $^1J_{\text{CF}}$  - Kopplungskonstanten zu  $256.6$  und  $283.9$  Hz und die  $^2J_{\text{CF}}$  - Kopplungskonstanten zu  $20.3$  bzw.  $49.0$  Hz bestimmt werden. Die Auflösung der  $^3J_{\text{CF}}$  - Kopplungskonstanten gelang nicht. Die chemischen Verschiebungen betragen im  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR ( $^{13}\text{C}\{-^{19}\text{F}\}$ -NMR)

$\delta$  = 230.9 (230.3) ppm für die Kohlenstoffatome der Kohlenmonoxid-Liganden. Das fluorsubstituierte Kohlenstoffatom tritt bei  $\delta$  = 150.8 (151.1) ppm in Resonanz. Das zentrale Kohlenstoffatom erscheint als Doppelduplett bei  $\delta$  = 99.8 (99.8) ppm. Gegenüber **4** ist es um etwa 70 ppm zu hohem Feld verschoben. Das terminal koordinierte Kohlenstoffatom, d.h. das wasserstoffsubstituierte Kohlenstoffatom, gibt ein Signal bei  $\delta$  = 13.2 (12.9, t) ppm.

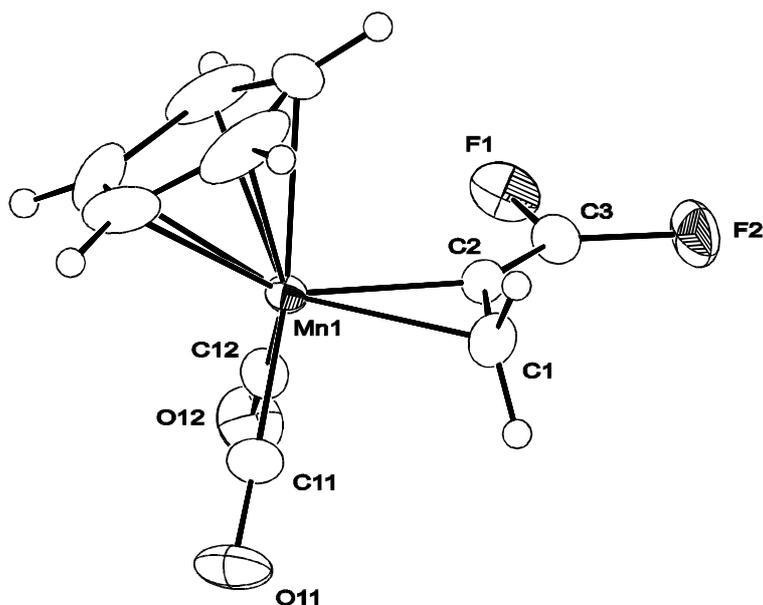
Das Massenspektrum zeigt das für Metallcarbonyl-Komplexe typische Fragmentierungsmuster. Neben dem Molpeak bei  $m/z$  = 252 findet man Peaks bei  $m/z$  = 224 und 196, die den Fragmenten  $M^+CO$  bzw.  $M^+2CO$  zuzuordnen sind.

Das in n-Pentan aufgenommene IR-Spektrum zeigt die erwarteten zwei Banden für die C-O-Valenzschwingung bei 2012 ( $A_1$ ) und 1962 ( $B_1$ )  $cm^{-1}$ . Bei 1819 Wellenzahlen findet man die mittelstarke Bande für die Valenzschwingung der fluorsubstituierten C-C-Doppelbindung.

Das Ergebnis der Elementaranalyse stimmt mit den berechneten Werten überein.

Von **5** gelang eine Röntgenstrukturanalyse. Die Datensammlung wurde bei  $-160^\circ C$  durchgeführt. Die Kristalle wurden durch Kristallisation aus n-Pentan bei  $-30^\circ C$  erhalten. Das Ergebnis der Strukturverfeinerung, das in Abbildung 27 dargestellt ist, beweist die Koordination des 1,1-Difluorpropadien-Liganden über die wasserstoffsubstituierte Doppelbindung des Propadiens. Offensichtlich hat das Fehlen der fünf Methylsubstituenten (+I-Effekt) am Cyclopentadienyl-Liganden, im Vergleich mit **2**, wie im Vorfeld angenommen keinen Einfluss auf die Koordination des Propadiens.

Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -1,1-difluorpropadien)mangan kristallisiert in der triklinen zentrosymmetrischen Raumgruppe P-1, mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit und zwei Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 12). Die geometrischen Parameter zeigen den gleichen Trend wie in den bisher mittels Röntgenstrukturanalyse untersuchten Verbindungen **2**, **3** und **4**.



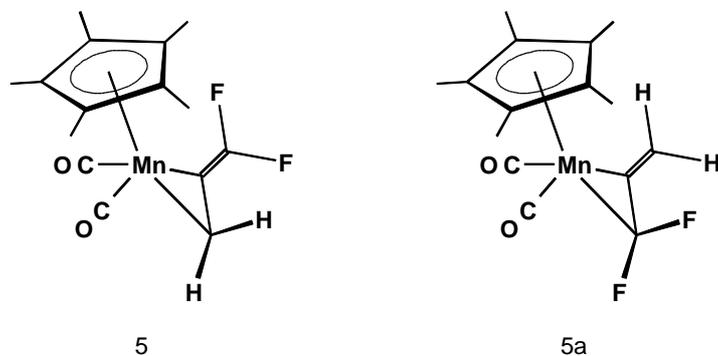
**Abbildung 8:** ORTEP-Darstellung der Struktur von **5** im Kristall, Schwingungselipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] Mn1-C1 213.5(2), Mn1-C2 199.1(2), C1-C2 138.9(3), C2-C3 129.4(3), C1-C2-C3 143.8(2), F1-C3-F2 107.6(2), H1-C1-H2 113(2)

Die C-C-Bindungslänge der nichtkoordinierten Doppelbindung C2-C3 unterscheidet sich im Gegensatz zu der koordinierten Doppelbindung C1-C2, die um 10.0 pm aufgeweitet ist, kaum von der des freien Propadiens. In Folge der Koordination ist die Propadieneinheit am zentralen Kohlenstoffatom C2 mit 143.8(2)° stark abgewinkelt und C1 pyramidalisiert, während die Winkelsumme an C3 360° beträgt. Der Mn-C-Abstand zum zentralen Kohlenstoffatom ist mit 199.1(2) pm wiederum deutlich kürzer als der Abstand zu dem zweiten koordinierten Kohlenstoffatom C1, der mit 213.5(2) pm um über 14 pm länger ist.

Begleitend zu der Synthese von **5** wurden, wie bereits angedeutet, *ab initio* Rechnungen durchgeführt. Für die Berechnungen wurde die Methode B3LYP mit dem Basissatz LANL2DZ verwendet. Bei Rechnungen mit höheren Basissätzen traten Konvergenzprobleme auf. Der Grund liegt wahrscheinlich darin, dass es sich um flexible bzw. dynamische Systeme handelt (Propeller-Rotation).

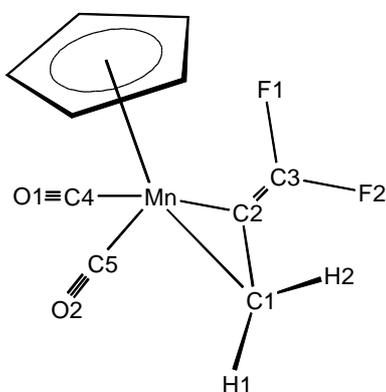
Die Berechnungen ergaben für die zwei möglichen Koordinationsisomere (Schema 16) interessanterweise nur eine Energiedifferenz von 7.889 kJmol<sup>-1</sup>. Danach scheint die Gesamtenergie der beiden Systeme nicht der Grund für die ausschließliche Koordination von 1,1-Difluorpropadien über die wasserstoffsubstituierte Seite an das CpMn(CO)<sub>2</sub>-Fragment zu sein. Eventuell liegt die Ursache an einem hohen

Energieunterschied in den verschiedenen Übergangszuständen. Ohne entsprechende Untersuchungen oder dahingehende Berechnungen ist diese Aussage aber eher spekulativer Natur.



**Schema 4:** Mögliche Produkte der Koordination von 1,1-Difluorpropadien an das CpMn(CO)<sub>2</sub>-Fragment

Die Ergebnisse der *ab initio* Rechnung sind in Tabelle 4 den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse gegenübergestellt. Die *ab initio* Rechnungen bestätigen die experimentellen Ergebnisse.



**Skizze 2:** CpMn(CO)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>=C=CF<sub>2</sub>)

	Röntgenstrukturanalyse	B3LYP / LANL2DZ
Mn - C1	213.5(3)	216.18
Mn - C2	199.1(3)	200.50
C1 - C2	138.9(3)	140.46
C2 - C3	129.4(3)	131.38
C1 - H1	93.1(3)	108.87
C1 - H2	95.2(3)	108.83
C3 - F1	134.2(3)	139.02
C3 - F2	134.1(3)	138.96

	Röntgenstrukturanalyse	B3LYP / LANL2DZ
C1 C2 C3	143.8(3)	144.6309
C1 Mn C2	39.16(7)	39.1723
H1 C1 H2	112.8(2)	115.0344
F1 C3 F2	107.6(2)	108.0966
Mn - C4	178.4(2)	178.77
Mn - C5	179.6(2)	179.13
C4 - O1	114.9(2)	118.23
C5 - O2	114.5(2)	117.91

**Tabelle 4:** Gegenüberstellung ausgewählter Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [°] von  $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CH}_2=\text{C}=\text{CF}_2)$  aus der Röntgenstrukturanalyse und aus *ab initio* Rechnungen.

In Tabelle 5 sind die berechneten Bindungslängen und Bindungswinkel von **5** den entsprechenden Werten der hypothetischen Verbindung **5a** gegenübergestellt (siehe Schema 16).

	$\text{CpMn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CF}_2=\text{C}=\text{CH}_2)$ <b>5a</b>		$\text{CpMn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CH}_2=\text{C}=\text{CF}_2)$ <b>5</b>
Mn - C1	205.79	Mn - C1	216.18
Mn - C2	202.89	Mn - C2	200.50
C1 - C2	140.01	C1 - C2	140.46
C2 - C3	133.53	C2 - C3	131.38
C1 - F1	141.16	C1 - H1	108.87
C1 - F2	142.20	C1 - H2	108.83
C3 - H1	108.88	C3 - F1	139.02
C3 - H2	109.06	C3 - F2	138.96
C1 C2 C3	144.6189	C1 C2 C3	144.6309
C1 Mn C2	40.0606	C1 Mn C2	39.1723
H1 C3 H2	116.6747	H1 C1 H2	115.0344
F1 C1 F2	105.4265	F1 C3 F2	108.0966
Mn - C4	179.83	Mn - C4	178.77
Mn - C5	178.82	Mn - C5	179.13
C4 - O1	117.64	C4 - O1	118.23
C5 - O2	117.97	C5 - O2	117.91

**Tabelle 5:** Gegenüberstellung ausgewählter Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [°] von  $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CF}_2=\text{C}=\text{CH}_2)$  und  $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CH}_2=\text{C}=\text{CF}_2)$  aus *ab initio* Rechnungen (B3LYP, LANL2DZ). Das über die wasserstoffsubstituierte Doppelbindung koordinierte Isomer ist um 7.899  $\text{KJmol}^{-1}$  stabiler als das Isomer, welches über die fluorsubstituierte Doppelbindung koordiniert ist.

Nachdem als gesichert angenommen werden konnte, dass 1,1-Difluorpropadien ausschließlich über die wasserstoffsubstituierte Doppelbindung an das  $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -Fragment koordiniert, wurde der Versuch unternommen, ein zweites Übergangsmetall-Fragment an die fluortragende Doppelbindung des Propadiens in **5** zu

koordinieren. Die Koordination des zweiten Metallfragmentes sollte durch die Reaktion von **5** mit  $\text{CpMn(CO)}_2\text{THF}$  realisiert werden. Die Umsetzung erbrachte kein positives Ergebnis. Sterische Gründe könnten hierfür ursächlich sein.

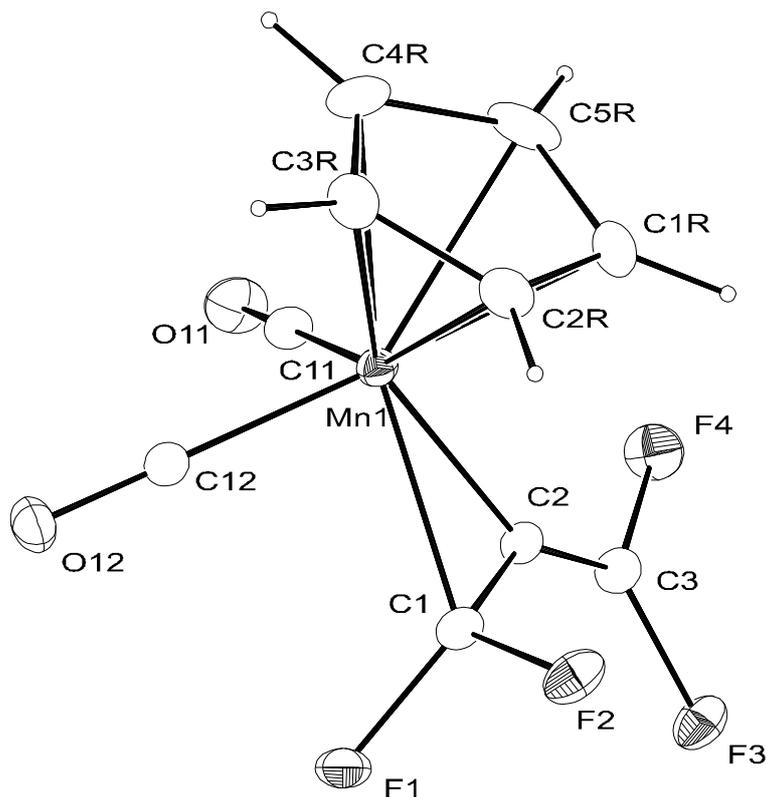
### 3.4.3 Struktur von Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -tetrafluorpropadien)mangan (**6**)

Mit der Synthese von Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -tetrafluorpropadien)mangan konnte ein zu den Verbindungen **4** und **5** analoger Übergangsmetall-Komplex dargestellt werden, der letztlich einen Vergleich der Ligandeneigenschaften der drei Propadiene ermöglicht.

Die Struktursicherung erfolgte durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse, unterstützt durch die Charakterisierung der Verbindung **6** mit den gängigen spektroskopischen Methoden. Die Messung der Daten für die Röntgenstrukturanalyse erfolgte bei Raumtemperatur. Das Ergebnis der Strukturverfeinerung ist in Abbildung 13 dargestellt.

Die Strukturanalyse bestätigt die Synthese der Zielverbindung **6**. Wie der analoge 1,1-Difluorpropadien-Komplex kristallisiert Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -tetrafluorpropadien)mangan in der zentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe P-1.

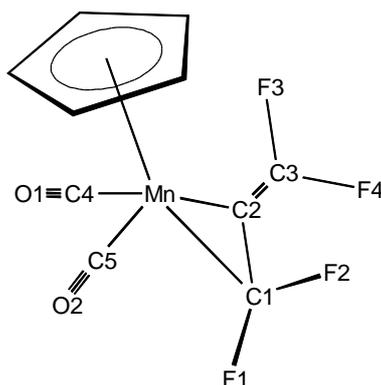
Durch die Koordination ist der Tetrafluorpropadien-Ligand stark abgewinkelt. Die Abwinkelung des Liganden ist mit  $141.3(2)^\circ$  deutlich stärker als in den Komplexen **4** und **5**, in denen der C1-C2-C3-Winkel einen Wert von  $148.6(5)$  bzw.  $143.8(2)^\circ$  hat. Die C-F-Bindungsabstände der zwei  $\text{CF}_2$ -Gruppen sind deutlich unterschiedlich. Mit  $136.8(3)$  und  $135.4(2)$  pm sind die C-F-Abstände der koordinierten  $\text{CF}_2$ -Gruppe zwischen 4.8 und 3.2 pm länger als die C-F-Bindungen der freien  $\text{CF}_2$ -Gruppe ( $133.2(2)$  und  $132.2(3)$  pm). Dieser Befund kann als eine Aktivierung der C-F-Bindungen durch die Koordination an das Metallatom interpretiert werden. Der Metall-Kohlenstoff-Abstand zum zentralen Kohlenstoffatom C2 ist mit  $198.8(2)$  pm wiederum deutlich kürzer als der Abstand zum anderen an das Manganatom gebundene Kohlenstoffatom C1 mit  $205.1(2)$  pm.



**Abbildung 9:** ORTEP-Darstellung von **6** im Kristall, Schwingungselipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]  
Mn1-C1 205.1(2), Mn1-C2 198.8(2), C1-C2 138.1(3), C2-C3 128.9(3), C1-C2-C3 141.3(2), F1-C1-F2 105.0(2), F3-C3-F4 107.6(2)

Beide Mn-C-Abstände sind kürzer als in den entsprechenden Propadien- und 1,1-Difluorpropadien-Komplexen. Entsprechend der Theorie ist der Tetrafluorpropadien-Ligand also stärker an das Metallfragment gebunden, d.h. u.a. dass der  $\pi$ -Anteil an der Metall-Alken-Bindung größer ist als in den Komplexen **4** und **5**. Dazu kommt eine höhere Bindungsenergie von M-C(F)-Bindungen gegenüber M-C(H)-Bindungen, bzw. die höhere Polarität der M-C(F)-Bindung [2, 72].

Die Strukturaufklärung von **6** wurde durch *ab initio* Rechnungen auf B3LYP-Niveau mit dem LANL2DZ-Basissatz unterstützt. Die Ergebnisse der Rechnung sind in Tabelle 6 den experimentellen Werten aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse gegenübergestellt.



**Skizze 3:**  $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CF}_2=\text{C}=\text{CF}_2)$

	Röntgenstrukturanalyse	B3LYP / LANL2DZ
Mn - C1	205.1(3)	206.54
Mn - C2	199.8(3)	199.56
C1 - C2	138.1(4)	139.99
C2 - C3	128.5(4)	131.50
C1 - F1	136.8(3)	141.03
C1 - F2	135.5(3)	141.61
C3 - F3	133.3(3)	137.97
C3 - F4	132.4(3)	138.30
C1 C2 C3	141.3(2)	143.3744
C1 Mn C2	39.16(7)	40.2841
F1 C1 F2	104.9(2)	105.7447
F3 C3 F4	107.4(2)	108.3814
Mn - C4	179.7(3)	180.22
Mn - C5	179.8(3)	180.06
C4 - O1	114.4(4)	117.49
C5 - O2	114.0(4)	117.52

**Tabelle 6:** Gegenüberstellung ausgewählter Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [°] von  $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CF}_2=\text{C}=\text{CF}_2)$  aus der Röntgenstrukturanalyse und aus *ab initio* Rechnungen.

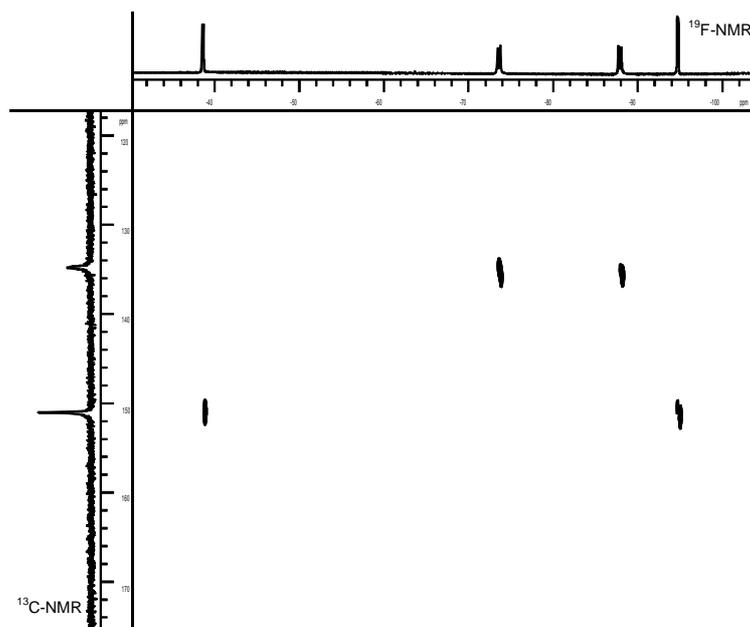
Das bei Raumtemperatur aufgenommene  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt neben den zwei scharfen Signalen für die Fluoratome der nicht koordinierten  $\text{CF}_2$ -Gruppe zwei stark verbreitete Signale für die Fluoratome der koordinierten Doppelbindung. Die breiten nicht aufgelösten Signale der Fluorsubstituenten an der koordinierten Doppelbindung sind ein Hinweis auf ein dynamisches Verhalten des Tetrafluorpropadien-Liganden. Die daraufhin bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren ermöglichten die Bestimmung der Koaleszenztemperatur zu  $+45^\circ\text{C}$  (318 K). Für die Geschwindigkeitskonstante des Austauschprozesses  $k_c$  ergab sich nach Gleichung 3 ein Wert von  $11236.9 \text{ s}^{-1}$ .

**Gleichung 3:**  $k_c = 2.22 \times (\Delta v^2 + 6J_{F_1F_2})^{-1/2} \text{ s}^{-1}$ , für untereinander koppelnde Kerne

Für die freie Aktivierungsenthalpie ergab sich mit  $k_c = 11236.9 \text{ s}^{-1}$  nach Gleichung 2 (Abschnitt 3.4.1) ein Wert von  $\Delta G_c = 53.4 \pm 0.2 \text{ KJmol}^{-1}$ . Er ist wider Erwarten nur geringfügig höher als die freie Aktivierungsenthalpie ( $\Delta G_c = 52.1 \pm 1 \text{ KJmol}^{-1}$ ) für die Rotation von 1,1-Difluorpropadien in Verbindung 5.

Aufgrund der Propeller-Rotation ist eine problemlose Zuordnung der Signale in den aufgenommenen  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren möglich. Die chemischen Verschiebungen der vier bei  $-27^\circ\text{C}$  inäquivalenten Fluorsubstituenten liegen in einem Bereich zwischen etwa  $-30$  und  $-100$  ppm. Die zwei Fluoratome der koordinierten Doppelbindung treten bei  $\delta = -87.91$  und  $-73.60$  ppm in Resonanz, mit einer  $^2J_{\text{FF}}$  - Kopplungskonstante von jeweils  $117.1$  Hz. Die übrigen Fluorsubstituenten erscheinen jeweils zu einem Duplett aufgespalten bei  $\delta = -94.76$  bzw.  $-38.62$  ppm, mit einer  $^2J_{\text{FF}}$  - Kopplungskonstante von  $53.6$  Hz. Bei  $+80^\circ\text{C}$  ergeben die zwei Fluoratome an dem terminal koordinierten Kohlenstoffatom ein scharfes Singulett bei  $\delta = -80.30$  ppm. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten Signale. Die Resonanz der Kohlenmonoxid-Liganden gibt ein Singulett bei  $\delta = 225.6$  ppm, das Signal für die fünf Kohlenstoffatome des Cyclopentadienyl-Liganden hat eine chemische Verschiebung von  $\delta = 87.9$  ppm ( $^1J_{\text{CH}} = 181$  Hz). Die drei übrigen Signale entsprechen den Resonanzen der drei Ligand-Kohlenstoffatome. Eine genaue Zuordnung der Signale gelang zweifelsfrei nach der Durchführung eines  $^{19}\text{F}$ - $^{13}\text{C}$ -Korrelationsexperiments ( $\text{CDCl}_3$ , hmqc\_bird) (Abbildung 14).

Demnach ist das Doppelduplett bei  $\delta = 150.9$  ppm, mit den  $^1J_{\text{CF}}$  - Kopplungskonstanten von  $275$  Hz und  $302$  Hz, dem nicht koordinierten Kohlenstoffatom zuzuordnen. Das terminal koordinierte Kohlenstoffatom erscheint ebenfalls als Doppelduplett bei  $\delta = 134.5$  ppm ( $^1J_{\text{CF}} = 311$  und  $330$  Hz). Das zentrale Kohlenstoffatom tritt bei  $\delta = 66.7$  ppm in Resonanz. Die  $^2J_{\text{CF}}$  - Kopplung beträgt  $124$  Hz.



**Abbildung 10:**  $^{19}\text{F}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Korrelationspektrum von **6**

Im Massenspektrum findet man neben dem Molpeak bei  $m/z = 288$  die zwei durch Abspaltung der Kohlenmonoxid-Liganden entstandenen Fragmente mit  $m/z = 260$  bzw.  $232$ . Der intensivste Peak bei  $m/z = 148$  entspricht dem Fragment  $\text{CpMn}(\text{CO})^+$ .

Im IR-Spektrum erhält man eine sehr starke und eine starke Bande für die zwei C-O-Valenzschwingungen ( $A_1$  und  $B_1$ ) bei  $2029$  und  $1980\text{ cm}^{-1}$ . Die mittelstarke Bande bei  $1799\text{ cm}^{-1}$  kann der C-C-Valenzschwingung der freien C-C-Doppelbindung zugeordnet werden.

#### 3.4.4 Vergleich der Komplexe $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{h}^2\text{-CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2)$ (**4**), $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{h}^2\text{-CH}_2=\text{C}=\text{CF}_2)$ (**5**) und $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{h}^2\text{-CF}_2=\text{C}=\text{CF}_2)$ (**6**)

Durch die Anfertigung von Einkristallröntgenstrukturanalysen der drei Komplexe **4**, **5** und **6** konnte die Koordination der Propadiene über eine Doppelbindung zweifelsfrei nachgewiesen werden. Die grundlegenden Strukturparameter sind in allen drei Komplexen gleich. Propadien, 1,1-Difluorpropadien und Tetrafluorpropadien wurden durch die Koordination stark abgewinkelt. Der entsprechende Winkel C1-C2-C3 nimmt mit steigendem Fluorierungsgrad des Propadiens ab. In allen drei Komplexen ist die Bindung vom Metall zum zentral koordinierten Kohlenstoffatom C2 kürzer als

zu dem terminal koordinierten Kohlenstoffatom C1. Grundsätzlich werden die Metall-Kohlenstoffatom-Abstände, mit steigender Anzahl an Fluorsubstituenten, von **4** über **5** zu **6** kürzer. Auffällig ist die um 10 pm kürzere Mn-C1-Bindung von **6** gegenüber der entsprechenden Bindung in **5**. Die koordinierte Doppelbindung ist jeweils gegenüber der entsprechenden Doppelbindung des freien Propadiens aufgeweitet.

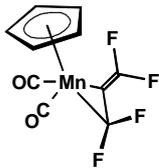
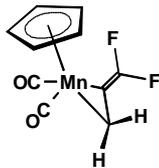
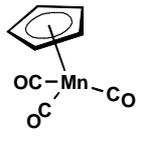
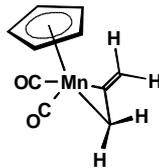
Bei den drei Komplexen konnte durch temperaturabhängige  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Experimente eine Rotation des Propadiens um die Metall-Alken-Bindung beobachtet und quantitativ, mit Hilfe von „Näherungsformeln“, untersucht werden. Die ermittelte freie Aktivierungsenergie der Propeller-Rotation steigt dabei, parallel zur Zahl der Fluorsubstituenten, in der Reihenfolge der Komplexe **4**, **5** und **6** an (Tabelle 7).

	$\text{CpMn(CO)}_2$ ( $\text{h}^2\text{-CH}_2\text{=C=CH}_2$ )	$\text{CpMn(CO)}_2$ ( $\text{h}^2\text{-CF}_2\text{=C=CH}_2$ )	$\text{CpMn(CO)}_2$ ( $\text{h}^2\text{-CF}_2\text{=C=CF}_2$ )
$T_c$ [K]	198	268	318
$k_c$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	151.7	464.6	11236.9
$\Delta G_c$ [ $\text{KJmol}^{-1}$ ]	$37 \pm 1$	$52 \pm 1$	$53.4 \pm 0.2$

**Tabelle 7:** Experimentell ermittelte Werte für die Propeller-Rotation in **4**, **5** und **6**

Die ermittelten Werte lassen, unter Berücksichtigung der in Abschnitt 2.4 zusammengestellten Diskussion über die Bindungsverhältnisse in Alken-Komplexen, den Schluss zu, dass der  $\pi$ -Rückbindungsanteil an der Metall-Propadien-Bindung gegenüber dem  $\sigma$ -Donor-Anteil von **4** bis **6** ansteigt. Dies kann als Zunahme der  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit der Propadiene in der Reihenfolge Propadien, 1,1-Difluorpropadien und Tetrafluorpropadien bewertet werden.

Ein Grund für die Auswahl des  $\text{CpMn(CO)}_2$ -Fragments für die Koordinationsversuche mit den verschiedenen Propadienen war, dass sich an diesem System verhältnismäßig leicht die relative  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit der Liganden durch die Berechnung der Kraftkonstante der C-O-Valenzschwingung abschätzen lässt [73]. Die Berechnung der Kraftkonstante erfolgte nach der Methode von Cotton und Kraihanzel, aus den experimentellen Daten der Schwingungsspektroskopie [74]. Die Ergebnisse der Berechnungen an den Komplexen **4**, **5** und **6** sind in Abbildung 15 mit den entsprechenden Werten des  $\text{CpMn(CO)}_2$ -Komplexes von Kohlenmonoxid zusammengestellt.

$\text{CpMn(CO)}_2\text{L}$				
$\nu(\text{CO})$	2029 1980	2012 1962	2029 1949	1989 1934 $\text{cm}^{-1}$
$k(\text{CO})$	16.23	15.93	15.77	15.54 $\text{N cm}^{-1}$

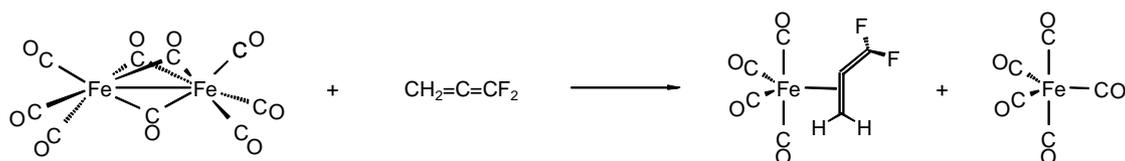
←  
Rückbindung zu L nimmt zu

**Abbildung 11:** Zusammenstellung der IR-Daten und der daraus berechneten Kraftkonstante der C-O-Valenzschwingung der Komplexe **4**, **5**, **6** und  $\text{CpMn(CO)}_3$

Die Ergebnisse stützen die Annahme, dass die relative  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit der Propadiene mit der Zahl der Fluorsubstituenten steigt. Die  $\pi$ -Akzeptorvermögen der Propadiene 1,1-Difluor- und Tetrafluorpropadien übersteigt sogar die des Kohlenmonoxid-Liganden. Diese Ergebnisse machen verständlich, warum 1,1-Difluorpropadien ausschließlich über die wasserstoffsubstituierte Doppelbindung, an der das Akzeptororbital (LUMO) lokalisiert ist [20], koordiniert.

### 3.5 Synthese und Struktur von Tetracarbonyl( $\eta^2$ -1,1-difluorpropadien)eisen (**7**)

Die Synthese von **7** wurde bereits 1997 von D. Lentz und N. Nickelt [67] nach der in Schema 17 dargestellten Synthesestrategie durchgeführt [75-77].



**Schema 5:** Synthese von **7**

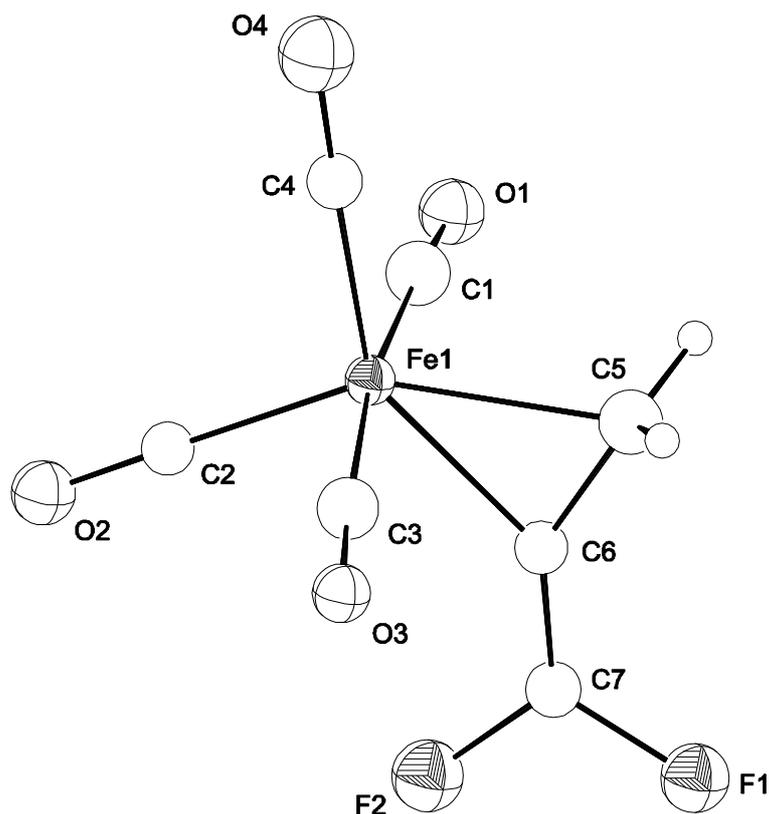
1997 verblieben Zweifel bezüglich der Frage, ob der Propadien-Ligand die axiale oder äquatoriale Position in dem trigonal bipyramidalen Komplex einnimmt. Nach der

von D. Lentz und N. Nickelt ermittelten Anzahl der Banden für die C-O-Valenzschwingung aus der IR-Spektroskopie koordiniert 1,1-Difluorpropadien in der axialen Position (drei Banden für die C-O-Valenzschwingungen, entsprechend der lokalen  $C_{3v}$ -Symmetrie am Zentralatom des Moleküls), während in den übrigen bisher strukturell charakterisierten Komplexen des Typs  $(CO)_4Fe(\eta^2\text{-Alken})$  die äquatoriale Anordnung bevorzugt wird ( $C_{2v}$ -Symmetrie, vier C-O-Valenzschwingungen) [78-80]. Durch eine Wiederholung der Synthese unter der Prämisse, geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, sollte diese Frage abschließend geklärt werden. Im Zuge dieser Versuche gelang es die Synthesevorschrift [67] durch eine Erhöhung des verwendeten Überschusses an 1,1-Difluorpropadien bezüglich der Ausbeute zu verbessern. Des Weiteren gelang es dadurch die Bildung des damaligen Nebenproduktes  $(Fe_2(\eta^3:\eta^1\text{-CH}_2\text{=C=CF}_2)(CO)_7)$  zu unterdrücken.

Geeignete Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse konnten durch Sublimation im statischen Vakuum in einer abgeschmolzenen Glasampulle (8 mm  $\varnothing$ ) bei einer Temperatur von  $-30^\circ\text{C}$  erhalten werden.

Die Datensammlung erfolgte bei  $-140^\circ\text{C}$ . Das Ergebnis der Strukturverfeinerung zeigt Abbildung 16.

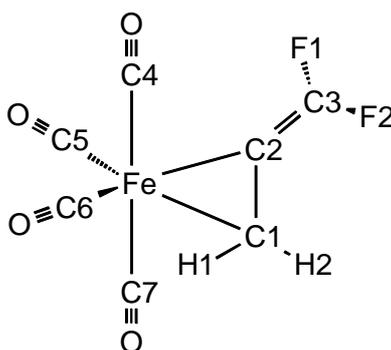
Verbindung **7** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ , mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit und vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Strukturermittlung belegt eindeutig, dass das Propadien eine äquatoriale Position in der verzerrten trigonalen Bipyramide einnimmt. Die Kohlenstoffatome C1 und C3, bzw. die entsprechenden Carbonyl-Liganden nehmen die axialen Positionen ein (C1-Fe1-C3  $171.5(2)^\circ$ ). C2, C4 und der Propadien-Ligand bilden die äquatoriale Ligandenebene.



**Abbildung 12:** ORTEP-Darstellung der Struktur von **7** im Kristall, Schwingungselipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] Fe1-C5 210.7(3), Fe1-C6 197.2(3), C5-C6 (140.8(4), C6-C7 128.7(4), C5-C6-C7 144.8(3), F1-C7-F2 107.5(2)

Der C5-C6-C7-Winkel des 1,1-Difluorpropadien-Liganden weicht mit  $144.8(3)^\circ$  stark von der Linearität des freien Propadiens ab. Die koordinierte Doppelbindung ist mit  $140.9(4)$  pm ( $141.9(7)$  pm in  $(\text{CO})_4\text{Fe}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)$  [81]) stark aufgeweitet, während die andere C-C-Doppelbindung gegenüber dem freien Propadien mit  $128.7(4)$  pm nahezu unverändert geblieben ist. Wie bei den besprochenen  $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -Komplexen ist das zentrale Kohlenstoffatom C6 (Fe1-C6  $197.2(3)$  pm) stärker an das Metallfragment gebunden als das zweite koordinierte Kohlenstoffatom C5 (Fe1-C5  $210.7(3)$  pm).

Begleitend zu den synthetischen Arbeiten wurden *ab initio* Rechnungen auf B3LYP-Niveau mit dem LANL2DZ-Basissatz durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 denen der Röntgenstrukturanalyse gegenübergestellt.



**Skizze 4:**  $(\text{CO})_4\text{Fe}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{C}=\text{CF}_2)$

	Röntgenstrukturanalyse	B3LYP / LANL2DZ
Fe - C1	210.7(3)	213.11
Fe - C2	197.2(3)	199.13
C1 - C2	140.8(4)	142.02
C2 - C3	128.7(4)	131.52
C1 - H1	96.(3)	108.86
C1 - H2	96.(3)	108.86
C3 - F1	134.0(3)	138.81
C3 - F2	133.6(3)	138.46
C1FeC2	40.2(2)	40.1236
C1C2C3	144.8(3)	144.7161
H1C1H2	116(3)	114.2367
F1C3F2	107.5(2)	108.2843
Fe - C4	182.1(3)	182.19
Fe - C5	181.1(3)	180.42
Fe - C6	181.8(3)	180.60
Fe - C7	182.0(3)	182.19

**Tabelle 8:** Gegenüberstellung ausgewählter Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [°] von  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-CH}_2=\text{C}=\text{CF}_2)$  aus der Röntgenstrukturanalyse und aus *ab initio* Rechnungen.

Die Werte aus der *ab initio* Rechnung stehen in gutem Einklang mit den experimentell erhaltenen Bindungsabständen und Bindungswinkeln.

Die *ab initio* Rechnung gibt einen Hinweis darauf, warum in dem experimentellen IR-Spektrum nur drei Banden für die C-O-Valenzschwingung beobachtet worden sind, wodurch es zu der sich als falsch herausgestellten Annahme kam, dass das Propadien axial koordiniert sein könnte. Die im Anschluss an die Geometrieoptimierung erfolgte Berechnung des IR-Spektrums (B3LYP/LANL2DZ) ergab, im Einklang mit den obigen Überlegungen, vier Werte für  $\nu_{\text{C-O}}$ , die den C-O-Valenzschwingungen zuzuordnen sind. Zwei der Valenzschwingungen liegen nur knapp  $2 \text{ cm}^{-1}$  auseinander, sodass anzunehmen ist, dass sie im Experiment über-

lagern, nur als eine einzelne C-O-Valenzschwingung erscheinen und man drei statt der theoretisch erwarteten vier Banden im Spektrum findet.

### 3.6 Synthese und Struktur von Tetracarbonyl( $\eta^2$ -tetrafluorpropadien)eisen (8)

Die Darstellung von **8** erfolgte auf dem gleichen Weg wie die Synthese der analogen Verbindung mit 1,1-Difluorpropadien als Liganden, durch die Reaktion von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  mit Tetrafluorpropadien. Die Reinigung von Tetracarbonyl( $\eta^2$ -tetrafluorpropadien)eisen erfolgte durch eine fraktionierte Kondensation im Hochvakuum ( $10^{-3}$  mbar,  $-196^\circ\text{C}$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ,  $0^\circ\text{C}$ ). Versuche, die Aufarbeitung mittels der gängigen chromatographischen Methoden durchzuführen, waren aufgrund der Instabilität der Verbindung gegenüber Luftsauerstoff und der Temperaturempfindlichkeit von **8** nicht möglich. Einfache Versuche zur Kristallisation aus konzentrierten n-Pentan-Lösungen o.ä. scheiterten daran, dass sich die Verbindung bei tiefen Temperaturen in Form eines Öls von dem Lösungsmittel absonderte.

Die aufgenommenen  $^{19}\text{F}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren belegen die Koordination von Tetrafluorpropadien an das Tetracarbonyleisen-Fragment.

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt drei Resonanzen für die vier Fluoratome des Tetrafluorpropadien-Liganden bei  $\delta = -40.69$ ,  $-80.70$  und  $-92.70$  ppm. Die Signale integrieren sich zu 1:2:1, d.h. dass das Signal bei  $\delta = -80.72$  ppm den Fluoratomen der an das Eisenatom koordinierten Doppelbindung zuzuordnen ist. Die Äquivalenz der zwei Fluorsubstituenten ist, aufgrund der Geometrie des Komplexes, im Gegensatz zu den bereits besprochenen Mangan-Komplexen **4**, **5** und **6** unabhängig von einer evtl. stattfindenden Propeller-Rotation.

Aus diesem Grund besteht auch nicht die Möglichkeit die Propeller-Rotation mittels temperaturabhängigen  $^{19}\text{F}$ -NMR-Experimenten zu untersuchen. Die  $^2J_{\text{FF}}$  – Kopplungskonstanten für die Fluoratome der  $\text{CF}_2$ -Gruppen konnten zu jeweils 44.0 Hz bestimmt werden. Die  $^4J_{\text{FF}}$  - Kopplungskonstanten konnten nicht exakt ermittelt werden.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt entgegen den Erwartungen drei Signale für die Kohlenstoffatome der Carbonyl-Liganden. Sie treten bei  $\delta = 204.2$ ,  $201.7$  und  $200.0$  ppm in Resonanz. Dies kann als Indiz dafür gewertet werden, dass eine evtl.

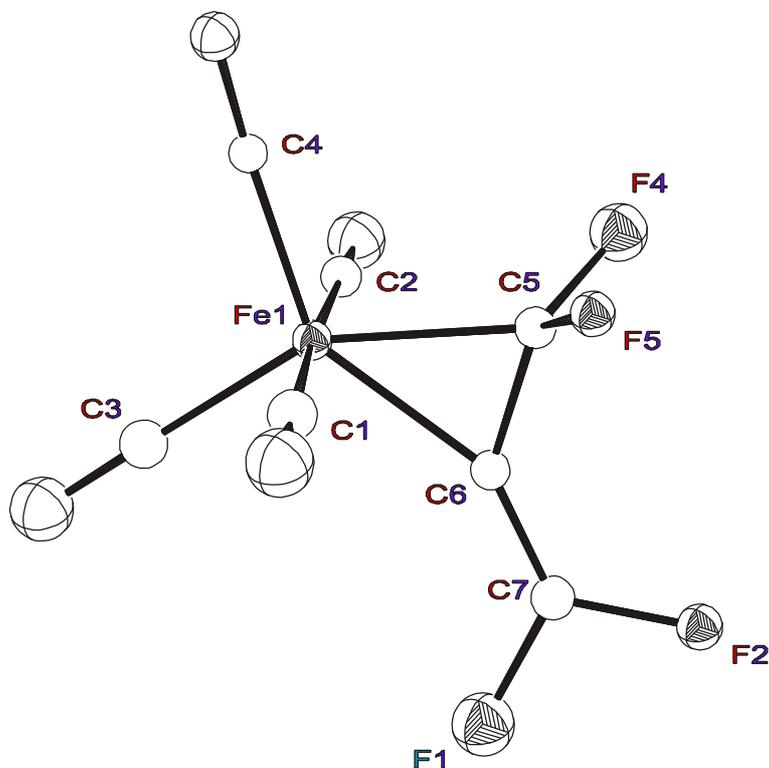
stattfindende Propeller-Rotation nicht mit einer Pseudorotation des Komplexes verknüpft wäre, wie es nach den spektroskopischen Daten in dem analogen 1,1-Difluorpropadien-Komplex, bei dem nur ein Signal für die Carbonyl-Liganden gefunden wurde, der Fall ist [67]. Die Verknüpfung dieser beiden Rotationsformen in trigonal bipyramidalen Übergangsmetall-Komplexen, speziell in Ethen-Komplexen, wurde von Albright und Hoffman intensiv untersucht [82].

Die drei Kohlenstoffe des Propadien-Liganden ergeben gegenüber dem Kohlenmonoxid-Liganden Signale bei höherem Feld, die durch die Kopplung mit den Fluoratomen aufgespalten sind. Die Tatsache, dass die drei Kohlenstoffatome inäquivalent sind, zeigt, dass im Gegensatz zu dem analogen Tetracarbonyl-( $\eta^2$ -tetramethylpropadien)eisen-Komplex bei der Messtemperatur von 25°C keine schnelle Wanderung des Tetracarbonyleisen-Fragments entlang des  $\pi$ -Systems des Propadiens stattfindet [65]. Die chemische Verschiebung des Kohlenstoffatoms der nicht koordinierten CF<sub>2</sub>-Gruppe beträgt  $\delta = 150.6$  ppm. Die entsprechenden <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> - Kopplungskonstanten liegen mit 276.7 und 277.0 Hz im üblichen Bereich. Das Kohlenstoffatom der koordinierten Difluormethyliden-Gruppe ist im Vergleich dazu um etwa 20 ppm hochfeldverschoben. Es tritt bei  $\delta = 129.0$  ppm in Resonanz. Die entsprechende <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> - Kopplungskonstante ist mit 326.7 Hz um knapp 50 Hz höher als die entsprechende Kopplung an der „exocyclischen“ CF<sub>2</sub>-Gruppe. Die Zuordnung der Signale zu den zwei Difluormethyliden-Gruppen erfolgte aufgrund der entsprechenden spektroskopischen Daten von **7** [67]. Das zentrale Kohlenstoffatom des Tetrafluorpropadien-Liganden erscheint als Doppelduplett bei  $\delta = 63.3$  ppm und ist damit gegenüber dem entsprechenden Kohlenstoffatom in **7** um etwa 30 ppm hochfeldverschoben. Für die <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> - Kopplungskonstante konnte ein Wert von 57.0 Hz ermittelt werden. Die vergleichbare Kopplungskonstante in **7** beträgt 56.0 Hz.

Das Massenspektrum zeigt das für Metallcarbonyl-Komplexe typische Fragmentierungsmuster. Neben dem Molpeak bei  $m/z = 280$  erhält man vier Peaks, die durch die sukzessive Abspaltung der vier Kohlenmonoxid-Liganden entstehen ( $m/z = 252, 224, 196$  und  $168$ ).

In dem in Chloroform aufgenommenen IR-Spektrum findet man vier Banden für die C-O-Valenzschwingungen bei  $\tilde{\nu} = 2129, 2106, 2062$  und  $2034$  cm<sup>-1</sup>. Dies deutet auf eine lokale C<sub>2v</sub>-Symmetrie hin. Demnach sollte der Tetrafluorpropadien-Ligand in äquatorialer Position koordiniert sein, genau wie es in **7** der Fall ist. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse von **8** beweist, dass diese Vermutung richtig ist. Die

benötigten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Sublimation im statischen Vakuum in einer abgeschmolzenen Glasampulle (8 mm  $\varnothing$ ) bei  $-30^{\circ}\text{C}$  erhalten.

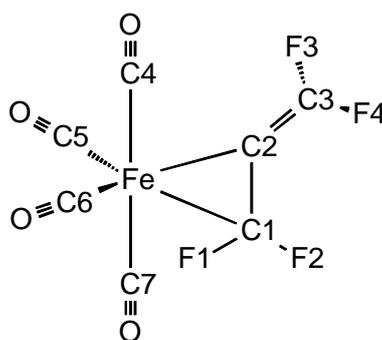


**Abbildung 13:** ORTEP-Darstellung der Struktur von **8** im Kristall, Schwingungselipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] Fe1-C5 199.7(4), Fe1-C6 195.7(4), C5-C6 139.7(6), C6-C7 128.2(6), C5-C6-C7 137.3(4), F4-C5-F5 105.6(4), F1-C7-F2 107.8(4)

Tetracarbonyl( $\eta^2$ -tetrafluorpropadien)eisen (**8**) kristallisiert in der azentrischen enantiomorphen Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . Das Kristallsystem ist orthorhombisch. Die Datensammlung erfolgte bei  $-140^{\circ}\text{C}$ . In Abbildung 17 ist das Ergebnis der Strukturverfeinerung in Form einer ORTEP-Darstellung abgebildet.

Die Carbonyl-Liganden mit den Kohlenstoffatomen C1 und C2 besetzen in dem verzerrt trigonal bipyramidalen Komplex die axialen Positionen. Der C1-Fe1-C2-Winkel beträgt  $175.7(2)^{\circ}$  ( $171.5(2)^{\circ}$  in **7**). Die Fe-C-Bindungsabstände zu dem Liganden Tetrafluorpropadien in **8** sind mit 199.7(4) und 195.7(4) pm deutlich kürzer als die entsprechenden Abstände in dem 1,1-Difluorpropadien-Komplex **7** mit 210.7(3) und 197.2(3) pm. Mit einem C5-C6-C7-Winkel von  $137.3(4)^{\circ}$  weicht der Ligand Tetrafluorpropadien deutlich stärker von der Linearität ab als der

1,1-Difluorpropadien-Ligand in  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-CH}_2=\text{C}=\text{CF}_2)$  (**7**), in dem der Winkel  $144.8(3)^\circ$  beträgt. Dieser Befund deckt sich mit den Beobachtungen, die an den  $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{Propadien})$ -Komplexen gemacht wurden. Mit zunehmender Fluorsubstitution des Liganden weicht dieser immer stärker von der ursprünglichen Linearität des freien Propadiens ab. Die C-F-Bindungsabstände der koordinierten  $\text{CF}_2$ -Gruppe sind im Vergleich mit den C-F-Abständen der nicht koordinierten Difluormethylen-Gruppe mit  $135.6(4)$  und  $136.1(5)$  pm gegenüber  $132.8(5)$  bzw.  $132.6(5)$  pm deutlich länger. Die Aufweitung der Bindungen um  $3.0$  bis  $3.9$  pm kann als eine Aktivierung der C-F-Bindung durch das Metall-Fragment interpretiert werden [83]. Die Ergebnisse einer Geometrieoptimierung mit der Methode B3LYP und LANL2DZ als Basissatz unterstützen die experimentell erhaltenen Ergebnisse (Tabelle 9).



**Skizze 5:**  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-CF}_2=\text{C}=\text{CF}_2)$

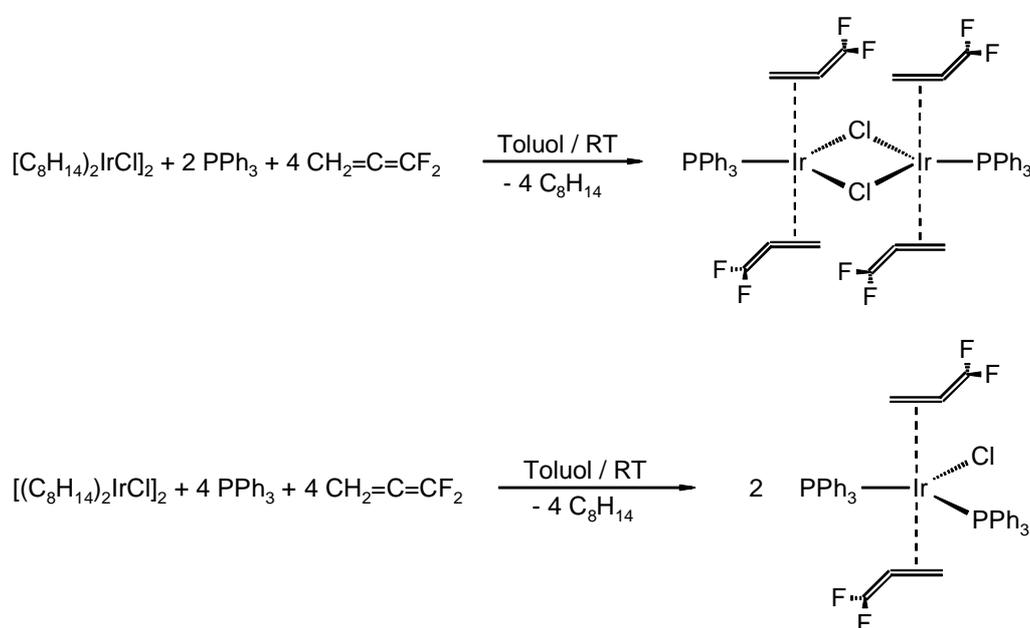
	Röntgenstrukturanalyse	B3LYP / LANL2DZ
Fe - C1	199.7(4)	202.01
Fe - C2	195.8(4)	197.90
C1 - C2	139.7(7)	142.16
C2 - C3	128.2(6)	131.56
C1 - F1	136.1(5)	141.17
C1 - F2	135.6(5)	141.17
C3 - F3	132.8(5)	137.81
C3 - F4	132.6(5)	137.84
C1FeC2	41.4(3)	41.6281
C1C2C3	137.3(4)	142.5721
F1C1F2	105.7(4)	105.9246
F3C3F4	107.8(4)	108.4727

	Röntgenstrukturanalyse	B3LYP / LANL2DZ
Fe - C4	181.0(5)	181.30
Fe - C5	183.6(6)	183.66
Fe - C6	181.8(5)	182.91
Fe - C7	184.0(5)	183.64

**Tabelle 9:** Gegenüberstellung ausgewählter Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [°] von  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-CF}_2=\text{C}=\text{CF}_2)$  aus der Röntgenstrukturanalyse und aus *ab initio* Rechnungen

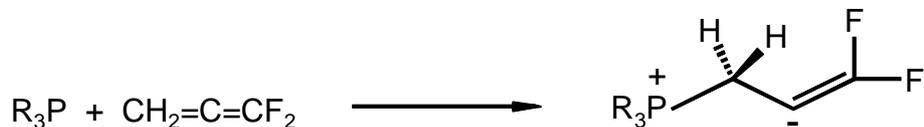
### 3.7 Synthese und Struktur von Chlorobis( $\eta^2$ -1,1-difluorpropadien)(triphenylphosphan)iridium-Dimer (**9**) und Chlorobis( $\eta^2$ -1,1-difluorpropadien)bis(triphenylphosphan)iridium (**10**)

Die Synthese von **9** erfolgte durch Umsetzung von  $[(\eta^2\text{-cis-cycloocten})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})]_2$  mit jeweils zwei Äquivalenten 1,1-Difluorpropadien und Triphenylphosphan. Neben dem erwarteten Produkt entsteht in etwa gleicher Ausbeute der einkernige Iridium-Komplex **10** (Schema 18).



**Schema 6:** Schematische Darstellung der Synthesen von **9** und **10**

Die Reaktion ergibt beide Produkte in nur sehr geringen Ausbeuten von 2.5% (**9**) bzw. 2.7% der Theorie (**10**). Eine Ursache dafür könnte sein, dass Triorganylphosphane prinzipiell mit Propadienen reagieren können [84].



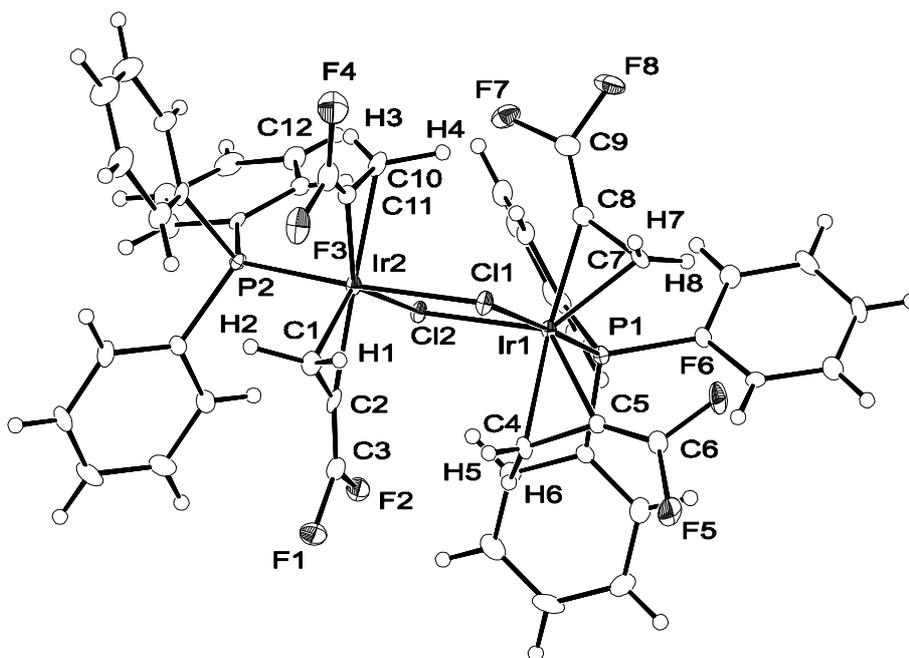
**Schema 7:** Reaktion von  $R_3P$  mit 1,1-Difluorpropadien

Gegen diese Vermutung spricht, dass die entsprechende Reaktion ohne Triphenylphosphan zu überhaupt keinem positiven Ergebnis führt. Weder an dem cis-Cycloocten- noch an dem entsprechenden Ethen-Komplex von Iridium konnte ein direkter Austausch der Alken-Liganden durch 1,1-Difluorpropadien realisiert werden. Die Aufarbeitung erfolgte durch eine präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit n-Pentan / Dichlormethan im Verhältnis zwei zu eins, mit anschließender Kristallisation aus n-Pentan.

Die Strukturaufklärung der Verbindungen **9** und **10** erfolgte in erster Linie durch Röntgenstrukturanalysen an den nach der Aufarbeitung erhaltenen Kristallen.

Chlorobis( $\eta^2$ -1,1-difluorpropadien)(triphenylphosphan)iridium-Dimer kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1, mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit und zwei Molekülen in der Elementarzelle. Zusätzlich zu **9** kristallisiert ein fehlgeordnetes Lösungsmittel-Molekül, vermutlich n-Pentan mit aus. Der aus der Datenreduktion erhaltene „hkl-File“ wurde diesbezüglich mit dem Programm *SQUEEZE* [85] des Programm-Pakets *PLATON* korrigiert [86]. Die Strukturverfeinerung wurde mit dem modifizierten Datensatz durchgeführt. Das Ergebnis der Strukturanalyse ist in Abbildung 18 in Form einer ORTEP-Darstellung abgebildet.

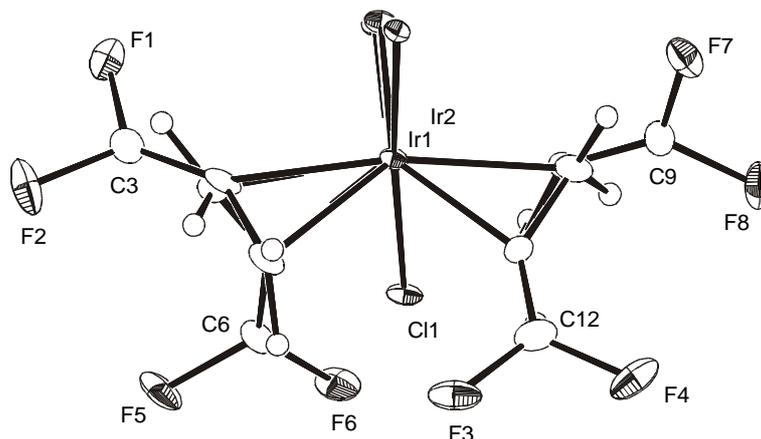
Die vier 1,1-Difluorpropadien-Liganden sind jeweils über die wasserstoffsubstituierte Doppelbindung koordiniert. In den quasi trigonal bipyramidal koordinierten Iridiumzentren nehmen die Propadiene die äquatorialen Positionen ein. Die axialen Positionen werden an beiden Iridiumzentren von dem Chloratom Cl1 und dem jeweiligen Triphenylphosphan-Liganden besetzt (P1-Ir1-Cl1 176.68(5)°, P2-Ir2-Cl1 175.61(5)°).



**Abbildung 14:** ORTEP-Darstellung der Struktur von **9** im Kristall, Schwingungselipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]

C1-C2 137.5(10)	C4-C5 141.2(8)	C7-C8 141.1(9)	C10-C11 140.6(9)
C2-C3 129.7(9)	C5-C6 128.7(9)	C8-C9 127.6(9)	C11-C12 129.4(9)
Ir1-C4 215.8(7)	Ir1-C7 213.0(6)	Ir2-C1 213.3(6)	Ir2-C10 216.0(7)
Ir1-C5 204.7(6)	Ir1-C8 207.3(6)	Ir2-C2 206.5(7)	Ir2-C11 202.3(6)

Die 1,1-Difluorpropadien-Liganden weichen, wie in den bisher untersuchten Koordinationsverbindungen, stark von der ursprünglichen Linearität ab. Die entsprechenden C-C-C-Winkel liegen zwischen 136.6(6) und 145.5(7)°. Ein Grund für die starke Abweichung der Winkel untereinander konnte nicht ermittelt werden. Die anderen Veränderungen, denen 1,1-Difluorpropadien durch die Koordination an das Metallzentrum unterliegt, sind ebenfalls mit den Beobachtungen an den  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-propadien})$ - und  $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-propadien})$ -Komplexen identisch. Nach dem  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum sind jeweils zwei der vier  $\text{CF}_2$ -Gruppen in **9** chemisch äquivalent. Unter Berücksichtigung der  $\text{C}_2$ -Symmetrie des Moleküls ist dies verständlich (Abbildung 19).

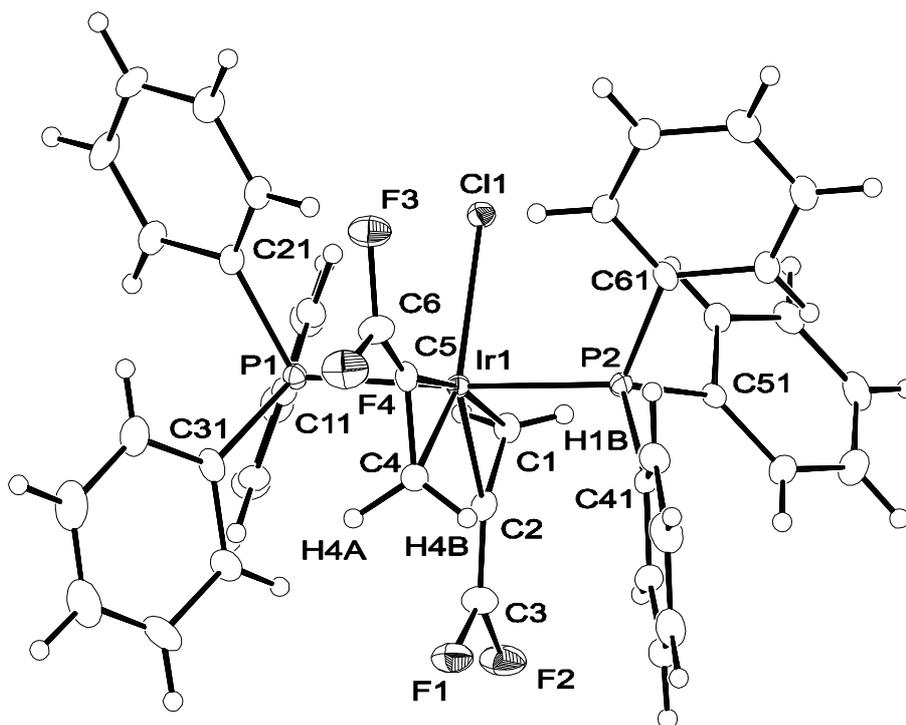


**Abbildung 15:** ORTEP-Darstellung der Struktur von **9** mit Blick auf die Ir1-Ir2-Achse. Die Phenylsubstituenten an den Phosphoratomen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die chemischen Verschiebungen der vier erhaltenen Signale, die zum Duplett aufgespalten sind, betragen  $\delta = -68.40$ ,  $-72.23$ ,  $-89.15$  und  $-97.71$  ppm. Aufgrund der  $^2J_{FF}$ -Kopplungskonstanten lässt sich feststellen, dass die Signale bei  $\delta = -68.40$  und  $-97.71$  ppm, mit einer  $^2J_{FF}$ -Kopplungskonstante 79.5 Hz, zu der einen Form von  $CF_2$ -Gruppen gehören. Die beiden übrigen Signale bei  $\delta = -72.23$  und  $-89.15$  ppm, die eine  $^2J_{FF}$ -Kopplungskonstante von 84.5 Hz zeigen, sind der zweiten Gruppe zuzuordnen.

Von Chlorobis( $\eta^2$ -1,1-difluorpropadien)bis(triphenylphosphan)iridium (**10**) gelang ebenfalls eine Einkristallröntgenstrukturanalyse. Die vermessenen Kristalle wurden aus Kristallisationsversuchen bei  $-30^\circ C$  aus einer  $CHCl_3$  / n-Pentan-Lösung erhalten. Verbindung **10** kristallisiert mit zwei fehlgeordneten Molekülen Chloroform in der asymmetrischen Einheit. Der Datensatz wurde dementsprechend korrigiert (siehe oben). Das Ergebnis der Strukturverfeinerung zeigt Abbildung 20.

Das Kristallsystem von **10** ist orthorhombisch, die Verbindung kristallisiert in der enantiomorphen Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . Wie in **9** nehmen die Propadien-Liganden die äquatoriale Position ein, zusammen mit dem Chloratom Cl1. Die Phosphan-Liganden stehen in den axialen Positionen ( $P1-Ir1-P2 = 176.17(4)^\circ$ ).



**Abbildung 16:** ORTEP-Darstellung der Struktur von **10** im Kristall, Schwingungselipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]

C1-C2	138.6(6)	C2-C3	129.5(6)	C4-C5	142.5(6)	C5-C6	127.0(6)
Ir1-C1	218.1(5)	Ir1-C2	204.9(4)	Ir1-C4	213.9(4)	Ir1-C5	210.2(4)

Beide 1,1-Difluorpropadien-Liganden sind über die wasserstoffsubstituierte Doppelbindung koordiniert. Nach der Strukturanalyse von **9** entsprach dies den Erwartungen. Die strukturellen Parameter des 1,1-Difluorpropadien-Liganden sind mit denen in **9** weitestgehend identisch. Das Propadien ist abgewinkelt und die koordinierte Doppelbindung ist gegenüber der im freien 1,1-Difluorpropadien aufgeweitet, während die nicht koordinierte praktisch die gleiche Länge wie in dem unkoordinierten Propadien aufweist. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt das gleiche Aufspaltungsmuster wie das entsprechende Spektrum von **9**. Die Signale sind aber demgegenüber leicht hochfeldverschoben. Die vier Fluoratome sind chemisch inäquivalent (vergl. Abbildung 20). Die chemischen Verschiebungen betragen  $\delta = -71.51$  und  $-92.28$  ppm für die  $\text{CF}_2$ -Gruppe des einen Propadien-Liganden und  $\delta = -75.18$  und  $-100.83$  ppm für die des anderen 1,1-Difluorpropadien-Liganden. Die  $^2J_{\text{FF}}$ -Kopplungskonstanten haben einen Wert von 79.5 bzw. 84.5 Hz.

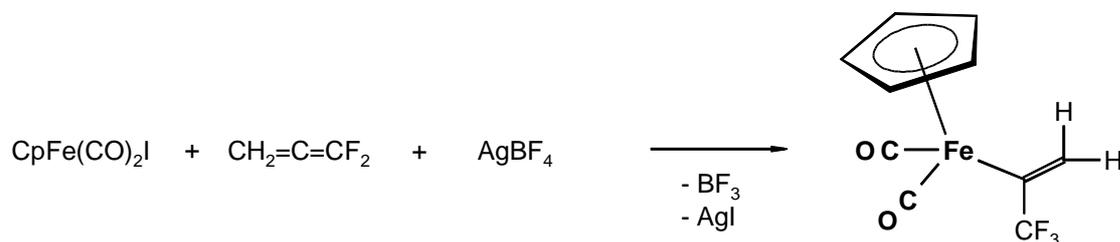
Das  $^{13}\text{C}\{-^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum zeigt dem  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum entsprechend jeweils zwei Resonanzen für die Difluormethylen-Gruppe ( $\delta = 150.4$  und  $145.6$  ppm) und das zentral koordinierte Kohlenstoffatom des Propadiens ( $\delta = 91.4$  und  $87.4$  ppm). Das

Letztere zeigt eine Kopplung zu den Wasserstoffatomen der nicht koordinierten Doppelbindung. Mit 4.8 bzw. 7.0 Hz liegt die Kopplung in einem für  $^2J_{\text{CH}}$  - Kopplungskonstanten üblichen Bereich. Die wasserstoffsubstituierte Doppelbindung tritt in Form eines Triplets bei  $\delta = 53.0$  ppm, mit einer  $^1J_{\text{CH}}$  - Kopplung von 177.4 Hz, in Resonanz. Im Gegensatz zu den anderen beiden Kohlenstoffatomen findet man für das Kohlenstoffatom der Methylen-Gruppe nur ein Signal.

Das  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt nur ein Signal für die beiden Phosphoratome bei  $\delta = -8.7$  ppm.

### 3.8 Synthese von Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^1$ -3,3,3-trifluorprop-2-enyl)eisen (11)

Die Darstellung von **11** erfolgte durch die Umsetzung von 1,1-Difluorpropadien mit  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$  und Silbertetrafluoroborat [87]. Dies ist eine Reaktion, die eigentlich zur Synthese des Komplexes  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CH}_2=\text{C}=\text{CF}_2)]\text{BF}_4$  (Schema 20) führen sollte, der im Vergleich mit literaturbekannten Komplexen des gleichen Typs weitere Aufschlüsse über die Ligandeneigenschaften von 1,1-Difluorpropadien im Vergleich zu anderen Alkenen oder Propadienen hätte ermöglichen können [50a, 66]. Die positive Ladung setzt die  $\pi$ -Donorstärke des Metall-Fragmentes gegenüber entsprechenden Neutralverbindungen (z.B. Tetracarbonyl( $\eta^2$ -1,1-difluorpropadien)-eisen) herab, wodurch die Rückbindung zu dem Propadien-Liganden geschwächt wird. In Anbetracht der anfangs aufgestellten Überlegungen könnte es dadurch möglich sein die fluorierte Doppelbindung von 1,1-Difluorpropadien an das Zentralatom zu koordinieren. Des Weiteren hätte sich die Verbindung für Untersuchungen hinsichtlich der Wanderung des Eisenfragmentes an dem orthogonalen  $\pi$ -Systems des Propadien-Liganden entlang eignen können (siehe Abschnitt 2.4).



**Schema 8:** Synthese von Dicarboxyl(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)(η<sup>1</sup>-3,3,3-trifluorprop-2-enyl)eisen (**11**)

Die Reaktion beinhaltet offensichtlich eine Fluoridübertragung von dem komplexen Anion Tetrafluorborat auf den 1,1-Difluorpropadien-Liganden. Eine entsprechende Reaktion wurde bei den analogen Umsetzungen mit nicht fluorsubstituierten Propadienen nicht beschrieben. Nach Berechnungen von Dixon und Smart hat die CF<sub>2</sub>-Gruppierung in 1,1-Difluorpropadien eine positive Partialladung, während das wasserstoffsubstituierte Kohlenstoffatom, wie die terminalen Kohlenstoffatome von Propadien, eine negative Ladung aufweisen [20]. Dies könnte eine Erklärung für die beobachtete Fluoridaddition an die Difluormethylen-Gruppe sein.

Die Struktursicherung des letztendlich erhaltenen Eisenkomplex CpFe(CO)<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-CH<sub>2</sub>=C-CF<sub>3</sub>) erfolgte mit Hilfe der NMR-, der IR- und durch Massenspektroskopie.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Dicarboxyl(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)(η<sup>1</sup>-3,3,3-trifluorprop-2-enyl)eisen findet man neben dem Signal für die fünf Protonen des Cyclopentadienyl-Liganden bei δ = 4.87 ppm zwei Resonanzen für die chemisch inäquivalenten Protonen des η<sup>1</sup>-Prop-2-enyl-Liganden bei δ = 6.21 und 5.47 ppm. Die <sup>4</sup>J<sub>HF</sub> - Kopplungskonstante konnte sowohl im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum als auch in dem <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum, in dem die CF<sub>3</sub>-Gruppe ein Signal in Form eines Singulets bei δ = -60.72 ppm ergibt, nicht aufgelöst werden.

Im <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum findet man die für den η<sup>1</sup>-3,3,3-Trifluorprop-2-enyl-Liganden erwarteten Resonanzen (drei Signale). Die Zuordnung erfolgte unter der Berücksichtigung der verschiedenen J<sub>CF</sub> - Kopplungskonstanten. Die Resonanz mit der größten Kopplungskonstanten, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 274.2 Hz, ist der CF<sub>3</sub>-Gruppe zuzuordnen. Es tritt bei δ = 127.8 ppm in Resonanz. Das Signal für das am Eisenatom gebundene Kohlenstoffatom gibt ein Quartett bei δ = 140.6 ppm (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 29.8 Hz). Das dritte

Kohlenstoffatom, das der CH<sub>2</sub>-Gruppe, tritt bei  $\delta = 133.1$  ppm in Resonanz. Die entsprechende  $^3J_{CF}$  - Kopplungskonstante beträgt 9.6 Hz. Die Aufnahme von  $^{13}C\{-^{19}F\}$ -NMR-Spektren ermöglichte die Bestimmung der verschiedenen  $J_{CH}$  - Kopplungskonstanten ( $^1J_{CH} = 154.7$  und  $154.6$  Hz,  $^2J_{CH} = 8.6$  Hz,  $^3J_{CH} = 7.8$  und  $7.9$  Hz). Durch  $^1H\text{-}^{13}C$ - und  $^{19}F\text{-}^{13}C$ -Korrelationsexperimente (CDCl<sub>3</sub>, hmqc\_bird) konnte die vorgenommene Zuordnung der einzelnen Signale zu den entsprechenden Kohlenstoffatomen bestätigt werden. Zudem beweist es eindeutig, dass es sich bei der synthetisierten Verbindung um **11** handelt und nicht, wie im Vorfeld vermutet, um den Komplex [CpFe(CO)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -CH=CH-CF<sub>3</sub>)]BF<sub>4</sub>, welcher prinzipiell ähnliche  $^1H$ -NMR bzw.  $^{19}F$ -NMR-Spektren hätte ergeben müssen.

Im Massenspektrum von **11** findet man neben dem Molpeak bei  $m/z = 272$  das bekannte Zerfallsmuster von Übergangsmetallcarbonyl-Komplexen.

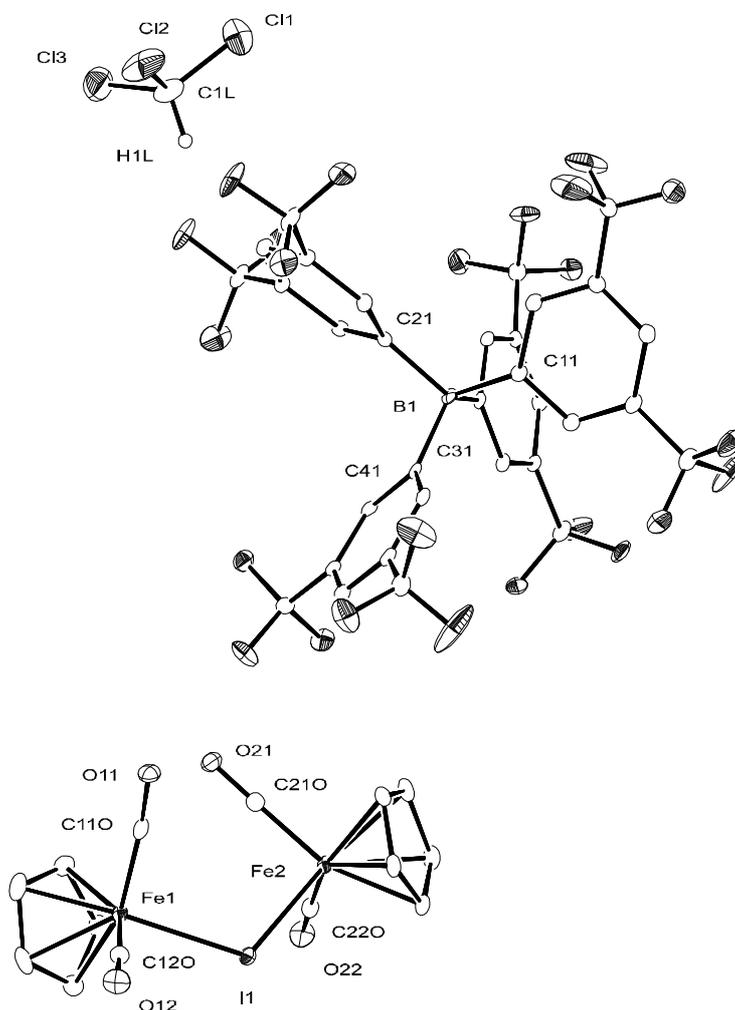
Das IR-Spektrum in n-Pentan zeigt zwei Banden für die C-O-Valenzschwingungen bei  $\tilde{\nu} = 2037$  und  $1987$  cm<sup>-1</sup>. Dies steht im Einklang mit der lokalen Symmetrie des Eisenkomplexes. Die C-C-Valenzschwingung der C=CH<sub>2</sub>-Doppelbindung erscheint in Form einer mittelstarken Bande bei  $1589$  reziproken Zentimetern.

Die Versuche, Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, schlugen aufgrund des Umstands fehl, dass Verbindung **11** sich bei Temperaturerniedrigung in Form eines tiefgelben Öls von dem Lösungsmittel absonderte. Die gesammelten experimentellen Daten reichen aber aus um die Synthese von Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^1$ -3,3,3-trifluorprop-2-enyl)eisen (**11**) als gesichert anzusehen.

Zur Verwirklichung des eigentlichen Syntheseziels der vorgenommenen Reaktion (Schema 20) wurden, im Anschluss an die Charakterisierung von Verbindung **11**, weitere Versuche unter Variation der eingesetzten Edukte durchgeführt.

Die Verwendung von Silbersalzen, bei denen nicht mit einer Fluoridübertragung zu rechnen war, führte trotzdem nicht zu dem angestrebten Komplex [CpFe(CO)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=C=CF<sub>2</sub>)]X (X = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub><sup>-</sup>). Der Einsatz eines nicht koordinierenden Anions führte ebenfalls nicht zur Synthese des Zielkomplexes. Durch die Reaktion von CpFe(CO)<sub>2</sub>I mit Silbertetrakis(3,5-bistrifluormethylphenyl)borat und 1,1-Difluorpropadien findet keine Koordination des Propadiens statt. Man erhält stattdessen einen zweikernigen Eisenkomplex mit einer Iodo-Brücke, den Komplex [(CpFe(CO)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -I)]X (**12**) mit X = Tetrakis(3,5-bistrifluormethylphenyl)borat als

Gegenanion (Abbildung 21). Offensichtlich ist die Koordination von Iod gegenüber der von 1,1-Difluorpropadien an dem eingesetzten Eisenfragment bevorzugt.

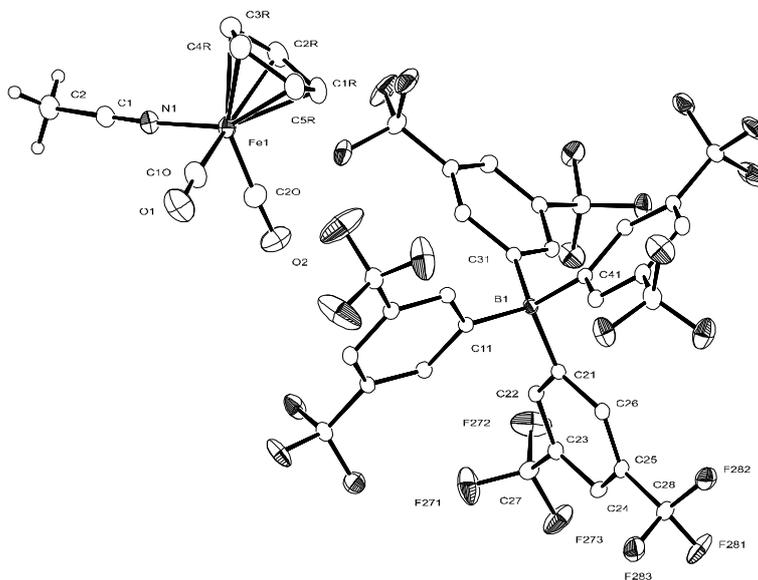


**Abbildung 17:** ORTEP-Darstellung der Struktur **12** im Kristall, Schwingungselipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Kristallsystem: Triklin, Raumgruppe: P-1, für nähere Informationen siehe Kristallographischer Anhang

Die Struktur ist nicht grundsätzlich neu. Mit einem anderen Gegenion ( $\text{BF}_4^-$ ) als dem hier verwendeten ist sie bereits an anderer Stelle veröffentlicht worden [88]. Aus diesem Grund wird hier auf eine ausführliche Strukturdiskussion verzichtet (für detaillierte Informationen siehe Kristallographischer Anhang).

Die Verwendung eines entsprechenden Eisenkomplexes mit einem Chloro-Liganden statt mit einem Iodo-Liganden als Edukt, mit dem Ziel eine Koordination von Iod auszuschließen, führte, bei der Verwendung des gleichen Anions, zu der Synthese von **13** (Abbildung 22). Das eigentliche Synthesziel konnte auch durch die Variation

des Halogeno-Liganden des Eisen-Fragmentes nicht realisiert werden. Die spektroskopischen Untersuchungen, speziell die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren ergaben keinen konkreten Hinweis auf die Koordination von 1,1-Difluorpropadien an das  $\text{CpFe}(\text{CO})_2^+$ -Fragment.

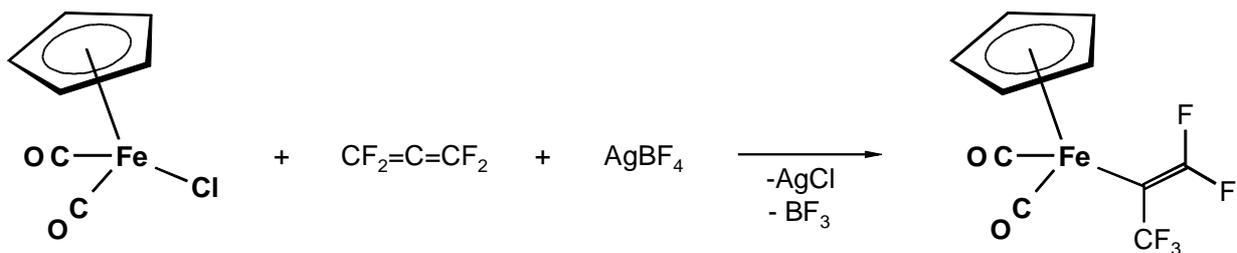


**Abbildung 18:** ORTEP-Darstellung der Struktur von **13** im Kristall, Schwingungselipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Kristallsystem: Monoklin, Raumgruppe P21/c; für nähere Informationen siehe Kristallographischer Anhang

Das koordinierte Molekül Acetonitril stammt aus der Synthese des verwendeten Anions. Vergleichbare Strukturen sind bereits bekannt [89].

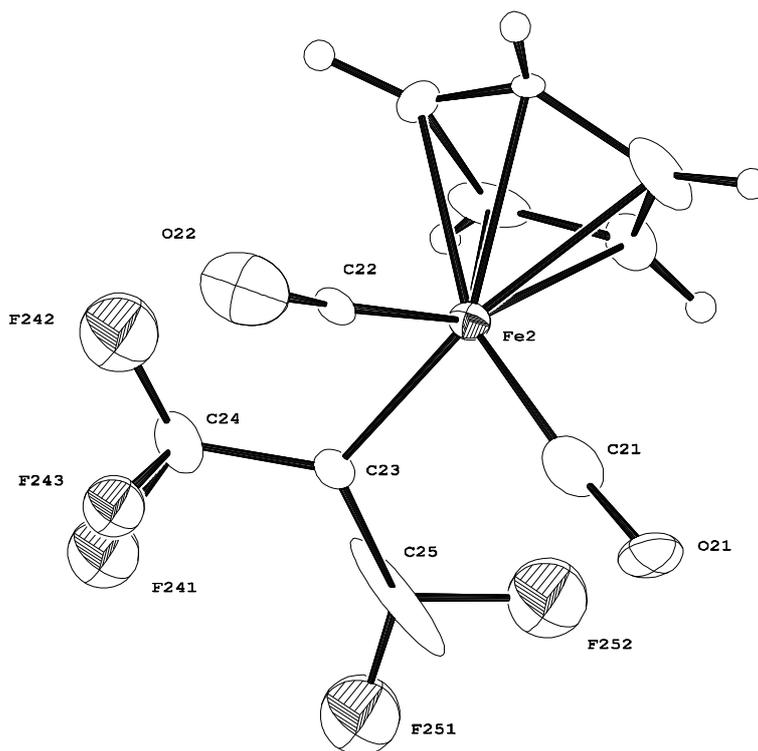
### 3.9 Synthese von Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^1$ -1,1,3,3,3-pentafluorprop-2-enyl)eisen (**14**)

Die Darstellung von **14** erfolgte, in diesem Fall gezielt, nach der gleichen Methode wie die Synthese von Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^1$ -3,3,3-trifluorprop-2-enyl)eisen (**11**) (Schema 21).



**Schema 9:** Synthese von Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^1$ -1,1,3,3,3-pentafluorprop-2-enyl)eisen (**14**)

Die Röntgenstrukturanalyse von **14** bestätigt grundsätzlich die Synthese der Zielverbindung (Abbildung 23). Der  $\eta^1$ -1,1,3,3,3-Pentafluorprop-2-enyl-Ligand des Eisen-Komplexes erwies sich in zwei Versuchen zur Bestimmung der Molekülstruktur an zwei Kristallen aus verschiedenen Syntheseversuchen als systematisch fehlgeordnet, hinsichtlich der Lage der  $\text{CF}_3$ - und der  $\text{CF}_2$ -Gruppe. Aus diesem Grund wurden weitere Versuche Einkristalle zu erhalten eingestellt.



**Abbildung 19:** ORTEP-Darstellung der Struktur von **14** im Kristall, Schwingungselipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

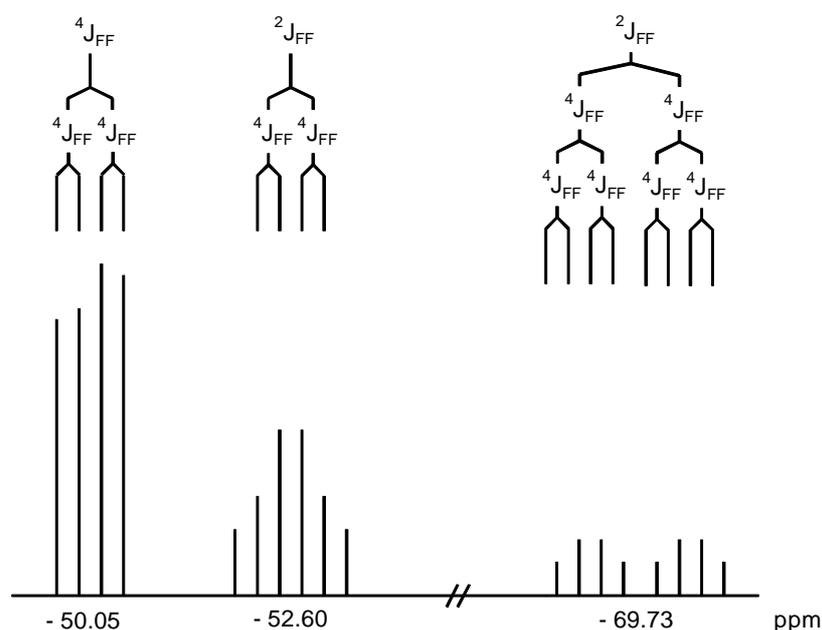
Eine Diskussion der erhaltenen Ergebnisse würde aus dem oben genannten Grund zu keinen neuen Erkenntnissen führen. Die Struktur des Metall-Fragmentes ist

bereits bekannt und hinsichtlich des Liganden lassen sich aufgrund dessen Fehlordnung keine Aussagen machen.

Zur Charakterisierung von **14** wurden die üblichen spektroskopischen Methoden herangezogen.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum findet man bei  $\delta = 4.95$  ppm das Signal für die fünf äquivalenten Protonen des Cyclopentadienyl-Liganden.

Strukturbeweisend ist vor allem das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum, das das erwartete Aufspaltungsmuster für ein  $\text{ABC}_3$ -Spinsystem zeigt.



**Schema 10:** Bestimmung der verschiedenen  $J_{\text{FF}}$ -Kopplungskonstanten im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **14**

Die Resonanz für die drei äquivalenten Fluoratome der  $\text{CF}_3$ -Gruppe gibt ein Doppelduplett bei  $\delta = -50.05$  ppm, mit einer  $^4J_{\text{FF}}$ -Kopplungskonstante von 12.0 bzw. 23.5 Hz (siehe Schema 22). Die zwei nicht gleichwertigen Fluoratome an der C-C-Doppelbindung treten bei  $\delta = -52.60$  und  $-69.73$  ppm in Resonanz. Die entsprechende  $^2J_{\text{FF}}$ -Kopplungskonstante beträgt 47.0 Hz. Die  $^4J_{\text{FF}}$ -Kopplungskonstanten betragen 12.0 und 23.5 Hz.

Das  $^{13}\text{C}\{-^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum zeigt neben den Signalen, die dem Metall-Fragment zuzuordnen sind ( $\delta = 213.2$  (CO),  $85.2$  (Cp;  $^1J_{\text{CH}} = 181.9$  Hz) ppm), drei Resonanzen für die drei unterschiedlichen Kohlenstoffatome des  $\eta^1$ -Prop-2-enyl-Liganden. Das Singulett für die  $\text{CF}_2$ -Gruppe tritt bei  $\delta = 150.7$  ppm in Resonanz, das der

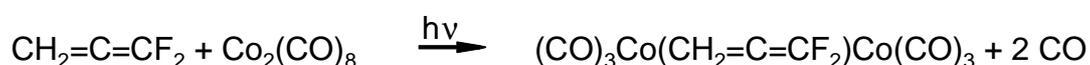
CF<sub>3</sub>-Gruppe bei  $\delta = 128.5$  ppm. Das an das Eisenatom gebundene Kohlenstoffatom ist im Vergleich dazu stark hochfeldverschoben. Es erscheint in Form eines Singulettts bei  $\delta = 66.2$  ppm. Die Messung eines nicht entkoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums ermöglichte die Bestimmung der verschiedenen J<sub>CF</sub> - Kopplungskonstanten. Die <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> - Kopplungskonstanten der CF<sub>2</sub>-Gruppe haben einen Wert von 265.5 und 256.7 Hz. Der ermittelte Wert für die Kopplung zu dem Kohlenstoffatom der Trifluormethyl-Gruppe beträgt <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 8.9 Hz. Die entsprechenden Kopplungskonstanten für das Signal der CF<sub>3</sub>-Gruppe bei  $\delta = 128.5$  ppm betragen <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 270.3 bzw. <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 23.5 Hz. Für die <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> - Kopplungskonstante wurden drei Werte, 80.3, 35.6 und 19.9 Hz, ermittelt. Die Richtigkeit der vorgenommenen Zuordnung der Signale zu den jeweiligen Kohlenstoff- bzw. Fluoratomen von **14** wurde durch ein <sup>19</sup>F-<sup>13</sup>C-Korrelationsexperiment (CDCl<sub>3</sub>, hmqc\_fg) überprüft und bestätigt.

Bei der massenspektroskopischen Untersuchung findet man bei m/z = 308 den Molpeak mit einer relativen Intensität von etwa 12%. Die berechnete Isotopenverteilung entspricht der experimentell bestimmten. Die durch sukzessive Abspaltung der zwei Carbonyl-Liganden gebildeten Metallfragmente geben in dem Spektrum Peaks bei m/z = 280 und 252. Der Peak bei m/z = 177 entspricht dem Fragment CpFe(CO)<sub>2</sub><sup>+</sup>.

Das IR-Spektrum zeigt zwei sehr starke Banden für die C-O-Valenzschwingungen bei  $\tilde{\nu} = 2047$  und  $2002 \text{ cm}^{-1}$ . Die Valenzschwingung der C-C-Doppelbindung von **14** ergibt bei  $1685 \text{ cm}^{-1}$  eine Bande von mittlerer Intensität.

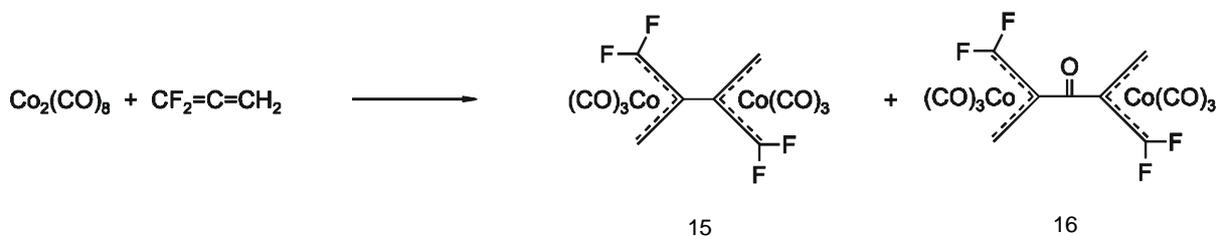
### 3.10. Reaktionen von 1,1-Difluorpropadien und Tetrafluorpropadien mit Octacarbonyldicobalt

Die ursprüngliche Absicht der Reaktion von 1,1-Difluorpropadien mit Octacarbonyldicobalt lag in der Etablierung des Propadiens als Brückenligand zwischen den beiden Cobaltatomen.



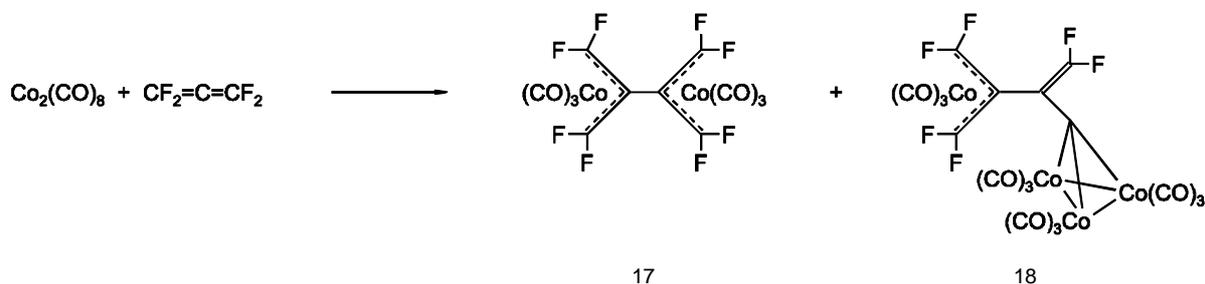
Das tatsächliche Ergebnis der Reaktion war ein Anderes. 1,1-Difluorpropadien reagiert bei Einstrahlung von UV-Licht mit Octacarbonyldicobalt unter Dimerisierung

und Ausbildung eines Diallylsystem zu den zwei zweikernigen Dicobalt-Komplexen **15** und **16** (Schema 23). Eine vergleichbare Reaktion wurde früher bereits bei der Umsetzung von Propadien mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  beobachtet [90]. Bei den Reaktionen von 1,1-Difluorpropadien und Tetrafluorpropadien mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (siehe Abschnitt 3.5 und 3.6) wurde dagegen die Bildung eines entsprechenden Produktes nicht beobachtet.



**Schema 11:** Reaktion von 1,1-Difluorpropadien mit Octacarbonyldicobalt

Tetrafluorpropadien reagiert unter den gleichen Reaktionsbedingungen zu einer zu **15** analogen Verbindung **17** und zu einem vierkernigen Cobaltkomplex **18** mit einer überbrückenden  $\text{C}_6\text{F}_6$ -Einheit, die aus zwei Molekülen Tetrafluorpropadien während der Reaktion entsteht (Schema 24).



**Schema 12:** Reaktion von Tetrafluorpropadien mit Octacarbonyldicobalt

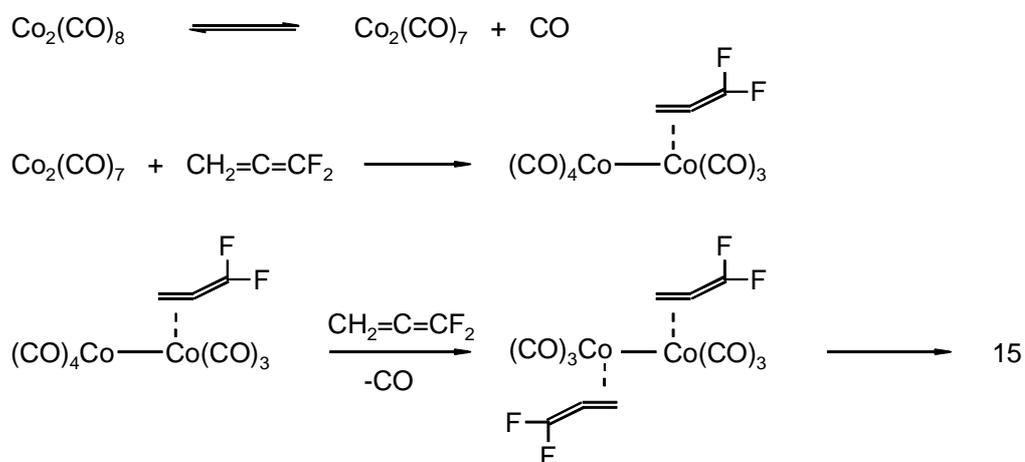
Die Bildung einkerniger Komplexe des Typs  $(\text{CO})_3\text{Co}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{C}=\text{CF}_2)$  oder  $(\text{CO})_4\text{Co}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{C}=\text{CF}_2)$  unter Spaltung der Cobalt-Cobalt-Bindung wurde nicht beobachtet. Der Grund dafür dürfte sein, dass es sich dabei um 17 VE- bzw. 19-VE-Komplexe handeln würde. Im Gegensatz dazu gehorchen die isolierten Cobalt-Komplexe der 18-VE-Regel.

Die Trennung der zwei Produkte beider Reaktionen erfolgte jeweils durch eine Säulenchromatographie (Kieselgel / n-Pentan). Zur abschließenden Reinigung wurde im Fall der Verbindungen **15**, **16** und **17** eine Vakuumsublimation ( $40^\circ\text{C} / 10^{-3}$  mbar) durchgeführt. Verbindung **18** wurde durch Kristallisation aus n-Pentan bei  $-30^\circ\text{C}$  in Form tiefschwarzer Kristalle rein erhalten.

Die Komplexe **15**, **16** und **17** sind, insofern zweifelsfrei nachprüfbar, die ersten synthetisierten zweikernigen Übergangsmetall-Komplexe mit einem fluorierten Di-allylsystem als Brückenliganden. Allgemein sind Metall-Komplexe mit fluorierten Allyl-Liganden, bei der Vielzahl der bisher synthetisierten und strukturell charakterisierten Allyl-Komplexe, eher eine Randerscheinung. Im *Cambridge Structural Database System* sind bisher nur vier Verbindungen dieses Typs eingetragen [91].

### 3.10.1 Struktur von Hexacarbonyl- $\eta^3$ : $\eta^3$ -1,1,5,5-tetrafluor-2,3-dimethylidenbutan-1,4-diyldicobalt (**15**)

Die Verbindung **15** ist abgesehen von der überbrückenden Kohlenmonoxid-Einheit prinzipiell mit der zweiten bei dieser Reaktion entstandenen Verbindung **16** identisch. Ein möglicher Mechanismus der Reaktion, die zu Verbindung **15** führt, ist im folgendem Schema dargestellt.

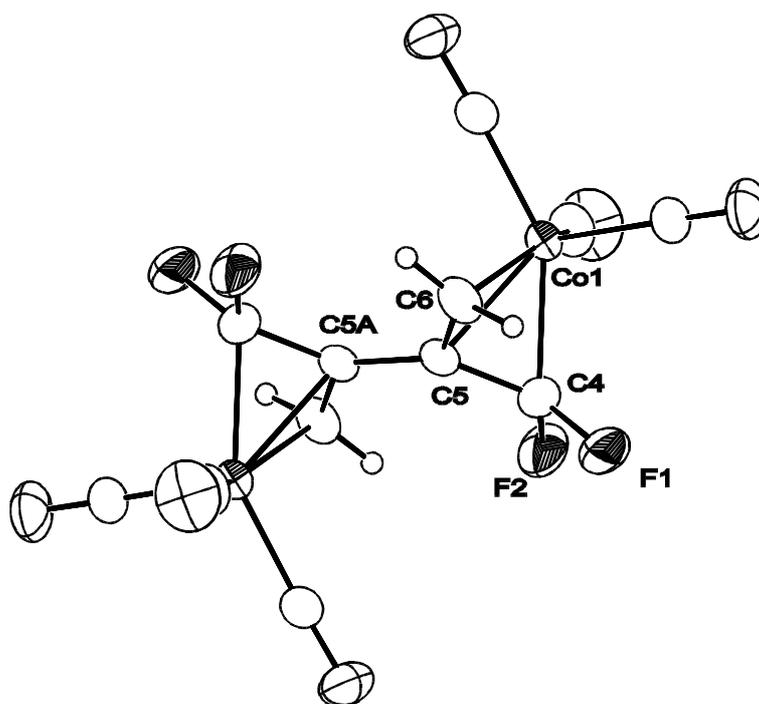


**Schema 13:** Möglicher Reaktionsmechanismus bei der Bildung von **15**

Verbindung **15** liegt in zwei isomeren Formen vor. Die beiden Isomere sind in einem Temperaturbereich von  $-100^\circ\text{C}$  bis  $+50^\circ\text{C}$  stabil, sodass anzunehmen ist, dass sie sich nicht nur, wie vor der Messung von temperaturabhängigen NMR-Spektren angenommen, durch eine Drehung um die C-C-Einfachbindung zwischen den beiden Difluorallyl(tricarbonyl)cobalt-Einheiten unterscheiden.

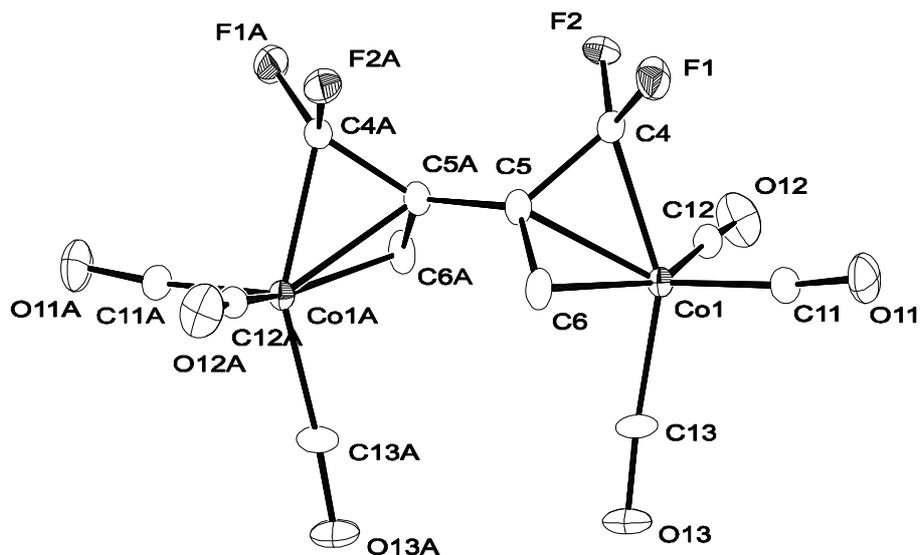
Von beiden Isomeren konnten durch Kristallisation aus n-Pentan bei  $-30^\circ\text{C}$  geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Hexacarbonyl- $\mu$ -( $\eta^3$ : $\eta^3$ -1,1,5,5-tetrafluor-2,3-dimethylenbutan-1,4-diyl)dicobalt kristallisiert in einem Fall (**15a**) in der triklinen Raumgruppe P-1, mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit und einem Molekül in der Elementarzelle. Das Ergebnis der Strukturverfeinerung ist in Abbildung 24 in Form einer ORTEP-Darstellung abgebildet.



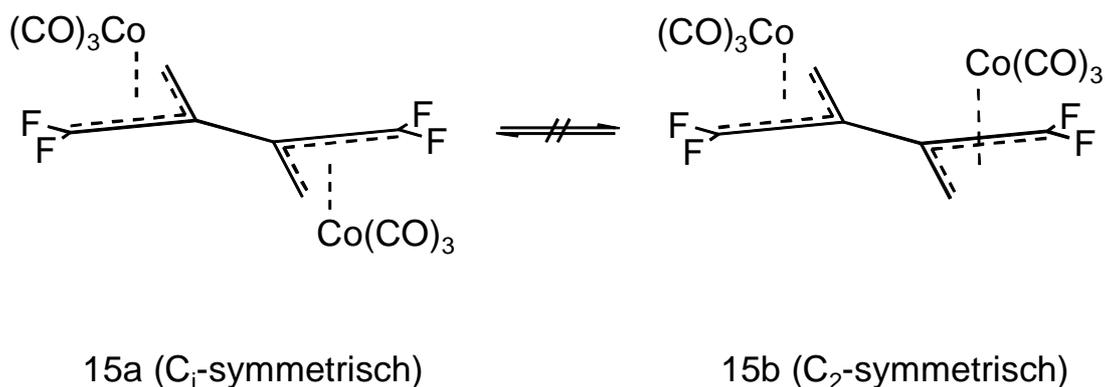
**Abbildung 20:** ORTEP-Darstellung der Struktur von **15a** im Kristall, Schwingungselipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] Co1-C4 196.3(2), Co1-C5 201.1(2), Co1-C6 207.1(2), C5-C5A 147.8(3), C5-C6 141.9(2), C5-C4 143.7(3), C4-F1 136.0(2), C4-F2 134.6(2), C4-C5-C6 108.2(2), F1-C4-F2 106.0(2), C6-C5-C5A-C6A 180.0(2)

Das zweite Isomer **15b** kristallisiert in der azentrischen tetragonalen Raumgruppe  $P4_12_12$  mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit und vier Molekülen in der Elementarzelle. Das Ergebnis der Strukturverfeinerung von **15b** als racemischen Zwilling zeigt Abbildung 25.



**Abbildung 21:** ORTEP-Darstellung der Struktur von **15b** im Kristall, Schwingungselipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] Co1-C4 197.6(10), Co1-C5 199.2(10), Co1-C6 210.6(10), C5-C5A 156(3), C5-C6 140.0(15), C5-C4 146.8(15), C4-F1 128.2(13), C4-F2 135.3(13), C4-C5-C6 112.3(10), F1-C4-F2 10.1(10), C6-C5-C5A-C6A 84.1(10)

In Anbetracht der Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse lassen sich die aufgrund der beobachteten Isomerie aufgeworfenen Fragen abschließend beantworten. Danach handelt es sich bei den Verbindungen **15a** und **15b** nicht um Rotationsisomere, wie zu Beginn der Untersuchungen angenommen, sondern um Konstitutionsisomere, die nicht durch eine Drehung um die C-C-Einfachbindung ineinander überführbar sind (Schema 26).



**Schema 14:** Darstellung der Isomere **15a** und **15b**

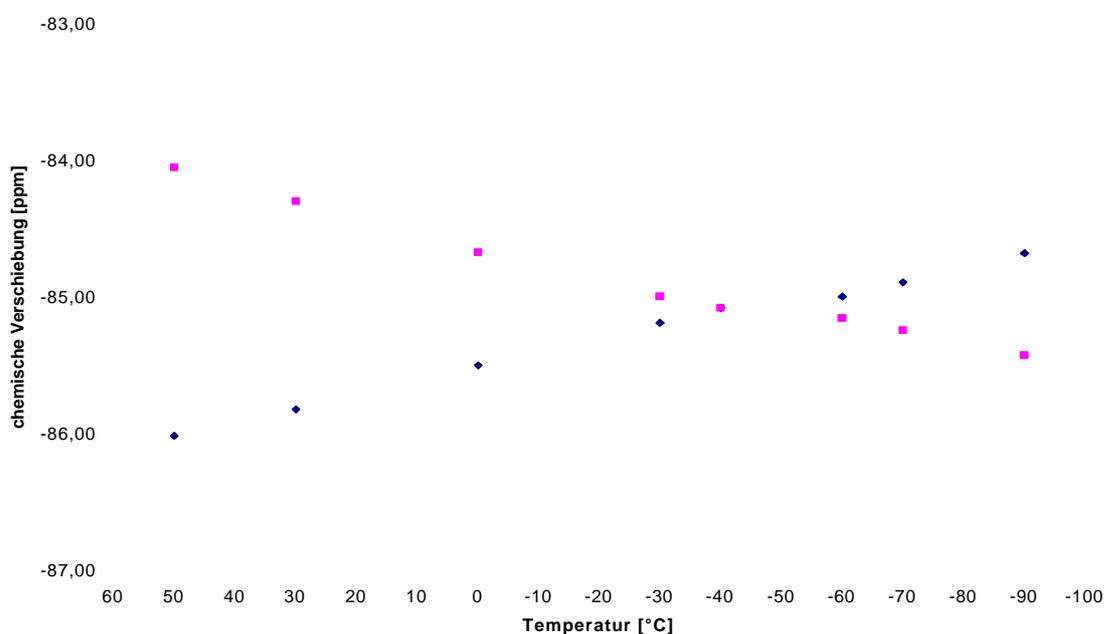
Die beiden dargestellten Strukturen unterscheiden sich, abgesehen von der Lage der Metallfragmente bezüglich der Ligandenebene, u.a. durch eine Drehung um die C5-C5A-Bindung. Der Torsionswinkel C4-C5-C5A-C4A beträgt in **15a**  $-180.0(2)^\circ$ . Alle

Kohlenstoffatome der zwei Allylsysteme liegen in einer Ebene. Demgegenüber sind die Allyl-Liganden in **15b** um etwa  $90^\circ$  gegeneinander verdreht. Der Torsionswinkel C4-C5-C5A-C4A beträgt in diesem Fall  $93.9(10)^\circ$ . Ein weiterer Unterschied betrifft die C5-C5A-Bindungslänge. Mit  $156(2)$  pm gegenüber  $147.8(2)$  pm ist sie in **15b** um mehr als 8 pm länger als in **15a**. Dies lässt auf einen gewissen, wenn auch geringen, Doppelbindungsanteil bei der C5-C5A-Bindung von **15a** schließen. Ansonsten sind die grundlegenden strukturellen Parameter von **15a** und **15b** in ihren Tendenzen gleich. Am Beispiel von **15a** werden sie im folgendem erläutert (für weitere Informationen siehe Kristallographischer Anhang). Der Co-C-Abstand zu dem fluorsubstituierten Kohlenstoffatom ist mit  $196.3(2)$  pm der Kürzeste und der zum wasserstoffsubstituierten Kohlenstoffatom C6 der Längste ( $207.1(2)$  pm). Der C-C-C-Winkel des Allylsystems ist mit  $108.2(2)^\circ$  um  $4.1^\circ$  kleiner im Vergleich zu **15b**. Beide C-C-C-Winkel liegen aber in einer Größenordnung vor, wie man sie auch in anderen Komplexen dieses Typs findet [92]. Der Abstand zwischen dem zentralen Kohlenstoffatom und dem terminalen fluorsubstituierten Kohlenstoffatom ist mit  $143.7$  pm um knapp 2 pm ( $6.8$  pm in **15b**) länger als die Bindung C5-C6 zum wasserstoffsubstituierten Kohlenstoffatom. Die C-F-Bindungen sind im Zuge der Koordination gegenüber dem freien 1,1-Difluorpropadien aufgeweitet - eine Beobachtung, die bei allen bisher untersuchten Komplexen gemacht wurde.

Die beiden Isomere liegen nach den NMR-spektroskopischen Untersuchungen in etwa im Verhältnis 1.3:1 vor. Von beiden Isomeren konnten die entsprechenden NMR-spektroskopischen Daten vollständig ermittelt werden. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind die Signale beider Isomere teilweise überlagert, sodass eine exakte Zuordnung in einigen Fällen nicht möglich ist. Eine Entscheidung, welches der beiden Isomere im Überschuss vorliegt, kann mittels der vorliegenden Daten nicht getroffen werden. Im Folgenden wird sich im Wesentlichen auf die Interpretation der spektroskopischen Daten von dem stärker vertretenen Isomer 2 beschränkt. Unterschiede zu dem zweiten Konformer bestehen vor allem in den Werten für die chemischen Verschiebungen. Bei Interesse können die entsprechenden Werte im Experimentellen Teil eingesehen werden.

Die Wasserstoffatome der  $\text{CH}_2$ -Gruppe sind chemisch inäquivalent. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum geben sie zwei Singulets bei  $\delta = 2.95$  und  $3.10$  ppm. Die  $^2J_{\text{HH}}$  - Kopplungskonstanten konnten nicht bestimmt werden. Die chemischen Verschiebungen für die Resonanzen der Fluoratome im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **15** betragen

$\delta = -84.19$  und  $-85.95$  ppm. Die Signale sind zu Dupletts aufgespalten. Die entsprechenden  ${}^2J_{FF}$  - Kopplungskonstanten haben jeweils einen Wert von 89 Hz (Isomer 1:  ${}^2J_{FF} = 93.0$  Hz). Die chemischen Verschiebungen der Signale ändern sich im Falle der Signalgruppen für das Isomer 2 mit der Temperatur. Dabei handelt es sich nicht um ein Koaleszenzphänomen, sondern um eine lineare Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Temperatur. In Graphik 1 sind, zur Verdeutlichung der gemachten Beobachtung, die chemischen Verschiebungen der beiden Signale im  ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von Isomer 2 gegen die Messtemperatur aufgetragen. Bei den chemischen Verschiebungen von Isomer 1 wird keine signifikante Änderung der chemischen Verschiebung bei einer Änderung der Messtemperatur beobachtet.



Graphik 1: Chemische Verschiebung von **15** (Isomer 2) in Abhängigkeit von der Temperatur

In Graphik 1 erkennt man deutlich den linearen Zusammenhang zwischen Messtemperatur und chemischer Verschiebung der entsprechenden Signale im  ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum. Die gleichen Beobachtungen hat man bereits bei anderen Verbindungen gemacht, wie beispielsweise bei Methanol und 1,2-Ethandiol. Die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung der verschiedenen Wasserstoffatome von diesen beiden Verbindungen wird ausgenutzt, um die Temperaturmessung von NMR-Geräten zu kalibrieren [93].

Im  $^{13}\text{C}\{-^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum fallen die Resonanzen der Carbonyl-Liganden beider Isomere bei  $\delta = 198.6$  ppm zusammen. Die  $\text{CF}_2$ -Gruppen treten bei  $\delta = 142.4$  ppm ( $^1J_{\text{CF}} = 318$  Hz) in Resonanz, die zentralen Kohlenstoffatome der Allyl-Liganden bei  $\delta = 65.2$  ppm. Die wasserstoffsubstituierten Kohlenstoffatome ergeben ein Doppelduplett bei  $\delta = 45.7$  ppm ( $^1J_{\text{CH}} = 108$  Hz).

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen ergaben vier Banden für die C-O-Valenzschwingungen bei 2097, 2083, 2034 und 2002  $\text{cm}^{-1}$ .

Das Massenspektrum zeigt das bekannte Fragmentierungsmuster. Neben dem Molekülion bei  $m/z = 438$  findet man sechs Signale, die durch die Abspaltung von einer bis sechs Carbonyl-Gruppen entstehen.

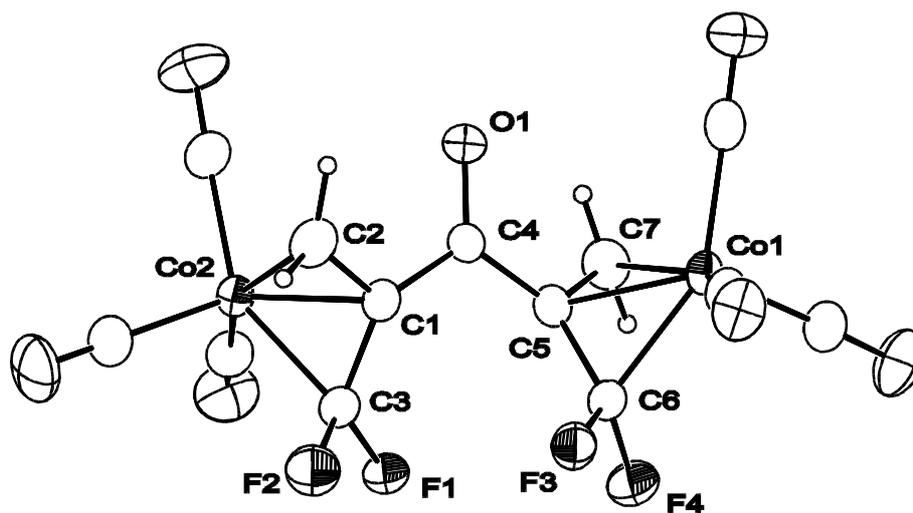
Die Elementaranalyse zeigt eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment.

### 3.10.2 Struktur von Hexacarbonyl- $\eta^3\text{-h}^3\text{-1,1,5,5}$ -tetrafluor-2,4-dimethylen-3-oxopentan-1,5-diyldicobalt (**16**)

Die Bestimmung der Struktur von **16** ist hauptsächlich der durchgeführten Einkristallröntgenstrukturanalyse zu verdanken, ohne die es nur schwer möglich gewesen wäre, die spektroskopischen Daten richtig zu interpretieren. Die benötigten Kristalle wurden durch Kristallisation aus n-Pentan bei  $-30^\circ\text{C}$  bereits im Zuge der ersten Aufarbeitungsversuche erhalten. Das Ergebnis der Strukturverfeinerung zeigt Abbildung 26. **16** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/a$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit und vier Molekülen in der Elementarzelle.

Wie bereits angedeutet handelt es sich bei **16** um einen Komplex bestehend aus zwei Tricarbonylcobalt-Fragmenten, mit jeweils einem Difluorallylsystem, die mit einer  $\mu_2\text{-C=O}$ -Brücke miteinander verbunden sind. Abgesehen von der Carbonyl-Brücke ist **16** mit **15** nahezu identisch.

Die strukturellen Parameter der zwei Tricarbonyldifluorallylcobalt-Einheiten sind in ihren Absolutwerten leicht unterschiedlich (siehe Kristallographischer Anhang). Die Geometrie beider Fragmente ist aber tendenziell gleich, sodass man sich an dieser Stelle auf die Besprechung einer der zwei Tricarbonyldifluorallylcobalt-Gruppierungen beschränken kann.



**Abbildung 22:** ORTEP-Darstellung von **16** im Kristall, Schwingungselipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] Co1-C6 196.5(4), Co1-C5 199.2(3), Co1-C7 207.6(4), C5-C6 143.5(5), C5-C7 140.2(6), C5-C4 149.1(5), C4-O1 121.7(4), C6-C5-C7 111.2(3), F3-C6-F4 106.6(3), C1-C4-C5 120.4(3)

Der Abstand zu dem wasserstoffs substituierten Kohlenstoffatom C7 ist mit 207.6(4) pm der längste Abstand vom Cobalt zu den Kohlenstoffatomen des Allyl-Liganden. Der Co1-C5-Abstand ist mit 199.2(3) pm um 2.7 pm länger als der Abstand zu dem fluorsubstituierten Kohlenstoffatom C6, der 196.5 pm beträgt. Die Co1-C-Abstände der quasi „*trans*“ zu den Kohlenstoffatomen C5, C6 und C7 stehenden Carbonyl-Liganden sind dazu umgekehrt proportional (Trans-Effekt). Der C-C-C-Winkel des Difluorallyl-Liganden ist mit 111.2(3)°, im Vergleich zu dem entsprechenden Winkel in ( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Co(Co)<sub>3</sub>, der 123(3)° beträgt, deutlich kleiner [94]. Cobaltallyl-Komplexe, die am zentralen Kohlenstoffatom des Allyl-Liganden, wie **16**, substituiert sind, haben dagegen C-C-C-Winkel in der gleichen Größenordnung [92]. Die Winkelsumme an C5 beträgt 358.7°. Die C-F-Bindungsabstände sind mit 135.5(4) und 134.1(4) pm im Vergleich mit 1,1-Difluorpropadien (132.0(1) und 132.6(1) pm) leicht aufgeweitet. Die Bindung zwischen dem zentralen Kohlenstoffatom des Allyl-Liganden C5 und dem Kohlenstoffatom C4 der überbrückenden Carbonyl-Gruppe entspricht mit 149.1(5) pm der Länge einer C-C-Einfachbindung. Der Winkel an C4 ist mit 120.3(4)° nahezu ideal für ein sp<sup>2</sup>-hybridisiertes Kohlenstoffatom. Der Abstand C4-O1 liegt mit 121.7(4) pm in einer Größenordnung, die für C-O-Doppelbindungen in organischen Verbindungen üblich ist. [95].

Die NMR-Untersuchungen ergaben, dass **16** wie Verbindung **15** als Mischung von zwei Isomeren vorliegt. Da nur die Struktur von einem Isomer durch eine

Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte, kann nur vermutet werden, dass die beobachtete Isomerie die gleiche Ursache hat wie bei Verbindung **15**. Das es sich bei **16** ebenfalls um Konstitutions- und nicht um Rotationsisomere handelt ist aber sehr wahrscheinlich, da bei NMR-Untersuchungen unter Variation der Temperatur (-100°C bis +50°C) kein Hinweis auf eine gehinderte Rotation in **16** gefunden wurde.

Das Verhältnis der beiden Isomere liegt nach der Intensität der Signale im  $^{19}\text{F}$ -NMR- bzw.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwischen 1:5 bis 1:8. Die korrekte Zuordnung der Resonanzen in den NMR-Spektren zu dem einen oder anderen Isomer ist nicht möglich. In den aufgenommenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind nur die chemischen Verschiebungen des stärker vertretenen Isomers vollständig zu bestimmen. Die Diskussion der Daten aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen beschränkt sich u.a. aus diesem Grund auf nur ein Isomer, dem bevorzugt gebildeten, welches in Folge als Isomer 1 bezeichnet werden wird (für weitere Informationen siehe Experimenteller Teil).

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum findet man zwei Resonanzen für die zwei inäquivalenten Protonen des Isomers 1 bei  $\delta = 2.17$  und  $2.58$  ppm. Die  $^2J_{\text{HH}}$  - Kopplungskonstanten betragen etwa 15 Hz. Exakt bestimmt werden konnten sie aufgrund der schlechten Auflösung nicht. Die Signale der ebenfalls nicht äquivalenten Fluoratome der Allyl-Liganden treten bei  $\delta = -77.55$  bzw.  $-90.80$  ppm mit einer  $^2J_{\text{FF}}$  - Kopplungskonstanten von 89.5 Hz in Resonanz.

Die chemischen Verschiebungen der zwei Isomere im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind in etwa gleich. Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome des Isomers 2, das in einem geringeren Umfang vorliegt sind deshalb nicht zweifelsfrei zu bestimmen. Für die Carbonyl-Liganden an dem Cobalt-Fragment erhält man in dem Spektrum ein Singulett bei  $\delta = 197.7$  ppm. Die überbrückende Carbonyl-Gruppe tritt im Vergleich dazu leicht hochfeldverschoben bei  $\delta = 190.5$  ppm in Resonanz. Die Kohlenstoffatome des Allyl-Liganden geben drei Signale, die mit zunehmender Entfernung von den Fluorsubstituenten zu höherem Feld verschoben sind. Die  $\text{CF}_2$ -Gruppen des Isomer 1 treten bei  $\delta = 142.0$  ppm, die zentralen Kohlenstoffatome bei  $\delta = 63.9$  ppm und die wasserstoffsubstituierten Kohlenstoffatome bei  $\delta = 45.5$  ppm in Resonanz. Die entsprechenden Kopplungskonstanten betragen, soweit feststellbar, 317.6 Hz für die  $^1J_{\text{CF}}$  - Kopplungskonstante und 166.7 Hz für die  $^1J_{\text{HC}}$  - Kopplungskonstante.

Bei den massenspektroskopischen Untersuchungen ergibt das Molekülion ein Signal von schwacher Intensität bei  $m/z = 466$ . Des Weiteren ist das typische Fragmentierungsmuster von Metall- bzw. Übergangsmetallcarbonyl-Komplexen deutlich zu erkennen. Man findet sechs Signale, die den Fragmenten zuzuordnen sind, die durch eine sukzessive Abspaltung der Carbonyl-Liganden entstehen ( $m/z = 438, 410, 382, 354, 326$  und  $298$ ). Das Fragment bei  $m/z = 298$  ( $M^+ - 6CO$ ) ist dabei das Signal mit der höchsten Intensität (100%).

Die beobachteten vier Banden ( $2093, 2053, 2031$  und  $1997\text{ cm}^{-1}$ ) für die C-O-Valenzschwingungen der sechs Carbonyl-Liganden im IR-Spektrum (KBr) reflektieren die niedrige Symmetrie des Moleküls. Die C-O-Valenzschwingung der überbrückenden C-O-Gruppe findet man als intensive Bande bei  $1666\text{ cm}^{-1}$ , also bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen als die C-O-Valenzschwingungen der Carbonyl-Liganden.

Die durchgeführte Elementaranalyse bestätigt experimentell die theoretisch berechnete Zusammensetzung der Substanz bzgl. Kohlenstoff und Wasserstoff.

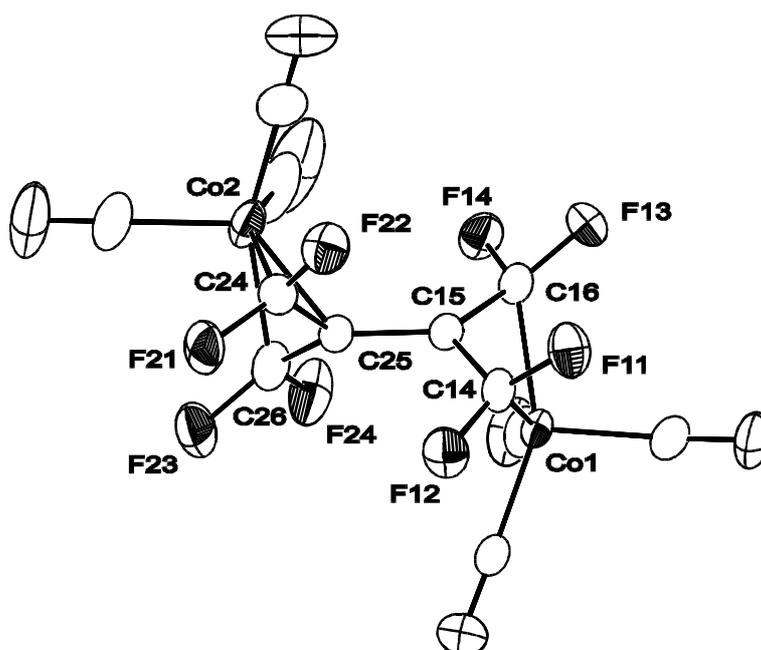
Im Zuge der Strukturaufklärung von **16** wurde durch eine Recherche in der CSDS-Datenbank, begleitet durch eine Literaturrecherche, eine Verbindung des gleichen Typs ermittelt, die auf ähnlichem Weg, allerdings ohne die Einstrahlung von UV-Licht, durch die Umsetzung von Octacarbonyldicobalt mit 1,1-Dimethylpropadien synthetisiert wurde [96]. Der angesprochene Cobalt-Komplex führt durch die Umsetzung mit weiteren 1,1-Dimethylpropadien Schritt für Schritt zu einer jeweils um ein Molekül verlängerten Kohlenstoffkette, bestehend aus der entsprechenden Anzahl der eingesetzten Propadien-Einheiten, plus einer Carbonyl-Gruppe. Eine entsprechende Reaktion konnte bei **16** nicht beobachtet werden.

Ob und inwiefern sich dieser Komplex zum Aufbau von fluororganischen Verbindungen eignet bedarf noch weiterer Untersuchungen. Einfache Versuche zur oxidativen (mit Cer(IV)-Salzen) oder thermischen Freisetzung des Liganden des Carbonylcobalt-Komplexes führten bisher zu keinem verwertbaren Ergebnis.

### 3.10.3 Struktur von Hexacarbonyl- $\mu$ -( $\eta^3$ : $\eta^3$ -1,1,4,4-tetrafluor-2,3-bisdifluor-methylidenbutan-1,4-diyl)dicobalt (**17**)

Bei der Reaktion von Octacarbonyldicobalt mit Tetrafluorpropadien konnte **17**, eine zu **15** analoge Verbindung, erhalten werden.

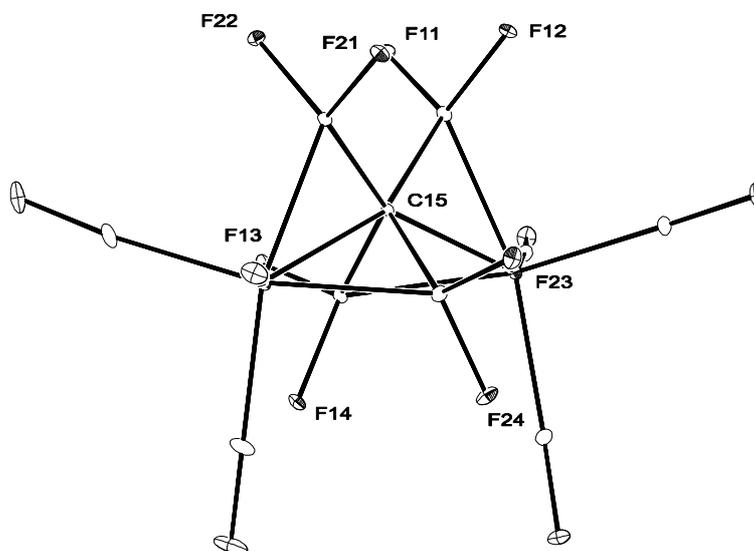
Hexacarbonyl- $\mu$ -( $\eta^3$ : $\eta^3$ -1,1,4,4-tetrafluor-2,3-bisdifluormethylidenbutan-1,4-diyl)dicobalt kristallisiert aus n-Pentan bei  $-30^\circ\text{C}$  in der orthorhombischen Raumgruppe  $P_{21}2_12_1$  mit eineinhalb Molekülen in der asymmetrischen Einheit und zwölf Molekülen in der Elementarzelle. Das Ergebnis der Strukturverfeinerung ist in Abbildung 27 dargestellt. Aus Gründen der Übersicht ist auf die Abbildung des „halben“ Moleküls verzichtet worden. Die „fehlende“ Hälfte des „halben“ Moleküls wird durch eine zweizählige Drehachse erzeugt. Das gesamte Molekül hat aus diesem Grund eine kristallographische  $C_2$ -Symmetrie.



**Abbildung 23:** ORTEP-Darstellung der Struktur von **17** im Kristall, Schwingungselipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] C15-C25 148.3(4), Co1-C14 197.1(3), Co1-C15 198.8(3), Co1-C16 196.0(3), C14-F11 133.5(3), C14-F12 134.2(3), C16-F13 134.5(4), C6-F14 134.9(3), C14-C15-C16 108.3, F11-C14-F12 107.2(3), F13-C16-F14 105.4(3)

Die wesentlichen Unterschiede der Strukturen der Komplexe **15** und **17** sind darauf zurückzuführen, dass in Verbindung **17** die terminalen Kohlenstoffatome des Allyl-Liganden das gleiche Substitutionsmuster aufweisen. Dies hat u.a. zur Folge, dass die Co-C-Abstände zu eben diesen Kohlenstoffatomen mit 197.1(3) und 196.0(3) pm

beinahe identisch sind, während sie in **15a** und **15b** bis zu 13 pm voneinander abweichen. Die Abstände von dem zentralen Kohlenstoffatom C15 zu den zwei terminalen Kohlenstoffatomen C14 und C16 sind mit 142.5(4) und 142.1(4) pm innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Der C-C-C-Winkel des Allylsystems hat mit  $108.3(3)^\circ$  einen mit den entsprechenden Winkeln in **15** und **16** vergleichbaren Wert. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von Hexacarbonyl- $\mu$ -( $\eta^3$ : $\eta^3$ -1,1,4,4-tetrafluor-2,3-bisdifluormethylenbutan-1,4-diyl)dicobalt findet man jeweils ein Duplett für die zwei unterschiedlichen Gruppen von jeweils vier Fluoratomen. Sie treten bei  $\delta = -78.59$  und  $-80.47$  ppm in Resonanz. Die  $^2J_{\text{FF}}$  - Kopplungskonstanten betragen 89.0 und 92.0 Hz. Bei einer Temperatursenkung auf  $-60^\circ\text{C}$  wird die Rotation um die C-C-Verbindungsachse der zwei Cobalt-Zentren eingefroren und die zwei Signale spalten zu vier Dupletts auf, denen jeweils zwei Fluoratome zuzuordnen sind. Nach Abbildung 28, die **17** entlang der C15-C25-Verbindungsachse zeigt, sind die Fluoratome F11 und F21, F12 und F22, F14 und F24 und die Fluoratome F13 und F23 jeweils identisch.



**Abbildung 24:** ORTEP-Darstellung von **17** mit Blick auf die C15-C25-Verbindungsachse zw. den beiden Tricarbonyl-tetrafluorallyl-Einheiten

Dies gilt auf jeden Fall im Kristall und nach dem  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum auch bei tiefen Temperaturen in Lösungen von Hexacarbonyl- $\mu$ -( $\eta^3$ : $\eta^3$ -1,1,4,4-tetrafluor-2,3-bisdifluormethylenbutan-1,4-diyl)dicobalt.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erscheinen die Kohlenstoffatome der Carbonyl-Liganden als Singulett bei  $\delta = 194.3$  ppm. Die drei Kohlenstoffatome des Allyl-Liganden geben im

NMR-Spektrum nur zwei Signale. Die terminalen Kohlenstoffatome sind bei Raumtemperatur äquivalent. Sie erscheinen als Doppelduplett bei  $\delta = 136.6$  ppm. Die  $^1J_{CF}$  - Kopplungskonstanten liegen mit  $^1J_{CF} = 308.9$  und  $305.2$  Hz innerhalb der bekannten Größenordnung. Das zentrale Kohlenstoffatom des Allyl-Systems ist mit  $\delta = 30.9$  ppm stark hochfeldverschoben.

Im IR-Spektrum (n-Pentan) findet man im Gegensatz zu **15** nur drei Banden für die C-O-Valenzschwingungen bei  $\tilde{\nu} = 2121, 2108$  und  $2067$   $\text{cm}^{-1}$ .

Im Massenspektrum beobachtet man das bekannte Fragmentierungsmuster. Der Molpeak bei  $m/z = 510$  ist mit 4% von nur geringer Intensität. Die weiteren Peaks bei  $m/z = 482, 454, 426, 398, 370$  und  $342$  werden durch die sukzessive Abspaltung der sechs Carbonyl-Liganden gebildet.

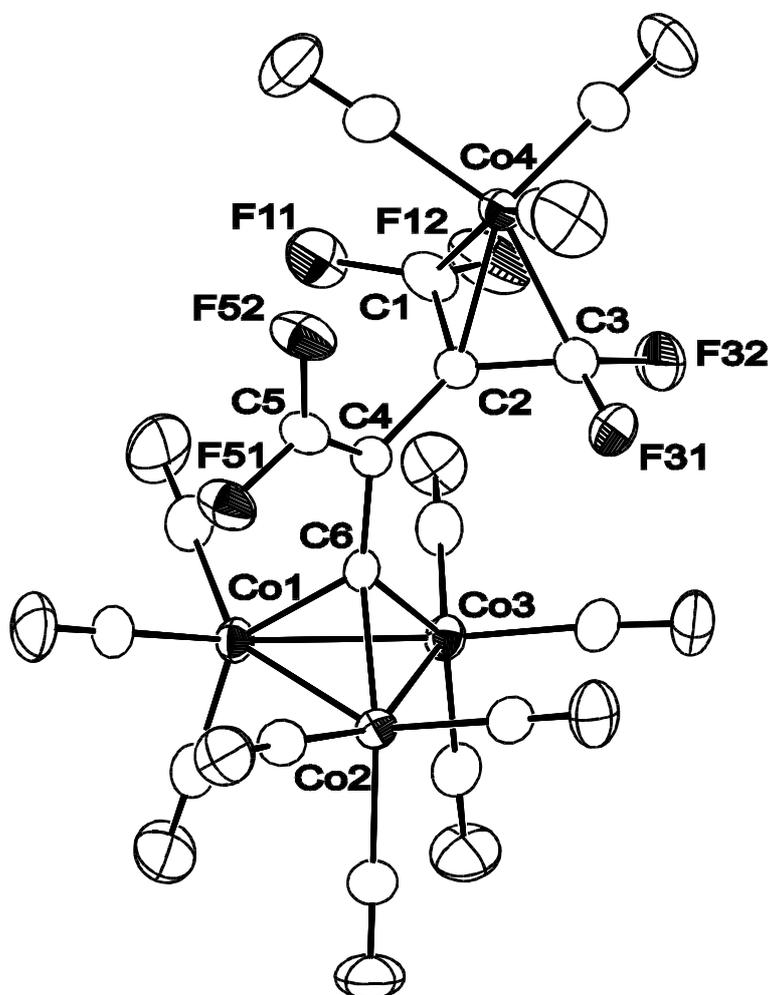
#### **3.10.4 Struktur von Dodecacarbonyl- $\eta$ -( $h^3$ : $h^1$ -1,1,4,4-tetrafluor-3-difluordimethylen-3-methylidin-1-buten-2,4-diyl)tetracobalt (**18**)**

Bei der Synthese von **17** wurde **18** als Nebenprodukt in einer nur sehr geringen Ausbeute von 0.9% d.Th. erhalten. Die Identifizierung der Verbindung erfolgte durch eine Röntgenstrukturanalyse. Zusätzlich wurde ein Massenspektrum und ein  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum aufgenommen.

Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum findet man für die Fluorsubstituenten am Allyl-Liganden zwei Dupletts bei  $\delta = -77.05$  und  $-78.92$  ppm. Die entsprechende  $^2J_{FF}$  - Kopplungskonstante beträgt  $92.0$  Hz. Die Fluoratome der nicht koordinierten C-C-Doppelbindung treten bei  $\delta = -53.86$  und  $-82.44$  ppm in Resonanz. Die Kopplungskonstante konnte nicht bestimmt werden.

Bei der massenspektroskopischen Untersuchung konnte das Molekülion nicht detektiert werden. Man findet ausschließlich Fragmente von **18**, die durch die Abspaltung der Carbonyl-Liganden oder durch Rekombination verschiedener Fragmente entstanden sind. Dabei sind die Fragmente vom Typ „ $M^+ - x \text{CO}$ “ von nur geringer Intensität. Die stabilsten Metallfragmente mit  $m/z = 460$  und  $432$  sind den Fragmenten  $\text{CF-Co}_3(\text{CO})_9^+$  (46%) und  $\text{CF-Co}_3(\text{CO})_8^+$  (100%) zuzuordnen, die während der Messung durch Rekombination mehrerer Fragmente entstanden sein müssen.

**18** kristallisiert in der zentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe P-1 mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit und zwei Molekülen in der Elementarzelle. Das Ergebnis der Strukturverfeinerung ist in Abbildung 29 in Form einer ORTEP-Darstellung abgebildet.



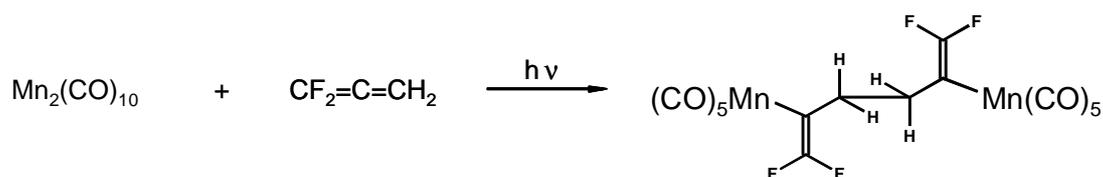
**Abbildung 25:** ORTEP-Darstellung der Struktur von **18** im Kristall, Schwingungselipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] Co4-C1 196.6(3), Co4-C2 200.2(3), Co4-C3 196.0(3), C1-C2 141.8(4), C2-C3 141.7(4), C2-C4 150.0(3), C4-C5 132.0(4), C4-C6 146.6(3), C1-C2-C3 108.3(3)

Das Tricarbonyl(tetrafluorallyl)cobalt-Fragment von **18** ist mit dem von **17** nahezu identisch. Die terminalen Kohlenstoffatome des Allylsystems sind mit 196.0(3) und 196.6(3) pm fast gleich weit von dem Zentralatom Co4 entfernt. Der Co4-C2-Abstand, also zum zentralen Kohlenstoffatom des Allyl-Liganden, ist mit 200.2(3) pm um etwa 4 pm länger. Die Verbindungsachse (C4-C2) zu der zweiten ehemaligen Tetrafluorpropadien-Einheit entspricht mit 150.0(3) in etwa der Bindungslänge einer

C-C-Einfachbindung. Mit einem Torsionswinkel C3-C2-C4-C5 von 94.6(3) stehen die beiden C3-Einheiten praktisch orthogonal zueinander. Die Winkelsummen an C4 und C2 betragen jeweils 360°. Die C4-C5-Bindung entspricht mit 132.0(4) pm einer C-C-Doppelbindung. Gegenüber dem freien Propadien (127.7(2) pm) ist sie leicht aufgeweitet. In der Nonacarbonyltricobalt-Einheit von **18** bilden die drei Cobaltatome ein annähernd gleichseitiges Dreieck mit Co-Co-Abständen von 245.6(6) bis 247.2(6) pm und Co-Co-Co-Winkeln zwischen 59.68(2)° und 60.31(2)°. Der Co-C-Abstand zu dem Methylidin-Kohlenstoffatom C6 beträgt jeweils 191.3(2) pm. Die verschiedenen C6-Co-Co-Winkel liegen zwischen 49.75(7)° und 50.07(7)°, die Co-C6-Co-Winkel zwischen 79.9(1)° und 80.4(1)°. Die gefundenen Bindungsabstände und Bindungswinkel entsprechen weitestgehend denen in bereits strukturell charakterisierten Tricobaltmethylidin-Clustern, wie beispielsweise in  $\text{Co}_3\text{CO}_9\text{CCH}_3$  [97] und  $\text{Co}_3\text{CO}_9\text{CCl}$  [98].

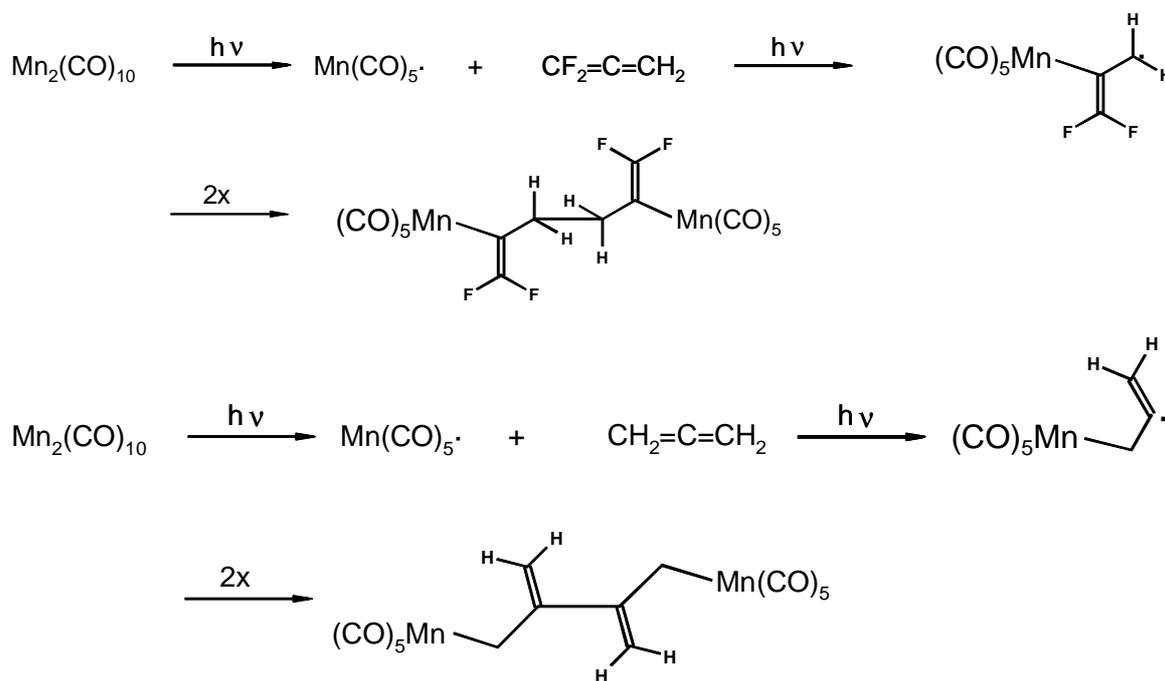
### 3.11 Synthese und Struktur von Decacarbonyl- $\eta$ -( $h^1$ : $h^1$ -1,1,6,6-tetrafluor-1,5-hexadien-2,5-diyl)dimangan (19)

Die Darstellung von **19** erfolgte durch die Umsetzung von Decacarbonyldimangan mit 1,1-Difluorpropadien im Überschuss unter Einstrahlung von UV-Licht (Schema 27).



**Schema 15:** Synthese von **19**

Die gleiche Reaktion, durchgeführt mit Propadien statt 1,1-Difluorpropadien, führt zu einem anderen Produkt [99]. Während in **19** die beiden 1,1-Difluorpropadien-Einheiten über das äußere wasserstoffsubstituierte Kohlenstoffatom verknüpft sind, sind die zwei Propadien-Einheiten in dem Reaktionsprodukt aus der Umsetzung von Decacarbonyldimangan mit zwei Äquivalenten Propadien über die zentralen Kohlenstoffatome der Propadiene verknüpft. In Schema 28 sind die möglichen Reaktionsmechanismen der beiden Synthesen dargestellt.

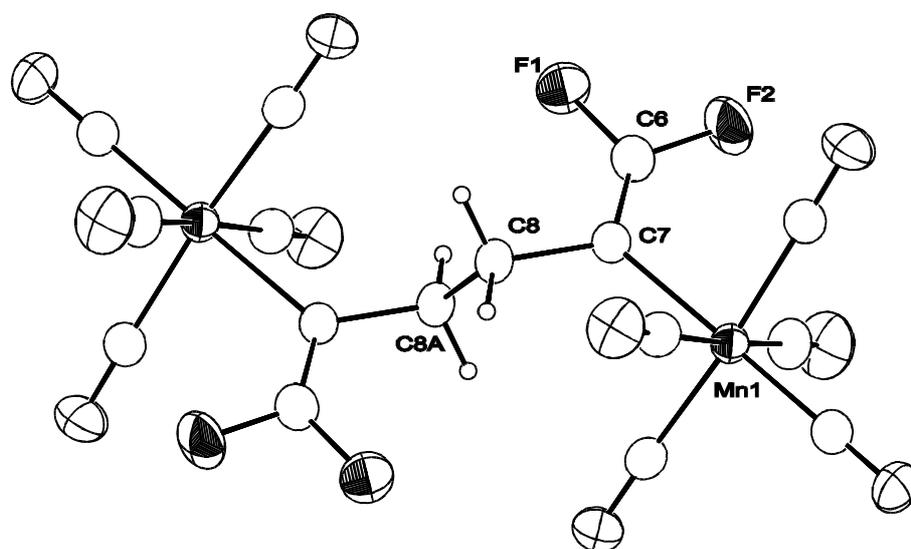


**Schema 16:** Mögliche Reaktionsmechanismen bei der Umsetzung von Decacarbonyldimangan mit Propadien und 1,1-Difluorpropadien

Demnach hat die Substitution zweier Wasserstoffatome durch zwei Fluoratome einen direkten Einfluss auf die Entstehung des Produktes. Die Fluoratome stabilisieren die radikalische Zwischenstufe, bei der das freie Elektron an dem wasserstoffsubstituierten terminalen Kohlenstoffatom des Propadiens lokalisiert ist gegenüber der Position am zentralen Kohlenstoffatom [100], sodass es gegenüber der Reaktion mit Propadien zu einer Verknüpfung der beiden Propadien-Einheiten über die Methyliden-Gruppen kommt.

Bei der Reaktion von Propadien mit  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  ist der in Schema 28 dargestellte Komplex nur ein Nebenprodukt. Das eigentliche Produkt ist ein mit **15** und **17** vergleichbarer Diallylmangan-Komplex, Octacarbonyl- $\mu$ -( $\eta^3$ - $\eta^3$ -tetramethylenethan)-dimangan. Ein entsprechender Mangan-Komplex konnte bei der Reaktion mit 1,1-Difluorpropadien nicht isoliert werden. Aufgrund dieser Tatsache lässt sich nahezu sicher ausschließen, dass die Komplexe **15** und **17** (Abschnitt 3.10.1 u. 3.10.3) über einen ähnlichen radikalischen Reaktionsmechanismus wie **19** gebildet werden, da in diesen Reaktionen die radikalische Zwischenstufe am zentralen Kohlenstoffatom lokalisiert sein müsste, was nach der Synthese von **19** auszuschließen ist.

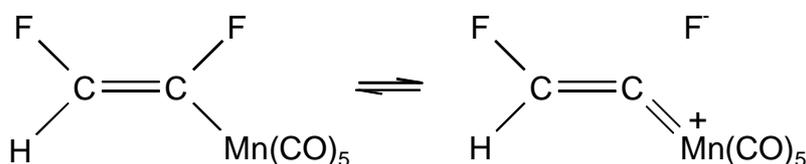
Die Struktursicherung von **19** erfolgte mittels NMR-, IR- und Massenspektroskopie. Der endgültige Strukturbeweis gelang durch eine Röntgenstrukturanalyse. Die dafür benötigten Kristalle wurden durch Kristallisation aus einer konzentrierten n-Pentanol-Lösung von **19** bei etwa 4°C erhalten. Decacarbonyl- $\mu$ -( $\eta^1:\eta^1$ -1,1,6,6-tetrafluor-1,5-hexadien-2,5-diyl)dimangan kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit und einem Molekül in der Elementarzelle. Das Ergebnis der Strukturverfeinerung zeigt Abbildung 30 in Form einer ORTEP-Darstellung.



**Abbildung 26:** ORTEP-Darstellung der Struktur von **19** im Kristall, Schwingungselipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] Mn1-C7 210.8(2), C7-C6 130.9(2), C7-C8 152.4(2), C8-C8A 154.3(3), Mn1-CO<sub>trans</sub> 184.7(2), Mn1-CO<sub>cis</sub> 186.3(2) - 187.2(2), C6-C7-C8 115.2(2)

Das Manganatom ist oktaedrisch von fünf Carbonyl-Liganden und dem zentralen Kohlenstoffatom des ehemaligen 1,1-Difluorpropadiens C7 umgeben. Der Mn1-C-Abstand zu dem *trans* zu C7 stehenden Carbonyl-Liganden ist mit 184.7(2) pm signifikant kürzer als der entsprechende Abstand zu den *cisständigen* Carbonyl-Liganden (Mn1-CO<sub>cis</sub> 186.3(2) - 187.2(2) pm). Dies lässt auf ein schlechteres  $\pi$ -Akzeptor- /  $\sigma$ -Donor-Verhältnis des  $\mu$ - $\eta^1:\eta^1$ -1,1,6,6-Tetrafluorhexadien-2,5-diyl-Liganden gegenüber dem Carbonyl-Liganden schließen. Der Mn-C7-Abstand mit 210.8(2) pm spricht für eine reine M-C-Einfachbindung, wie man sie allgemein in Komplexen dieses Typs findet [2]. Ein Hinweis auf einen gewissen Doppelbindungsanteil an der M-C-Bindung wäre es, wenn die Summe der Kovalenzradien von Mangan (118 pm) [101] und Kohlenstoff ( $sp^2$ , 67 pm) [2] ähnlich groß wäre wie der Mn-C-Abstand. Dies

ist in **19** nicht der Fall ( $210.8(2) \text{ pm} \gg 185 (r_{\text{kovMn}} + r_{\text{kovC}}) \text{ pm}$ ). Dagegen ist beispielsweise in dem Komplex (Pentacarbonyl)( $\eta^1$ -cis-1,2-difluorvinyl)mangan ein gewisser Doppelbindungsanteil an der M-C-Bindung festzustellen (Mn-C 195 pm) [102]. Eine mögliche Ursache zeigt Schema 29.



Schema 17

Die Bindung C6-C7, vom koordinierten Kohlenstoffatom zu der Difluormethyliden-Gruppe, ist mit  $130.9(2) \text{ pm}$  gegenüber der entsprechenden Bindung in 1,1-Difluorpropadien nur leicht verlängert. Die Winkelsumme an C6 beträgt  $360^\circ$ . Die Abstände C7-C8 und C8-C8A entsprechen mit  $152.4(2)$  und  $154.3(3) \text{ pm}$  reinen C-C-Einfachbindungen.

Zur Charakterisierung von **19** wurden die üblichen spektroskopischen Methoden herangezogen. Im  $^1\text{H-NMR}$  tritt das Singulett für die vier äquivalenten Protonen bei  $\delta = 2.31 \text{ ppm}$  in Resonanz.

Das  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum zeigt zwei Signale, die zum Duplett aufgespalten sind, entsprechend den zwei Gruppen chemisch inäquivalenter Fluoratome. Die chemischen Verschiebungen betragen  $\delta = -69.23$  und  $-77.48 \text{ ppm}$ . Die  $^2J_{\text{FF}}$ -Kopplungskonstante beträgt  $66 \text{ Hz}$ .

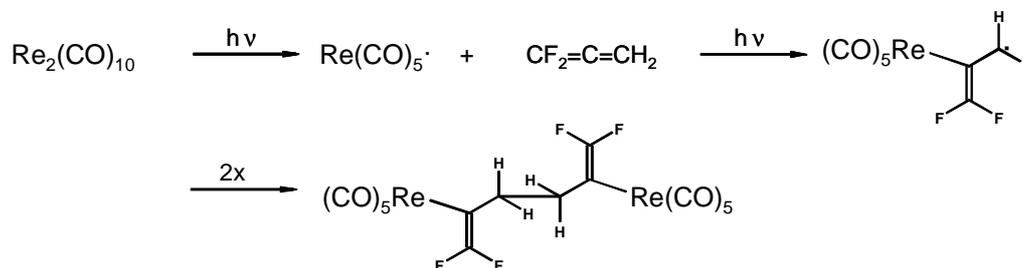
Im  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum treten die vier *cisständigen* Carbonyl-Liganden bei  $\delta = 209.5 \text{ ppm}$  in Resonanz. Demgegenüber ist der *transständige* Carbonyl-Ligand mit  $\delta = 207.2 \text{ ppm}$  leicht zu hohem Feld verschoben. Das Signal für die Difluormethyliden-Gruppe erscheint in Form eines Doppeldupletts bei  $\delta = 150.9 \text{ ppm}$ , die entsprechende  $^1J_{\text{CF}}$ -Kopplungskonstante beträgt  $266 \text{ Hz}$ . Die zentralen Kohlenstoffatome des ehemaligen Propadiens haben mit  $\delta = 76.3 \text{ ppm}$  eine chemische Verschiebung, die der der entsprechenden Kohlenstoffatome in den zweikernigen Cobalt-Komplexen entspricht. Die zwei Methyliden-Gruppen ergeben ein Singulett bei  $\delta = 37.2 \text{ ppm}$ . Durch ein  $^{13}\text{C}\{-^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum konnte die  $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante zu  $130 \text{ Hz}$  bestimmt werden.

Bei den massenspektroskopischen Untersuchungen konnte der Molpeak ( $m/z = 542$ ) nicht detektiert werden. Die Fragmente (z.B.  $m/z = 402$  ( $M^+ - 5CO$ ),  $346$  ( $M^+ - 7CO$ )) und das Fragmentierungsmuster belegen trotz des Fehlens des Molpeaks die Synthese von **19**.

Im IR-Spektrum findet man die nach der lokalen  $C_{4v}$ -Symmetrie am Mangan erwarteten drei Banden für die C-O-Valenzschwingung bei  $\tilde{\nu} = 2122$ ,  $2030$  und  $1999\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.12 Synthese und Struktur von Decacarbonyl- $\mu$ -( $\eta^1:\eta^1$ -1,1,6,6-tetrafluor-1,5-hexadien-2,5-diyl)dirhenium (**20**)

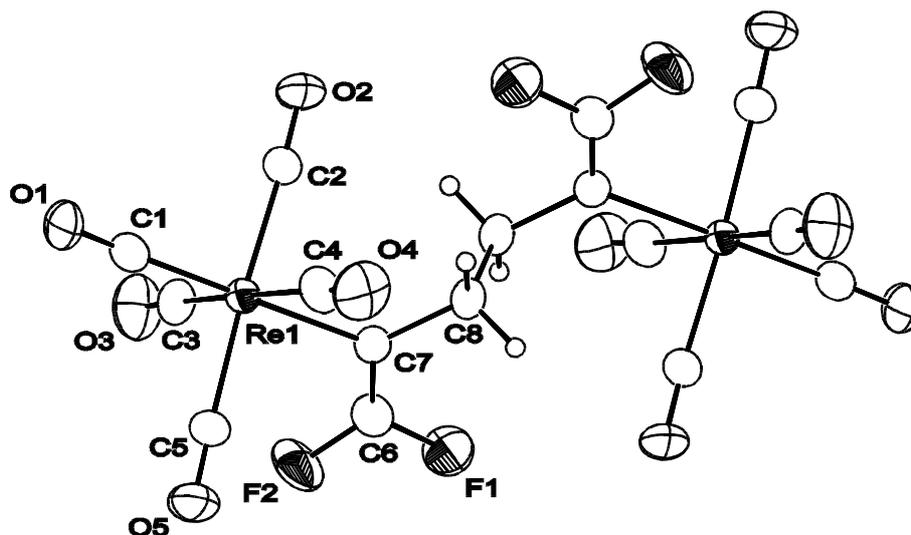
Die Synthese von **20** erfolgte analog zu der von **19**, durch Reaktion von 1,1-Difluorpropadien mit Decacarbonyldirhenium unter Einstrahlung von UV-Licht (Schema 30).



**Schema 18:** Synthese von **20**

Durch Kristallisation aus *n*-Pentan bei  $-30^\circ\text{C}$  konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Das Ergebnis der Strukturverfeinerung zeigt Abbildung 31 in Form einer ORTEP-Darstellung.

Decacarbonyl- $\mu$ -( $\eta^1:\eta^1$ -1,1,6,6-tetrafluor-1,5-hexadien-2,5-diyl)dirhenium kristallisiert in der zentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe *P*-1, mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Zellparameter sind mit denen der Verbindung **19** nahezu identisch.



**Abbildung 27:** ORTEP-Darstellung der Struktur von **20** im Kristall, Schwingungselipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] Re1-C7 220.5(11), C6-C7 127.9(12), C7-C8 152.3(15), C8-C8A 151(2), Re1-CO<sub>trans</sub> 194.8(13), Re1-CO<sub>cis</sub> 196.5(13) - 205.2(14), C6-C7-C8 115.6(11), C6-F1 135.5(16), C6-F2 134.7(17)

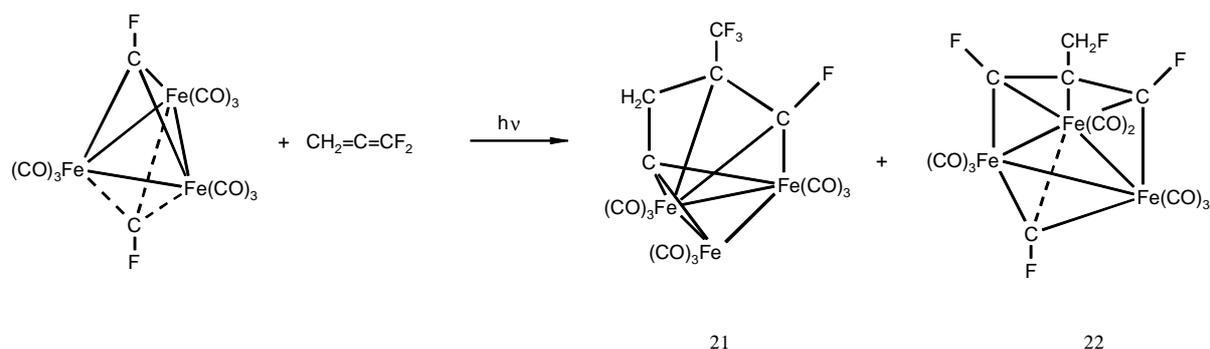
Durch das größere Zentralatom Rhenium sind die Metall-Kohlenstoff-Bindungen gegenüber **19** um etwa 10 pm länger. Dies entspricht genau der Differenz der Kovalenzradien von Rhenium und Mangan; der des Rheniums ist mit 128 pm um 10 pm länger als der Kovalenzradius des Mangans mit 118 pm [101]. Wie in **19** ist der M-C-Abstand zum *trans* zu den  $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-1,1,6,6}$ -Tetrafluorhexa-2,5-dien-Liganden stehenden Carbonyl-Liganden am kürzesten. Der C6-C7-C8-Winkel mit 115.6° und die Abstände C7-C8 (152.3(15) pm) und C8-C8A (151(2) pm) entsprechen denen in dem analogen Mangan-Komplex.

Die spektroskopischen Daten von **20** sind aufgrund der Ähnlichkeit von **19** und **20**, abgesehen von marginalen Unterschieden z.B. bezüglich der chemischen Verschiebungen in den NMR-Spektren, mit denen von **19** fast identisch, sodass an dieser Stelle auf eine Diskussion der erhaltenen Daten verzichtet werden kann (siehe Experimenteller Teil).

### 3.13 Reaktion von 1,1-Difluorpropadien mit Nonacarbonyl-bis-( $\mu_3$ -fluormethylidin)triseisen

Die Reaktion von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CF})_2$  mit unterschiedlich substituierten Alkinen ist von D. Lentz und H. Michael Ende der achtziger Jahre intensiv untersucht worden [103]. Wie damals festgestellt wurde, reagieren die verschiedenen Alkine unter C-C-Bindungsknüpfung mit einer der zwei Fluormethylidin-Einheiten unter Erhalt des dreikernigen Eisengerüsts zu sogenannten Diferraallyl-Clustern [103-106]. Dabei wurde bei der Verwendung unterschiedlich substituierter Alkine das Entstehen strukturisomerer Verbindungen beobachtet. Die Reaktion von 1,1-Difluorpropadien mit Nonacarbonylbis( $\mu_3$ -fluormethylidin)triseisen sollte Aufschluss darüber geben, ob Propadiene ähnliche Reaktionen eingehen und über welche Doppelbindung des Propadiens eine eventuelle C-C-Bindungsknüpfung erfolgt.

$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CF})_2$  reagiert mit 1,1-Difluorpropadien unter Einstrahlung von UV-Licht zu zwei tiefgrünen gut kristallisierenden Verbindungen; Nonacarbonyl- $\mu$ -( $\eta^1:\eta^2:\eta^1$ -1-fluor-2-trifluormethylbut-1-en-1-yl-4-ylidin)triseisen (**21**) und Octacarbonyl- $\mu_3$ -(fluormethylidin)- $\mu$ -( $\eta^1:\eta^1:\eta^1$ -1,3-difluor-2-fluormethylpropan-1,2,3-triyl)triseisen (**22**) (Schema 31).



**Schema 19:** Reaktion von 1,1-Difluorpropadien mit  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CF})_2$

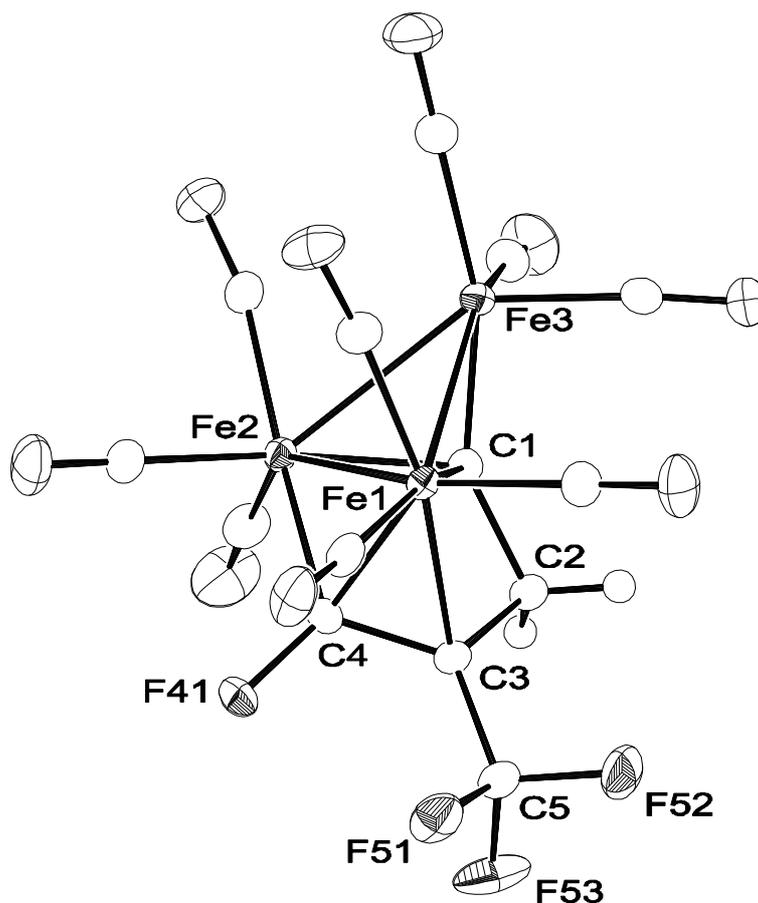
Die beiden Triseisen-Komplexe können durch eine Säulenchromatographie (n-Pentan / Kieselgel), mit anschließender Kristallisation aus n-Pentan bei  $-30^\circ\text{C}$ , rein erhalten werden.

Der erste Schritt in der Reaktion könnte in beiden Fällen die Substitution eines Carbonyl-Liganden durch 1,1-Difluorpropadien sein. Im Anschluss kommt es bei der Synthese von **21** zu einem Wiedereintritt des Carbonyl-Liganden in die

Koordinationssphäre des Eisens und zur Ausbildung von zwei C-C-Bindungen von dem wasserstoffsubstituierten und dem zentralen Kohlenstoffatom des Propadiens zu den zwei Fluormethylidid-Kohlenstoffatomen des Trieisenclusters. Dabei findet eine 1,3-Fluoridwanderung von der einen Fluormethylidid-Gruppe zur CF<sub>2</sub>-Gruppe des Propadiens statt. Bei der Bildung des Komplexes **22** kommt es zur Ausbildung von nur einer neuen C-C-Bindung (C<sub>zentral</sub>-μ<sub>3</sub>-CF), unter 1,2-Fluoridwanderung von der CF<sub>2</sub>-Gruppe zur CH<sub>2</sub>-Gruppe des ursprünglichen 1,1-Difluorpropadiens. Eine C-C-Bindungsknüpfung über die Difluormethylidid-Gruppe konnte nicht beobachtet werden. Diese Selektivität lässt sich im Fall der Verbindung **21** verstehen, wenn man davon ausgeht, dass die Koordination des 1,1-Difluorpropadiens im postulierten ersten Schritt der Reaktion, wie in allen bisherigen Fällen, über die wasserstoffsubstituierte Doppelbindung erfolgt. Dadurch kommt es zu einer Aktivierung der entsprechenden Bindung gegenüber der fluorsubstituierten Doppelbindung bezüglich der folgenden C-C-Bindungsknüpfungsreaktion. Bei der Verbindung **22** könnte die Tatsache, dass die C-C-Bindungsknüpfung über das zentrale Kohlenstoffatom erfolgt und dass die gebildete CH<sub>2</sub>F-Gruppierung von dem Trieisen-Cluster weg zeigt, als Indiz für die Koordination der fluorsubstituierten Doppelbindung im ersten Reaktionsschritt gewertet werden. Der Erklärungsansatz hat aber ohne weitergehende Untersuchungen sicherlich nur spekulativen Charakter. Die Annahme, dass im ersten Reaktionsschritt Koordinationsisomere gebildet werden, ist aber trotzdem eine glaubwürdige Ursache für die Entstehung von den zwei unterschiedlichen Produkten **21** und **22** in der beschriebenen Reaktion.

### 3.13.1 Struktur von Nonacarbonyl- $\eta$ -( $h^1:h^2:h^1$ -1-fluor-2-trifluormethylbut-1-en-1-yl-4-ylidin)triseisen (21)

Die Struktursicherung wurde vor allem durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ermöglicht. Die dafür benötigten Kristalle wurden bei  $-30^\circ\text{C}$  aus n-Pentan erhalten. Das Ergebnis der Strukturverfeinerung zeigt Abbildung 32.



**Abbildung 28:** ORTEP-Darstellung der Struktur von **21** im Kristall, Schwingungselipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] C1-Fe1 211.5(2), C1-Fe2 195.8(2), C1-Fe3 177.2(2), C1-C2 149.1(2), C2-C3 151.7(2), C3-C4 141.3(2), C3-C5 149.4, Fe1-Fe2 249.17(2), Fe1-Fe3 274.97(2), Fe2-Fe3 264.42(3), Fe1-C3 217.9(2), Fe1-C4 208.1(2)

**21** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ , mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit und vier Molekülen in der Elementarzelle.

Das von den Eisenatomen Fe1, Fe2 und Fe3 aufgespannte Dreieck ist im Vergleich mit dem des Edukts unsymmetrisch [107]; die Fe-Fe-Abstände sind mit Fe1-Fe2

249.17(2), Fe1-Fe3 274.97(2) und Fe2-Fe3 264.42(3) pm stark unterschiedlich. Das gleiche gilt für die Abstände von den Eisenatomen zu dem Methylidin-Kohlenstoffatom C1. Der Fe-C1-Abstand steigt mit der Anzahl der an das Eisenatom gebundenen Kohlenstoffatome. Der C1-Fe3-Abstand ist mit 177.2(2) pm um 18.6 pm kürzer als der C1-Fe2-Abstand und sogar um 34.3 pm kürzer als der C1-Fe1-Abstand. Die übrigen Fe-C-Abstände liegen zwischen 193.7(2) und 217.9(2) pm. In dieser Größenordnung werden sie auch in ähnlichen Komplexen gefunden [103-106]. Interessant sind in diesem Zusammenhang noch die Fe1-C-Abstände. Das Eisenatom Fe1 ist an drei unterschiedliche Kohlenstoffatome gebunden (Abbildung 32). Der Fe1-C1-Abstand zum Methylidin-Kohlenstoffatom beträgt 211.5(2) pm, der Abstand zu dem Methyliden-Kohlenstoffatom hat eine Länge von 208.2(2) pm. Der Fe1-C3-Abstand zum Methylen-Kohlenstoffatom ist mit 217.9(2) pm der längste ermittelte Fe-C-Abstand in **21**. Die C-C-Abstände des Liganden entsprechen mit Ausnahme der C3-C4-Bindung (141.3(2) pm) mit einer Länge um 150 pm Einfachbindungen. Außergewöhnlich ist der kleine C1-C2-C3-Winkel, der mit 93.86(3)° annähernd ein rechter Winkel ist. Der C4-F41-Abstand ist mit 136.7(2) pm mit den entsprechenden Abständen in  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CF})_2$  nahezu identisch.

Die spektroskopischen Untersuchungen bestätigen die Synthese von **21**.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum findet man das Signal für die zwei Protonen in Form eines Multipletts bei  $\delta = 4.67$  ppm. Die  $^2J_{\text{HH}}$  - Kopplungskonstante beträgt 48.6 Hz. Für die Kopplung zu den Fluoratomen konnten zwei  $^4J_{\text{HF}}$  - Kopplungskonstanten zu  $^4J_{\text{HF}} = 12.6$  und 24.3 Hz ermittelt werden.

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt die zwei erwarteten Signale für die zwei unterschiedlichen Arten von Fluoratomen. Das Fluoratom der Fluormethyliden-Einheit tritt bei tiefem Feld, bei  $\delta = -24.83$  ppm, als Quartett in Resonanz. Die entsprechende  $^4J_{\text{FF}}$  - Kopplungskonstante beträgt 13.0 Hz. Das Signal für die Trifluormethyl-Gruppe gibt ein Duplett bei  $\delta = -60.58$  ppm. Die  $^4J_{\text{FF}}$  - Kopplungskonstante beträgt ebenfalls 13.0 Hz.

Im  $^{13}\text{C}\{-^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum tritt die Fluormethyliden-Gruppe bei tiefem Feld, bei  $\delta = 282.0$  ppm als Singulett in Resonanz. Gegenüber der Fluormethyliden-Gruppe in  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CF})_2$  ist das Signal durch die Bindungsknüpfung zu der Propadien-Einheit um etwa 83 ppm hochfeldverschoben. Die Carbonyl-Liganden ergeben ein Singulett bei  $\delta = 205.0$  ppm. Die  $\text{CF}_3$ -Gruppe tritt als Singulett bei  $\delta = 123.3$  ppm in Resonanz und liegt damit im üblichen Bereich für aliphatische  $\text{CF}_3$ -Gruppen.

Demgegenüber hochfeldverschoben findet man die Resonanz für die CH<sub>2</sub>-Gruppe bei  $\delta = 56.7$  ppm. Die <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> - Kopplungskonstante hat einen Wert von 141.9 Hz.

Das Massenspektrum zeigt neben dem Molpeak bei  $m / z = 558$  weitere neun Fragmente, die durch die sukzessive Abspaltung der Carbonyl-Liganden gebildet werden ( $m / z = 530, 502, 474, 446, 418, 390, 362, 334$  und  $306$ ). Dabei hat das Signal, das dem Fragment M<sup>+</sup>-6CO zuzuordnen ist, die größte Intensität.

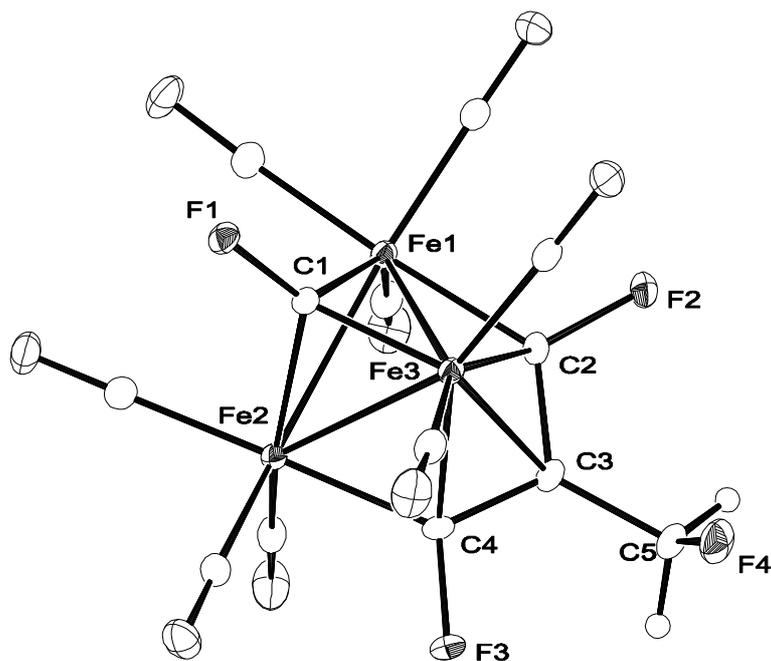
Im IR-Spektrum findet man fünf Banden für die C-O-Valenzschwingungen bei  $\tilde{\nu} = 2098, 2062, 2057, 2033$  und  $2027$  cm<sup>-1</sup>. Die verhältnismäßig hohe Zahl der Banden reflektiert die niedrige Symmetrie dieses Verbindungstyps.

### 3.13.1 Struktur von Octacarbonyl- $\mu_3$ -(fluormethylidin)- $\mu$ -( $\eta^1$ : $\eta^1$ : $\eta^1$ -1,3-difluor-2-fluormethylpropan-1,2,3-triyl)triseisen (**22**)

Die Struktur von **22** konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei bestimmt werden. Die Kristalle wurden aus n-Pentan bei -30°C erhalten. Verbindung **22** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit und drei Molekülen in der Elementarzelle. Das Ergebnis der Strukturverfeinerung zeigt Abbildung 33.

Nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse handelt es sich bei **22** um einen Verbindungstyp, der von D. Lentz und H. Michael als Diferraallyl-Cluster beschrieben wurde [103]. Danach bilden in Octacarbonyl- $\mu_3$ -(fluormethyliden)- $\mu$ -( $\eta^1$ : $\eta^1$ : $\eta^1$ -1,3-difluor-2-fluormethylpropan-1,2,3-triyl)triseisen die Kohlenstoffatome C2, C3 und C4 einen Allyl-Liganden, der an C2 und C4 eisensubstituiert ist. Man kann die Verbindung somit qualitativ als einen Komplex von Eisen mit einem 1,3-Dieisenallyl-Liganden, bzw. Diferraallyl-Liganden, beschreiben.

Der C2-C3-C4-Winkel hat mit 111.0(2)° einen Wert, wie man ihn auch in anderen Komplexen dieses Typs gefunden hat [103-106, siehe auch Verbindung **15**, **16**, **17** und **18**]. Die Bindungslängen C2-C3 und C3-C4 sind mit 141.2(3) und 141.0(3) pm praktisch identisch und liegen zwischen den Werten einer C-C-Einfachbindung (154 pm) und einer C-C-Doppelbindung (134 pm), wie es bei einem Allyl-Liganden zu erwarten ist.



**Abbildung 29:** ORTEP-Darstellung der Struktur von **22** im Kristall, Schwingungselipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] Fe1-Fe2 259.97(4), Fe1-Fe3 249.08(4), Fe2-Fe3 249.96(4) C1-Fe1 199.6(2), C1-Fe2 198.8(2), C1-Fe3 178.3(2), C2-C3 141.2(3) C3-C4 141.0(3), C3-C5 150.8(3), C2-C3-C4 111.0(2)

Fe1, Fe2, C2, C3 und C4 bilden einen annähernd planaren Fünfring, mit den Substituenten F2, F3 und C5 in der gleichen Ebene, wie die entsprechenden Torsionswinkel belegen: C2-Fe1-Fe2-C4 1.60(2)°, F3-C4-Fe2-Fe1 -179.9(2)°, Fe1-C2-C3-C5 -173.9(2)°, Fe1-C2-C3-C4 -13.4(3)°. Die Eisenatome Fe1, Fe2 und Fe3 spannen ein gleichschenkliges Dreieck auf. Die Abstände Fe1-Fe3 und Fe2-Fe3 sind innerhalb der Fehler mit 249.08(4) und 249.96(4) pm gleich lang. Der Fe1-Fe2-Abstand ist dagegen um mehr als 10 pm länger. Die Fluormethylidene-Gruppe überbrückt die drei Eisenatome im Gegensatz zu denen in  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CF})_2$  stark unsymmetrisch, demzufolge man in **22** einen kurzen Abstand Fe-C-Abstand mit Fe3-C1 (178.3(2) pm) und zwei längerer Abstände Fe2-C1 (198.8(2) pm) und Fe1-C1 (199.6(2) pm) findet. Die Fe3-C-Abstände zu den terminalen Kohlenstoffatomen C4 bzw. C2 des Allyl-Liganden betragen 202.6(2) und 204.2(2) pm. Der Abstand zu dem zentralen Kohlenstoffatom des Allylsystems ist mit 218.0(2) pm wesentlich länger. Die vier C-F-Bindungslängen in **22** sind deutlich unterschiedlich. Sie variieren zwischen 134.2(2) und 139.4(3) pm. Der C-F-Abstand in der Fluormethylidene-Gruppe ist erwartungsgemäß der Kürzeste und der C-F-Abstand in der Fluormethyl-Gruppe der Längste. Die C-F-Abstände in den Fluormethylidene-Einheiten liegen mit 136.4(2)

und 136.5(2) pm dazwischen. Sie sind mit dem entsprechenden C-F-Abstand in **21** identisch.

Die spektroskopischen Untersuchungen, bzw. die daraus erhaltenen Daten sind mit der bestimmten Struktur von **22** vereinbar.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erhält man durch Kopplung mit den Fluorsubstituenten ein Doppeltriplett mit dem Signalschwerpunkt bei  $\delta = 5.17$  ppm. Die entsprechenden Kopplungskonstanten betragen 50.3 Hz für die  $^2\text{J}_{\text{HF}}$  - Kopplung und 1.8 Hz für die  $^4\text{J}_{\text{HF}}$  - Kopplung.

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten drei Signale für die drei unterschiedliche Gruppen von Fluoratomen. Dabei ist das Signal des Fluoratoms der Fluormethyl-Gruppe mit  $\delta = -200.90$  ppm ungewöhnlich weit hochfeldverschoben. Der  $\text{CH}_2\text{F}$ -Gruppe zugeordnet werden konnte das Signal aufgrund der  $^2\text{J}_{\text{HF}}$  - Kopplungskonstante von 50.3 Hz. Die Resonanz des Fluorsubstituenten der Fluormethylidin-Gruppe liegt mit  $\delta = 93.62$  ppm weit in tiefem Feld, wie es für diese Struktureinheit üblich ist [103-106]. Die Signale für die Fluoratome der Fluormethyliden-Gruppen erscheinen als Singulett bei  $\delta = -18.42$  ppm.

Das Massenspektrum zeigt neben dem Molpeak bei  $m/z = 530$  acht Peaks, die durch die schrittweise Abspaltung der Carbonyl-Liganden gebildet werden. Den beiden Signalen mit der größten relativen Intensität bei 212 (100%) und 118 (81%) konnten keine sinnvollen Fragmente zugeordnet werden.

Im IR-Spektrum (n-Pentan) findet man vier Banden für die C-O-Valenzschwingungen bei  $\tilde{\nu} = 2097, 2054, 2036$  und  $2021\text{ cm}^{-1}$ .

### **3.14 Versuche zur Koordination der fluorsubstituierten Doppelbindung von 1,1-Difluorpropadien**

Neben den bisher aufgeführten Ergebnissen, bei denen 1,1-Difluorpropadien ausschließlich über die wasserstoffsubstituierte Doppelbindung koordiniert (siehe Verbindungen **2**, **5**, **7**, **9** und **10**), wurden zahlreiche Versuche unternommen 1,1-Difluorpropadien über die fluorsubstituierte Doppelbindung an ein Metallfragment zu koordinieren. Aufgrund der anfangs aufgestellten Überlegungen über die Bindungsverhältnisse in Metall-Alken-Komplexen, dem Umstand, dass das  $\pi$ -Akzeptor-Orbital des 1,1-Difluorpropadien an der wasserstoffsubstituierten Doppelbindung des

Moleküls lokalisiert ist [20] und den gemachten Erfahrungen während dieser Arbeit wurden Metallfragmente früher Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen oder  $d^{10}$ -Metallfragmente für diese Versuche ausgewählt. Die angesprochenen Metallfragmente sind schlechte  $\pi$ -Donatoren, sodass man erwarten kann, dass das energetisch günstige  $\pi$ -Akzeptor-Orbital des 1,1-Difluorpropadien im Rahmen der Koordination an Bedeutung verliert und die Koordination über die fluorsubstituierte Doppelbindung, an der das HOMO lokalisiert ist, bevorzugt wird.

Die dahingehenden Versuche mit beispielsweise Cu(I)- und Ag(I)-Metallfragmenten sowie  $CpTiCl_3$ ,  $Cp_2MCl_2$  ( $M = Ti, Zr$ ) und  $CpMCl_4$  ( $M = Ta, Nb$ , Cp = Cyclopentadienyl, Pentamethylcyclopentadienyl) schlugen sämtlich fehl oder führten zu nicht auftrennbaren Produktgemischen. Teilweise kam es zu einer Polymerisation des Propadiens.

Der einzige ernst zu nehmende Hinweis auf eine Koordination von 1,1-Difluorpropadien über die fluorierte Doppelbindung wurde bei der Umsetzung des Propadiens mit dem „Zeise-Salz“ [1]  $K[PtCl_3(CH_2=CH_2)]$  erhalten. Der Umstand, dass man im  $^1H$ -NMR-Spektrum zwei Signale für die beiden Protonen erhält und im  $^{19}F$ -NMR-Spektrum nur ein Signal für die beiden Fluorsubstituenten kann als Indiz für eine Koordination über die fluorsubstituierte Doppelbindung gewertet werden, da man im Falle der Koordination der wasserstoffsubstituierten Doppelbindung das exakte Gegenteil finden würde - äquivalente Protonen und inäquivalente Fluoratome. Da es nicht gelungen ist, die entsprechende Verbindung in Reinsubstanz zur intensiveren Untersuchung zu isolieren oder einen geeigneten Kristall für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, konnte die Frage nicht abschließend geklärt werden.