

5 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang erstmals die experimentelle Strukturaufklärung von Tetrafluorpropadien durch eine Röntgenstrukturanalyse. Im Vorfeld dieser Arbeit lagen nur theoretische Betrachtungen zu der Struktur von Tetrafluorpropadien vor.

Durch Umsetzung der Propadiene Propadien, 1,1-Difluorpropadien und Tetrafluorpropadien mit ausgewählten Übergangsmetall-Fragmenten konnten 19 bisher unbekannte Übergangsmetall-Komplexe synthetisiert und charakterisiert werden. Neben der Synthese von einfachen Koordinationsverbindungen der Propadiene konnten Komplexe dargestellt werden, in denen die Propadiene im Zuge der Koordination dimerisierten bzw. C-C-Bindungsknüpfungsreaktionen eingingen.

Die Koordination der Propadiene als η^2 -Ligand gelang an CpMn(CO)_2 -Fragmenten ($\text{Cp} = \text{Cp}^*$ und Cp , **2**, **3**, **4**, **5** und **6**), an dem Tetracarbonyleisen-Fragment (**7** und **8**) und an zwei Iridium-Komplexen mit Chloro- und Triphenylphosphan-Liganden als Coliganden (**9** und **10**).

Bei Versuchen 1,1-Difluor- und Tetrafluorpropadien an das Eisen-Fragment „ CpFe(CO)_2^{+} “ zu koordinieren wurde, bei Anwesenheit von Silbertetrafluoroborat, eine Fluoridübertragung von dem komplexen Anion BF_4^- auf die Propadiene beobachtet. Dies führte zur Synthese von zwei Eisen-Komplexen mit η^1 -Prop-2-enyl-Liganden (**11** und **14**).

Mit Octacarbonyldicobalt reagierten 1,1-Difluor und Tetrafluorpropadien, bei Einstrahlung von UV-Licht, unter C-C-Bindungsknüpfung zu zweikernigen Cobalt-Komplexen mit einem Diallyl-System als Brückenliganden (**15**, **16** und **17**). Als Nebenprodukt der Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Tetrafluorpropadien konnte eine vierkernige Cobalt-Cluster-Verbindung isoliert werden (**18**).

Die Reaktion von 1,1-Difluorpropadien mit $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ ($\text{M} = \text{Mn}$, Re) unter Einstrahlung von UV-Licht führte zur Synthese zweikerniger Metallcarbonyl-Komplexe von Mangan und Rhenium: Decacarbonyl- μ -(η^1 : η^1 -1,1,6,6-tetrafluor-1,5-hexadien-2,5-diyl)-dimangan (**19**) und Decacarbonyl- μ -(η^1 : η^1 -1,1,6,6-tetrafluor-1,5-hexadien-2,5-diyl)dirhenium (**20**).

Mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CF})_2$ reagiert 1,1-Difluorpropadien bei Einstrahlung von UV-Licht unter C-C-Bindungsknüpfung zu den Trieisenclustern **21** und **22**.

Die Strukturen von 17 der 19 dargestellten Verbindungen konnten durch Einkristallröntgenstrukturanalysen gesichert werden. Mit den erhaltenen Daten aus den Strukturverfeinerungen und den spektroskopischen Untersuchungen konnte der Einfluss der Fluorsubstitution an den Propadienen auf Struktur und Eigenschaften der synthetisierten Komplexe im Vergleich zu entsprechenden Übergangsmetall-Komplexen nicht fluorierter Propadiene herausgearbeitet werden. Zur Unterstützung der Interpretation und Einordnung der experimentellen Ergebnisse wurden in Einzelfällen *ab initio* Rechnungen durchgeführt.

Die Koordination von 1,1-Difluorpropadien in den synthetisierten π -Komplexen erfolgte bei den vollständig charakterisierten Verbindungen **2**, **5**, **7**, **9** und **10** ausschließlich über die wasserstoffsubstituierte Doppelbindung des Propadiens. Eine Koordination über die fluorsubstituierte Doppelbindung konnte nicht realisiert werden. Den einzigen Hinweis auf eine solche Reaktion ergab die Umsetzung von 1,1-Difluorpropadien mit dem „Zeise-Salz“. Die Verbindung konnte nicht rein isoliert und folglich nicht ausreichend charakterisiert werden, sodass diese Frage nicht zweifelsfrei geklärt werden konnte. Es ist anzuraten zukünftige Versuche in dieser Richtung an ähnlichen Metallfragmenten durchzuführen.

Bei den Komplexen, in denen die Propadiene bei der Reaktion dimerisieren, bieten sich bezüglich der Fragestellung, inwiefern sich diese Substanzen zum Aufbau von fluororganischen Verbindungen eignen, weiterführende Untersuchungen an.

Summary

Within the framework of the investigations of fluorine substitution effects on small molecules the structure of tetrafluoropropadiene was elucidated by x-ray crystallography.

By the reaction of propadiene, 1,1-difluoropropadiene and tetrafluoropropadiene with several selected transition metal fragments nineteen new metal complexes of these propadienes were synthesised and well characterised by usual spectroscopic methods, like nmr-, ir and mass spectroscopy. In addition to the synthesis of some „ π -complexes“, metal complexes were isolated which result from C-C-bond formation during the reaction by dimerisation of the propadienes.

The coordination of the propadienes as η^2 -ligand to several metal fragments was realized by reactions of the propadienes with the CpMn(CO)₂ fragment (Cp = Cp* and Cp, **2**, **3**, **4**, **5** and **6**), with the tetracarbonyl iron fragment (**7** and **8**) and with two iridium complexes with chloro- and triphenylphosphane ligands as coligands (**9** and **10**).

The reaction of 1,1-difluoro- and tetrafluoropropadiene with the metal fragment CpFe(CO)₂⁺ and silvertetrafluoroborate led to iron complexes with a η^1 -prop-2-enyle ligand (**11** and **14**).

Dinuclear η^3 -allyl-type cobalt complexes (**15**, **16** and **17**) were formed by the reaction of octacarbonyldicobalt with 1,1-difluoro- and tetrafluoropropadiene by irradiation of UV-light. A tetranuclear cobalt cluster (**18**) was isolated as a by-product.

Decacarbonylmanganese and decacarbonylrhenium reacted with 1,1-difluoropropadiene by irradiation of UV-light to the dinuclear metal complexes decacarbonyl- μ -(η^1 : η^1 -1,1,6,6-tetrafluoro-1,5-hexadiene-2,5-diyl)dimanganese (**19**) and decacarbonyl- μ -(η^1 : η^1 -1,1,6,6-tetrafluoro-1,5-hexadiene-2,5-diyl)dirhenium (**20**).

The reaction of 1,1-difluoropropadiene with Fe₃(CO)₉(μ_3 -CF)₂ led to two triiron complexes (**21** and **22**) with new fluorine containing ligands.

The molecular structure of seventeen out of the nineteen transition metal complexes was elucidated by crystal structure determination.

With support of the experimental and structural data the influence of fluorine substitution to structures and properties of the isolated metal complexes was investigated by comparison with transition metal complexes of non fluorinated propadienes.

To support the classification and interpretation of the experimental data *ab initio* calculations of the metal complexes were carried out in some selected cases.

The coordination of 1,1-difluoropropadiene occurred exclusively at the hydrogen substituted double bond of the propadiene (**2**, **5**, **7**, **9** and **10**). The other, fluorine substituted, double bond could not be coordinated at metal fragments during these investigations. An indication for the coordination of the fluorine substituted double bond was obtained by reaction of 1,1-difluoropropadiene with the „Zeise-Salz“. However, as the substance could not be isolated in pure form this question could not be answered conclusively.

The reactions which have led to C-C-bond formation could perhaps be useful for the synthesis of fluorine containing organic molecules. Further experiments in this context may be interesting.