

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Synthese, Charakterisierung und Anwendung
von neuen Alkalimetall- und Erdalkalimetall-
cyclopentadieniden**

Rainer Kränzle

aus Memmingen

2005

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Herrn Prof. Dr. Matthias Westerhausen betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet

München, 29.09.2005

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'R. Kränzle', written in a cursive style. The signature is positioned above a horizontal line.

Rainer Kränzle

Die Dissertation wurde eingereicht am 29.09.2005

- 1. Gutachter: Prof. Dr. Matthias Westerhausen
- 2. Gutachter: Prof. Dr. Ingo-Peter Lorenz

Mündliche Prüfung am 14.11.2005

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von März 2003 bis September 2005 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Westerhausen am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München sowie dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater für die mir gewährte Forschungsfreiheit, seine stete Hilfsbereitschaft, das mir entgegengebrachte Vertrauen, sowie das stets angenehme Arbeitsklima. Besonders dankbar bin ich für die Ermöglichung eines Forschungsaufenthaltes in Holland, sowie den Besuch der XV. FEChem-Konferenz, 2003 in Zürich, sowie der 123. GDNÄ-Tagung, 2004 in Passau. Herrn Prof. Dr. Ingo-Peter Lorenz danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Großer Dank gilt dem Freistaat Bayern für die großzügige finanzielle Unterstützung durch Gewähren eines Promotionsstipendiums.

Bei Herrn Prof. Dr. Jan Feijen möchte ich mich für die Möglichkeit, in seinem Arbeitskreis mitzuarbeiten, bedanken. Besonders bei Herrn Dr. Zhiyuan Zhong sowie Herrn Mark ten Breteler möchte ich mich für die intensive fachliche Betreuung bedanken.

Ein großer Dank gilt Herrn Priv.-Doz. Dr. Konstantin Karaghiosoff für die große Hilfestellung bei NMR-spektroskopischen Anliegen.

Bei Herrn Dr. Peter Mayer, Herrn Dr. Helmar Görls und Dr. Alexander N. Kneifel danke ich für die durchgeführten Einkristallstrukturanalysen sowie die Auswertung der Datensätze.

Den Herren Peter Mayer, Priv.-Doz. Dr. Konstantin Karaghiosoff, Dr. Burkhard Krumm und Dr. Jan Weigand möchte ich mich für die Durchführung unzähliger NMR-Experimente bedanken. Den Mitarbeitern der Analytikabteilungen in München und Jena, insbesondere Frau Kiesewetter, Frau Ewald Herr Dr. Fischer sowie Frau Arnold für die Durchführung der GPC-Messungen danke ich ebenso.

Meinen Laborkollegen Dr. Alexander Kalisch, Dr. Alexander N. Kneifel, Christian Koch, Dr. Manfred Ossberger, Dr. Thomas Rotter, Dr. Gerhard Sappelza, Brigitte Stein und Dr. Sabine Weinrich möchte ich mich ganz herzlich für die gute Zusammenarbeit sowie ein außergewöhnlich gutes Arbeitsklima bedanken. Den Kollegen in Jena danke ich für die freundliche Aufnahme nach dem Umzug des Arbeitskreises an die Friedrich-Schiller-Universität. Meinen Forschungspraktikanten Matthias Schade und Thomas Becherer danke ich für ihren Einsatz.

Herrn Attila Nal möchte ich für die bereitwillige Unterstützung bei Computerproblemen danken.

Ein besonderer Dank für das Korrekturlesen dieser Arbeit gilt Dr. Manfred Ossberger.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern für die kontinuierliche Unterstützung während meines Studiums und der Promotion bedanken.

Marie Ruth Unterreithmaier möchte ich für die großartig Unterstützung während der gesamten Doktorarbeit sehr herzlich danken.

Für Ruth

INHALTSVERZEICHNIS

1	VERWENDETE ABKÜRZUNGEN	1
2	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	2
2.1	ALKALIMETALL-TRIISSOPROPYLSILYLCYCLOPENTADIENIDE.....	2
2.2	SYNTHESE AUSGEWÄHLTER ERDALKALIMETALLOCENE.....	32
2.3	SYNTHESE VON NEUEN ÜBERGANGSMETALLCYCLOPENTADIENIDEN.....	41
2.4	NEUER SYNTHESEWEG ZUR DARSTELLUNGEN VON ALKALIMETALL-PHOSPHANIDEN	67
2.5	DARSTELLUNG UND SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG VON ÜBERGANGSMETALL- UND LANTHANOIDPHOSPHANIDEN.....	72
2.6	UNTERSUCHUNGEN ZUR VERWENDUNG VON 13A ALS KATALYSATOR IN DER RINGÖFFNUNGSPOLYMERISATION VON L-LACTID	87
3	EXPERIMENTELLER TEIL	102
3.1	ALLGEMEINE ARBEITSBEDINGUNGEN.....	102
3.2	DARSTELLUNG DER ALKALIMETALL- MONO UND BIS(TRIISSOPROPYL-SILYL)CYCLOPENTADIENIDE ..	105
3.3	DARSTELLUNG DER ERDALKALIMETALL-BIS(TRIISSOPROPYLSILYL)CYCLO-PENTADIENIDE.....	117
3.4	DARSTELLUNG DER BIS(TETRAHYDROFURAN-O)LITHIUM-BIS[1,3-BIS(TERT-BUTYLDIMETHYLSILYL)CYCLOPENTADIENYL]DICHLOR-METALLATE SOWIE DER ÜBERGANGSMETALL- UND LANTANID- MONO- UND BIS(TRIISSOPROPYLSILYL)CYCLOPENTADIENIDE	121
3.5	DARSTELLUNG VON HAUPTGRUPPENMETALLPHOSPHANIDEN	129
3.6	DARSTELLUNG DER ÜBERGANGSMETALL- UND LANTHANOIDPHOS-PHANIDE	133
3.7	UNTERSUCHUNGEN KATALYTISCHEN ROP VON L-LACTID.....	138
3.8	KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN	140
4	ZUSAMMENFASSUNG	173
5	ANHANG	179
5.1	LEBENS LAUF.....	179
5.2	PUBLIKATIONS LISTE	180
5.3	LITERATURVERZEICHNIS	181

1 VERWENDETE ABKÜRZUNGEN

δ	chemische Verschiebung	mg	Milligramm
μ	Absorptionskoeffizient	min	Minute
ρ	Dichte	mL	Milliliter
ν	Wellenzahl [cm^{-1}]	mmol	Millimol
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius	Me	Methyl
Å	Ångström	MPV	Membranpumpenvakuum
Äq.	Äquivalente	NMR	Kernresonanzspektroskopie
Ber.	Berechnet	Ph	Phenyl
br	breit	pm	Picometer
C_6D_6	Hexadeuterobenzol	ppm	Parts per million
Cp	Cyclopentadienyl	PPY	4-Pyrrolidinopyridin
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	Pr	Propyl
ctr	Ringmittelpunkt bei Cyclopentadieniden	py	Pyridin
d	Dublett	q	Quartett
dd	Dublett von Dubletts	ROP	Ringöffnungspolymerisation
ddt	Dublett von Dubletts von Triplets	RT	Raumtemperatur
dt	Dublett von Triplets	s	Singulett (NMR)
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin	stark (IR)	
DME	Dimethoxyethan	sept.	Septett
Et	Ethyl	sh	Schulter
Flu	Fluorenyl	Std.	Stunde
HMDS	Hexamethyldisilazan	t	Triplet
h. O.	höhere Ordnung	Tab.	Tabelle
Hz	Herz	tt	Triplet von Triplets
Ind	Indenyl	THF	Tetrahydrofuran
Gef.	Gefunden	Tol	Toluol
J	Kopplungskonstante	TBS	Tert.-butyldimethylsilyl-
K	Kelvin	TIPS	Triisopropylsilyl-
LLA	L-Lactid	TIPSCl	Triisopropylchlorosilan
LM	Lösungsmittel	vs	sehr stark
m	Multiplet (NMR)	vw	sehr schwach
	mittelstark (IR)	w	schwach
Me	Methyl	Z	Anzahl Moleküle in der Elementarzelle

2 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

2.1 Alkalimetall-triisopropylsilylcyclopentadienide

2.1.1. Einleitung

Alkalimetallcyclopentadienide sind seit Anfang des letzten Jahrhunderts bekannt, so konnte *Thiele* 1901 erstmals analysenreines Kaliumcyclopentadienid darstellen werden.^[1] Erstaunlicherweise konnten die molekularen Strukturen von Alkalimetallcyclopentadienid-Verbindungen erst nahezu 100 Jahre später aufgeklärt werden. Der große Durchbruch in der Cyclopentadienidchemie gelang mit der Entdeckung des Ferrocens unabhängig voneinander durch die Forschergruppen um *Kealy* und *Pauson*^[2] sowie *Miller*, *Tebboth* und *Tremaine*^[3]. Heutzutage ist eine fast nicht mehr zu überschauende Anzahl an s-, p-, d- und f-Block-Cyclopentadienylkomplexen bekannt, die sich durch ihre strukturelle Vielfalt auszeichnen (Abb. 1).^[4]

Vor allem die Darstellung von Übergangsmetall-Cyclopentadienid-Komplexen ist ohne die Verwendung von Alkalimetallcyclopentadieniden nicht vorstellbar. Synthesewege zur Darstellung von Metallcyclopentadieniden sind ebenfalls in mannigfaltiger Vielfalt bekannt, wobei als wichtigste Synthesemethoden a) die direkte Metallierung des Cyclopentadiens durch ein Metall, b) Umsetzung des Cyclopentadiens mit einer Metallalkylverbindung oder c) einem Metallamid sowie d) der Zugang durch Metallsalzmetathese zu erwähnen sind.

In den letzten Jahren konnte gezeigt werden, dass in der Alkalimetallcyclopentadienid-Chemie eine große Anzahl struktureller Motive realisiert werden kann. Zweifellos stellt das unsubstituierte Cyclopentadienid-Anion selbst das am meisten untersuchte System dar, aber viele Metallcyclopentadienide tendieren dazu, als Polymere vorzuliegen und zeigen daher nur geringe Löslichkeit in gängigen organischen Solventien. Diese Schwierigkeit kann dadurch umgangen werden, indem man das Cyclopentadienyl-Fragment mit Trialkylsilyl-Gruppen substituiert. *Lappert et al.* konnten zeigen, dass die Löslichkeit von $[\text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3]\text{Li}$ gegenüber unsubstituiertem LiCp in solchem Maße gesteigert werden konnte, dass die Verbindung sogar in unpolaren Solventien wie Hexan gut löslich ist.^[5]

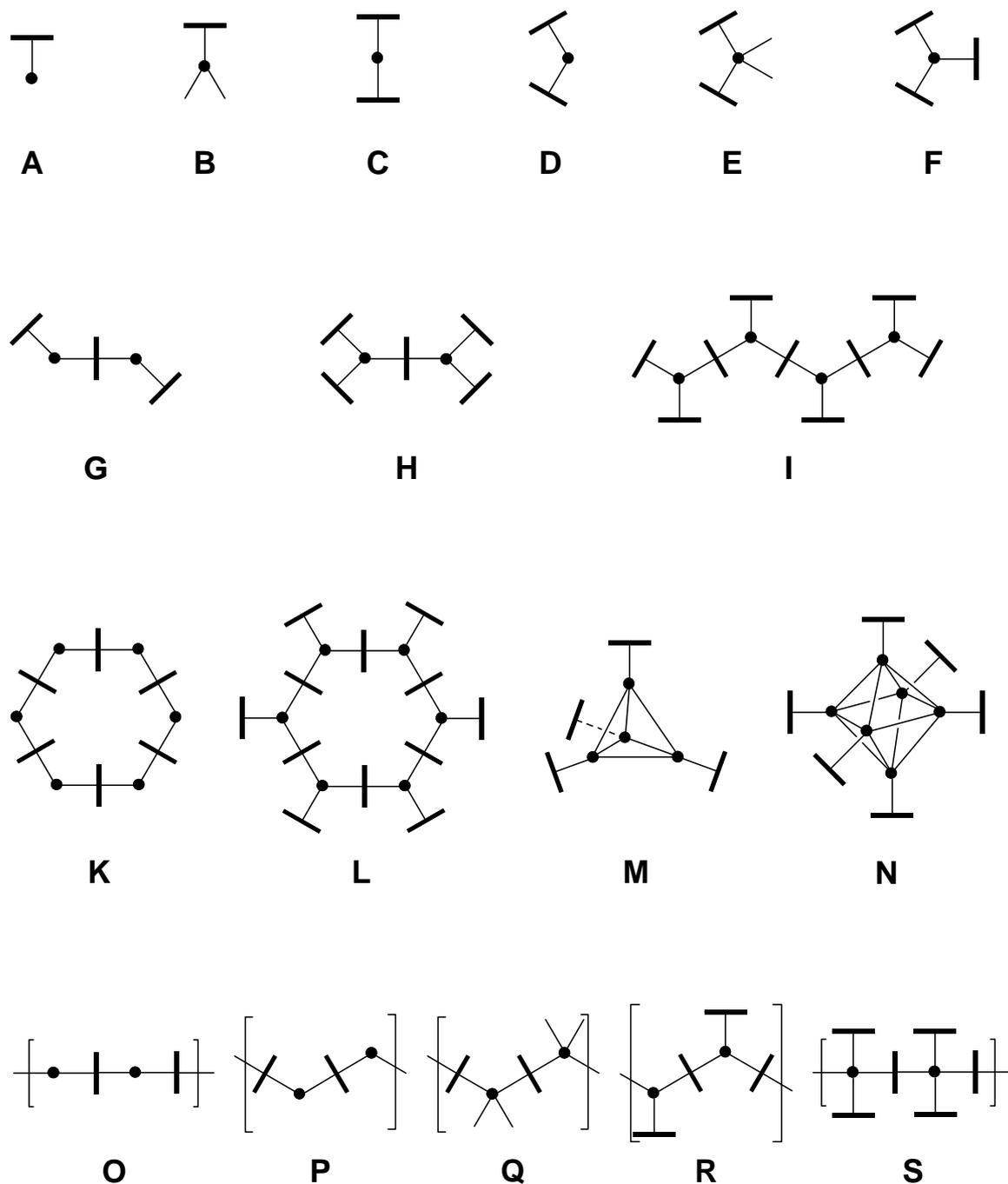


Abb. 1: Strukturell realisierte Motive in der Cyclopentadienylchemie. Dabei symbolisiert \bullet ein Metallzentrum und — eine Cyclopentadienyl-Einheit. Zusätzliche Addukte durch Lewis-Basen werden durch — gekennzeichnet.

Des Weiteren eröffnet der sterische Anspruch eines sperrigen Trialkylsilylsubstituenten die Möglichkeit der kinetischen Stabilisierung von Metallkomplexen und somit den Zugang zu ungewöhnlichen chemischen Reaktionsweisen, ungewöhnlichen Geometrien oder Oxidationsstufen von Metallen.^[6] Wegen der kaum zu überschauenden Anzahl an literaturbeschriebenen Alkalimetallcyclopentadieniden ist die sich anschließende Diskussion auf Cyclopentadienyl-Systeme mit gesättigten Trialkylsilylsubstituenten beschränkt. Bei

Alkalimetallicyclopentadieniden ist eine große Anzahl struktureller Motive bekannt. Zusammenfassend sind in Tab. 1 literaturbekannte, kristallographisch charakterisierte Alkalimetallicyclopentadienide mit gesättigten Silylsubstituenten zusammengefasst. Aufgrund der hohen Bedeutung des Cp*-Liganden für die metallorganische Chemie sind Alkalimetallkomplexe dieses Liganden ebenfalls mit in die Tabelle aufgenommen.

	Li	Na	K	Rb	Cs
C ₅ H ₅	B ^[7] , C ^[8, 9a] , O ^[10]	B ^[11a, 12] , C ^[9b, 13] , O ^[10] , Q ^[11b, 14]	B ^[11c] , Q ^[10, 11d, 15]	B ^[16a, b] , P ^[17]	B ^[16c, d] , G ^[18] , P ^[19]
C ₅ Me ₅		B ^[20a]	Q ^[20b, 21]		
C ₅ H ₄ SiMe ₃	B ^[22] , O ^[23]		P ^[24]		
C ₅ H ₃ (SiMe ₃) ₂	C ^[25]				
C ₅ H ₂ (SiMe ₃) ₃	B ^[5, 7b, 26]	B ^[27]			
C ₅ H ₄ SiEt ₃			Q ^[28]		
C ₅ H ₄ Si-Pr ₃ ^[29]	B	C	Q	Q	Q
C ₅ H ₃ (Si-Pr ₃) ₂ ^[30]	B	B	B	B	P

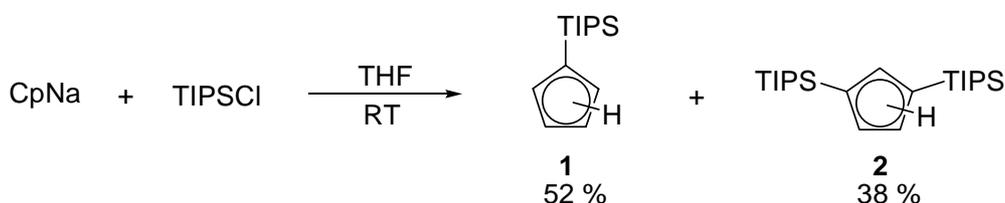
Tab. 1: Strukturelle Motive in kristallographisch charakterisierten Alkalimetallicyclopentadieniden mit gesättigten Trialkylsilylsubstituenten. Die Abkürzungen für die verschiedenen Strukturtypen sind Abb. 1 entlehnt.

Halbsandwichverbindungen (**B**) werden bevorzugt von den kleineren Kationen Li und Na gebildet, können aber auch bei den schwereren Alkalimetallkationen gefunden werden, wenn sterisch anspruchsvolle oder chelatisierende Lewis-Basen (z.B. Kronenether) bei der Synthese eingesetzt werden und somit Aggregation verhindern. Polymere Ketten (**O**, **P**, **Q**) können bei allen Alkalimetallicyclopentadieniden gefunden werden. Dabei wird stets die Beobachtung gemacht, dass die leichteren Alkalimetalle Li und Na bevorzugt lineare Ketten (**O**), die schwereren Homologen hingegen gewinkelte Zick-Zack-Ketten (**P**, **Q**) bilden. Polymere Ketten scheinen jedoch eher das dominierende Strukturmotiv der schweren Alkalimetalle K – Cs zu sein, während die leichteren Alkalimetalle bevorzugt molekulare Struktur motive ausbilden. Eine Erklärung hierfür liefert das HSAB-Prinzip: Mit zunehmender Ordnungszahl der Alkalimetalle nimmt ihr weicher Charakter und somit die Affinität zu weichen Lewis-Basen zu. Daher koordinieren die schweren Alkalimetalle eher an Cp-Liganden, während die

leichten Alkalimetalle – falls verfügbar – eher Komplexe mit harten Lewis-Basen wie Heteroatome enthaltende Lösungsmittel (THF, DME, Pyridin etc.) bilden. Sandwichstrukturen, bei denen das Alkalimetallkation von zwei Cyclopentadienyl-Systemen koordiniert wird (C) oder oligomere Struktur motive (G) finden sich nur selten.

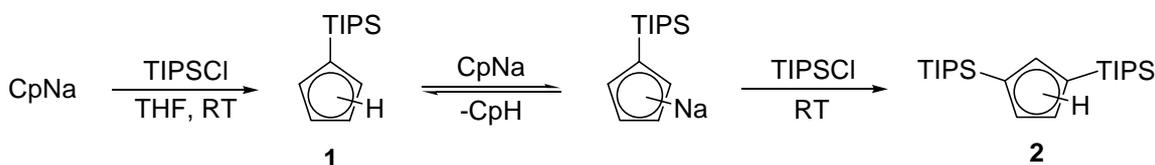
2.1.2 Synthese der verwendeten Cyclopentadiene

Die Umsetzung von Natriumcyclopentadienid in THF bei Raumtemperatur mit Triisopropylchlorsilan liefert simultan Triisopropylsilylcyclopentadien **1** und Bis-(triisopropylsilyl)cyclopentadien **2** in hohen Ausbeuten; die beiden Substanzen können als viskose Öle durch fraktionierte Destillation gereinigt werden (Schema 1).



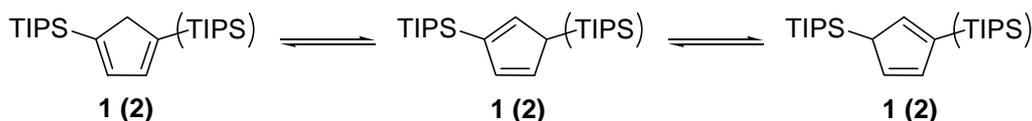
Schema 1: Darstellung von **1** und **2**.

Die simultane Synthese der mono- sowie des bis-silylierten Cyclopentadiene kann durch Protonierungsgleichgewichte bei der Reaktion erklärt werden. Da das leicht zugängliche Natriumcyclopentadienid im Überschuss eingesetzt wird, kann eine Deprotonierung des im ersten Schrittes entstandenen **1** erfolgen, das im Weiteren wiederum als Nucleophil mit noch nicht verbrauchtem TIPSCl reagieren kann. Die Verwendung des Silylrestes sollte den pK_a -Wert des Cyclopentadiens nur unwesentlich beeinflussen (Schema 2).^[31]



Schema 2: Protonierungsgleichgewichte bei der Synthese von **1** und **2**.

Im den NMR-Spektren von **1** und **2** ist erkennbar, dass beide Verbindungen nicht als Einzelsubstanzen, sondern je aus einem Gemisch der drei möglichen Isomere vorliegen, die durch tautomere 1,2-H-Verschiebungen bedingt werden (Schema 3).



Schema 3: Tautomere Verschiebungen in **1** und **2**.

So finden sich in den ^1H -NMR-Spektren für **1** und **2** je drei Signale für die zwei unterschiedlichen Protonen der Triisopropylsilylgruppe; die Signale der vinylichen Protonen überlagern sich zu einem Kopplungsmuster höherer Ordnung. Den deutlichsten Beweis für das Vorhandensein mehrerer Spezies liefern allerdings die ^{13}C - und die ^{29}Si -NMR-Spektren: So können im Bereich der vinylichen Kohlenstoffatome für die Verbindungen **1** und **2** jeweils neun Signale (von theoretisch zehn Signalen) ausgemacht werden (Abb. 2); das ^{29}Si -Spektrum zeigt für beide Verbindungen drei Resonanzen.

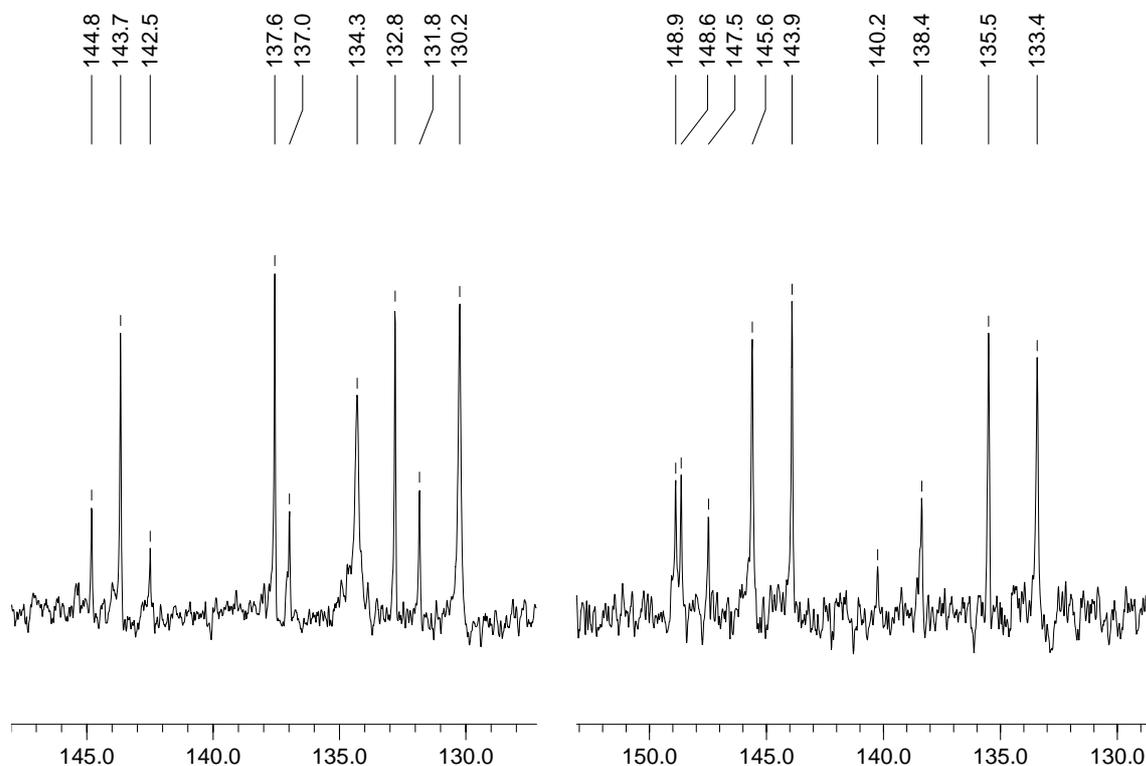
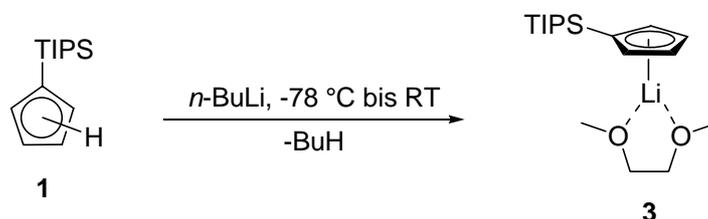


Abb. 2: Ausschnitt aus dem vinylichen Bereich der ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **1** und **2**.

Diese Beobachtung konnte ebenfalls beim ersten silylierten Cyclopentadien, $\text{C}_5\text{H}_5\text{SiMe}_3$ (Cp^*H),^[32] beobachtet werden, das intensiv – vor allem durch NMR-Spektroskopie – untersucht wurde. Auch hier konnte gezeigt werden, dass es, bedingt durch temperaturabhängige tautomere Wasserstoffverschiebungen, nicht möglich ist, Cp^*H als einzelne Substanz zu isolieren, sondern nur als Gemisch seiner drei im Gleichgewicht stehenden Isomere, wobei das 5-substituierte Isomer überwiegt.^[33]

2.1.3 (Dimethoxyethan-*O,O'*)triisopropylsilylcyclopentadienyl-lithium **3**

3 wird durch Umsetzung von **1** mit *n*-BuLi bei -78 °C und anschließendem Erwärmen auf RT dargestellt (Schema 4). Die Reaktion verläuft quantitativ, kristallines **3** wird durch



Schema 4: Darstellung von **3**.

anschließendes Einengen der Lösung und Lagerung bei -30 °C erhalten. Die molekulare Struktur von **3** ist in Abb. 3 dargestellt. Die trikline Elementarzelle enthält zwei symmetrieäquivalente Moleküle, die entgegengesetzt angeordnet sind. Das planare

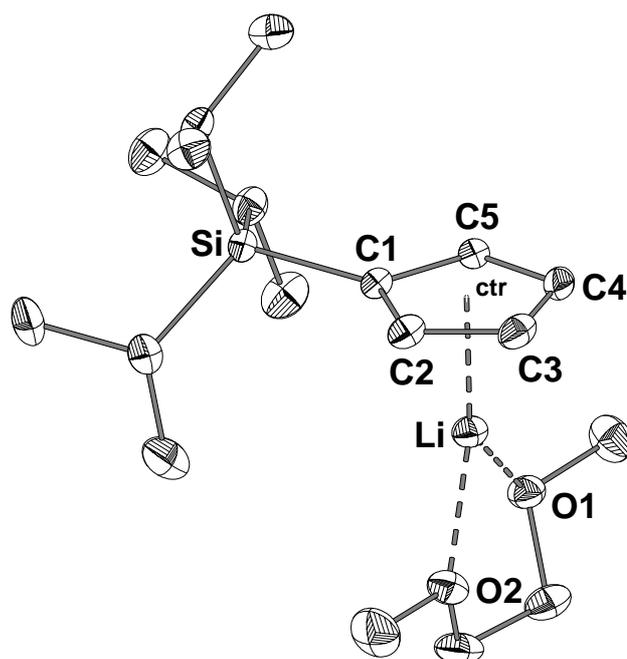


Abb. 3: ORTEP-Darstellung von **3**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 %. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Li-ctr 1.914(5), Li-C(1-5)^{a)} 2.259, Li-O1 2.025(5), Li-O2 2.023(4); ausgewählte Bindungswinkel [°]: ctr-C1-Si 172.7(2), O1-Li-O2 80.9(2). ^{a)} Durchschnittswerte.

Halbsandwichkomplexe [Li(CpSiMe₃)(TMEDA)]^[22] und [Li(Cp(SiMe₃)₃)] THF^[26a] gefunden wurden.

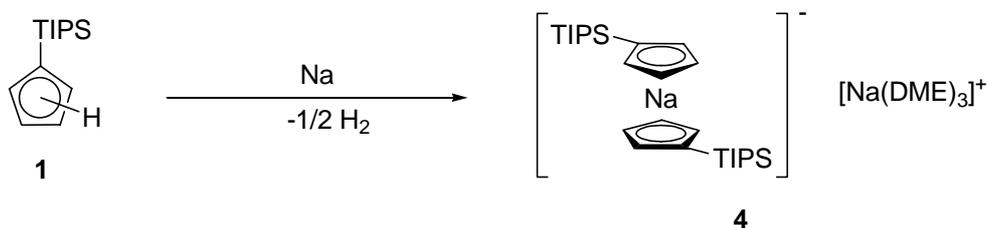
Die Anwesenheit des sterisch anspruchsvollen Triisopropylsilylrestes zeigt auch Auswirkungen auf die molekulare Struktur: Während das Cyclopentadienylanion nahezu exakt rechtwinklig an das Lithium-Atom koordiniert ist (Bindungswinkel Li-ctr-C: 89.2(2)° (C1) bis 91.0(2)° (C4)) ist eine Abwinklung des Silylrestes gegenüber des Cyclopentadienyl-Systems erkennbar (Bindungswinkel ctr-C1-Si: 172.7(2)°).

Im Vergleich dazu liegt der entsprechende Winkel bei $[\text{Li}(\text{CpSiMe}_3)(\text{TMEDA})]^{[22]}$ mit 176.2° näher an den idealen 180°. Der Winkel, den die Sauerstoffatome mit dem Lithiumatom einschließen, beträgt 80.9(2)° und kann durchaus mit dem in $[\text{Li}(\text{CpSiMe}_3)(\text{TMEDA})]$ gefundenen verglichen werden (84.9(3)°), da hier Stickstoffatome das Li-Kation komplexieren.

Die verzerrt trigonal-planare Koordination des Lithium-Atoms ist aus dem Diederwinkel ersichtlich, der von den Sauerstoffatomen, dem Li-Kation und dem Ringmittelpunkt aufgespannt wird; er beträgt 169.5(2)°. Außerdem kann beobachtet werden, dass das DME-Molekül dem sterischen Druck des Silylrestes nachgibt, indem es zur nicht abgeschirmten Seite abkippt.

2.1.4 Tris(dimethoxyethan-*O,O'*)natrium-bis(triisopropylsilylcyclopentadienyl)natrocen **4**

Bei der Umsetzung von **1** in DME mit elementarem Natrium kann neben einer sofort einsetzenden Wasserstoffentwicklung eine purpurrote Färbung des Reaktionsansatzes festgestellt werden (Schema 5). Trotz vollständiger Umetzung, die NMR-spektroskopisch



Schema 5: Darstellung von **4**.

nachgewiesen werden kann, wird **4** in Form purpurroter Kristalle nach Einengen des Reaktionsgemisches und Lagerung bei -30 °C in nur geringer Ausbeute erhalten. **4** kristallisiert als homoleptischer Komplex in der monoklinen Raumgruppe C2/c. Die Gesamtstruktur weist solvensgetrennte Ionenpaare auf, die kettenförmig angeordnet sind. Die anionische Teilstruktur wird durch das Natrocen-Anion beschrieben, das in Abb. 4 dargestellt

ist. Den kationischen Teil bildet ein von drei DME-Molekülen koordiniertes Natrium-Kation (Abb. 5).

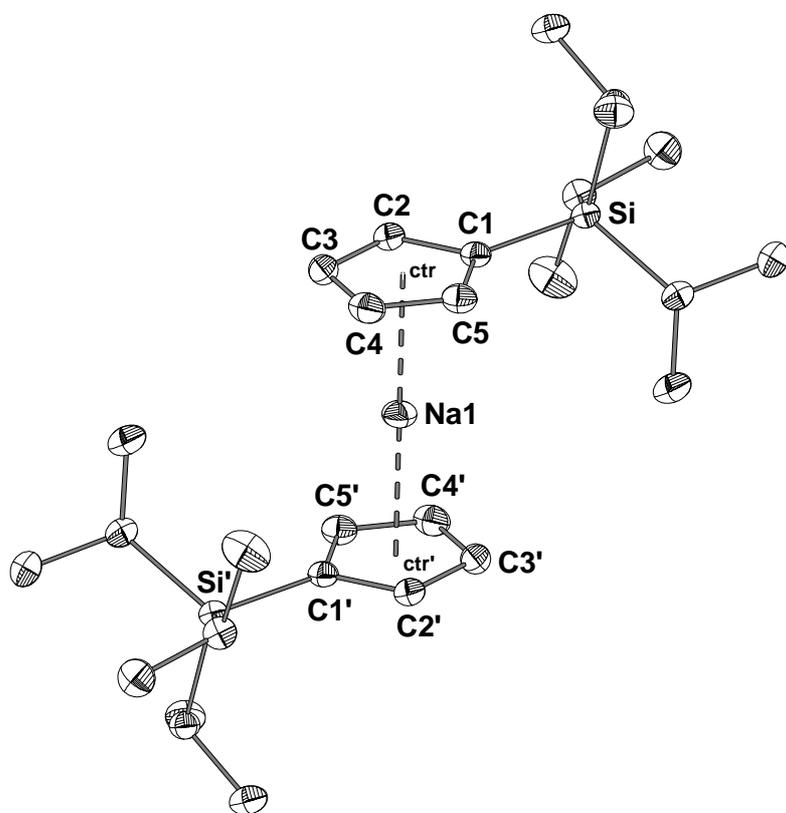


Abb. 4: ORTEP-Darstellung der anionischen Teilstruktur von **4**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 %. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Na1-ctr 2.367(3), Na1-C(1-5)^{a)} 2.652(2); ausgewählte Bindungswinkel [°]: ctr-C1-Si 173.7(2). ^{a)} Durchschnittswerte.

Zentralatom variieren zwischen 2.608(2) Å (C3) und 2.710(2) Å (C1) (Durchschnitt: 2.652(2) Å).

Aus den Bindungswinkeln zwischen dem zentralen Na-Atom, dem Ringmittelpunkt und den Ringkohlenstoffatomen (Na-ctr-C) geht hervor, dass das Cyclopentadienidsystem leicht gekippt an das Na-Atom koordiniert ist: Der in einer ideal η^5 -gebundenen Cp-Einheit zu erwartende Winkel von 90 ° wird am C3 mit 87.67(7) ° leicht unterschritten, während er am C1 mit 92.43(7) ° überschritten wird. Diese Aufweitung des Bindungswinkels am C1 lässt sich durch den großen sterischen Anspruch des Silylrestes erklären. Aus dem gleichen Grund ist eine Abwinklung der Si-C-Bindung bezüglich des Cp-Rings zu beobachten; der Winkel Si-C1-Ringmittelpunkt beträgt 173.7(2) °.

Die Natrocen-Teilstruktur weist lokal perfekte C_i -Symmetrie auf, das Na1-Atom liegt dabei auf dem kristallographischen Inversionszentrum. Dabei ist das Na-Atom 2.367(3) Å von den Ringmittelpunkten entfernt, was exakt dem Abstand entspricht, der in unsubstituiertem $[\text{Cp}_2\text{Na}][\text{PPh}_4]^+$ gemessen wurde (2.366(3) Å).^[13] Bemerkenswerterweise hat somit der sperrige Triisopropylsilylrest keinen Einfluss auf den Abstand der Cyclopentadienylringe vom Zentralatom. Die Abstände der Ringkohlenstoffatome zum Na-

Die kationische Teilstruktur in **4** wird durch ein durch drei DME-Moleküle koordiniertes Na-Atom beschrieben (Abb. 5). Dabei ist das Na-Atom verzerrt oktaedrisch umgeben. Die Bindungsabstände zwischen den Sauerstoff- und dem Natrium-Atom Na2 liegen zwischen 2.324(2) Å und 2.367(3) Å, und sind vergleichbar mit Werten, die z.B. in $[\text{Na}(\text{DME})_3][\text{CpPh}_5]$ gefunden wurden.^[34]

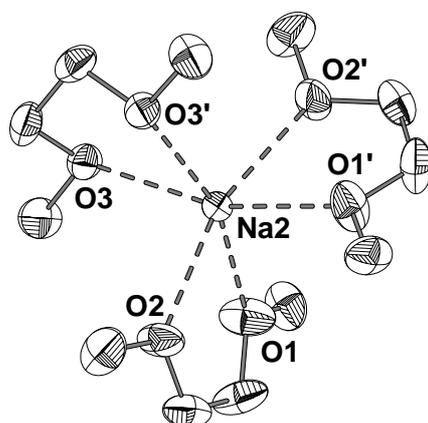
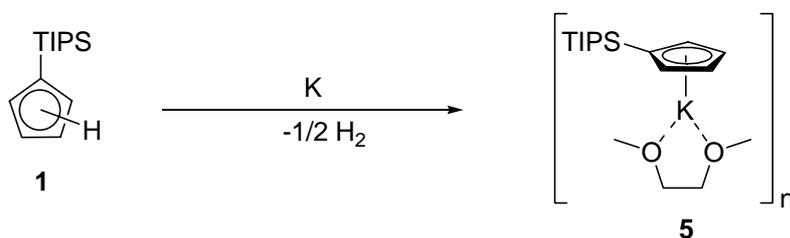


Abb. 5: ORTEP-Darstellung des $\text{Na}(\text{DME})$ -Kations in **4**. Die Thermal ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 %. Die Wasserstoffatome wurden nicht dargestellt. Mittlere $\text{Na}2\text{-O}(1\text{-}3)$ -Bindungslänge [Å]: 2.349.

2.1.5 (Dimethoxyethan-*O,O'*)triisopropylsilylcyclopentadienyl-kalium **5**

In analoger Vorgehensweise zur Synthese von **4** erhält man aus **1** und elementarem Kalium **5** in hohen Ausbeuten (Schema 6). Bei der Reaktion ist zunächst eine Braunfärbung der



Schema 6: Darstellung von **5**.

Reaktionsmischung zu beobachten, die sich bei Rühren über Nacht aber wieder aufhellt. **5** wird nach Einengen bei -30 °C auskristallisiert. Im Gegensatz zu seinen leichteren Homologen kristallisiert **5** nicht monomer, sondern in einer polymeren Zick-Zack-Kettenstruktur in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (No. 15). Die asymmetrische Einheit beinhaltet eine $\text{K}_2(\text{CpTIPS})_2(\text{DME})_2$ -Einheit, von denen zwei in Abb. 6 dargestellt sind.

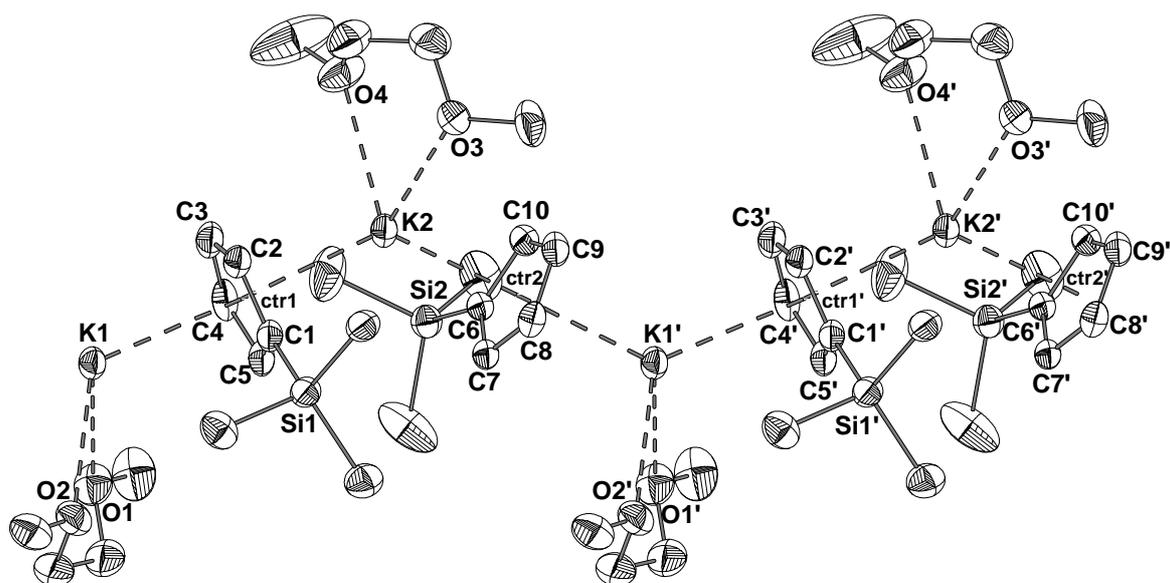


Abb. 6: ORTEP-Darstellung eines Strukturausschnittes aus polymerem **5**. Die Thermal-ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 %, die Wasserstoffatome sowie die Methylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: K1-ctr1 2.834(5), K1-ctr2 2.844(4), K2-ctr1 2.885(5), K2-ctr2 2.880(4), K1-C(1-5)^{a)} 3.075, K1-C(6-10)^{a)} 3.084, K2-C(1-5)^{a)} 3.122, K2-C(6-10)^{a)} 3.117, K(1-2)-O(1-2)^{a)} 2.845; ausgewählte Bindungswinkel [°]: K1-ctr1-K2 170.9(2), K1-ctr2-K2 170.6(2), ctr1-K1-ctr2 130.3(2), ctr1-K2-ctr2 131.5(2), K1-K2-K1' 130.7(2), ctr1-C1-Si1 175.0(3), O1-K1-O2 59.3(1), O3-K2-O4 59.2(1), ctr2-C6-Si2 178.0(3); ausgewählte Diederwinkel [°]: Si1-ctr1-ctr2-Si2 139.2(4). ^{a)} Durchschnittswerte.

Die Koordinationssphäre der Kaliumatome in **5** kann als verzerrt tetragonal beschrieben werden. Sie besteht aus zwei η^5 -gebundenen, verbrückenden Cyclopentadienyleinheiten sowie den beiden chelatisierenden Sauerstoffatomen der DME-Moleküle. Im Gegensatz zu den Verbindungen KCp ,^[10] $\text{K(DME)}_{0.5}\text{Cp}$ ^[11d] oder $\text{K(CpSiMe}_3\text{)}$ ^[24] verhindern die sperrigen Triisopropylsilylreste einen Kontakt zwischen den parallel verlaufenden Ketten.

Die Abstände der Kaliumatome von den Ringmittelpunkten unterscheiden sich leicht: Während das Kaliumatom K1 zu den Ringen Abstände von 2.834(5) (ctr1) und 2.844(4) Å (ctr2) aufweist, sind die analogen Abstände bei K2 mit 2.885(5) (ctr1) und 2.880(4) Å (ctr2) etwas aufgeweitet. Mit im Durchschnitt 2.861(5) Å ist somit der Abstand der Kaliumatome vom Ringmittelpunkt etwas kürzer als in den oben erwähnten Verbindungen.

Bei der Betrachtung der Abstände der Kaliumatome von den Ringkohlenstoffatomen fällt auf, dass die Ringe nicht in perfekter η^5 -Weise an das Kaliumatom koordiniert sind: Die Abstände des Kaliumatoms K1 zu den Kohlenstoffatomen C1-C5 variieren zwischen 2.998(4) und 3.150(5) Å, zu C6-C10 zwischen 3.005(4) und 3.177(4) Å. Die Variation der Bindungslängen ist ebenfalls bei der Koordination des Kaliumatoms K2 zu beobachten; die Abstände zu den Kohlenstoffatomen C1-C5 betragen zwischen 3.024(5) und 3.223(5) Å, zu C6-C10 zwischen

3.013(4) und 3.211(4) Å. Bei beiden Kaliumatomen ist erkennbar, dass der Abstand zum Kohlenstoffatom, das den Silylrest trägt, am größten ist; die Abstände zu drei der Ringkohlenstoffatome sind z. T. um bis zu 10 % verkürzt, so dass hier ein Trend in Richtung einer η^3 -Koordination zu erkennen ist. Die Kaliumatome liegen also nicht direkt über dem Ringmittelpunkt, sondern sind etwas von den sperrigen Silylresten abgedrängt.

Die Bindungsabstände der Sauerstoffatome zu den Kaliumatomen zeigen hingegen eine sehr geringe Streuung und liegen zwischen 2.832(3) und 2.856(4) Å (Mittelwert: 2.845(4) Å). Die Bindungsabstände sind somit identisch mit denen, die in $\text{K}(\text{DME})_{0.5}\text{Cp}^{[11d]}$ beschrieben wurden, jedoch um ca. 0.12 Å länger als in $\text{KCp}(\text{Et}_2\text{O})^{[15]}$, was dadurch erklärt werden kann, dass in vorliegendem Molekül zwei statt nur einem Sauerstoffatom an die Kaliumatome koordinieren.

Die Winkel, die je zwei Kaliumatome mit dem Ringmittelpunkt einschließen, liegen bei 170.9(2)° (K1-ctr1-K2) und 170.6(2)° (K1-ctr2-K2); somit ist eine deutliche Abweichung von einer perfekt linearen Koordination erkennbar. Im Vergleich dazu betragen die analogen Winkel in den Verbindungen KCp und $\text{K}(\text{DME})_{0.5}\text{Cp}$ 174.6° bzw. 175.6°. Die Bindungswinkel an den Kaliumatomen betragen 130.3(2)° (ctr1-K1-ctr2) bzw. 131.5(2)° (ctr1-K2-ctr2).

Die Kaliumatome untereinander (K1-K2-K1) schließen einen Winkel von 130.8(2)° ein; verglichen mit den Winkeln in $\text{K}(\text{DME})_{0.5}\text{Cp}^{[11d]}$ (138.0°), $\text{KCp}(\text{Et}_2\text{O})^{[15]}$ (145.3°) und $\text{K}(\text{CpSiMe}_3)^{[24]}$ (150.7°) resultiert daraus eine deutlich spitzwinkligere Struktur, die an den Kaliumatomen eine weite Lücke für Lewis-Basen – in diesem Falle DME – öffnet. Die Winkel, die die Sauerstoffatome der Lösungsmittelmoleküle mit den zentralen Metallkationen einschließen, betragen für O1-K1-O2 59.3(1)° sowie für O3-K2-O4 59.2(1)°.

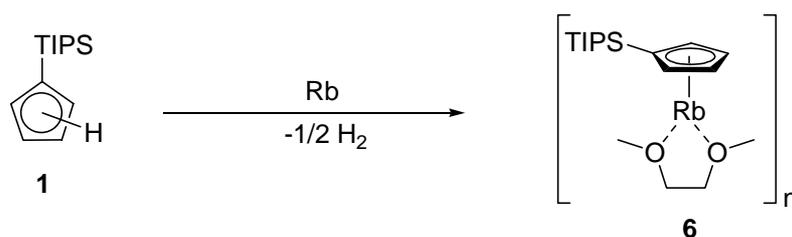
In **5** ist mit 175.0(3)° (ctr1-C1-Si1) und 178.0(3)° (ctr2-C6-Si2) ebenfalls eine leichte Abwinklung der Bindung des Silylrestes bezüglich des planaren Cyclopentadienyl-Systems erkennbar, die jedoch nicht so stark ausfällt, wie bei den molekularen leichteren Homologen **3** und **4**. Dieser Sachverhalt kann damit erklärt werden, dass im Falle der polymeren Kette in **5** das Cp-System von beiden Seiten koordiniert wird, und somit der sterische Druck des Silylrestes zu gleichen Teilen auf beide Seiten wirkt.

In der Projektion der Kettenstruktur ist zu erkennen, dass die Cyclopentadienylringe annähernd eine ekliptische Konformation zueinander einnehmen: Der Diederwinkel Si1-ctr1-ctr2-Si2 beträgt 139.2(4)° und weicht somit nur um ca. 3° von einer idealen ekliptischen Anordnung ab.

2.1.6 (Dimethoxyethan-*O,O'*)triiisopropylsilylcyclopentadienyl-rubidium **6**

Von Rubidocenen sind bisher nur wenige Literaturbeispiele bekannt. In den 70er Jahren wurden Infrarotspektren von Rubidocenen intensiv diskutiert, ohne näher auf strukturelle Parameter oder analytische Daten einzugehen.^[35] *Ab initio*-Strukturoptimierungen sowie Populationsanalysen wurden von *von Rague Schleyer et al.* durchgeführt.^[36] Zwei polymorphe Strukturtypen von solvensfreiem RbCp konnten mit *ab initio*-Methoden aus einem Pulverdiffraktogramm abgeleitet werden.^[17] Unseres Wissens wurden die einzigen Einkristallstrukturanalysen von Rubidocenen von *Olbrich et al.* angefertigt, nämlich die monomolekularen Kronenether-Komplexe [(18-K-6)RbCp] und [(18-K-6)RbCp*].^[16a, b]

Durch Zutropfen geschmolzenen Rubidiums zu einer Lösung von **1** in DME bei RT, anschließendes Einengen und schließlich Lagerung bei -30 °C können hellbraune Kristalle von **6** in guter Ausbeute erhalten werden (Schema 7). **6** kristallisiert isotyp zu **5**, wobei die



Schema 7: Darstellung von **6**.

Parameter der Elementarzelle recht ähnlich sind; das Zellvolumen ist gegenüber dem von **5** um nur 2.2 % vergrößert. Wiederum beinhaltet die asymmetrische Einheit zwei unabhängige Rubidiumatome, an die je ein DME-Molekül koordiniert ist, sowie zwei verbrückende Cyclopentadienyl-Einheiten. Ein Strukturausschnitt mit zwei asymmetrischen Einheiten ist in Abb. 7 dargestellt.

Auch hier liegen auf Grund des sterischen Anspruchs der Triisopropylsilyl-Reste die Ketten als isolierte Stränge ohne Kontakt untereinander vor. Wie in **5** unterscheiden sind die Rubidiumatome und sind verzerrt tetraedrisch durch je zwei Cyclopentadienyl-Einheiten sowie den beiden Sauerstoffatomen des Lösungsmittelmoleküls koordiniert. Eine weitere Ähnlichkeit zu **5** besteht in den für die einzelnen Rubidiumatome leicht unterschiedlichen Bindungslängen zu den Ringmittelpunkten sowie den Ringkohlenstoffatomen: Rb1 weist zu ctr1 einen Abstand von 3.010(5) Å und zu ctr2 von 3.011(5) Å auf, bei Rb2 hingegen sind die Bindungen mit 2.972(5) Å zu ctr1 und 2.970(5) Å zu ctr2 leicht verkürzt. In der Literatur

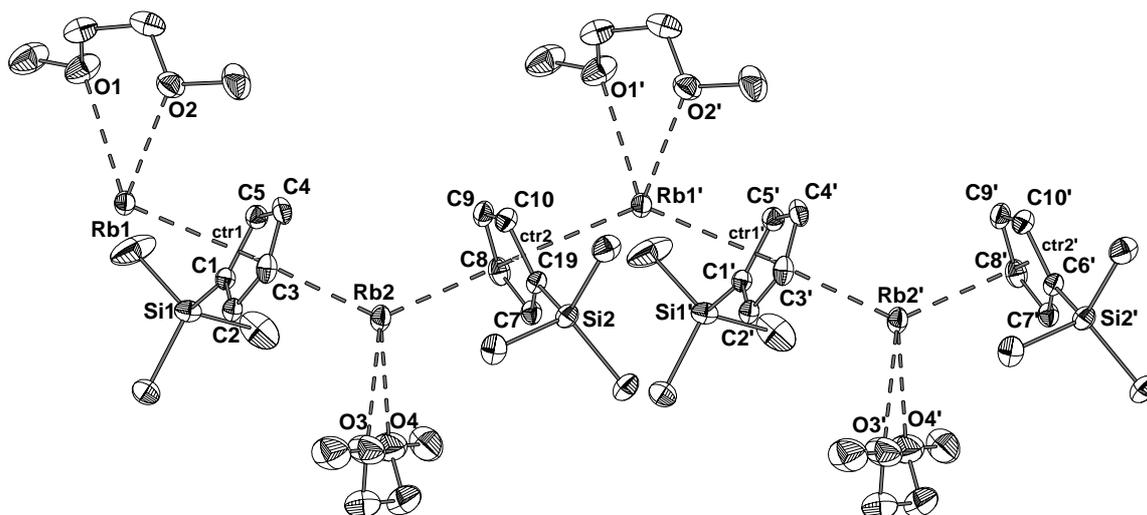


Abb. 7: ORTEP-Darstellung eines Strukturausschnittes aus polymerem **6**. Die Thermal-ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 %, die Wasserstoffatome sowie die Methylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Rb1-ctr1 3.010(5), Rb1-ctr2 3.011(5), Rb2-ctr1 2.972(5), Rb2-ctr2 2.970(4), Rb1-C(1-5)^{a)} 3.239, Rb1-C(6-10)^{a)} 3.241, Rb2-C(1-5)^{a)} 3.205, Rb2-C(6-10)^{a)} 3.241, Rb(1-2)-O(1-2)^{a)} 2.978; ausgewählte Bindungswinkel [°]: Rb1-ctr1-Rb2 173.0(2), Rb1-ctr2-Rb2 173.8(2), ctr1-Rb1-ctr2 136.6(2), ctr1-Rb2-ctr2 131.3(2), Rb1-Rb2-Rb1' 133.9(3), O1-Rb1-O2 57.2(1), O3-Rb2-O4 55.8(1), ctr1-C1-Si1 177.4(3), ctr2-C6-Si2 174.9(3); ausgewählte Diederwinkel [°]: Si1-ctr1-ctr2-Si2 136.1(4).
^{a)} Durchschnittswerte.

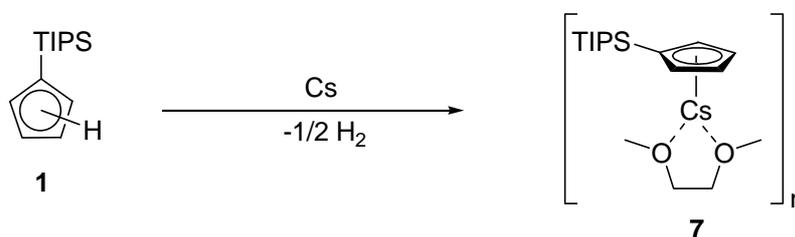
wurden sowohl für die durch Pulverdiffraktometrie bestimmten polymorphen Phasen von RbCp als auch für die durch Einkristallanalyse untersuchten Komplexe [(18-K-6)RbCp] und [(18-K-6)RbCp*] tendenziell kürzere Abstände ermittelt (2.937 bis 2.994 Å). Aufgrund des größeren Ionenradius von Rb sind auch die Rubidium-Ringkohlenstoffatom-Bindungen im Vergleich zu **5** verlängert und betragen durchschnittlich 3.240(4) Å. Wiederum ist zu beobachten, dass die Bindungen zum Kohlenstoffatom mit dem Silylrest mit 3.295(5) Å (für Rb1-C1), 3.297(4) Å (für Rb1-C6) sowie 3.253(4) Å (für Rb2-C1) und 3.256(4) Å (für Rb2-C6) am längsten sind, während die Bindungslängen zu den gegenüberliegenden Kohlenstoffatomen (C3 bzw. C8) um 0.10 – 0.14 Å kürzer sind. Die Bindungslängen der Rubidiumatome zu den Sauerstoffatomen liegen zwischen 2.923(3) und 3.028(4) Å.

Die Winkel, die je zwei Rubidiumatome mit dem Ringmittelpunkt einschließen, liegen bei 173.0(2)° (Rb1-ctr1-Rb2) bzw. 173.8(2)° (Rb1-ctr2-Rb2) und somit näher an einem idealen Winkel von 180° als die analogen Winkel in **5**. Andererseits betragen die Winkel, die die Ringmittelpunkte mit den Rubidiumatomen einschließen, 136.6(2)° (ctr1-Rb1-ctr2) und 131.3(2)° (ctr1-Rb2-ctr2) und ähneln den Werten, die für die zwei polymorphen Phasen von RbCp^[17] (123.5 und 136.5° für Phase 1, 131.6° für Phase 2) durch Pulverdiffraktometrie ermittelt wurden. Die Bindungswinkel an den Rubidiumatomen selbst (ctr1-Rb1-ctr2 bzw.

ctr1-Rb2-ctr2) betragen 136.6(1) bzw. 131.3(2) °. Bei dem gewinkelten Strukturmotiv, das durch die Rubidiumatome aufgebaut wird, schließen die Rubidiumatome untereinander einen Winkel von 133.9(3) ° (Rb1-Rb2-Rb1') ein. Im Vergleich zu **5** ist eine leichte Aufweitung dieses Winkels festzustellen, die auf den größeren Ionenradius des Metallzentrums zurückgeführt werden kann. Die Werte für die Abwinkelung des Silylrestes bezüglich des planaren Ringsystems unterscheiden sich mit 177.4(3) (ctr1-C1-Si1) und 174.9(3) ° (ctr2-C6-Si2) kaum von den Werten für **5**. Die Sauerstoffatome der Lösungsmittelmoleküle schließen mit den Rubidiumatomen Winkel von 57.2(1) (O1-Rb1-O2) und 55.8(1) ° (O3-Rb2-O4) ein. Wie auch schon bei **6** beobachtet, ordnen sich die Cyclopentadienylringe in der Projektion der Kette in annähernd ekliptischer Konformation an, wobei bei vorliegendem Molekül der Diederwinkel Si1-ctr1-ctr2-Si2 mit 136.1(3) ° geringfügig kleiner ist.

2.1.7 (Dimethoxyethan-*O,O'*)triisopropylsilylcyclopentadienyl-cäsium **7**

7 kann durch analoge Vorgehensweise wie **6** synthetisiert werden (Schema 8). Die molekulare Struktur von **7** wird ebenfalls durch gewinkelte, isoliert vorliegende Ketten beschrieben, bei



Schema 8: Darstellung von **7**.

denen – im Gegensatz zu **5** und **6** – die iterative Einheit aus nur einem symmetrieäquivalenten CsCp(dme)-Molekül aufgebaut ist (Abb. 8).

In **7** ist das zentrale Cäsiumatom ebenfalls verzerrt tetraedrisch von zwei Cyclopentadienyleinheiten und zwei Sauerstoffatomen des Lösungsmittels DME koordiniert. Dabei sind die Bindungsabstände zu den Ringmittelpunkten der beiden Cyclopentadienide mit 3.157(2) (Cs-ctr) und 3.159(2) Å (Cs-ctr') nahezu identisch. Ähnliche Abstände wurden für [(18-Krone-6)CsCp] und [(18-Krone-6)CsCp*],^[16c,d] [Cp₃Cs₂][PPh₄]^{+[18]} sowie unsubstituiertem CsCp^[18] gefunden: Bei diesen Molekülen liegt die Bindungslänge zwischen 3.040 und 3.315 Å.

In Anlehnung an **5** und **6** ist bei **7** ebenfalls eine Streuung der Bindungslängen zu den Ringkohlenstoffatomen zwischen 3.300(2) und 3.471(2) Å (im Durchschnitt 3.376 Å) zu

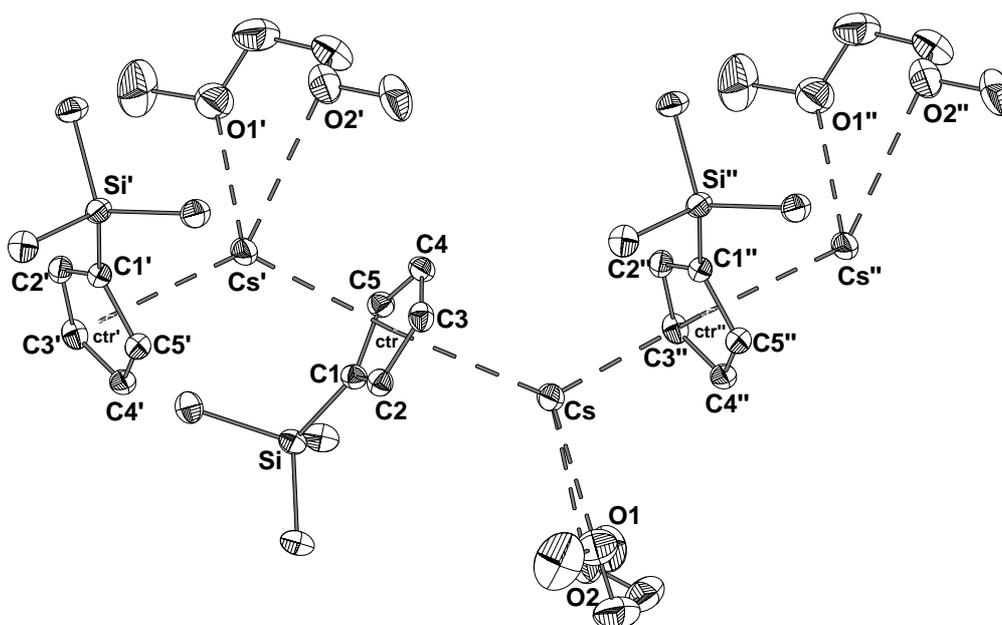


Abb. 8: ORTEP-Darstellung eines Strukturausschnittes aus polymerem **7**. Die Thermal-ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 %, die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: Cs-ctr 3.157(2), Cs-ctr' 3.159(2), Cs-C(1-5)^{a)} 3.376(2), Cs-O(1-2)^{a)} 3.186; ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$]: Cs-ctr-Cs' 172.6(1), ctr-Cs-ctr' 129.27(6), Cs-Cs'-Cs'' 130.9(2), ctr-C1-Si 176.(2), ausgewählte Diederwinkel [$^\circ$]: Si-ctr-ctr'-Si' 179.4(2). ^{a)} Durchschnittswerte.

beobachten, wobei wiederum der Abstand des Cäsiumatoms vom substituierten Kohlenstoffatom C1 am größten und von den gegenüberliegenden Kohlenstoffatomen C3 bzw. C4 am kleinsten ist. Die Bindungslängen befinden sich in den gleichen Größenordnungen wie bei schon oben erwähnten Verbindungen und können zusätzlich mit den Bindungslängen die für [(18-K-6)Cs(CpMe)₂] und dem bisher einzig Lewis-Base freiem Cäsocen [Cs(CpMe)] verglichen werden.^[37] Die Abstände der koordinierenden Sauerstoffatome zum Cäsiumatom variieren mit 3.076(3) (O1) und 3.295(3) \AA (O2) recht deutlich (im Durchschnitt 3.186 \AA), es kann aber durchaus auch der Vergleich mit den analogen Bindungsabständen in [(18-Krone-6)CsCp] und [(18-Krone-6)CsCp*] angestellt werden (Tab. 2).

7	[(18-Krone-6)CsCp]	[(18-Krone-6)CsCp*]	[(18-Krone-6)Cs(CpMe) ₂]	[Cs(CpMe)]	[Cp ₃ Cs ₂] ⁻ [PPh ₄] ⁺	CsCp	
Cs-ctr	3.158 ^{a)}	3.166	3.040	-	3.314(5)	3.123(5)	
Cs-C	3.376 ^{a)}	3.382 ^{a)}	3.270 ^{a)}	3.291(11)- 3.396(11)	3.275(7)- 3.423(7)	3.350(5)	3.357(6) ^{a)}
Cs-O	3.186 ^{a)}	3.192 ^{a)}	3.154 ^{a)}	-	-	-	-

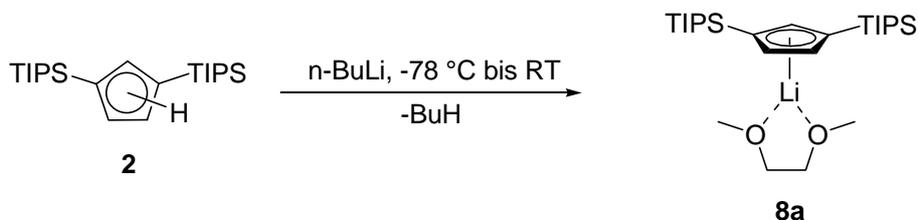
Tab. 2: Vergleich der Bindungslängen in **7** mit den literaturbekannten Werten. ^{a)} Durchschnittswerte. Die Bindungslängen sind in [Å] angegeben.

Den Winkel, den je zwei Cäsiumatome mit einem Ringmittelpunkt einschließen, beträgt 172.6(1) ° und kann mit dem von **6** verglichen werden. Der Bindungswinkel am Cäsiumatom (ctr-Cs-ctr') liegt bei 129.27(6) ° und stimmt genau mit dem von unsubstituiertem CsCp überein. Die Cäsiumatome untereinander (Cs-Cs'-Cs'') schließen einen Winkel von 130.9(2) ° ein, was eher mit dem Winkel in **5** als in **6** verglichen werden kann. Somit ist entgegen der Erwartung eine Tendenz zurück zu einer spitzwinkligeren Kette zu erkennen. Die Abwinklung des Silylrestes bezüglich des planaren Ringsystems beträgt 176.0(2) ° (ctr-C1-Si).

Im Gegensatz zu **5** und **6** ordnen sich die Cyclopentadienylringe nicht in einer ekliptischen, sondern in fast perfekter *gauche*-Konformation an, wie aus der Projektion der Kette erkennbar ist. Hierbei beträgt der Diederwinkel Si1-ctr1-ctr2-Si2 179.4(2) °; somit liegen sich die Silylsubstituenten je zweier Cyclopentadienyl-Ringe gegenüber.

2.1.8 (Dimethoxyethan-*O,O'*)bis(1,3-triisopropylsilyl)cyclopentadienyl-lithium **8a**

8a kann in analoger Vorgehensweise zu **3** aus **2** dargestellt werden (Schema 9) und kristallisiert ebenfalls als isoliertes, monomolekulares Teilchen. Die trikline Elementarzelle



Schema 9: Darstellung von **8a**.

beinhaltet vier Moleküle, von denen jeweils zwei entgegengesetzt zueinander angeordnet sind. Die Koordinationssphäre des Lithiumatoms kann als verzerrt trigonal planar beschrieben

werden; dabei wird es von einem Cyclopentadienyl-Liganden, sowie den zwei Sauerstoffatomen des Lösungsmittels koordiniert (Abb. 9). Das Sauerstoffatom O1 ist auf zwei Positionen fehlgeordnet, in Abb. 9 wird das Molekül nur mit der Position von O1 dargestellt, die näher am Lithiumatom verfeinert werden konnte. Das DME-Molekül ordnet sich in seiner Längsausrichtung zwischen den beiden großen Silylsubstituenten an. Die Bindungslänge für den Abstand des Lithiumatoms vom Ringmittelpunkt beträgt 1.913(3) Å und ist somit identisch mit der für **3** gefundenen Länge. Aufgrund der Anwesenheit eines zweiten sterisch anspruchsvollen Silylrestes variieren die Längen der Li-C-Bindungen nicht

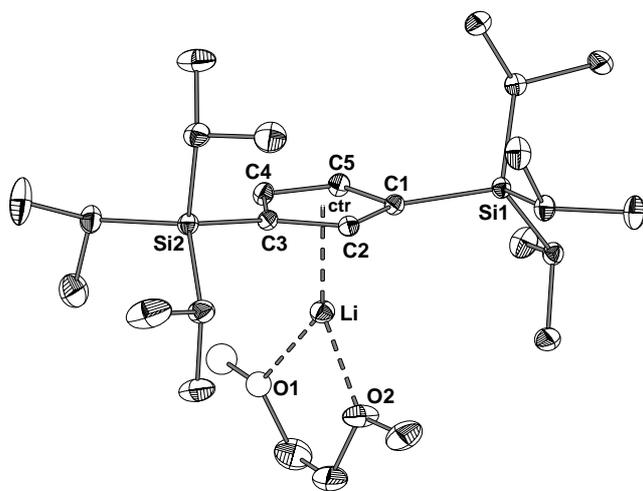


Abb. 9: ORTEP-Darstellung von **8a**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 %. Die Wasserstoffatome sowie die durch Fehlordnung zusätzliche Position des Sauerstoffatoms O1 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Li-ctr 1.913(3), Li-C(1-5)^{a)} 2.262, Li-O1 1.997(6), Li-O2 1.990(4); ausgewählte Bindungswinkel [°]: ctr-C1-Si1 171.8(2), ctr-C3-Si2 167.0(2), O1-Li-O2 77.5(2). ^{a)} Durchschnittswerte.

Lithiumatom schlägt sich auch in den Bindungswinkeln nieder, die vom Lithiumatom über den Ringmittelpunkt zu den Ringkohlenstoffatomen aufgespannt werden. Sie weisen mit 89.0(1) – 90.9(1)° eine sehr geringe Streuung auf. Aufgrund des sterischen Drucks werden die Silylsubstituenten wiederum aus der Bindungsebene des planaren Rings gedrückt: Mit 171.8(2) (ctr-C1-Si1) bzw. 167.0(2)° (ctr-C3-Si2) sind die Winkel deutlich von den idealen 180° entfernt. Dieser Effekt konnte auch schon bei **3** beobachtet werden, aufgrund der Anwesenheit zweier Silylreste ist er bei **8a** noch verstärkt, da der DME-Ligand hier nicht abkippen kann. Die beiden Sauerstoffatome schließen mit dem Lithium-Kation einen Winkel

mehr so stark wie in **3**, da der sterische Druck auf zwei Seiten des Cyclopentadienylringes wirksam wird. Der kürzeste Kontakt wird mit 2.231(4) Å zum Kohlenstoffatom C2 ausgebildet, der längste zum substituierten C1 mit 2.275(4) Å (im Durchschnitt 2.262 Å); somit sind die Li-C-Bindungen genauso lang wie in **3**, der Cyclopentadienylring ist fast perfekt η^5 -gebunden. Die Bindungslängen zu den Sauerstoffatomen liegen bei 1.997(6) (Li-O1) und 1.990(4) Å (Li-O2) und sind somit im Vergleich zu den für **3** gefundenen Werten etwas verkürzt.

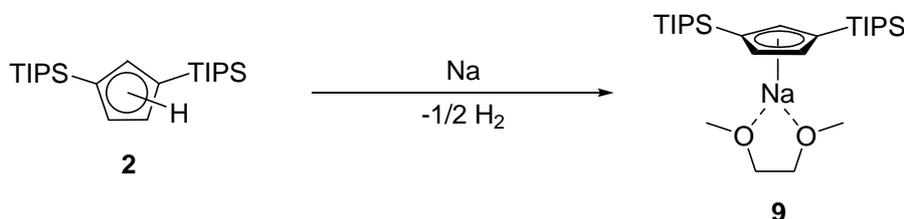
Die exakt rechtwinklige Koordination des Cyclopentadienyl-Systems an das

von $77.5(2)^\circ$ ein, der Wert ist somit deutlich kleiner als der für **3** gefundene.

Der Diederwinkel, der von den Sauerstoffatomen, dem Lithiumkation und dem Ringmittelpunkt aufgespannt wird, beträgt $166.1(2)^\circ$, woraus ebenfalls die leicht verzerrte Koordination des Lithiumatoms ersichtlich wird.

2.1.9 (Dimethoxyethan-*O,O'*)bis(1,3-triisopropylsilyl)cyclopentadienyl- natrium **9**

9 kann durch Umsetzung von **2** mit einem Überschuss von Na aus DME dargestellt werden (Schema 10). Die Umsetzung verläuft quantitativ, **9** kann nach Einengen der Reaktionslösung



Schema 10: Darstellung von **9**.

bei -30°C auskristallisiert werden. Die trikline Elementarzelle beinhaltet zwei gegensätzlich angeordnete Moleküle. Der sterisch anspruchsvollere Cyclopentadienyl-Ring hat deutliche Auswirkungen auf die Struktur von **9**, das im Gegensatz zu **4** nicht als homoleptisches Natrocen, sondern isotyp zu **3** und **8** vorliegt (Abb. 10). Der Abstand des Natriumatoms zum Ringmittelpunkt ist gegenüber **3** und **8** aufgrund des größeren Ionenradius des Natriumkations erwartungsgemäß verlängert und beträgt $2.346(2) \text{ \AA}$, ist jedoch gegenüber dem Natrocen **4** etwas verkürzt. Letzterer Sachverhalt kann damit erklärt werden, dass in **4** ein komplexes Anion vorliegt, und die negativ geladenen Cyclopentadienyl-Ringsysteme sich gegenseitig abstoßen. Wie in **7** variieren die Bindungsabstände zu den Ringkohlenstoffatomen nur sehr geringfügig: Es werden Längen zwischen $2.624(2)$ (Na-C2) und $2.654(2) \text{ \AA}$ (Durchschnitt: 2.639 \AA) gefunden. Wiederum ist erkennbar, dass die Bindungen zu den substituierten Kohlenstoffatomen am längsten, zu den anderen Kohlenstoffatomen hingegen am kürzesten sind. Im Vergleich zu den strukturell ähnlichen Verbindungen $[\text{Na}(15\text{-Krone-5})\text{Cp}]^{[11c]}$ und $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})\text{Cp}]^{[11a]}$ sowie $\text{Cp}^*\text{Na} \cdot 3\text{py}^{[12]}$ sind diese Bindungen etwas verkürzt. Dieser Trend zeigt sich ebenfalls bei den Bindungen zu den Sauerstoffatomen mit $2.352(2)$ (Na-O1) und $2.295(2) \text{ \AA}$ (Na-O2) und kann darauf zurückgeführt werden, dass in allen Vergleichsfällen mehrere Heteroatome an das zentrale Natriumatom koordinieren und diesem dadurch mehr Elektronendichte zur Verfügung steht (Tab. 3).

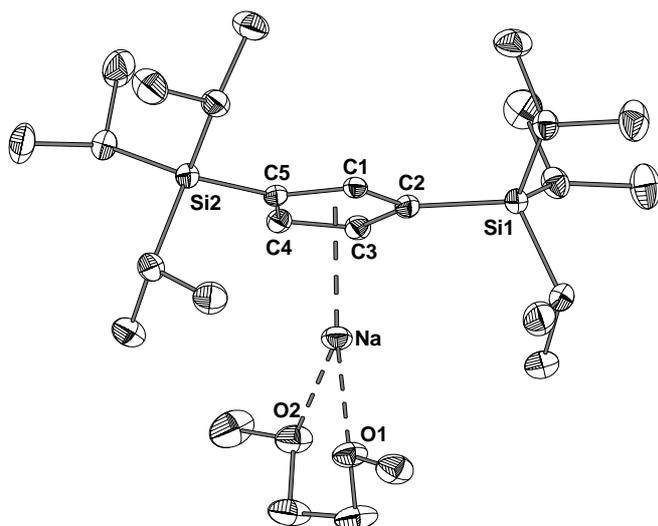


Abb. 10: ORTEP-Darstellung von **9**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 %. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Na-ctr 2.346(2), Na-C(1-5)^{a)} 2.639, Na-O1 2.352(2), Na-O2 2.295(2); ausgewählte Bindungswinkel [°]: ctr-C2-Si1 178.4(1), ctr-C5-Si2 179.0(1), O1-Na-O2 72.13(7).
^{a)} Durchschnittswerte.

Die perfekt rechtwinklige Koordination des Cyclopentadienylsystems an das Natriumatom ist aus den Winkeln, die das Natriumatom, der Ringmittelpunkt und die Ringkohlenstoffatome (Na-ctr-C) einschließen, ersichtlich: Sie liegen bei sehr geringer Streuung zwischen 89.78(8) und 90.17(8)°. Erstaunlicherweise liegen die Winkel, die eine Auslenkung des Silyrestes aus der Ebene des Cyclopentadienyl-Systems beschreiben, bei nahezu 180° (ctr-Si1-C2: 178.0(1)°, ctr-C5-Si2: 179.0(1)°). Dieser Effekt kann durch Packungseffekte erklärt werden, da der mittlere Abstand zu den Solvensmolekülen des jeweils benachbarten Moleküls in **9** kleiner ist

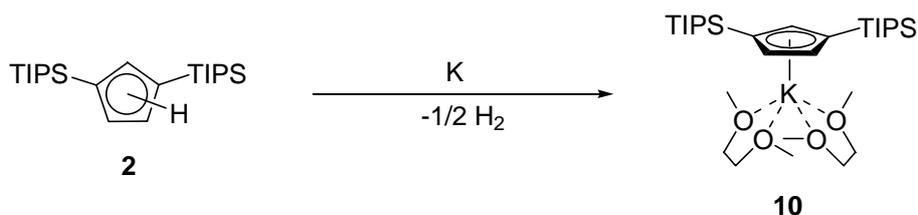
als in **3** oder **8**. Der Winkel, den die Sauerstoffatome mit dem Natriumatom einschließen, liegt bei 72.13(7)° und ist damit erwartungsgemäß kleiner als bei den leichteren Homologen **3** und **8**. Das Solvensmolekül ist deutlich gekippt an das Natriumatom koordiniert (Bindungswinkel ctr-Na-O1: 165.2(7)°, ctr-Na-O2: 122.6(7)°, O1-Na-O1: 72.13(7)°), somit beobachtet man eine deutlich verzerrte trigonal-planare Koordination als in **3** und **8**. Andererseits liegt der Diederwinkel, den die Sauerstoffatome mit Natrium und dem Ringmittelpunkt bilden (O1-Na-O2-ctr) mit 176.5(7)° sehr nahe bei der Linearität. Zum Vergleich sind wichtigsten Bindungslängen isostruktureller Natriumcyclopentadienide in Tab. 3 aufgeführt.

	9	[Na(15-Krone-5)Cp] ^[11c]	[Na(18-Krone-6)Cp] ^[11a]	Cp*Na · 3py ^[12]
Na-ctr	2.346(2)	2.563(5)	2.571(8)	2.40
Na-C	2.639(2) ^{a)}	2.817(5) ^{a)}	2.823(8) ^{a)}	2.68 ^{a)}
Na-hetero	2.323(2) ^{a)}	2.489(11) ^{a)}	2.891(7) ^{a)}	2.46 ^{a)}

Tab. 3: Vergleich der wichtigsten Bindungslängen in **9** mit strukturell ähnlichen literaturbekannten Verbindungen. Die Bindungslängen sind in [Å] angegeben.

2.1.10 Bis(dimethoxyethan-*O,O'*)bis(1,3-triisopropylsilyl)cyclopentadienyl-kalium **10**

In analoger Vorgehensweise kann **10** aus **2** durch Umsetzen mit einem Überschuss an Kalium in DME bei RT in guten Ausbeuten erhalten werden (Schema 11). Im Gegensatz zu **5**



Schema 11: Darstellung von **10**.

kristallisiert **10** nicht in einer polymeren Kettenstruktur, sondern als monomolekulare Verbindung. Dieser Effekt ist auf den sterisch anspruchsvolleren Silylrest zurückzuführen, der eine Aggregation zur Kette verhindert. Die größere Koordinationssphäre von Kalium ermöglicht im Gegensatz zum Lithium- und Natriumderivat eine Anlagerung von zwei Solvensmolekülen. Es resultiert eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordination für das Kaliumatom. Das Sauerstoffatom O3 ist auf zwei Positionen fehlgeordnet; abgebildet und für die Strukturdiskussion herangezogen wird nur die Position, die näher am zentralen Kaliumatom gefunden wurde (Abb. 11). Die Bindungslänge zwischen dem Cyclopentadienylring und dem Kaliumatom beträgt 2.767(2) Å (K-ctr) und ist somit erwartungsgemäß größer als die der leichteren Homologen. Die perfekt rechtwinklige Koordination schlägt sich in der geringen Streubreite der Bindungslängen des Kaliumatoms zu den Kohlenstoffatomen nieder: Diese liegen zwischen 2.995(2) (C1) und 3.036(2) Å (C3) (Durchschnitt: 3.018 Å). Die längste Bindung wird also bei vorliegendem Molekül nicht zu einem substituierten Kohlenstoffatom ausgebildet, der Trend einer Bindungsverlängerung durch Substitution ist jedoch klar erkennbar. Die Abstände zu den Sauerstoffatomen liegen zwischen 2.729(5) (O3) und 2.780(3) Å (O1) (Durchschnitt: 2.751 Å).

Bei der Betrachtung der Bindungswinkel ist eine perfekte rechtwinklige Koordination des Kaliumatoms durch das Cyclopentadienid erkennbar. Die zugehörigen Winkel weichen kaum voneinander ab: So findet man für K-ctr-C1 89.2(1)° als kleinsten Winkel und für K-ctr-C3 91.1(1)° als größten Winkel. Die Sauerstoffatome der DME-Moleküle schließen mit dem Kaliumatom Winkel von 61.0(1)° (O1-K-O2) und 61.1(1)° (O3-K-O4) ein und unterscheiden sich in ihrer Chelatbindung somit nicht. Allerdings sind die beiden Solvensmoleküle so

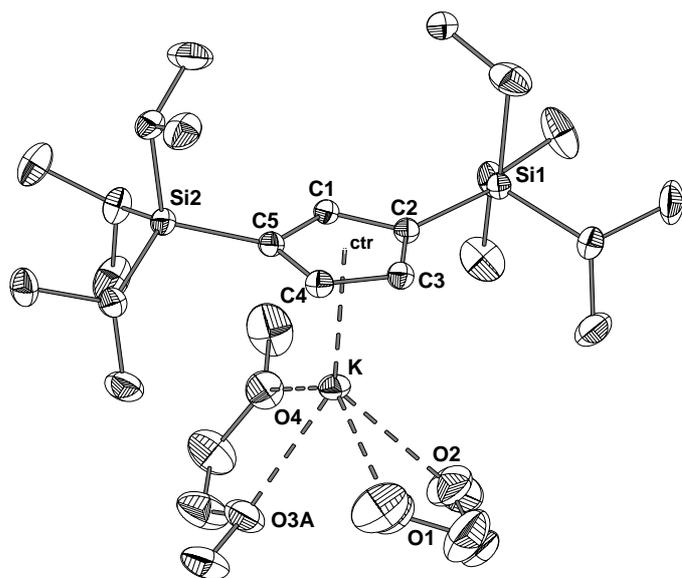


Abb. 11: ORTEP-Darstellung von **10**. Die Thermal ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 %. Die Wasserstoffatome sowie die durch Fehlordnung erzeugte zusätzliche Position des Sauerstoffatoms O3 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: K-ctr 2.767(2), K-C(1-5)^{a)} 3.018, K-O(1-4)^{a)} 2.751; ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$]: ctr-C2-Si1 178.0(1), ctr-C5-Si2 179.0(2), O1-K-O2 61.0(1), O3-K-O4 61.1(1). ^{a)} Durchschnittswerte.

dem Ringmittelpunkt einen Winkel von $128.8(3)^\circ$ (O1-K-O2-ctr) ein, während es bei den Sauerstoffatomen des zweiten DME-Moleküls immerhin $142.0(3)^\circ$ (O3-K-O4-ctr) sind. Die Ebene der verzerrt trigonal-bipyramidalen Koordinationssphäre des Kaliumatoms wird durch den Ringmittelpunkt und den Sauerstoffatomen O2 und O3A aufgespannt. Dabei beträgt der Diederwinkel ctr-K-O2-O3A $167.3(4)^\circ$, woraus eine verzerrte Ebene resultiert. Die beiden Sauerstoffatome O1 und O2, die die axialen Positionen der Pyramide besetzten schließen mit dem Kaliumatom einen Winkel von $129.2(3)^\circ$ ein. Dadurch ist die pyramidale Anordnung deutlich verzerrt.

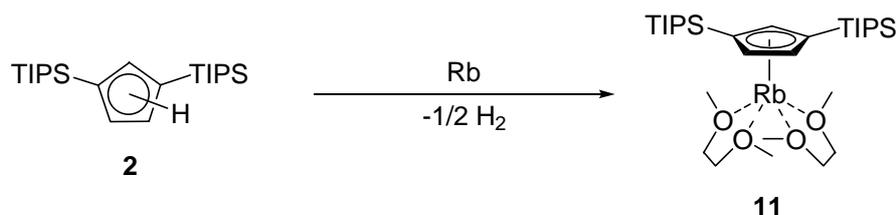
Die Silylsubstituenten sind wie immer leicht aus der Ringebene, vom Metallzentrum weg, ausgelenkt. Die entsprechenden Winkel ctr-C2-Si1 sowie ctr-C5-Si2 fallen hierbei mit $169.6(4)$ bzw. $170.5(4)^\circ$ recht klein aus und weisen auf eine starke Abwinkelung hin.

angeordnet, dass sie den größtmöglichen Abstand voneinander einnehmen können: Die Winkel, den die Sauerstoffatome mit dem Kaliumzentrum und dem Ringmittelpunkt einschließen unterscheiden sich mit Werten von $122.31(7)$ (ctr-K-O4) bis $147.3(2)$ (ctr-K-O3) (Durchschnitt: 127.6°) beträchtlich.

Die unterschiedliche Anordnung der DME-Moleküle bezüglich des Ringmittelpunktes über das Kaliumatom zeigen die entsprechenden Diederwinkel: So schließen die Sauerstoffatome O1 und O2 mit dem Kaliumatom und

2.1.11 Bis(dimethoxyethan-*O,O'*)bis(1,3-triisopropylsilyl)cyclopentadienyl-rubidium **11**

11 wird nach Zutropfen von geschmolzenem Rubidium zu einer Lösung von **2** in DME und anschließendem Einengen als dunkelviolette, kristalline Substanz erhalten (Schema 12). Die



Schema 12: Darstellung von **11**.

monokline Elementarzelle beinhaltet vier isolierte $\text{RbCp}(\text{TIPS})_2$ -Moleküle. Die in die molekulare Struktur involvierten zwei DME-Moleküle sind statistisch auf vier Positionen fehlgeordnet; die Fehlordnung konnte aufgelöst werden.

Für das Rubidiumatom resultiert eine verzerrt quadratisch pyramidale Koordination (Abb. 12). Dabei beträgt der Abstand des Rubidiumatoms zum Zentrum des Cyclopentadienylrings $2.913(3) \text{ \AA}$, zu den Kohlenstoffatomen des Ringes liegen die Abstände zwischen $3.123(3)$ und $3.170(3) \text{ \AA}$ (Durchschnitt: 3.153 \AA). Somit sind die Bindungen im Vergleich zu **6** etwas verkürzt, was durch die Abwesenheit des zweiten Cyclopentadienyl-Systems und somit weniger zusätzlicher Elektronendichte am Rubidiumatom erklärt werden kann. Die Bindungslängen zu den Sauerstoffatomen der fehlgeordneten Lösungsmittelmoleküle variieren je nach den Positionen, die die DME-Moleküle einnehmen. Mit einer durchschnittlichen Länge von 2.923 \AA sind die Rb-O-Bindungen somit deutlich kürzer als die für **6** gefundenen analogen Abstände. Zur Verdeutlichung des Sachverhalts ist in Abb. 13 die gesamte, durch die DME-Moleküle aufgespannte Koordinationssphäre des Rubidiumatoms aufgezeigt. Dabei sind alle vier beteiligten Positionen der Solvensmoleküle mit A – D gekennzeichnet. Die Position einer Methylgruppe (C3AB) ist den Solvensmolekülen A und B gemein.

Die Verteilung des sterischen Drucks, der von den zwei Silylsubstituenten fast gleichmäßig verteilt wird, zeigt sich in der fast perfekt rechtwinkligen Koordination des Cp-Ringes an das Rubidiumatom: Die Bindungswinkel, die vom Rubidiumatom, dem Ringmittelpunkt und den Ringkohlenstoffatomen (Rb-ctr-C) aufgespannt werden, variieren lediglich zwischen $88.9(1)$ (C1) und $91.1(1)^\circ$ (C3).

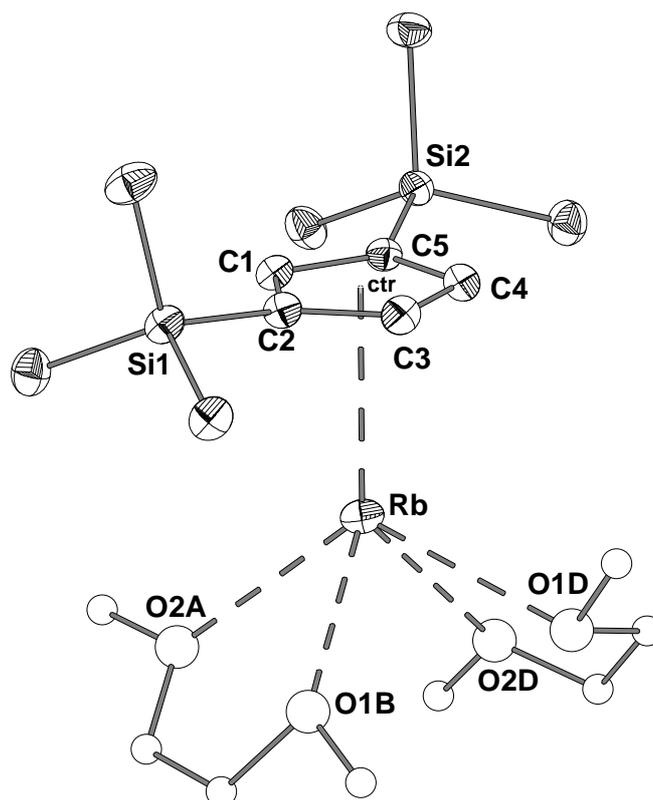


Abb. 12: ORTEP-Darstellung von **11**. Die Thermal ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 %. Die Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht, die durch Fehlordnung erzeugten Positionen der Lösungsmittelmoleküle isotrop dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Rb-ctr 2.913(3), Rb-C(1-5)^{a)} 3.153, Rb-O^{a)} 2.923; ausgewählte Bindungswinkel [°]: ctr-C2-Si1 172.1(4), ctr-C5-Si2 172.7(4), O1-Rb-O2^{a)} 60.6. ^{a)} Durchschnittswerte.

Besagter sterischer Druck führt auch zu einer Abwinklung der Silylreste bezüglich des planaren Ringes (ctr-C2-Si1: 172.1(4)°, ctr-C5-Si2: 172.7(4)). Die Winkel, die die Sauerstoffatome der DME-Moleküle mit dem Rubidiumatom einschließen (O1-Rb-O2) liegen zwischen 56.3(2) (O1A-Rb-O2A) und 65.4(3)° (O1B-Rb-O2B) und betragen im Mittel 60.6°. Somit ist eine deutliche Aufweitung im Vergleich zu den analogen Winkeln, die bei **6** gefunden wurden, erkennbar.

Die gesamte, durch Fehlordnung der DME-Moleküle aufgebaute Koordinationssphäre des Rubidium-Atoms ist in Abb. 13 dargestellt.

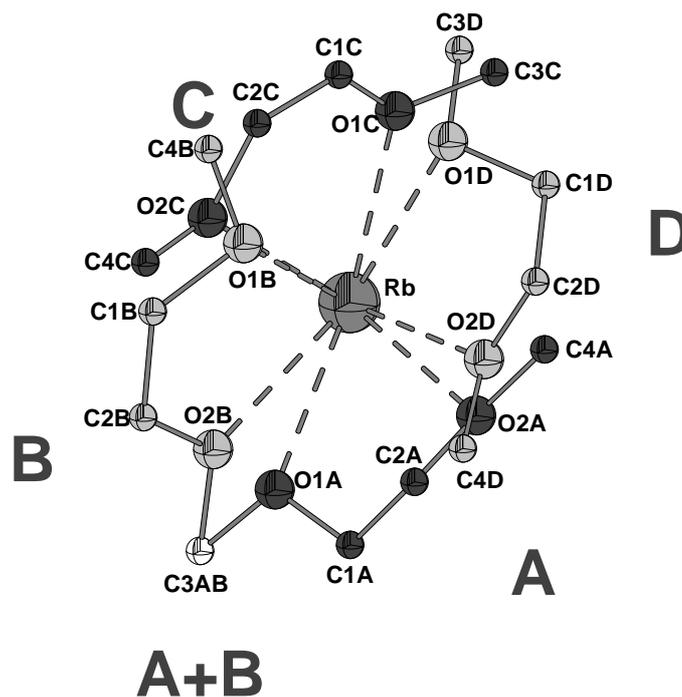
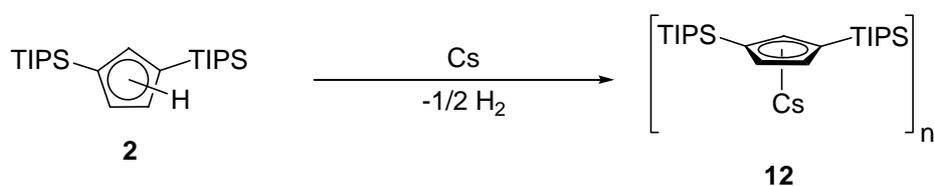


Abb. 13: Durch die fehlgeordneten Solvensmoleküle DME aufgebaute Koordinationssphäre des Rubidiumatoms in **11**.

2.1.12 Bis(triisopropylsilyl)cyclopentadienyl-cäsium **12**

Durch Zutropfen geschmolzenen Cäsiums zu einer Lösung von **2** in DME bei RT und anschließendes Einengen und Lagern der Reaktionslösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kann **12** als farblose, kristalline Substanz isoliert werden (Schema 13). Die trikline Elementarzelle beinhaltet je



Schema 13: Darstellung von **12**.

zwei asymmetrische Einheiten, die ihrerseits jeweils aus drei $\text{CsCp}(\text{TIPS})_2$ -Molekülen aufgebaut sind (Abb. 14).

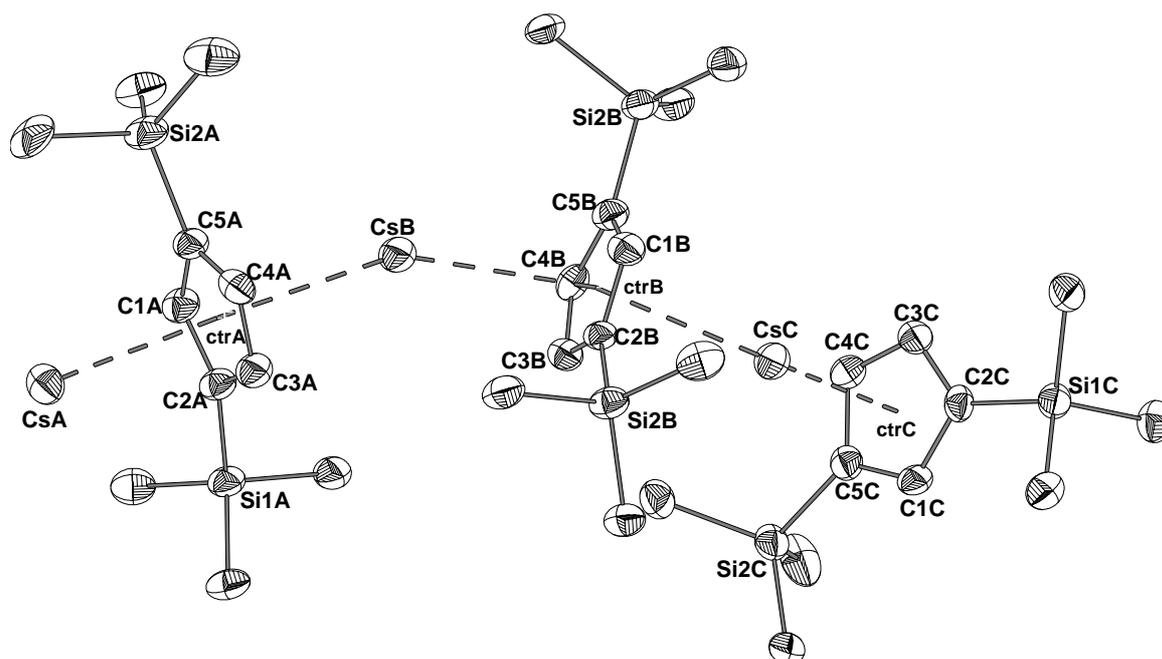


Abb. 14: ORTEP-Darstellung eines Strukturausschnittes von polymerem **12**. Die Thermalellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 %. Die Wasserstoffatome und die Methylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Mittlere Bindungslängen [Å]: Cs-ctr^{a)} 3.157, Cs-C^{a)} 3.370; ausgewählte Bindungswinkel: Cs-ctr-Cs' 169.3(1), ctr-Cs-ctr^{a)} 150.1(1), Cs-Cs'-Cs'' 130.9(2), ctr-C^{Si}-Si^{a)} 176.9. ^{a)} Durchschnittswerte.

Dabei aggregieren die CsCp-Einheiten zu polymeren, isolierten Strängen, die in der Elementarzelle gegenläufig angeordnet sind. Durch das Vorhandensein von drei asymmetrischen CsCp-Einheiten resultiert keine Zick-Zack-Kette, sondern eine helicale Struktur mit je drei CsCp-Einheiten pro Windung (Abb. 15). Auffällig gegenüber allen anderen beschriebenen Strukturen ist, dass, obwohl **12** unter den gleichen Bedingungen wie **3-11** synthetisiert wurde, kein zusätzliches Solvensmolekül an das Cäsiumatom koordiniert. Aufgrund des zusätzlichen TIPS-Substituenten am Cp-System wird eine Anlagerung von DME an das Cäsiumatom aus sterischen Gründen ungünstig. Eine weitere Erklärung liefert das Pearson-Konzept, nach dem das weiche Cäsium-Kation stabilere Koordinationen mit weichen Lewis-Basen wie dem Cp-Anion als mit dem harten Sauerstoffbasen des DME-Moleküls ausbildet. Somit resultiert für das Cäsiumatom lediglich eine gewinkelte Zweifachkoordination durch je zwei Cyclopentadienyl-Einheiten.

Die Abstände der Cäsiumatome zu den Ringmittelpunkten variieren zwischen 3.112(5) und 3.220(5) Å (im Mittel 3.157(5) Å), die Abstände zu den Kohlenstoffatomen bewegen sich zwischen 3.316(4) und 3.586(5) Å (Durchschnitt: 3.370 Å). Somit macht sich die Abwesenheit des DME-Moleküls im direkten Vergleich zu **7** auf die Bindungsparameter zu den Cyclopentadienylringen nicht bemerkbar, da die Bindungsabstände fast identisch sind.

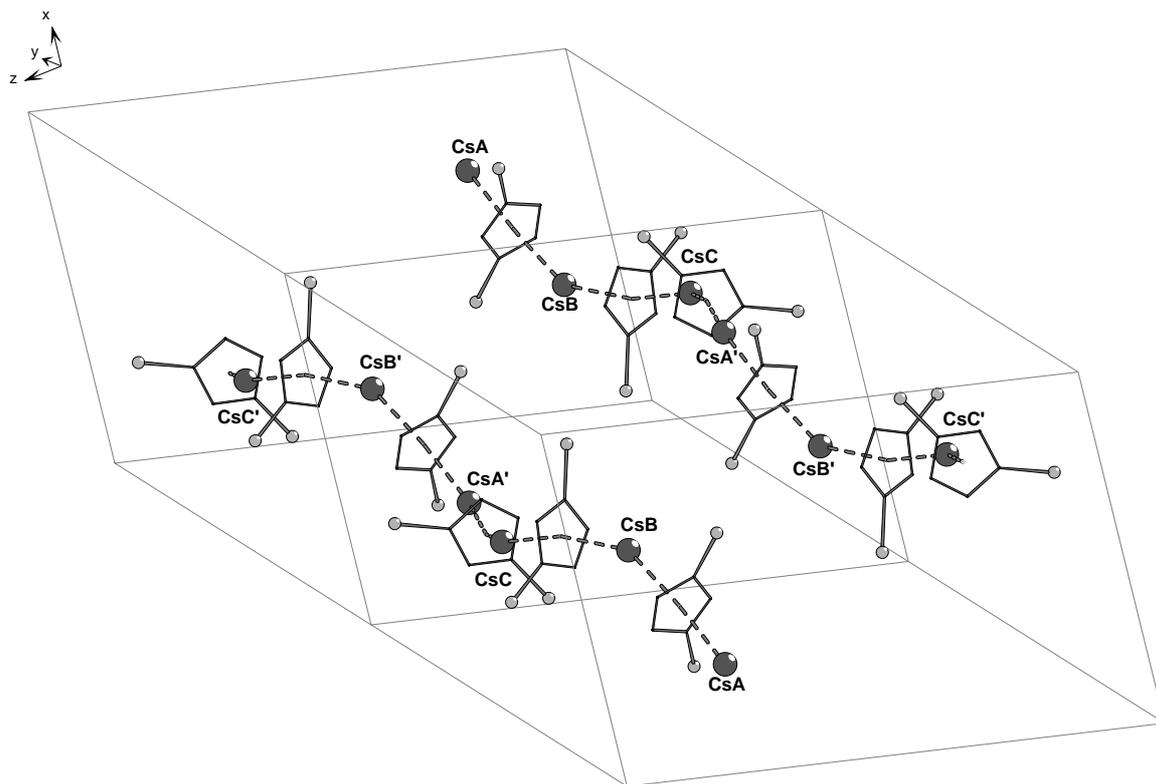


Abb. 15: Darstellung zweier Elementarzellen von **12** in denen die zwei gegenläufigen, helicalen Stränge erkennbar sind. Die aliphatischen Reste der Silylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Sehr wohl ist aber ein Effekt auf die Bindungswinkel beobachtbar. Die Koordination des Cäsium-Kations ist durch die Cyclopentadienylringe zwar erwartungsgemäß immer noch annähernd linear (Winkel Cs-ctr-Cs' liegen zwischen 165.1(1) und 176.0(1)°, im Durchschnitt 169.3°), es ist jedoch eine größere Abweichung von der idealerweise linearen Koordination zu beobachten. Noch stärkere Auswirkungen sind am Bindungswinkel des Cäsiumatoms zu beobachten: Die Winkel, die je zwei Ringmittelpunkte mit einem Cäsiumatom (ctr-Cs-ctr') einschließen, variieren zwischen 150.2(1) und 151.9(1)° (Mittelwert 150.9°). Somit liegt eine deutlich stumpfwinkliger Koordination an den Cäsiumatomen als in **7** vor. Dieser Trend zeigt sich auch in der Abwinklung der Kettenstruktur. Die Winkel, die je drei Cäsiumatom untereinander bilden, liegen zwischen 143.8(2) und 147.5(2)° (im Mittel 145.55°). Ebenfalls ist eine leichte Abwinklung der Silylsubstituenten bezüglich des planaren Ringsystems zu erkennen. Die Winkel ctr-C1-Si1 bzw. ctr-C3-Si2 liegen zwischen 175.6(3) und 179.2(3)° (Durchschnittswert 176.9°). Diese Größenordnung konnte auch schon bei den oben erwähnten polymeren Kettenstrukturen in **5** – **7** festgestellt werden.

Wie eingehend schon erwähnt, resultiert aus der Anwesenheit einer dritten asymmetrischen

CsCp-Einheit eine Symmetrierniedrigung im Vergleich zu den polymeren Strukturen **5** – **7**, woraus eine dreizählige, helicale Struktur resultiert. Deshalb muss für die Betrachtung der Konformation der Cyclopentadienylringe in der Kette eine separate, lokale Betrachtung erfolgen. Im Falle der Ringe A und B ist festzustellen, dass diese fast ekliptisch – im Sinne einer Überlagerung der Ringkohlenstoffatome - angeordnet sind. Die Silylreste an Kohlenstoffatomen C5A und C5B kommen dabei mit einem Diederwinkel von 9.71° (Si2A-ctrA-ctrB-Si2B) fast zur Deckung. Die beiden anderen Silylreste sind um 85.3° gegeneinander (Si1A-ctrA-ctrB-Si1B) versetzt. Vergleich man die Ringe B und C miteinander, findet man eine andere Konformation vor. Hier liegt mit einem Diederwinkel von 53.11° (Si1B-ctrB-ctrC-Si1C) eine stärkere Abweichung von einer Ekliptik vor, während zwischen den beiden anderen Silylresten ein Diederwinkel von 129.0° (Si2B-ctrB-ctrC-Si2C) gebildet wird. Bei der Projektion des Ringes C auf den Ring A kann eine ähnliche *gauche*-Konformation festgestellt werden. Der Diederwinkel zwischen den sich am naheliegendsten Silylresten beträgt 24.4° (Si2C-ctrC-ctrA-Si1A), die beiden anderen Silylreste schließen über die entsprechenden Ringmittelpunkte einen Diederwinkel von 101.63° (Si1C-ctrC-ctrA-Si2A) ein.

2.1.13 Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen **3** – **12**

Die NMR-spektroskopischen Eigenschaften der Alkalimetall-Halbsandwichverbindungen **3** und **4**, des Natrocens **5**, sowie der polymeren Verbindungen **6** und **7** sind zusammenfassend in Tab. 4 aufgeführt. Betrachtet man die ^1H -NMR-Spektren, so ist für die aromatischen Resonanzen der homologen Reihe von Li – Cs tendenziell eine leichte Hochfeldverschiebung zu erkennen. Das Spinsystem der aromatischen Protonen der Verbindungen **3** – **7** stellt ein AA'XX'-System dar (Abb. 16), das allerdings in den ^1H -NMR-Spektren nicht als solches in Erscheinung tritt. Vielmehr ist ein vereinfachtes Kopplungsmuster für die beiden unterschiedlichen Protonengruppen H^{A} und H^{X} erkennbar. Die Protonenresonanzen erscheinen mit Ausnahme für das Natrocen **4** als Pseudo-Tripletts, die beide die gleiche Kopplungskonstante aufweisen (Abb. 17). Somit kann geschlussfolgert werden, dass bei den Verbindungen **3**, sowie **5** – **7** zufälligerweise die Kopplungskonstanten $J_{\text{A-X}}$ und $J_{\text{A'-X}}$ gleich groß sind und sich das Spinsystem nach annähernd erster Ordnung und somit als A_2X_2 -Spinsystem behandeln lässt

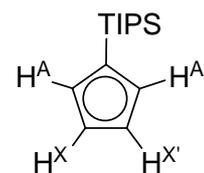


Abb. 16: AA'XX'-Spinsystem des Cp-Anions in **3** – **7**.

Verbindung	3	4	5	6	7
$^1\text{H-NMR: } \delta$ (ppm)					
Aromat. Bereich (t, m, 2H)	6.52	6.02(m)	6.04	5.99	5.95
Aromat. Bereich (t, m, 2H)	6.48		5.93	5.94	5.86
DME (Me-Gruppen, s, 6H)	3.31	3.24	3.32	3.29	3.08
DME (CH ₂ -Gruppen, s, 4H)	3.11	3.09	3.12	3.10	3.21
(Me ₂ CH) ₃ Si (sept. J = 7.2 Hz, bzw. m, 3H)	1.48	1.16	1.17	1.22	1.22
(Me ₂ CH) ₃ Si (d, J = 7.2 Hz, 18H)	1.34	1.11	1.11	1.19	1.18
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR: δ (ppm)					
Aromat. Signale	113.2	144.6	115.7	115.8	116.7
	106.9	140.0	109.2	109.2	110.7
	103.8	132.2	106.3	106.2	106.6
DME	69.9	72.0	72.0	72.1	72.0
DME	58.8	58.7	58.8	58.7	58.6
(Me ₂ CH) ₃ Si	19.7	19.0	19.8	19.9	20.0
(Me ₂ CH) ₃ Si	12.8	13.7	12.7	12.8	13.0
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$-NMR: δ (ppm)					
(Me ₂ CH) ₃ Si	-1.4	2.4	5.5	-3.5	-4.0

Tab. 4: NMR-Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen 3 – 7.

Auffällig ist die Streuung der chemischen Verschiebungen des koordinierten Lösungsmittels DME. Die Signale der Methin- und Methylprotonen des Triisopropylsilylrestes erscheinen bei

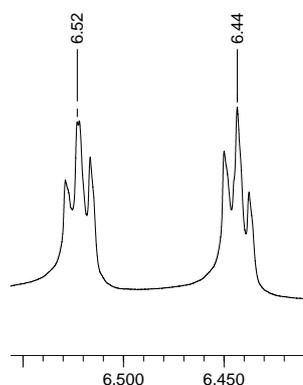


Abb. 17: Ausschnitt aus dem aromatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums von 3.

unterschiedlichen chemischen Verschiebungen und können aufgelöst werden. Im Falle der Verbindung 3 ist eine Bestimmung der Kopplungskonstante für das Methinproton der Isopropylgruppe zu den Methylprotonen zu $^3J = 7.2$ Hz bestimmbar, bei den Verbindungen 4 – 7 ist für das Methinproton lediglich ein Multiplett auszumachen. Die Kopplungskonstante der Methylprotonen zum Methinproton ist bei allen Verbindungen mit $^3J = 7.2$ Hz konstant.

Die Ausnahmestellung des Natrocens 4 wurde schon

strukturell belegt und manifestiert sich auch im Besonderen in den ^{13}C -NMR-Spektren. Während für die aromatischen Resonanzen der Verbindungen **3** und **5** – **7** eine im Verlauf der homologen Reihe leichte Tieffeld Verschiebung der chemischen Verschiebung feststellbar ist, liegen die aromatischen Resonanzen für das Natrocen **4** im Vergleich deutlich Tieffeld verschoben. Somit kann davon ausgegangen werden, dass das Natrocen **4** in unpolaren Solventien (C_6D_6) seine homoleptische Struktur beibehält. Die Resonanzen der am Siliciumatom gebundenen Alkylreste erscheinen fast isochron. Für die Resonanzen des Siliciumatoms in den ^{29}Si -NMR-Spektren lässt sich eine leichte, uncharakteristische Streuung um $\delta = \pm 5$ ppm beobachten.

Für die Verbindungen **8** – **12** sind die NMR-spektroskopischen Daten in Tab. 5 zusammengefasst. Die chemischen Verschiebungen der aromatischen Resonanzen der Protonen des Cyclopentadienylrings liegen für alle Verbindungen im gleichen Bereich. Dieser Sachverhalt ist auch für das in die molekulare Struktur integrierte Lösungsmittel DME auszumachen. Im Gegensatz zu den einfach silylierten Verbindungen **3** – **7** ist eine Auftrennung der Signale für die Methin- und Methylprotonen des Triisopropylsilylrestes nicht mehr möglich: Alle Resonanzen überlagern zu einem Multiplett, dessen Integral die Gesamtzahl der Protonen des gesamten Restes wiedergibt. Das aus dem Spinsystem der aromatischen Protonen des Cp-Systems resultierende A_2B -System (Abb. 18) ergibt im aromatischen Bereich Multipletts, die nicht eingehender analysiert werden können. Die Resonanzfrequenzen der Protonen A und B erscheinen isochron.

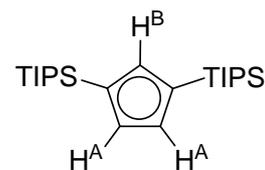


Abb. 18: A_2B -Spinsystem des Cp-Anions in **8** – **12**.

Wie schon bei den Alkalimetalloenen **3** – **7** beobachtet werden konnte ist auch bei den Verbindungen **8** – **12** eine tendenzielle Tieffeldverschiebung der Resonanzen der aromatischen Kohlenstoffatome erkennbar. Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome der DME-Moleküle unterliegen keiner Streuung und erscheinen für alle bissilylierten Alkalimetalloene isochron. Auch für die Alkylgruppen des Silylrestes ist in den ^{13}C -NMR-Spektren festzustellen, dass keine Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Art des verwendeten Metalls besteht. Die Resonanzen der Siliciumatome treten aufgrund der magnetischen Äquivalenz der Silylreste als einzige Resonanz in den Spektren auf und streuen in Analogie zu dem oben Gesagtem um $\delta = \pm 4$ ppm.

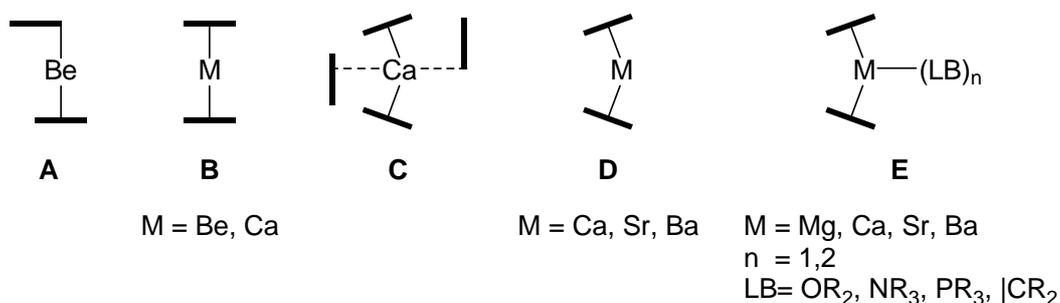
Verbindung	8	9	10	11	12
¹H-NMR: δ (ppm)					
Aromat. Bereich (m, 3H)	6.20	6.37	6.36	6.48	6.32
DME (Me-Gruppen, s, 6H bzw. 12H)	3.51	3.50	3.50	3.53	-
DME (CH ₂ -Gruppen, s, 4H bzw. 8H)	3.35	3.35	3.34	3.36	-
(<u>Me</u> ₂ CH) ₃ Si (m, 42H)	1.25	1.29	1.30	1.40	1.43
¹³C{¹H}-NMR: δ (ppm)					
Aromat. Signale	117.7	117.6	117.8	118.2	119.1
	115.9	106.4	108.3	116.1	117.0
	109.3	102.0	105.8	109.8	110.8
DME	72.0	72.1	72.4	72.4	-
DME	58.7	58.7	58.8	58.8	-
(<u>Me</u> ₂ CH) ₃ Si	19.4	18.0	19.3	20.6	19.8
(Me ₂ <u>C</u> H) ₃ Si	11.8	12.8	13.3	13.3	13.0
²⁹Si{¹H}-NMR: δ (ppm)					
(Me ₂ CH) ₃ <u>Si</u>	-3.9	5.8	-2.1	-2.7	-3.7

Tab. 5: NMR-Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen **8** – **12**.

2.2 Synthese ausgewählter Erdalkalimetalloene

2.2.1 Einleitung

Die Entdeckung der Erdalkalimetalloene durch die Synthese von Cp_2Ca , Cp_2Sr und Cp_2Ba durch *Fischer* und *Stölzle*^[38] waren nur eine logische Konsequenz nach der kurz zuvor gemachten Entdeckung des Ferrocens sowie zahlreicher anderer Übergangsmetalloene.^[2, 3] Seither ist eine große Anzahl an monomeren und polymeren, Lewis-Base-freien sowie Lewis-Base-Addukten der Erdalkalimetalloene dargestellt und charakterisiert worden.^[4a,b, 39] Die strukturelle Vielfalt der Erdalkalimetalloene ist jedoch nicht so groß wie bei den vorangehend diskutierten Alkalimetalloen. Generell kann zwischen Lewis-Base-freien Metalloenen und Lewis-Base Addukten unterschieden werden. Während bei Lewis-Base-Addukten das zentrale Erdalkalimetall naturgemäß mehr als zwei Koordinationen mit seinen Liganden eingeht, ist hier immer ein Winkel zwischen den Cyclopentadienyl-Einheiten zu beobachten, der vom Zentralmetall, dem Substitutionsmuster des Cyclopentadienyl-Rings sowie Anzahl und Natur der eingesetzten Lewis-Basen abhängt (Strukturtyp E, Schema 14). Als Lewis-Basen-Addukte sind in der Literatur Komplexe mit



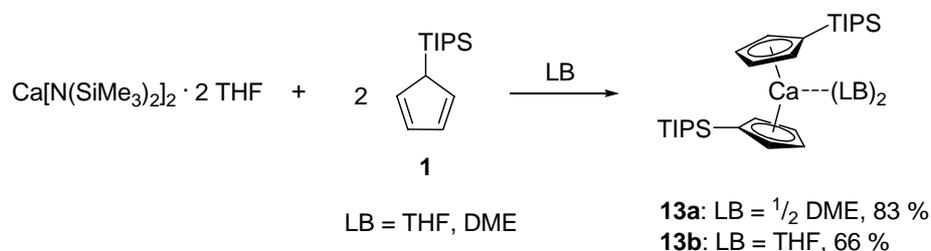
Schema 14: Realisierte Strukturtypen der Erdalkalimetalloene.

Ethern, Aminen, Phosphanen und Carbenen beschrieben. Die Struktur der Lewis-Base freien Metalloene hängt erstaunlicherweise nicht so stark vom Substitutionsmuster der Cyclopentadienidsystems ab, sondern primär von der Natur des zentralen Metalls: Beryllium als kleinster Vertreter der Erdalkalimetalle ist in unsubstituiertem Beryllocen nicht in der Lage, an beide Cyclopentadienylsysteme η^5 zu binden, sondern koordiniert η^5/η^1 zwischen zwei Cp-Ringe (Strukturtyp A, Schema 14). Dies zeigen Strukturbestimmungen in der Gasphase wie im Festkörper.^[40] Lange Zeit galten sandwichartige Beryllocene mit zwei η^5 -gebundenen Cp-Ringen wegen sterischer Überfrachtung als nicht darstellbar.^[41] Dies konnte

kürzlich jedoch durch die Darstellung von Ferrocen-ähnlichem Cp^*_2Be (**B**) widerlegt werden.^[42] Die Lewis-Base freien Metallocene der schwereren Erdalkalimetalle unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Struktur beträchtlich. Während Magnesocene Ferrocen-ähnliche Strukturen aufweisen (**B**), bilden die schwereren Homologen allesamt „gewinkelte Metallocene“ (**D**).^[43] Die Winkelung wurde durch verschiedene Modelle wie z.B. Polarisierungseffekte, aber auch durch zahlreiche quantenmechanische und molekularmechanische Studien untersucht und erklärt.^[39b, 44] Im Folgenden werden drei Beispiel für Lewis-Base Addukte von Erdalkalimetallocenen mit dem neuen Cyclopentadien **1** vorgestellt.

2.2.2 (Dimethoxyethan-*O,O'*)bis(triisopropylsilylcyclopentadienyl)-calcium **13a** und Bis(tetrahydrofuran-*O*)-bis(triisopropylsilylcyclopentadienyl)calcium **13b**

13a kann durch Umsetzung von $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot 2 \text{ THF}$ ^[45] mit zwei Äquivalenten **1** in Dimethoxyethan bei RT dargestellt werden. Nach Entfernen des flüchtigen Hexamethyldisilazans am ÖPV wird der Rückstand in Toluol gelöst. Anschließend kann **13a** durch Kristallisation bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden (Schema 15).



Schema 15: Darstellung der Calciumcyclopentadienide **13a** und **13b**.

Die Einkristallstrukturanalyse zeigt, dass **13a** als monomolekulare Sandwichverbindung vorliegt, die in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (No. 15) kristallisiert. Das Strukturmodell ist in Abb. 19 dargestellt. **13a** wird durch kristallographische C_2 -Symmetrie beschrieben, so dass zur vollständigen Beschreibung nur eine Cyclopentadienyl-Einheit, die Hälfte eines DME-Moleküls sowie die Atomlage des Ca-Atoms notwendig ist.

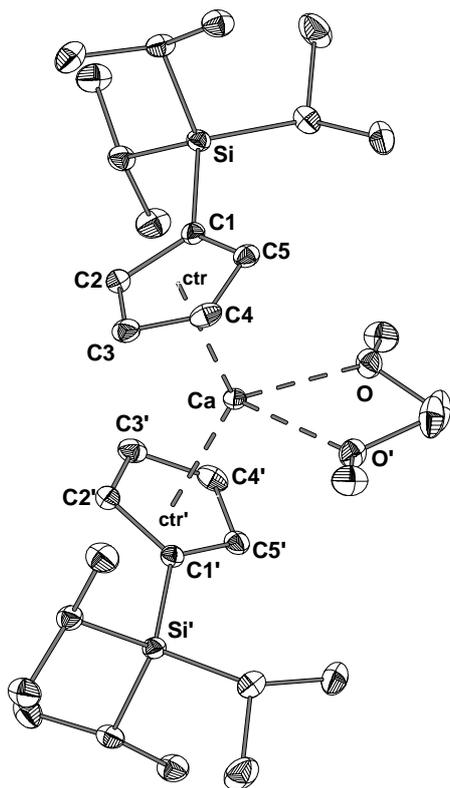


Abb. 19: ORTEP-Darstellung von **13a**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 %. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ca-ctr 2.439(2), Ca-C(1-5)^{a)} 2.727, Ca-O 2.428(2); ausgewählte Bindungswinkel [°]: ctr-Ca-ctr' 133.8(2), O-Ca-O' 67.80(6), ctr-C1-Si 166.1(2). ^{a)} Durchschnittswerte.

Das Calciumatom ist von den zwei Cyclopentadienyleinheiten sowie den beiden Sauerstoffatomen des Lösungsmittelmoleküls verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Abstände der Ringmittelpunkte zum Zentralatom betragen 2.439(2) Å, die durchschnittliche Bindungslänge zu den Ringkohlenstoffatomen liegt bei 2.727(2) Å. Die beiden Sauerstoffatome sind dabei 2.428(2) Å vom Zentralatom entfernt. Der Bindungswinkel, den die beiden Ringmittelpunkte mit dem Calciumatom einschließen (ctr-Ca-ctr'), beträgt 133.8(2)°, derjenige, der von den beiden Sauerstoffatomen und dem Calciumatom aufgespannt wird (O-Ca-O'), 67.80(6)°. Der Silylrest ist mit einem Winkel ctr-C1-Si von 166.1(2)° deutlich aus der vom Cp-Ring aufgespannten Ebene ausgelenkt. Das Calcocen weicht der sterischen

Spannung aus, indem die beiden Silylreste fast perfekt in entgegengesetzte Richtung orientiert sind: Der Diederwinkel Si-ctr-ctr'-Si' beträgt 179.3(3)°. Daraus resultiert, dass die Cp-Ringe zueinander fast perfekt gestaffelt angeordnet sind. Vergleichende Strukturparameter zu literaturbekannten Calcocenen sind in unten aufgeführter Tabelle 6 zusammengefasst.

13b kann unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen aus THF isoliert werden. Die Verbindung kann ebenfalls als kristalline Substanz nach Einengen der Reaktionslösung und Lagerung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden. Wie in **13a** kristallisiert auch **13b** strukturanalog in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (No. 15) mit ebenfalls vier Moleküle in der Elementarzelle (Abb. 20).

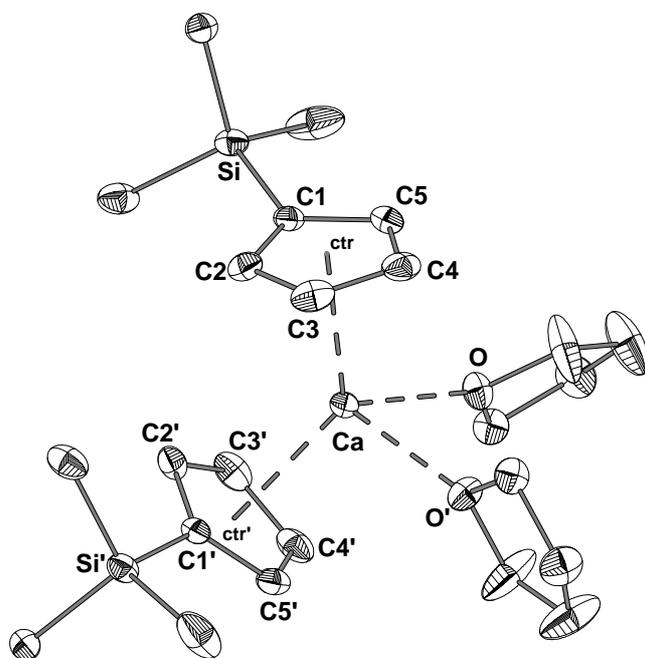


Abb. 20: ORTEP-Darstellung von **13b**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 %. Die Methylgruppen sowie die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: Ca-ctr 2.446(4), Ca-C(1-5)^a 2.723, Ca-O 2.428(3); ausgewählte Bindungswinkel [$^{\circ}$]: $\text{ctr-Ca-ctr}'$ 134.4(3), $\text{O-Ca-O}'$ 78.17(8), ctr-C1-Si 167.6(3). ^{a)} Durchschnittswerte.

Das Calciumatom weist ebenfalls eine verzerrt tetraedrische Koordination auf. Der Abstand des Calciumatoms von den Ringkohlenstoffatomen beträgt im Durchschnitt 2.723 \AA , zum Ringmittelpunkt $2.446(4)\text{ \AA}$. Der Abstand des Calciumatoms zu den Sauerstoffatomen liegt bei $2.428(3)\text{ \AA}$. Die beiden Ringmittelpunkte der Cp-Ringe schließen mit dem Calciumatom einen Winkel von $134.4(3)^{\circ}$ ($\text{ctr-Ca-ctr}'$) ein, wohingegen der entsprechende Winkel, den die Sauerstoffatome mit dem Calciumatom aufspannen ($\text{O-Ca-O}'$) bei $78.17(8)^{\circ}$ liegt. Wiederum ist der Silylrest mit einem Winkel ctr-C1-Si von $167.6(3)^{\circ}$ deutlich aus der Ebene des Cp-Ringes ausgelenkt. Bei der Betrachtung der Konformation der

Cp-Ringe zueinander, fällt auf, dass die Silylsubstituenten bei **13b** wesentlich näher beieinander stehen als in **13a**: Der Diederwinkel $\text{Si-ctr-ctr}'\text{-Si}$ beträgt lediglich 120.0° . Somit hat der Wechsel der Lewis-Base DME gegen THF lediglich Auswirkungen auf die konformative Anordnung der Cyclopentadienylringe, sowie auf den Winkel, der von der Bindung der unterschiedlichen Lewisbase an das Calciumatom herrührt. Letzteres kann aber auf die Fixierung der Sauerstoffatome in DME bzw. auf den sterischen Anspruch des THF-Moleküls zurückgeführt werden. Vergleichbare Werte wurden auch bei anderen Calcocenen gefunden. Der Übersichtlichkeit wegen wurden die relevanten Parameter in unten

aufgeführter Tabelle (Tab. 6) zusammengefasst.

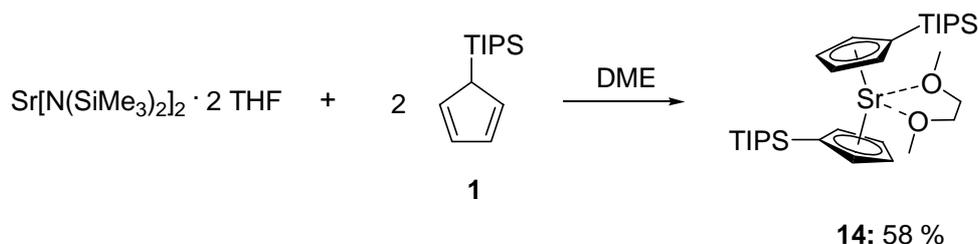
Im Vergleich zu Lewis-Base freien Metallocenen ist generell zu bemerken, dass der Bindungsabstand des zentralen Metallatoms zu den Ringmittelpunkten sowie den Kohlenstoffatomen kürzer ist. Des Weiteren ist der Winkel, den die Ringmittelpunkte mit dem Zentralatom einschließen, größer, aber stark abhängig vom Substitutionsmuster der Cp-Ringsysteme.

Verbindung	Ca-C ^{a)}	Ca-ctr	Ca-LB	ctr-Ca-ctr'	LB-Ca-LB	Twist
13a	2.727(2)	2.439(2)	2.439(2)	133.81	67.80	179.29
13b	2.723(4)	2.446(4)	2.428(3)	134.39	78.16	120.00
(<i>t</i> -BuCp) ₂ Ca · 2 THF ^[46]	2.73	2.46	2.40	133.1	83.2	
(MeCp) ₂ Ca · 2 THF ^[47]	2.676(2)	2.399	2.404(1)	134.8	68.7(1)	
[(1-Cyclopentyl)Cp] ₂ Ca · 2 THF ^[48]	2.71	2.435	2.38	131.5		
[(1-Phenyl-1-ethenyl)Cp] ₂ Ca · 2 THF ^[49]	2.712		2.392		89.25	
(Me ₄ Cp) ₂ Ca · 2 NH ₃ ^[50]		2.44	2.49	137.5	87.6	
(Cp*) ₂ Ca ^[51]	2.64(2)		-	147.0	-	
(<i>i</i> -Pr ₄ Cp) ₂ Ca ^[52]	2.64(1)		-	162.3	-	
(Me ₃ Cp) ₂ Ca ^[53]	2.64	2.35	-	171	-	2.0

Tab. 6: Vergleich ausgewählter Bindungslängen in **13a** und **13b** mit literaturbekannten Verbindungen. Bindungslängen sind in [Å], Bindungswinkel in [°] angegeben. ^{a)} Durchschnittswerte

2.2.3 (Dimethoxyethan-*O,O'*)-bis(triisopropylsilylcyclopentadienyl)-strontium 14

14 kann in analoger Weise zu **13a** durch Umsetzung von zwei Äquivalenten **1** mit $\text{Sr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot 2 \text{THF}^{[45]}$ in DME dargestellt werden (Schema 16).



Schema 16: Darstellung von **14**.

14 kristallisiert isotyp zu **13a** in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (No. 15) (Abb. 21). Die Bindungsabstände des Strontiumatoms zu den Ringmittelpunkten sowie zu den Ringkohlenstoffatomen sind erwartungsgemäß länger als in **13a**. Sie liegen zwischen 2.844(2) und 2.884(2) Å und variieren somit nur marginal. Die Bindungslänge der Sr-O-Bindung ist mit 2.564(2) Å gegenüber den homologen Calciumverbindungen ebenfalls etwas verlängert. Der Winkel, den die Ringmittelpunkte mit dem Strontium-Atom einschließen (ctr-Sr-ctr') liegt mit 136.8(2)° in derselben Größenordnung wie für die leichteren Homologen **13a** und **13b**; er ist um nur ca. 2.4° vergrößert. Der Winkel, den die Sauerstoffatome mit dem Zentralatom einschließen (O-Sr-O'), beträgt 64.62(5)° und ist somit verglichen mit **13a** aufgrund des längeren Bindungsabstandes des Strontiumatoms zum DME-Molekül erwartungsgemäß etwas kleiner. Die beiden Silylsubstituenten ordnen sich wiederum so an, dass sie am weitesten voneinander entfernt sind, also auf den gegenüberliegenden Seiten der Cp-Ringe. Dies kommt im Diederwinkel Si-ctr-ctr'-Si' mit 178.0(2)° zur Geltung und wurde auch schon bei **13a** beobachtet. Somit hat der Ersatz des Zentralmetalls nur geringen Einfluss auf die Geometrie des resultierenden Metallocens.

Vergleichbare literaturbekannte Verbindungen zeigen ähnliche Bindungsabstände und –winkel und sind der Übersichtlichkeit halber in unten aufgeführter Tabelle (Tab. 7) zusammengefasst.

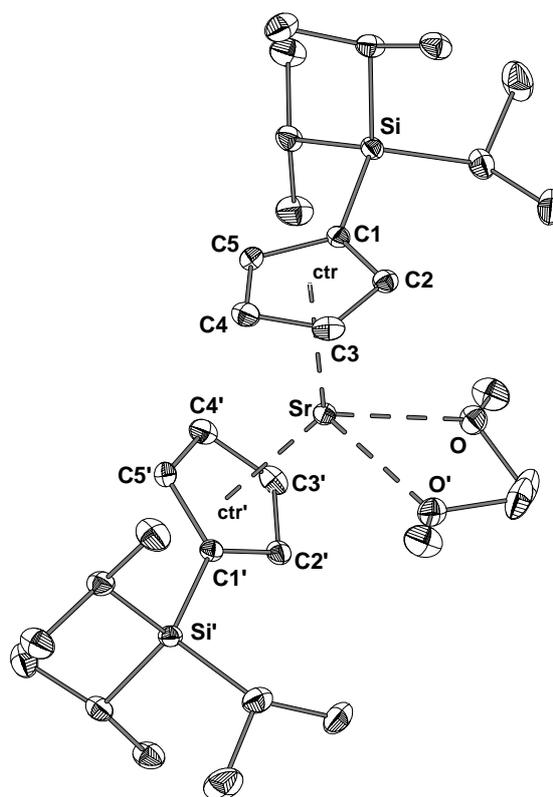


Abb. 21: ORTEP-Darstellung von **14**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 %. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: Sr-ctr 2.595(2), Sr-C(1-5)^{a)} 2.859, Sr-O 2.564(2); ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$]: ctr-Sr-ctr' 136.8(2), O-Sr-O' 64.62(5), ctr-C1-Si 168.8(2). ^{a)} Durchschnittswerte.

Verbindung	Ca-C ^{a)}	Ca-ctr	Ca-LB	ctr-Ca-ctr'	LB-Ca-LB	Twist
14	2.859(2)	2.595(2)	2.5635(15)	136.8(2)	64.61	178.01
(<i>t</i> -BuCp) ₂ Sr · 2 THF ^[54]	2.864	2.610	2.535	133.1	83.1	
(Me ₃ Cp) ₂ Sr · THF ^[53]	2.87	2.61	2.587	150		26
(Cp ^{'''}) ₂ Sr ^[55]	2.812(9)		-	159.4	-	18
(Cp*) ₂ Sr ^[56]	2.750(8)	2.469(6)	-	149(3)	-	36

Tab. 7: Vergleich ausgewählter Bindungslängen in **14** mit literaturbekannten Verbindungen. Bindungslängen sind in [\AA], Bindungswinkel in [$^\circ$] angegeben. ^{a)} Durchschnittswerte. Cp^{'''} = Cp(SiMe₃)₃.

2.2.4 Spektroskopische Charakterisierung der Erdalkalimetalloccene **13a**, **13b** und **14**

Die NMR-spektroskopischen Eigenschaften der Calcium- und Strontiumcyclopentadienyl-Verbindungen **13a**, **13b** und **14** sind zusammenfassend in Tab. 8 aufgeführt. Wie auch schon vorangehend bei den Alkalimetalloccen-Verbindungen **3** – **7** beobachtet werden konnte, vereinfacht sich das Kopplungsmuster des AA'XX'-Spinsystems der verschiedenen Protonen des Cp-Systems (siehe auch Abb. 16) zu einem A₂B₂-System, da wiederum die Kopplungskonstanten J_{A-X} und $J_{A'-X}$ gleich groß sind. Somit kann das Kopplungsmuster nach erster Ordnung behandelt werden. Für die aromatischen Resonanzen sind somit zwei Triplets (vergleichbar mit Abb. 17) auszumachen; die Kopplungskonstanten dafür liegen in Größenordnungen von 2.5 Hz.

Die chemischen Verschiebungen für alle Signale sind auffallend homogen und weichen kaum voneinander ab. Auch die Variation des Lösungsmittels sowie des zentralen Metalls hat auf die Lage der Signale keinen Einfluss, weil hier überwiegend ionische Verbindungen vorliegen.

Verbindung	13a	13b	14
¹H-NMR: δ (ppm)			
Aromat. Bereich (t, m, 4H)	6.51	6.53	6.50
Aromat. Bereich (t, m, 4H)	6.23	6.35	6.33
DME (Me-Gruppen, s, 6H)	2.80	-	2.76
DME (CH ₂ -Gruppen, s, 4H)	2.66	-	2.62
THF (m, 8H)	-	3.45	-
(Me ₂ <u>CH</u>) ₃ Si (sept., bzw. m, 3H)	1.37	1.36 ^{a)}	1.35
(<u>Me</u> ₂ CH) ₃ Si (d, 18H)	1.29	1.24	1.27
¹³C-NMR: δ (ppm)			
Aromat. Signale	118.4	118.8	118.3
	110.8	110.8	111.7
	110.7	110.6	110.8
DME bzw. THF	70.5	69.6	70.7
DME bzw. THF	60.1	25.4	60.0
(<u>Me</u> ₂ CH) ₃ Si	19.8	19.8	19.8
(Me ₂ <u>C</u> H) ₃ Si	12.8	12.9	12.7
²⁹Si-NMR: δ (ppm)			
(Me ₂ CH) ₃ Si	-0.9	-1.0	-0.7

Tab. 8: NMR-spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen **13a**, **13b** und **14**. ^{a)} Resonanz der THF-Methylen-Gruppen überlagert mit dem Septett der Methingruppen der Triisopropylsilylreste.

2.3 Synthese von neuen Übergangsmetallcyclopentadieniden

2.3.1 Einleitung

Von Übergangsmetallcyclopentadieniden der dreiwertigen Übergangsmetalle sind verschiedene Strukturtypen bekannt. Die Synthese erfolgt in den meisten Fällen durch Metathesereaktion eines Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-Cyclopentadienids mit dem entsprechenden Metalltrihalogenid. Neben Übergangsmetall-tricyclopentadieniden (**A**) sind insbesondere Strukturtypen interessant, bei denen an das Metallzentrum zwei Cyclopentadienide gebunden sind (**B**, **C**), da diese Strukturtypen noch ein unsubstituiertes Chloratom beinhalten, über das die Möglichkeit einer weiteren Derivatisierung durch erneute Metathesereaktion besteht. Daneben sind Strukturtypen bekannt, bei denen Lewis-basische Lösungsmittel in der Molekülstruktur involviert sind (**D**). Vereinzelt sind Übergangsmetallate bekannt, bei denen vier Cyclopentadienid-Einheiten an ein Metallzentrum koordiniert sind (**E**) (Abb. 22).

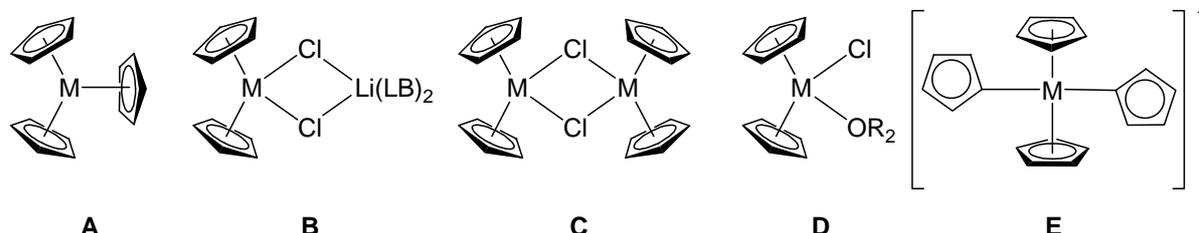


Abb. 22: Strukturtypen von dreiwertigen Übergangsmetallcyclopentadieniden.

Für die einzelnen Strukturtypen sind zahlreiche Verbindungen für Übergangsmetalle bekannt. Im Folgenden werden einige beispielhafte Vertreter der in dieser Arbeit behandelten Metalle Sc, Y, La, Lu, und Yb gegeben.

Für den Strukturtypus **A** sind für alle genannten Übergangs- bzw. Lanthanoidmetalle Beispiele bekannt wie z. B. ScCp_3 ,^[57] YCp_3 ,^[58] $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{R})_3\text{La}$ (mit $\text{R} = \text{Me}$, Et , $i\text{-Pr}$, SiMe_3 ^[59] und $\text{R} = \text{H}$ ^[60]), $\text{La}[\text{Cp}(\text{SiMe}_3)]_3$,^[61] LaCp_3 ^[62] sowie $\text{Yb}(\text{CpMe}_3)_3$,^[63] YbCp_3 ,^[64] und LuCp_3 .^[65]

Weniger Beispiele finden sich für den Strukturtyp **B**. In der Literatur ist lediglich eine Hand voll strukturell charakterisierter Verbindungen der interessierenden Übergangsmetalle zu finden wie z. B. $\{\text{Me}_2\text{Si}[\mu^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-2,4-(CHMe}_2)_2]\}_2\text{ScCl} \cdot \text{LiCl}(\text{THF})_2$,^[66] $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Cp}]_2\text{YCl} \cdot \text{LiCl}(\text{THF})_2$,^[25] $[\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CHCH}_2)]_2\text{YCl} \cdot \text{LiCl}(\text{Et}_2\text{O})_2$,^[67] und $(\text{CpMe}_4)_2\text{YbCl} \cdot \text{LiCl}(\text{THF})_2$.^[68]

Das Strukturmotiv **C** findet weite Verbreitung in der Übergangsmetall- und Lanthanoid-

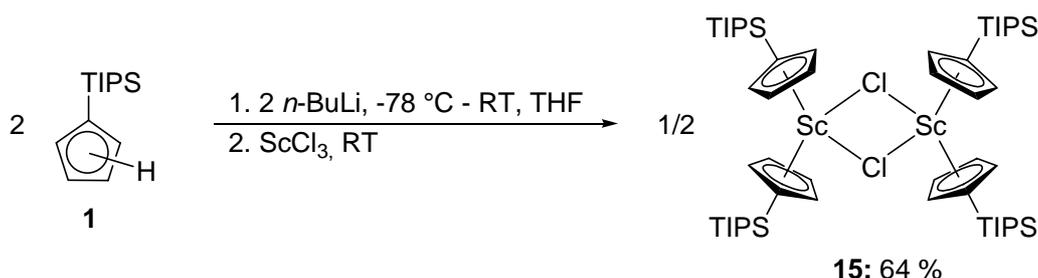
cyclopentadienylchemie. U. a. stellen die Verbindungen $[\text{ScCp}_2\text{Cl}]_2$ ^[82] $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Cp}]_2\text{La}(\mu\text{-F})_2$,^[69] $[\textit{meso}\text{-}\{\text{Me}_2\text{Si}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-2,4-(CHMe}_2)_2\}_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})_2$,^[66] $[(\text{CpPPh}_2)_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})]_2$,^[83] $[(\text{Cp}^{\text{R}})_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})]_2$ (R = Neomenthyl),^[84] $[(\text{CpSiMe}_3)_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})]_2$,^[85] $[(\text{CpSiEt}_3)_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})]_2$,^[28] $\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})\text{YClCp}^*_2$,^[86] $[\text{Cp}_2\text{YbX}]_2$ (X = Cl, Br),^[88, 89] $[\textit{meso}\text{-Me}_2\text{Si}[3\text{-SiMe}_3\text{Cp}]\text{YbCl}]_2$,^[90] $[(\text{CpSiMe}_3)_2\text{YbCl}]_2$,^[91] $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-Cp})\text{YbCl}]_2$,^[92] $[(\text{CpSiMe}_3)_2\text{LuCl}]_2$,^[70] und $[(\text{CpSiMe}_2\text{-t-Bu})_2\text{LuCl}]_2$ ^[87] Beispiele dieses Strukturtyps dar.

Der Vollständigkeit halber wird auch das Strukturmotiv **D** aufgeführt, bei dem zusätzlich zu den Cp-Liganden noch Lewis-basische Lösungsmittel wie z. B. Diethylether, THF oder DME an das Metallzentrum koordinieren. Als Beispiel hierfür seien $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{THF}$,^[71] $[\text{Cp}_2\text{Ln}(\mu\text{-F})(\text{THF})]_2$ (Ln = Y, Yb),^[69] $\textit{meso}\text{-}[1,2\text{-(Me}_2\text{Si)(Me}_2\text{SiOSiMe}_2)](4\text{-Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_2)_2\text{-YCl}(\text{THF})$,^[72] $\text{Ind}_3\text{La} \cdot \text{THF}$,^[73] $[\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{THF})_2][\text{BPh}_4]$,^[74] $[\text{Cp}(\text{SiMe}_3)_2]\text{YbI} \cdot \text{THF}$,^[75] $\textit{meso}\text{-(CH}_3)_2\text{Si}[3\text{-(CH}_3)_3\text{SiCp}]_2\text{YbCl}(\text{THF})$,^[76] $[\text{Cp}_2\text{YbF} \cdot \text{THF}]_2$,^[77] $\text{Cp}_2\text{YbI} \cdot \text{THF}$,^[78] und $\text{Cp}_2\text{LuCl} \cdot \text{THF}$ ^[79] genannt.

Als Vertreter des Strukturtyps **E**, bei dem vier Cyclopentadienyl-Ringe an ein Übergangsmetall-Kation koordiniert sind, finden sich die Beispiele $(\mu^5\text{-Cp})_2\text{Sc}_2(\mu^1\text{-Cp})_2$,^[80] $[(\text{Cp-CMe}_2\text{-Flu})_2\text{Y}]$ ^[81] und $[(\text{Cp-CMe}_2\text{-Flu})_2\text{La}]$ ^[81] in der Literatur.

2.3.2 Di(μ -chlor)bis[bis(triisopropylsilylcyclopentadienyl)scandium(III)] 15

15 kann gemäß Schema 17 durch Umsetzung von zwei Äquivalenten des aus 1 mit *n*-BuLi in *situ* generierten Triisopropylsilylcyclopentadienyl-lithiums mit Yttriumchlorid dargestellt werden.



Schema 17: Darstellung von 15.

15 kristallisiert in einem triklinen Kristallsystem; das resultierende Dimer besitzt Inversionssymmetrie, so dass zur vollständigen Beschreibung des Moleküls nur eine (CpTIPS)₂ScCl-Einheit benötigt wird. Die Elementarzelle beinhaltet zwei dieser asymmetrischen Einheiten, die molekulare Struktur ist in Abb. 23 wiedergegeben.

Das Strukturmotiv zeigt zwei Scandocen-Einheiten, die unter Absättigung des Lewis aciden Scandiumatoms über zwei Chloratome verbrückt sind. Die Abstände des Scandiumatoms von den Ringmittelpunkten der Cp-Systeme betragen dabei 2.187(3) (Sc-ctr1) und 2.182(3) Å (Sc-ctr2). Wie schon bei den Alkali- und Erdalkalimetalocenen zu erkennen war, weisen die Bindungsabstände des Scandiumatoms zu den Ringkohlenstoffatomen eine leichte Streuung auf, die durch den sterischen Anspruch des Silylsubstituenten zu erklären ist: Die Bindungen Sc-C1 und Sc-C15 sind mit 2.553(1) bzw. 2.508(3) Å am längsten, während die kürzesten Bindungslängen mit 2.459(3) (Sc-C3) bzw. 2.470(4) Å (Sc-C18) zu den gegenüberliegenden Kohlenstoffatomen ausgebildet werden. Der mittlere Sc-C-Abstand beträgt 2.488 Å. Die Bindungen zwischen den Chloratomen und dem Scandiumatom sind dabei mit 2.583(8) (Sc-Cl) und 2.583(1) Å (Sc-Cl') gleich lang.

Der Winkel, der von den Ringmittelpunkten und dem zentralen Scandiumatom aufgespannt wird (ctr1-Sc-ctr2), beträgt 131.76 Å, der Bindungswinkel am Chloratom (Sc-Cl-Sc') 99.86(3) ° und der Winkel am Scandiumatom zu den beiden äquivalenten Chloratomen (Cl-Sc-Cl') 80.14(3) °. Bedingt durch die Streuung der Sc-C-Bindungslängen sind die Cyclopentadienylsysteme nicht in einem perfekten 90 °-Winkel an das Scandiumatom

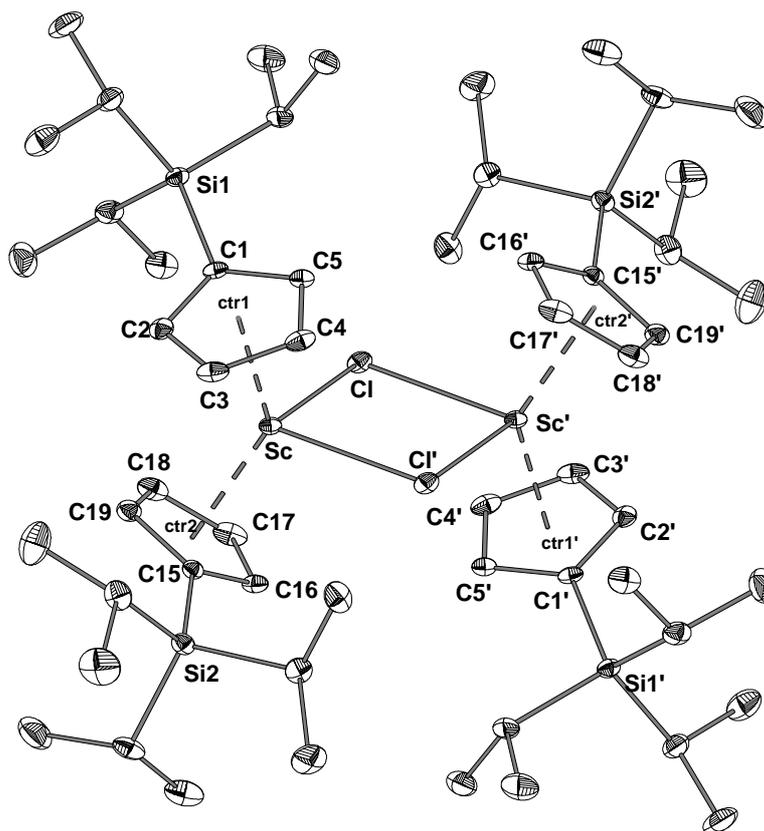


Abb. 23: ORTEP-Darstellung von **15**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 %. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Mittlere Bindungslängen [\AA]: Sc-ctr(1-2)^{a)} 2.185, Sc-C(1-5, 15-19)^{a)} 2.488, Sc-Cl^{a)} 2.583; ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$]: ctr1-Sc-ctr2 131.76(3), Sc-Cl-Sc' 99.86(3), Cl-Sc-Cl' 80.14(3), ctr-C1-Si^{a)} 166.22(3). ^{a)} Durchschnittswerte.

koordiniert. Die Winkel Sc-ctr-C variieren zwischen 88.25 (C3) 92.10 $^\circ$ (C1). Die Silylsubstituenten erfahren aufgrund ihres sterischen Anspruchs eine leichte Auslenkung aus der Ebene des Ringsystems vom Zentralatom weg: Die Bindungswinkel ctr1-C1-Si1 bzw. ctr2-C15-Si2 besitzen Werte von 167.16(3) bzw. 165.28(3) $^\circ$.

Wie schon bei den Erdalkalimetalloenen beobachtet werden konnte, weichen die sterisch anspruchsvollen Triisopropylsilyl-Substituenten dem intramolekularem Druck aus: Der Diederwinkel Si1-ctr1-ctr2-Si2 beträgt 157.62(3) $^\circ$. Dabei resultiert eine ekliptische Konformation der Cp-Ringe zueinander, die allerdings nicht stark ausgeprägt ist, wie an der relativen Stellung eines repräsentativen Paares von Kohlenstoffatomen der beiden Ringe ersichtlich ist: So beträgt z. B. der Diederwinkel C1-ctr1-ctr2-C18 14.59(3) $^\circ$. Somit ist eine deutliche Abweichung von einer idealen ekliptischen Konformation zu beobachten, bei der ein Winkel von 36 $^\circ$ zu erwarten wäre.

Ähnlich strukturelle Parameter konnten nur bei einem literaturbekanntem, chlorverbrückten

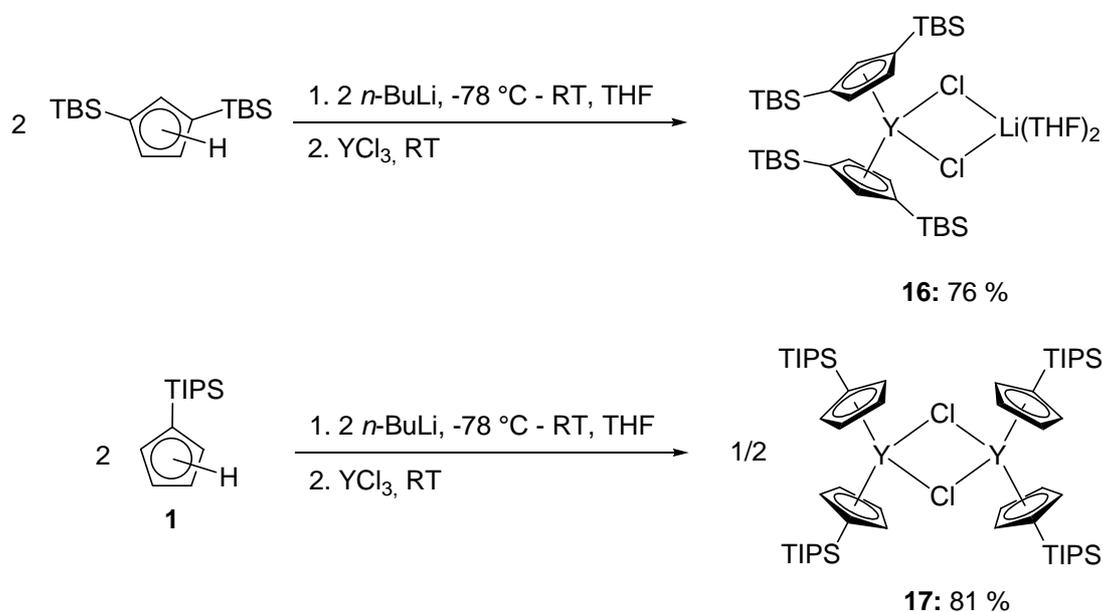
Scandocen gefunden werden. Zum Vergleich sind die strukturellen Parameter in Tab. 9 wiedergegeben.

Verbindung	Sc-C ^{a)}	Sc-ctr ^{a)}	Sc-Cl ^{a)}	ctr1-Sc- ctr2	Cl-Sc- Cl'	Sc-Cl- Se'	Twist
15	2.488	2.185	2.583	131.76	80.14(3)	99.86(3)	14.59
[ScCp ₂ Cl] ₂ ^[82]	2.46	2.18	2.575		80	100	

Tab. 9: Vergleich der strukturellen Daten des literaturbekannten, isostrukturellen Scandocens mit Verbindung **15**.

2.3.3 Bis(tetrahydrofuran-*O*)lithium-bis[1,3-bis(tert-butylidimethylsilyl)cyclopentadienyl]dichloryttriat **16** und Di-(μ -chlor)bis[bis(triisopropylsilyl)cyclopentadienyl]yttrium(III) **17**

Durch Umsatz je zweier Äquivalente der lithiierten Cyclopentadiene Bis(tert-butylidimethylsilyl)cyclopentadien und **1** mit Yttriumtrichlorid in THF können die resultierenden Yttrocene **16** und **17** in guten Ausbeuten erhalten werden (Schema 18):



Schema 18: Darstellung der Yttrocene **16** und **17**.

16 kristallisiert als molekulares LiCl-Addukt in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Elementarzelle beinhaltet zwei entgegengesetzt angeordnete Moleküle sowie vier fehlgeordnete Moleküle Toluol, die in Abb. 24 jedoch nicht dargestellt sind.

Die Abstände des Yttriumatoms zu den Ringmittelpunkten der beiden Cp-Ringe sind mit

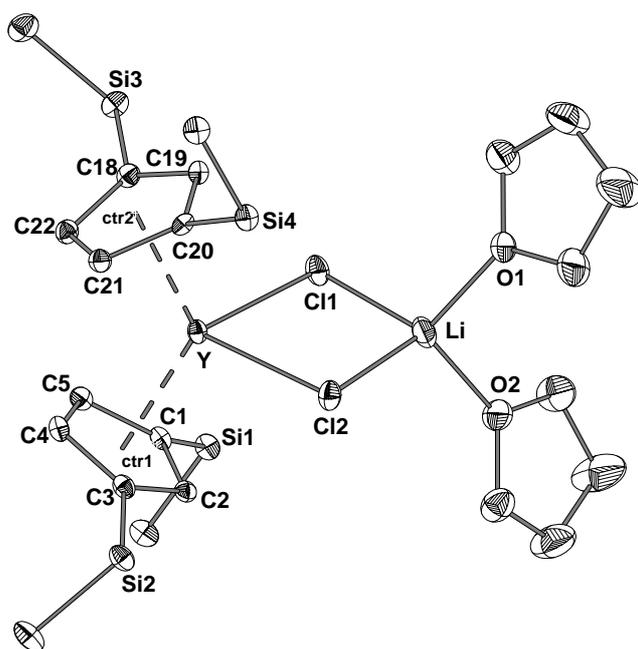


Abb. 24: ORTEP-Darstellung von **16**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 %. Die Wasserstoffatome, Methylgruppen sowie die fehlgeordneten Toluolmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Mittlere Bindungslängen [\AA]: $Y\text{-ctr}(1-2)^{a)}$ 2.385, $Y\text{-C}(1-5, 18-22)^{a)}$ 2.671, $Y\text{-Cl}(1-2)^{b)}$ 2.643, $Li\text{-Cl}(1-2)^{a)}$ 2.362, $Li\text{-O}(1-2)^{a)}$ 1.90; ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$]: $ctr1\text{-Y}\text{-ctr}2$ 127.22(5), $Cl1\text{-Y}\text{-Cl}2$ 84.73(5), $ctr\text{-C}(1,3-18,20)\text{-Si}(1-4)^{a)}$ 169.35. ^{a)} Durchschnittswerte.

2.386(4) und 2.384(4) \AA gleich lang.

Wiederum ist eine leichte Streuung der Bindungslängen des Zentralatoms zu den Ringkohlenstoffatomen (von 2.642(4) (Y-C4) bis 2.719(5) \AA (Y-C20)) zu beobachten. Der Mittelwert der Bindungslängen beträgt 2.671 \AA .

Während die beiden Chloratome fast identische Abstände zum Yttriumatom von 2.645(2) (Y-Cl1) sowie 2.641(2) \AA (Y-Cl2) aufweisen, sind sie vom Lithiumatom 2.370(3) (Li-Cl1) sowie 2.353(2) \AA (Li-Cl2)

entfernt. Die Abstände der Sauerstoffatome der an das Lithiumatom koordinierten THF-Moleküle zum Lithiumatom betragen 1.91(1) (Li-O1) sowie 1.90(1) \AA .

Die Abwinkelung der Cp-Ringe zueinander, die über den Winkel $ctr1\text{-Y}\text{-ctr}2$ definiert ist, ist mit einem Betrag von 127.22(5) $^\circ$ deutlich

kleiner, als im zuvor betrachteten Scandocen **15**. Dies ist durch den größeren Abstand der Cp-Ringe vom Zentralatom und somit einer freieren Entfaltungsmöglichkeit der Silylsubstituenten zu erklären. Der Winkel zwischen den beiden Chloratomen und dem Yttriumatom $Cl1\text{-Y}\text{-Cl}2$ ist mit 84.73(5) $^\circ$ um ca. 4.6 $^\circ$ größer als in **15**. Die Winkel an den Chloratomen zu den unmittelbaren Bindungsnachbarn betragen 88.46(4) (Y-Cl1-Li) sowie 88.90(4) $^\circ$ (Y-Cl2-Li). Der Winkel, den die Sauerstoffatome der THF-Moleküle mit dem Lithiumatom aufspannen (O1-Li-O2), beträgt 103.4(5) $^\circ$. Die Silylreste, obwohl sterisch nicht so anspruchsvoll wie die im Voranstehenden verwendeten Triisopropylsilylreste erfahren dennoch bezüglich der planaren Ringebene mit durchschnittlich 169.35 $^\circ$ eine relativ starke Abwinkelung.

Die Konformation der Cp-Ringe zueinander kann über die relative Stellung der

Silylsubstituenten definiert werden. Dabei zeigen die Beträge der Diederwinkel Si1-ctr1-ctr2-Si3 mit 35.71(2) ° und Si2-ctr1-ctr2-Si4 mit 36.44 ° eine ideal gestaffelte Anordnung an. Der durch die Atome Y, Cl1, Li und Cl2 aufgespannte Vierring ist mit einem Diederwinkel Y-Cl1-Li-Cl2 von 1.05(2) ° fast ideal planar.

Zum Vergleich der strukturellen Parameter sind in anschließender Tab. 10 ausgewählte literaturbekannte, isostrukturelle Yttrocene als Lithiumchlorid-Addukt aufgeführt.

Verbindung	Y-C ^{a)}	Y-ctr ^{a)}	Y-Cl ^{a)}	ctr1-Y-ctr2	Cl-Y-Cl'	Cl-Li-Cl'	Twist ^{a)}
16	2.671(5)	2.385(5)	2.643(2)	127.22	84.73(5)	97.89(4)	36.08
[(Me ₃ Si) ₂ Cp] ₂ YCl · LiCl(THF) ₂ ^[25]		2.38	2.6284(9)	127.4	84.94(3)	97.3(2)	
[C ₅ Me ₄ (CHCH ₂) ₂ YCl · LiCl(Et ₂ O) ₂] ^[67]		2.386(3)	2.625(2)	137.03	84.91(7)		

Tab. 10: Vergleich der strukturellen Daten literaturbekannter, isostruktureller Yttrocene mit Verbindung **16**.

Der Ersatz der zwei TBS-Substituenten durch den TIPS-Rest am Cyclopentadien führt bei Umsetzung der lithiierten Spezies mit Yttriumtrichlorid zu LiCl-freiem Yttrocen **17**, das als chlorverbrücktes Dimer vorliegt (Schema 18).

17 kristallisiert wie **16** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, wobei in der Elementarzelle nur ein Molekül enthalten ist. Das resultierende Dimer ist strukturanalog zu dem leichteren Homologen **15** und weist ebenfalls ein internes Inversionszentrum auf (Abb. 25).

Die Abstände des Yttriumatoms zu den beiden Ringmittelpunkten der Cp-Ringe unterscheiden sich mit 2.345(2) (Y-ctr1) und 2.341(2) Å (Y-ctr2) kaum. Für die Streuung der Abstände des Zentralatoms zu den Ringkohlenstoffatomen gilt das unter 2.3.2 gesagte. Die Abstände variieren hier von 2.602(4) (Y-C18) bis 2.676(5) Å (Y-C15) und betragen im Mittel 2.632 Å. Die Y-Cl-Abstände betragen für die Bindung Y-Cl 2.669(2), für Y-Cl' 2.687(2) Å. Somit liegen die gefundenen Abstände der Cp-Ringe sowie der Chloratome erwartungsgemäß in derselben Größenordnung wie bei **16**.

Die Abwinklung der Metallocen-Teilstruktur (ctr1-Y-ctr2) in **17** beträgt 130.7(1) °, somit ist der Winkel um ca. 5 ° größer als in **16** und liegt in einer Größenordnung, die auch schon für das Scandocen **15** gefunden wurde. Der Bindungswinkel am Yttriumatom zu den Chloratomen beträgt 80.45(4) ° (Cl-Y-Cl'). Das Chloratom besitzt zu seinen beiden Nachbaratomen einen Winkel von 99.55(5) ° auf (Y-Cl-Y'). Auch bei diesen Winkeln ist eher

ein Vergleich mit dem Scandocen **15** als mit dem Lithiumchlorid-Addukt **16** angebracht. Wie

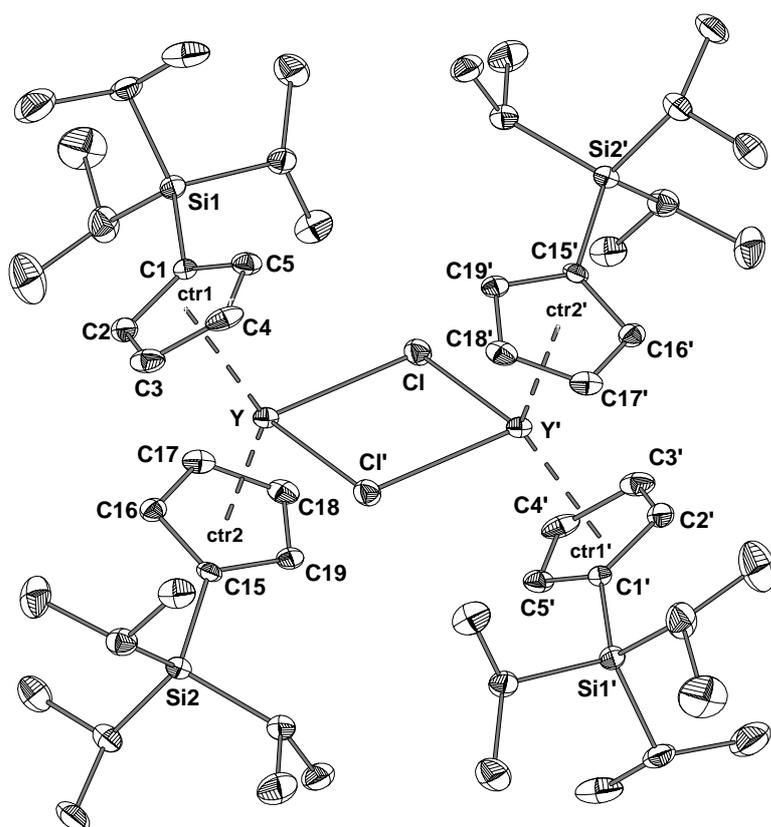


Abb. 25: ORTEP-Darstellung von **17**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 %. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Mittlere Bindungslängen [\AA]: $Y\text{-ctr}(1\text{-}2)^{a)}$ 2.343, $Y\text{-C}(1\text{-}5, 15\text{-}19)^{a)}$ 2.362, $Y\text{-Cl}^{a)}$ 2.778; ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$]: $ctr1\text{-}Y\text{-}ctr2$ 130.7(1), $Y\text{-Cl}\text{-}Y'$ 99.55(5), $Cl\text{-}Y\text{-}Cl'$ 80.45(4), $ctr\text{-}C(1,15)\text{-}Si(1\text{-}2)^{a)}$ 166.8. ^{a)} Durchschnittswerte.

Diederwinkel zweier repräsentativer Kohlenstoffatome (z.B. $C1\text{-}ctr1\text{-}ctr2\text{-}C18$) beträgt nur $14.6(1)^\circ$.

Der Übersichtlichkeit wegen sind die strukturellen Parameter von Verbindung **17** im Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen in Tab. 11 aufgelistet.

üblich sind die Silylsubstituenten mit $165.5(1)$ ($ctr1\text{-}C1\text{-}Si1$) bzw. $168.1(1)^\circ$ ($ctr2\text{-}C15\text{-}Si2$) etwas aus der Ebene des Cp-Ringsystems nach außen – vom Metallzentrum weg – ausgelenkt.

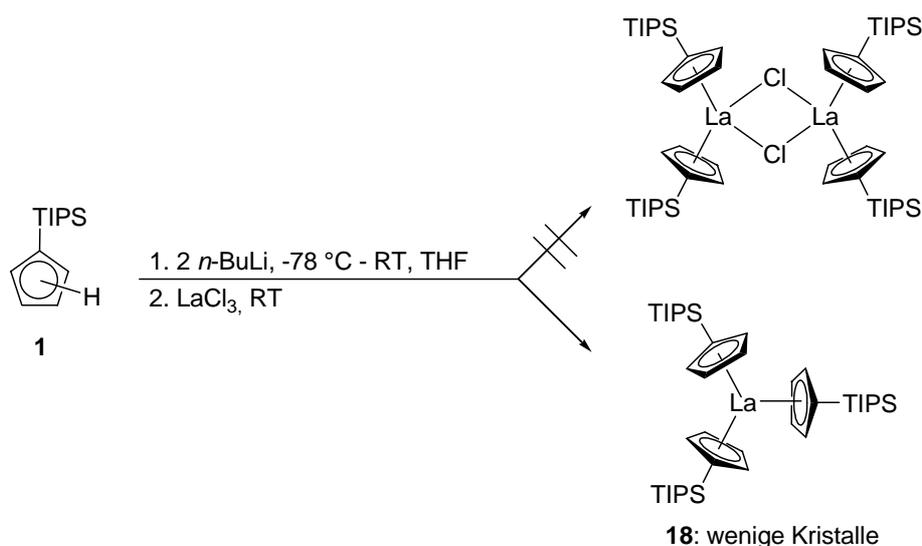
Zudem ist wieder zu beobachten, dass die Silylsubstituenten der beiden an ein Yttriumatom koordinierenden Cp-Ringe einander weit ausweichen und sich fast auf der jeweils gegenüberliegenden Seite anordnen: So beträgt der Diederwinkel $Si1\text{-}ctr1\text{-}ctr2\text{-}Si2$ $157.0(1)^\circ$. Die Konformation der Cp-Ringe zueinander kann eher als ekliptisch als gestaffelt angesehen werden. Der

Verbindung	Y-C ^{a)}	Y-ctr ^{a)}	Y-Cl ^{a)}	ctr1-Y-ctr2	Cl-Y-Cl'	Y-Cl-Y'	Twist ^{a)}
17	2.632(5)	2.343(2)	2.678	130.7(1)	80.45(4)	99.55(5)	14.59
[(CpPPh ₂) ₂ Y(μ-Cl)] ₂ ^{[83], b)}	2.591(9)- 2.667(8)	2.342	2.670(2)	129.8	82.0	98.0	
[(Cp ^R) ₂ Y(μ-Cl)] ₂ ^{[84], c)}	2.631	2.342	2.684(4)	130.5 ^{a)}	83.1(1) ^{a)}	96.9(2) ^{a)}	
[(CpSiMe ₃) ₂ Y(μ-Cl)] ₂ ^[85]	2.628(4)	2.339	2.694(1)	130.1	81.6(1)	98.4(1)	
Cp* ₂ Y(μ-Cl)YCICp* ₂ ^[86]	2.63(2)		2.665(5)		93.4(2)	162.8(2)	
[(CpSiEt ₃) ₂ Y(μ-Cl)] ₂ ^[28]		2.345(1)	2.6747(9)	130.82(5)	81.21(3)	98.90(3)	

Tab. 11: Vergleich der strukturellen Parameter des Ytrocens 17 mit literaturbekannten, isostrukturellen Ytrocenen; ^{a)} Durchschnittswerte, ^{b)} Mittel über die zwei gefundenen syn- und anti-Konformere, ^{c)} R = (+)-Neomenthyl-.

2.3.4 Tris(triisopropylsilylcyclopentadienyl)lanthan 18

Durch Umsetzung von lithiiertem **1** mit Lanthantrichlorid in einem stöchiometrischen Verhältnis von 2 : 1 kann nach Aufarbeitung und mehrmonatigem Versuch der Kristallisation nicht wie erwartet Di(μ-chlor)-bis[bis(triisopropylsilylcyclopentadienyl)lanthan(III)] erhalten werden, sondern in sehr geringer Ausbeute Tris(triisopropylsilylcyclopentadienyl)lanthan **18** (Schema 19):

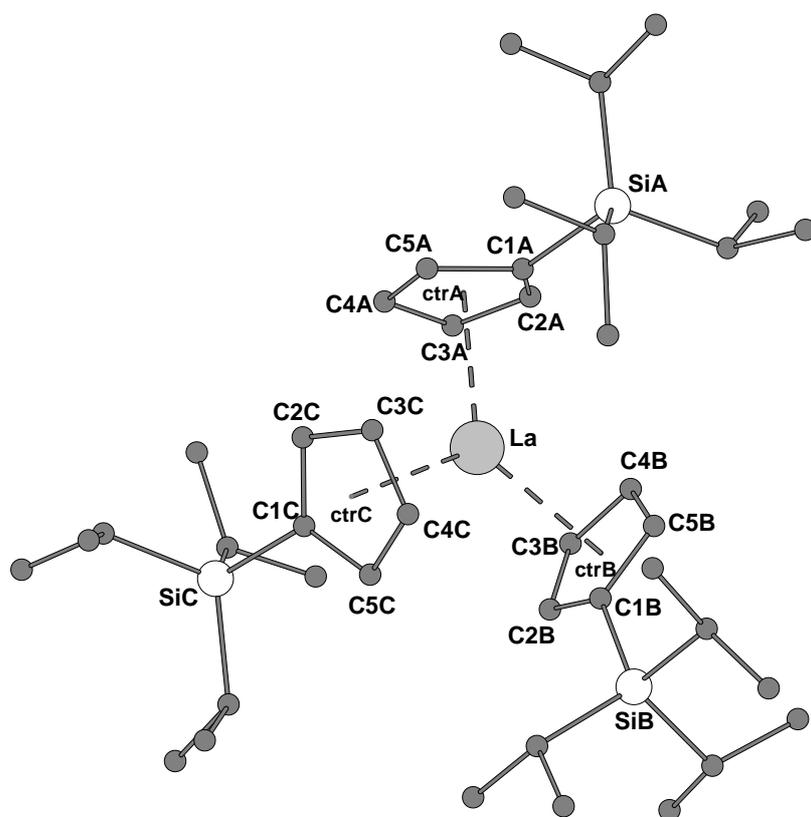


Schema 19: Versuch der Darstellung von Di(μ-chlor)-bis[bis(triisopropylsilylcyclopentadienyl)lanthan(III)], stattdessen Synthese von **18**.

18 kristallisiert in dem triklinen Kristallsystem $P\bar{1}$, wobei sich in der Elementarzelle zwei identische Moleküle befinden. Ein repräsentatives Molekül ist in Abb. 26 dargestellt. Die Güte der Kristallstruktur lässt eine anisotrope ORTEP-Darstellung des Moleküls nicht zu. Die Mosaizität beträgt 1.9° .

In **18** ist das Lanthanatom leicht verzerrt trigonal-planar koordiniert: Der Ringmittelpunkt ctrA ragt aus der Ebene, die durch die Punkte ctrB, La und ctrC definiert wird um 10.8° heraus. Der Diederwinkel ctrB-La-ctrC-ctrA beträgt 169.2° .

Die Bindungsabstände des Lanthanatoms von den drei Ringmittelpunkten betragen $2.57(3)$



(La-ctrA), $2.59(2)$ (La-ctrB) und $2.56(2)$ (La.ctrC) Å, wobei die drei koordinierenden Cp-Ringe nicht äquivalent sind, da der Ring B sich im Mittel etwas weiter von Zentralatom entfernt befindet. Wie auch bei allen anderen Strukturen variieren die Bindungslängen des Lanthanatoms zu den Ringkohlenstoffatomen um einen relativ großen Betrag ($2.71(2)$ (La-C3C) bis $2.91(3)$ Å (La-C1C)). Dabei beträgt der mittlere Abstand eines Ringkohlenstoffatoms

Abb. 26: Kugelstabmodell von **18**. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Mittlere Bindungslängen [Å]: La-ctr(1-3)^{a)} 2.57 La-C(1A-5C)^{a)} 2.84; ausgewählte Bindungswinkel [°]: ctrB-La-ctrC 124.4, ctrA-La-ctrB 117.5, ctrB-La-ctrC 117.3, ctr(A-C)-C1(A-C)-Si(A-C) 165.3. ^{a)} Durchschnittswerte.

vom Metallzentrum $2.84(3)$ Å. Bei den Ringen B und C gilt das schon mehrfach diskutierte Prinzip, dass das Ringkohlenstoffatom, das den Silylsubstituenten trägt, aufgrund seiner sterischen Beladung am weitesten vom koordinierten Metallatom entfernt sind, während die im Ring gegenüberliegenden Kohlenstoffatome diesem am nächsten sind. Beim Ring A hingegen ist dieses Verhalten nicht zu beobachten, da sich hier kein geordnetes Muster

erkennen lässt; im Gegenteil: C1A ist dem zentralen Metall zusammen mit C5A am nächsten. Der Winkel, den die Ringmittelpunkte der Ringe B und C mit dem Lanthanatom einschließen, ist mit 124.4° deutlich größer als die Winkel, die von den Ringen A und B mit La (117.5°) bzw. den Ringen A und C mit La (117.3°) aufgespannt werden. Dies unterstreicht die Sonderstellung des Cp-Ringes A: Durch die Einengung, die Ring A durch die größere sterische Wechselwirkung zu den beiden anderen Ringsysteme erfährt, lassen sich auch die längeren Bindungsabstände erklären. Auch was die Y-ctr-C-Bindungswinkel der Cp-Ringe anbelangt, können große Unterschiede festgestellt werden. Die Ringe A und B weisen aufgrund der Anwesenheit des sterisch anspruchsvollen Silylsubstituenten die auch schon bei anderen Metall-Cyclopentadieniden festgestellte Streuung der Abwinkelung im erwarteten Bereich auf: Die Winkel La-ctr-C liegen zwischen 87.4 und 94.1° . Am Ring C ist eine deutlich schiefere Koordination zu beobachten: Die Streuung der betreffenden Winkel reicht von 83.6 bis 94.1° . Die Silylreste sind bezüglich der Ebene des Cp-Ringes mit durchschnittlich 165.3° etwas stärker abgewinkelt (ctr-C-Si) als in allen anderen betrachteten Metallocenen; den mit Abstand kleinsten Winkel dieser Serie weist mit 159.6° die Abwinkelung des Silylrestes am Ring B auf (crtB-C1B-SiB).

Die konformative Anordnung der Ringe zueinander unterscheidet sich deutlich. Während Ring A zum Ring C mit einem Diederwinkel von z.B. C1A-ctrA-ctrC mit 18.1° eine Zwischenstellung zwischen einer ekliptischen und gestaffelten Konformation einnimmt, ist die Anordnung der Ringe C zu B nahezu perfekt gestaffelt (Diederwinkel C1B-ctrB-ctrC-C4C: 31.5°). Die Ringe A und C hingegen ordnen sich mit einem Diederwinkel C1A-ctrA-ctrB-C5B von 5.4° fast perfekt ekliptisch an. Auch die Orientierung der Silylsubstituenten zueinander fällt in **18** recht unterschiedlich aus. Die Silylreste der Ringe A und C ordnen sich fast perfekt diametral an: Der Diederwinkel SiA-ctrA-ctrC-SiC beträgt 177.1° . Dagegen stehen die Silylreste der Ringe A und B mit einem Diederwinkel von nur 68.0° (SiA-crtA-ctrB-SiB) in unmittelbarer Wechselwirkung. Die Konformation der Ringe B und C nimmt mit dem entsprechenden Diederwinkel (SiB-ctrB-ctrC-SiC) eine Zwischenstellung ein.

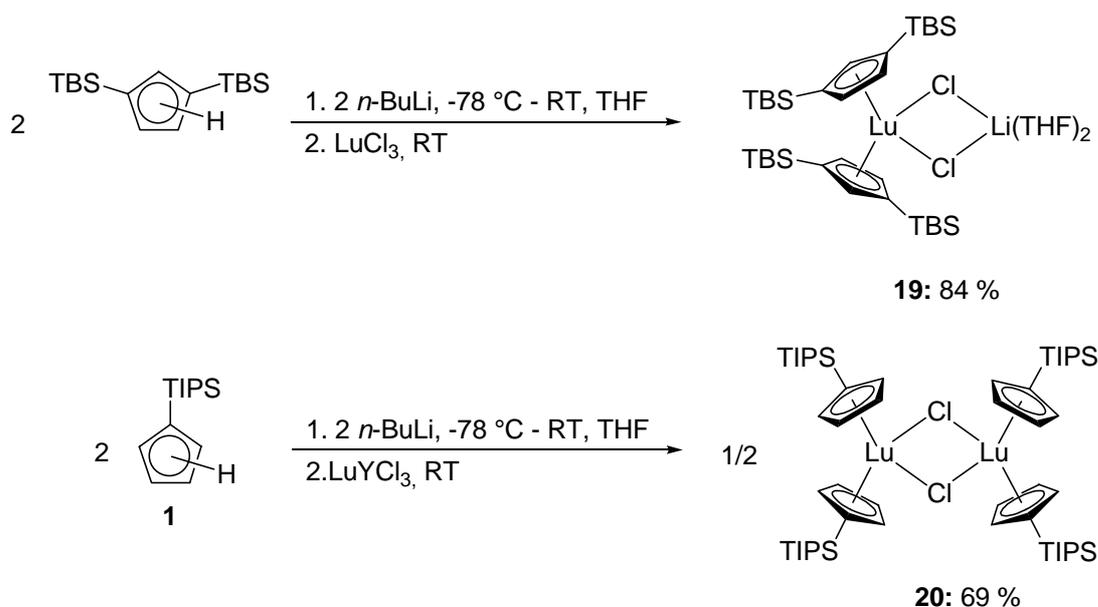
Um einen Vergleich mit bereits bekannten Verbindungen zu erleichtern, sind die strukturellen Parameter von **18** in Tab. 12 isostrukturellen Verbindungen gegenübergestellt.

Verbindung	La-C ^{a)}	La-ctr ^{a)}	ctr-La-ctr ^{a)}
18	2.84(3)	2.57(3)	119.7
Cp* ₃ La ^[59]	2.915(3)	2.642	120.0
(CpMe ₄ Et) ₃ La ^[59]	2.912(3)	2.653	120.0
(CpMe ₄ <i>i</i> -Pr) ₃ La ^[59]	2.921(3)	2.659	120.0
(CpMe ₄ SiMe ₃) ₃ La ^[59]	2.953(2)	2.693	120.0
[Cp(SiMe ₃) ₂] ₃ La ^[61]	2.852(8)	2.600	120.0
LaCp ₃ ^[62]	2.85(8)	2.582	116.3
(CpMe ₄) ₃ La ^[60]	2.840(6)	2.616(6)	120.0

Tab. 12: Bindungsparameter isostruktureller Lanthan-tricyclopentadienide. ^{a)}Durchschnittswerte.

2.3.5 Bis(tetrahydrofuran-*O*)lithium-bis[1,3-bis(tert-butyldimethylsilyl)-cyclopentadienyl]dichlorlutetiat **19** und Di(μ -chlor)-bis[bis(triisopropylsilylcyclopentadienyl)lutetium(III)] **20**

In analoger Weise wie die Yttrocene **16** und **17** können auch die Lutetiocene **19** und **20** dargestellt werden (Schema 20).



Schema 20: Darstellung von **19** und **20**.

19 kristallisiert als Strukturanalogon zu seinem leichteren Homologen **16** ebenfalls in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Elementarzelle beinhaltet dabei zwei entgegengesetzt

angeordnete Moleküle sowie vier fehlgeordnete Toluolmoleküle. Das Molekül ist ohne Berücksichtigung der Toluolmoleküle in Abb. 27 dargestellt. Die Abstände der Cp-Ringe vom Lutetium-Zentralatom sind mit 2.336(5) (Lu-ctr1) sowie 2.337(5) (Lu-ctr2) gegenüber den

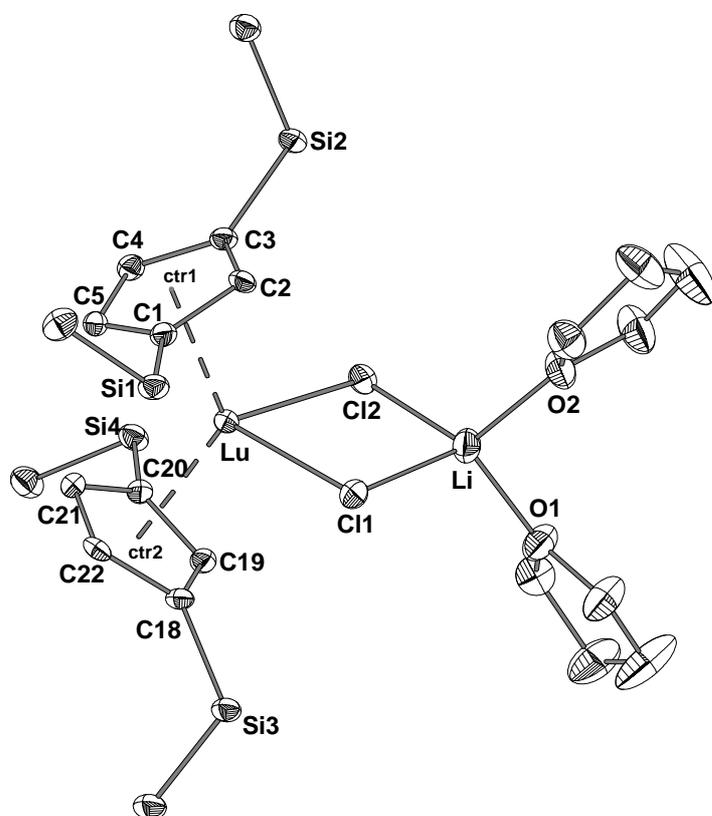


Abb. 27: ORTEP-Darstellung von **19**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 %. Die Wasserstoffatome, Methylgruppen sowie die fehlgeordneten Toluolmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Mittlere Bindungsabstände [\AA]: Lu-ctr(1-2)^{a)} 2.337, Lu-C(1-5, 18-22)^{a)} 2.628, Lu-Cl(1-2)^{a)} 2.589, Li-Cl(1-2)^{a)} 2.35, Li-O(1-2)^{a)} 1.916; ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$]: ctr1-Lu-ctr2 127.77(4), Cl1-Lu-Cl2 85.50(4), ctr-C(1,3-18,20)-Si(1-4)^{a)} 168.8. ^{a)} Durchschnittswerte.

Werten, die bei den Yttrocen-Strukturen gefunden wurden, etwas verkürzt. Dieser Effekt ist auf den kleineren Ionenradius des dreiwertigen Lutetium-Kations (86 pm) gegenüber dem Y(III)-Kation (106 pm) zurückzuführen, eine Folge der Lanthanoidkontraktion. Erwartungsgemäß sind auch die Abstände der Ringkohlenstoffatome vom Metallzentrum etwas kürzer als die für **16** und **17** beobachteten Werte. Die Streuung der Bindungsabstände liegt zwischen 2.592(5) (Lu-C21) und 2.674(4) \AA bei einer mittleren Bindungslänge von 2.628 \AA . Die Abstände des Lutetium-Atoms zu den Chloratomen sind mit 2.590(1) (Lu-Cl1) und 2.588(1) \AA (Lu-Cl2) fast identisch, gegenüber den in **16** gefundenen Werten aber auch etwas verkürzt. Die

Chloratome sind an das Lithiumatom mit 2.36(1) (Cl1-Li) und 2.33(1) \AA (Cl2-Li) verglichen mit **16** tendenziell näher koordiniert. Mit 1.91(1) (O1-Li) und 1.91(2) \AA (O2-Li) liegen die Bindungslängen der Sauerstoffatome der koordinierenden THF-Moleküle im erwarteten Bereich und sind mit den in **16** gefundenen Werten vergleichbar.

Die Abwinkelung der Metallocenstruktur in **19** beträgt 127.77(4) $^\circ$ (ctr1-Lu-ctr2), der Bindungswinkel am Lutetiumatom zu den beiden Chloratomen 85.50(4) $^\circ$. Die Chloratome schließen mit ihren Nachbaratomen (Lu und Li) Winkel von 88.35(4) (Lu-Cl1-Li) und

89.16(4)° (Lu-Cl2-Li) ein. Von den Sauerstoffatomen und dem durch sie koordinierten Lithiumatom wird ein Winkel von 102.2(3)° (O1-Li-O2) eingeschlossen. Die Silylsubstituenten sind ebenfalls etwas aus der idealen planaren Konformation ausgelenkt und vom Metallzentrum weggedrückt. Der über die vier Silylsubstituenten gemittelte Winkel, der durch den Ringmittelpunkt, das jeweilige Kohlenstoffatom, sowie das daran gebundene Siliciumatom definiert wird (ctr-C-Si), beträgt 168.8°. Ähnliche Bindungswinkel konnten bei dem isostrukturellen Yttrocen **16** beobachtet werden.

Die den zentralen Vierring aufspannenden Atome Lu, Cl1, Cl2 und Li liegen mit einem Diederwinkel von 1.0(1)° perfekt in einer Ebene. Die gestaffelte Anordnung der zwei Cyclopentadienylringe kann durch die relative Stellung der zwei sich in der Projektion am nächsten kommenden Silylsubstituenten gezeigt werden. Als Maß hierfür können z. B. die Diederwinkel Si1-ctr1-ctr2-Si3 (35.7(3)°) und Si2-ctr1-ctr2-Si4 (36.2(3)°) herangezogen werden, die vom idealen Wert von 36° nur leicht abweichen. Nach unserem Wissen sind keine isostrukturellen Lutetiumcyclopentadienide des eingangs beschriebenen Strukturtyps **B** bekannt.

Durch Verwendung des Diens **1** bei der Umsetzung mit LuCl₃ (Schema 20) kann das LiCl-freie Dimer **20** erhalten werden, das zu dem leichteren Yttrocen **17** isostrukturell in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ kristallisiert und in Abb. 28 dargestellt ist. Das Kohlenstoffatom C18 konnte nicht anisotrop verfeinert werden.

Die Abstände des Lutetiumatoms von den Ringmittelpunkten betragen dabei 2.28(2) (Lu-ctr1) bzw. 2.29(2) Å (Lu-ctr2). Die Abstände der Kohlenstoffatome vom Lutetium-Zentralatom variieren von 2.53(2) (C3) bis 2.63(2) (C1) Å (Durchschnitt 2.58 Å), wobei jeweils die Abstände zu den Kohlenstoffatomen, die den Silylsubstituent tragen, am größten sind, während die Abstände zu den Ringkohlenstoffatomen auf der gegenüberliegenden Seite des Ringes am kleinsten sind. Die Bindungslängen zu den Chloratomen haben mit 2.625(6) (Lu-Cl) bzw. 2.644(6) Å (Lu-Cl') fast den gleichen Betrag. Die gefundenen Bindungslängen für die beiden Yttrocene **16** und **17** sowie die oben beschriebene Organo-Lutetium-Verbindung **19** weisen für diese Bindungslängen allesamt kleiner Werte auf.

Die Abwinkelung der Metallocen-Struktur in **20** beträgt 131.5(2)° (ctr1-Lu-ctr2). Der Bindungswinkel am Lutetiumatom zu den Chloratomen hin beträgt 80.5(2)°, wohingegen der Wert für den Winkel am Chloratom zu den beiden benachbarten Lutetiumatomen 99.5(2)° ist. Die Silylreste sind mit durchschnittlich 166.9(4)° deutlich aus der Planarität der Cp-Ebene ausgelenkt.

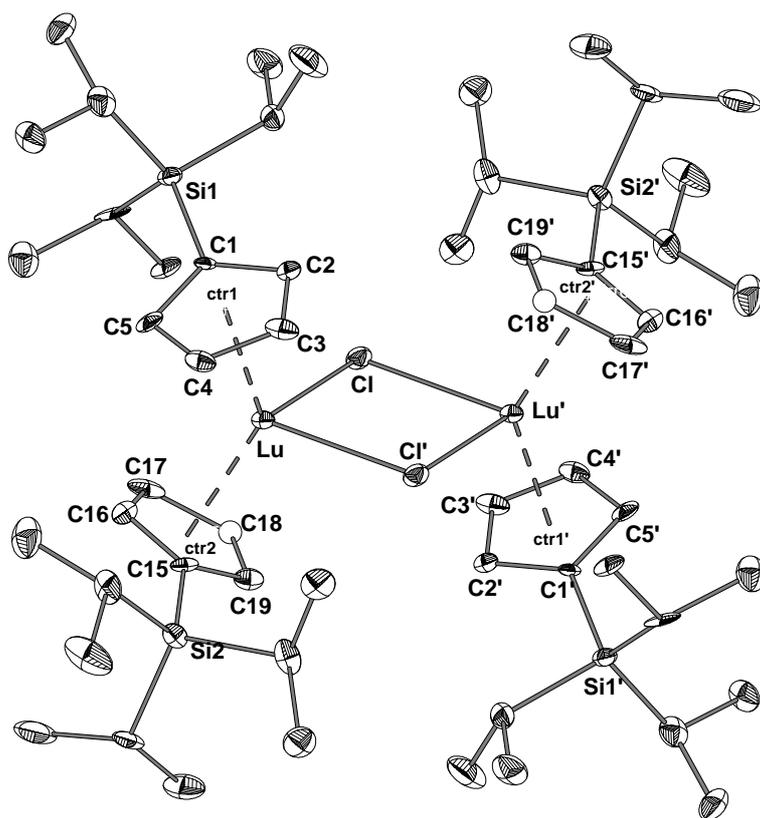


Abb. 28: ORTEP-Darstellung von **20**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 %. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Mittlere Bindungslängen [\AA]: Lu-ctr(1-2)^{a)} 2.29, Lu-C(1-5, 15-19)^{a)} 2.58, Lu-Cl^{a)} 2.635; ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$]: ctr1-Lu-ctr2 131.5(2), Lu-Cl-Lu' 99.5(2), Cl-Lu-Cl' 80.5(2), ctr-(Cl,15)-Si(1-2)^{a)} 166.9. ^{a)} Durchschnittswerte.

Die beiden Silylreste weichen sich gegenseitig auf die jeweils gegenüberliegende Seite der Cp-Ringe aus: Der Diederwinkel S1-ctr1-ctr2-Si2 beträgt $158.4(3)^\circ$. Ein Diederwinkel zur Beurteilung der konformativen Anordnung der beiden an ein Lutetiumatom koordinierenden Cyclopentadienylringe zueinander stellt z. B. C1-ctr1-ctr2-C17 dar: Mit $18.0(4)^\circ$ nehmen die Cp-Ringe eine Konformation zueinander ein, die genau zwischen einer gestaffelten und ekliptischen liegt.

Die erhaltenen strukturellen Parameter stimmen

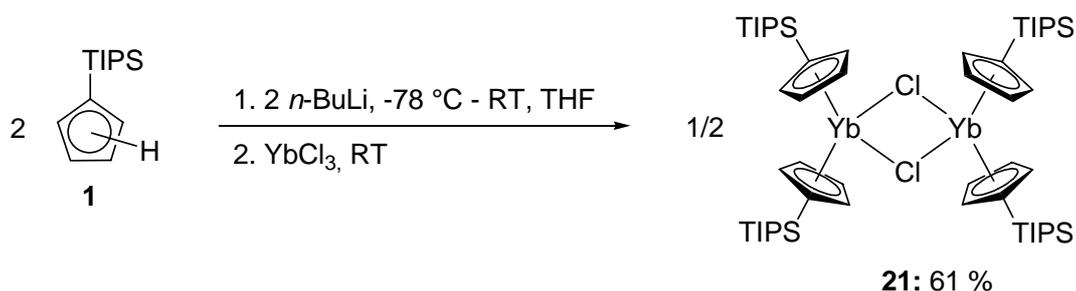
gut mit denen bereits bekannter, isostruktureller Verbindungen überein (Tab. 13).

Verbindung	Lu-C ^{a)}	Lu-ctr ^{a)}	Lu-Cl ^{a)}	ctr1-Lu-ctr2	Cl-Lu-Cl'	Lu-Cl-Lu'	Twist ^{a)}
20	2.58(2)	2.29(2)	2.634(6)	131.5	80.45(17)	99.54(17)	18.0
$[(\text{CpSiMe}_3)_2\text{LuCl}]_2$ ^[70]	2.554(4)	2.288(1)		130.10(1)	81.67(3)	98.33(3)	
$[(\text{CpSiMe}_2t\text{-Bu})_2\text{LuCl}]_2$ ^[87]		2.287(7)	2.618(3)	133.1(3)	82.95(10)	97.05(10)	

Tab. 13: Vergleich der strukturellen Daten literaturbekannter, isostruktureller Lutetocene mit **20**.

2.3.6 Di(μ -chlor)-bis[bis(triisopropylsilylcyclopentadienyl)ytterbium-(III)] **21**

21 kann dargestellt werden, indem zwei Äquivalente **1** zunächst mit *n*-BuLi deprotoniert werden und in einer anschließenden Metathesereaktion mit einer Suspension von YbCl₃ umgesetzt werden. Das Reaktionsgemisch färbt sich bei Zugabe der metallierten Cp-Spezies sofort tiefrot (Schema 21):



Schema 21: Darstellung von **21**.

21 wird in Form roter Kristalle erhalten; die Molekülstruktur ist in Abb. 29 abgebildet. Die Güte der Kristallstruktur lässt eine anisotrope Verfeinerung nicht zu. Das erkennbare Strukturmotiv ist identisch mit den für die Metallocene **15**, **17** und **20** gefundenen Strukturtypen, die auf dem Cyclopentadien **1** basieren. Dabei wird die asymmetrische Einheit durch eine (CpTIPS)₂YbCl-Einheit aufgebaut, die über ein Inversionszentrum verdoppelt wird. Das Ytterbiumatom ist dabei verzerrt tetraedrisch koordiniert mit je zwei Bindungen zu den Cp-Ringen sowie zu den beiden verbrückenden Chloratomen.

Die Abstände des Ytterbiumatoms zu den Ringmittelpunkten liegen bei 2.295(3) (ctr1-Yb) bzw. 2.280(3) (ctr2-Yb). Die Bindungslängen des Ytterbiumatoms zu den koordinierenden Kohlenstoffatomen der beiden Cp-Ringe variieren zwischen 2.53(2) und 2.65(2) Å (Yb-C1). Dabei sind erneut die Bindungsabstände zu den Kohlenstoffatomen, an die der Silylsubstituent gebunden ist, am größten, während die Bindungen zu den im Ring gegenüberliegenden Kohlenstoffatomen die kleinsten Beträge aufweisen. Gemittelt über alle zehn Ringkohlenstoffatome beträgt die Bindungslänge 2.58 Å. Die Bindungsabstände des zentralen Metallkations zu den Chloratomen betragen 2.637(7) (Yb-Cl) und 2.651(7) Å (Yb-Cl₂). Somit sind die beschriebenen Bindungslängen quasi identisch mit den strukturellen Parametern der isostrukturellen Lutetiumverbindung **20**. Dieser Sachverhalt ist auch aufgrund der fast identischen Ionenradien von Lu³⁺ (0.85 Å) und Yb³⁺ (0.86 Å) zu erwarten.

Der Winkel, den die Ringmittelpunkte ctr1 und ctr2 mit dem zentralen Ytterbiumatom

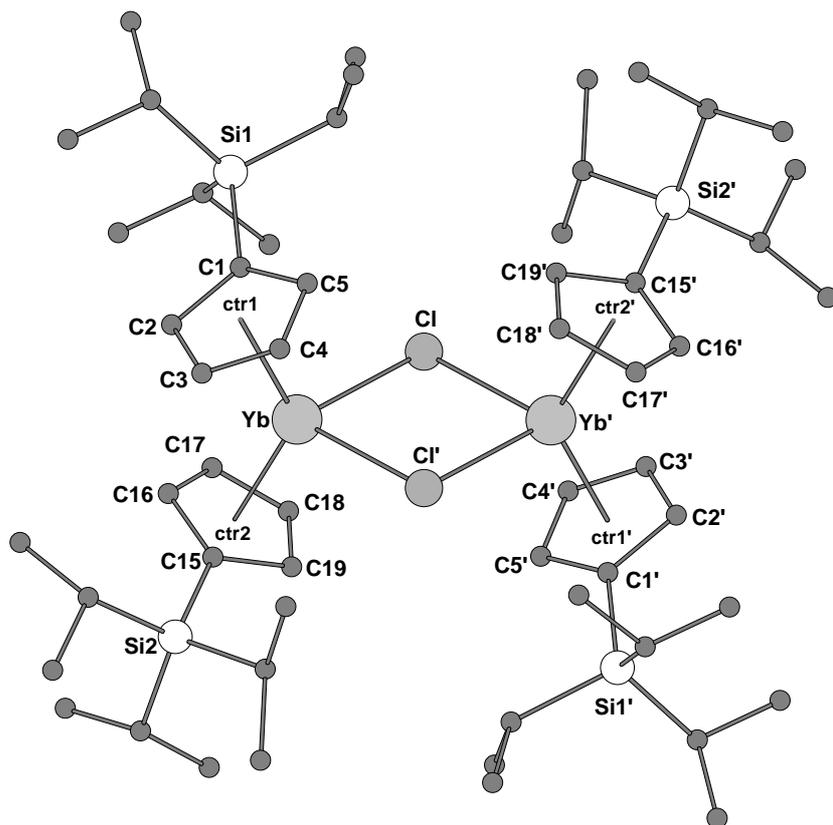


Abb. 29: Kugelstabmodell von **21**. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht wiedergegeben. Mittlere Bindungslängen [Å]: Yb-ctr(1-2)^{a)} 2.29, Yb-C(1-5, 15-19)^{a)} 2.58, Yb-Cl^{a)} 2.644; ausgewählte Bindungswinkel [°]: ctr1-Yb-ctr2 130.82(4), Yb-Cl-Yb' 99.9(2), Cl-Yb-Cl' 80.1(2), ctr-(Cl,15)-Si(1-2)^{a)} 166.8. ^{a)} Durchschnittswerte.

C1-5 bzw. C15-19 aufgebaut wird, beträchtlich abweichen. Die Winkel ctr1-C1-Si1 bzw. ctr2-C15-Si2 betragen 168.1(4) bzw. 165.4(4) °.

Betrachtet man die konformative Anordnung der Silylsubstituenten an den Ringen zueinander, so ist festzustellen, dass diese mit einem Diederwinkel Si1-ctr1-ctr2-Si2 von 159.0 ° zwar nicht ganz auf der jeweils gegenüberliegenden Seite der Ringe angeordnet sind, sich aber doch soweit ausweichen, dass sich der sterische Druck möglichst minimiert. Die konformative Anordnung der beiden Cp-Ringe zueinander kann z.B. an dem Diederwinkel C1-ctr1-ctr2-C17 ausgemacht werden. Dieser liegt mit einem Betrag von 18.3(4) ° wie auch bei der homologen Lutetiumverbindung **20** genau zwischen einer gestaffelten und ekliptischen Konformation.

Zum übersichtlichen Vergleich mit strukturellen Parametern isostruktureller Ytterbiumcyclopentadienide sind diese zusammen mit den Parametern der Verbindung **21** in Tab. 14 zusammengefasst.

einschließen, beträgt 130.82(4) °. Mit den Chloratomen bildet das Ytterbiumatom einen Winkel von 80.1(2) ° aus. Der Winkel am Chloratom selbst zu seinen beiden Bindungsnachbarn beträgt 99.9(2) ° (Yb-Cl-Yb'). Auch in diesem Falle ist eine strukturelle Vergleichbarkeit mit der analogen Verbindung **20** angebracht.

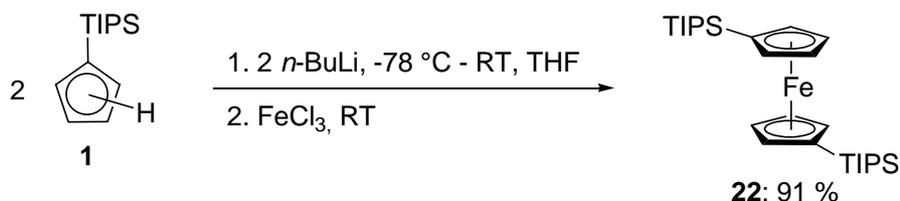
Wiederum ist erkennbar, dass die Silylsubstituenten aus den Ringebenen, die durch die Kohlenstoffatome

Verbindung	Yb-C ^{a)}	Yb-ctr ^{a)}	Yb-Cl ^{a)}	ctr1-Yb- ctr2	Cl-Yb- Cl'	Yb-Cl- Yb'	Twist ^{a)}
21	2.583(23)	2.288(3)	2.644(7)	130.82(4)	80.13(17)	99.87(18)	18.3(4)
[Cp ₂ YbCl] ₂ ^{[88], b)}	2.58(2)		2.642(3)		82.0(1)	98.0(1)	
[Cp ₂ YbCl] ₂ ^{[89], c)}	2.565	2.289	2.654	130.1(15) ^{a)}	81.8(2) ^{a)}	98.3(2) ^{a)}	
[<i>meso</i> -Me ₂ Si[3-SiMe ₃ Cp]YbCl] ₂ ^[90]	2.600(13)		2.656(4)	122.6(4)	82.15(12)	97.85(12)	
[(CpSiMe ₃) ₂ YbCl] ₂ ^[91]	2.599(9)		2.651(2)		82.0(1)	98.0(1)	
[Me ₂ Si(η ⁵ -Cp)YbCl] ₂ ^[92]	2.617		2.636		89.3	90.8	
[(CpPPh ₂) ₂ YbCl] ₂ ^{[93], d)}	2.59(2)	2.30	2.640(5)	130.0	82.4(2)	97.6(1)	

Tab. 14: Vergleich struktureller Parameter von **21** mit isotrukturellen Ytterbium-cyclopentadieniden. ^{a)} Durchschnittswerte, ^{b)} durch Sublimation, ^{c)} durch Kristallisation aus Lösung, ^{d)} Mittel über die zwei gefundenen *syn*- und *anti*-Konformere.

2.3.7 1,1'-Bis(triisopropylsilylcyclopentadienyl)ferrocen **22**

Die Umsetzung von zwei Äquivalenten lithiiertem **1** in THF mit Eisen(II)chlorid liefert in nahezu quantitativer Ausbeute (Schema 22).



Schema 22: Darstellung von **22**.

22 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *I2/a*. In der Elementarzelle befinden sich acht

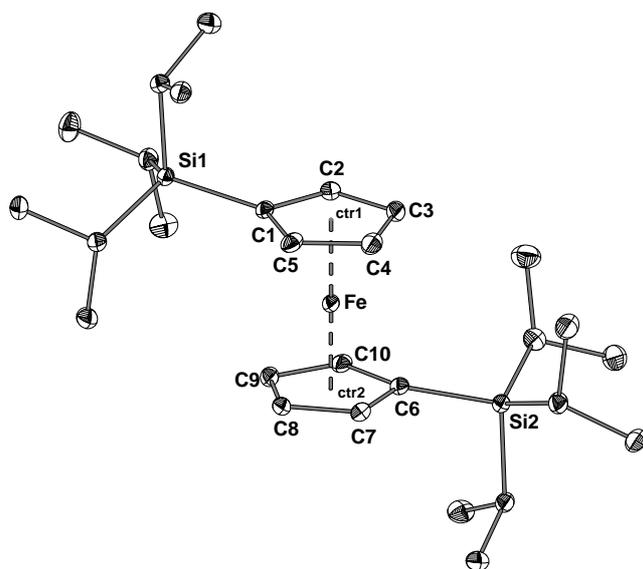


Abb. 30: ORTEP-Darstellung des Ferrocens **22**. Die Thermal ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 %, die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Mittlere Bindungslängen [\AA]: Fe-ctr(1-2)^{a)} 1.661, Fe-C(1-5, 6-10)^{a)} 2.089; ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$]: ctr1-Fe-ctr2 177.7(2), ctr-(C1,6)-Si(1-2)^{a)} 167.7(2). ^{a)} Durchschnittswerte.

und für Si2 167.61(18) $^\circ$ (ctr2-C6-Si2).

Die Konformation der Cp-Ringe ist mit 8.8 $^\circ$ nahezu ekliptisch (C1-ctr1-ctr2-C9), dabei weichen sich die Silylsubstituenten mit einem Diederwinkel von 155.94 $^\circ$ (Si1-ctr1-ctr2-Si2) relativ weit aus.

symmetrieäquivalente Moleküle, die sich in einer Art Zick-Zack-Kette anordnen (Abb. 30).

Die Abstände des Eisenatoms zu den Ringmittelpunkten sind mit 1.661(4) (Fe-ctr1) und 1.660(4) \AA (Fe-ctr2) identisch. Die Längen der Bindungen des Eisenzentrums zu den Ringkohlenstoffatomen variieren zwischen 2.045(4) (Fe-C8) und 2.089(4) \AA (Fe-C6) und betragen im Mittel 2.089(4) \AA .

Die Abwinkelung am Eisenatom (ctr1-Fe-ctr2) ist mit 177.7(2) $^\circ$ fast linear wie in unsubstituiertem Ferrocen. Die Abwinkelung des sperrigen Silylrestes bezüglich des planaren Cp-Systems beträgt für Si1 167.7(2) (ctr2-C2-Si1)

2.3.8 Spektroskopische Charakterisierung der Übergangs- und Lanthanoidmetallocene **15** – **22**

Bei der NMR-spektroskopischen Charakterisierung der Verbindungen **15** – **22** muss zwischen den beiden unterschiedlichen verwendeten Cyclopentadienen HCp(TBS)₂ und HCpTIPS **1** und den daraus resultierenden Metallkomplexen unterschieden werden. Im ersten Fall resultiert nach Deprotonierung des Cyclopentadiens ein A₂B-Spinsystem, im zweiten Fall ein bereits im Vorangehenden eingehend diskutiertes AA'XX'-Spinsystem, das aufgrund der zufälligen Identität zweier Kopplungskonstanten zu einem A₂X₂-Spinsystem reduziert werden kann.

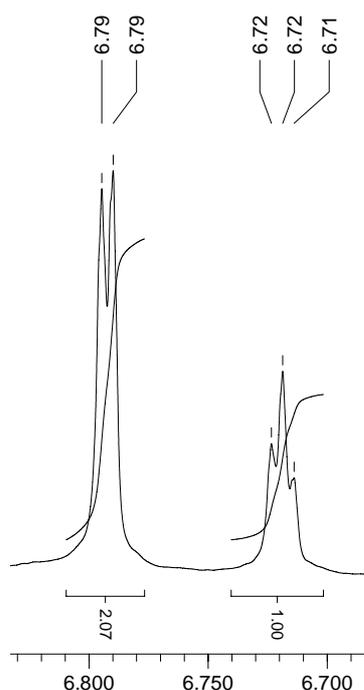


Abb. 31: Ausschnitt aus dem aromatischen Bereich des ¹H-NMR-Spektrums von **16**.

Im Falle der Verbindungen **16** bzw. **19**, die auf dem Cyclopentadien HCp(TBS)₂ basieren, ist in den ¹H-NMR-Spektren bei $\delta = 6.79$ bzw. 6.75 je ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von $J = 1.9$ zu erkennen. Weiter Hochfeld verschoben erscheint je ein Triplet bei $\delta = 6.72$ bzw. 6.69 mit identischer Kopplungskonstante. Die Integrale der beiden Resonanzen verhalten sich für beide Verbindungen wie $2 : 1$ (Abb. 31). Das Kopplungsmuster entspricht für beide Verbindungen einem A₂B-Spinsystem, bei dem die beiden Gruppen von Protonen H^A und H^B unterschiedliche chemische Verschiebungen besitzen und eine Interpretation des Spektrums nach erster Ordnung möglich ist.

Die Methylgruppen des *t*-Bu-Substituenten der Verbindungen **16** und **19** ergeben in den ¹H-NMR-Spektren nur ein einzelnes Singulett, für die am Siliciumatom gebundenen Methylgruppen sind jedoch zwei Singulett

auszumachen, was auf eine gehinderte Rotation der Silylgruppen hindeutet.

In den ¹³C-NMR-Spektren der Verbindungen **16** und **19** sind für das A₂B-Spinsystem je drei Resonanzen für die Ringkohlenstoffatome auszumachen. Die Resonanzen der Kohlenstoffatome der Methylgruppen der Silylreste ergeben ein relativ weit Tieffeld verschobenes Signal. Das Resonanz der quartären Kohlenstoffatome der Silylreste ist im

Vergleich zu den Signalen der direkt an das Siliciumatom gebundenen Methylgruppen ebenfalls deutlich Tieffeld verschoben. Für letztere Kohlenstoffatome sind, wie auch schon in den ^1H -NMR-Spektren beobachtet werden konnte, zwei Signale auszumachen, die aufgrund des α -Effekts des Siliciumatoms stark Hochfeld verschoben sind.

Für die Heterokerne ^{29}Si und ^7Li ist in den Spektren jeweils nur ein Signal auszumachen.

Zusammenfassend sind alle Resonanzen der Verbindungen **16** und **19** in Tab. 15 aufgeführt.

^1H-NMR: δ (ppm)	16	19
Aromat. Bereich (d, 4H)	6.79	6.75
Aromat. Bereich (t, 4H)	6.72	6.69
THF (m, 4H)	3.56	3.53
THF (m, 4H)	1.38	1.34
<u>t</u> -BuMe ₂ Si (s, 36H)	0.93	0.93
t-Bu <u>Me</u> ₂ Si (s, je 12H)	0.57	0.59
	0.56	0.55
^{13}C-NMR: δ (ppm)		
Aromat. Signale	129.5	129.6
	124.5	123.3
	121.4	120.7
THF	68.3	68.4
THF	25.5	25.4
(<u>Me</u> ₃ C)Me ₂ Si	26.9	26.9
(Me ₃ <u>C</u>)Me ₂ Si	17.8	17.9
t-Bu <u>Me</u> ₂ Si	-4.9	-5.0
	-5.7	-5.6
^{29}Si-NMR: δ (ppm)		
t-BuMe ₂ <u>Si</u>	-0.6	-0.5
^7Li-NMR: δ (ppm)		
Li	2.5	2.3

Tab. 15: NMR-spektroskopische Eigenschaften der auf dem Cyclopentadien $\text{HCp}(\text{TBS})_2$ basierenden Verbindungen **16** und **19**.

Die NMR-spektroskopischen Eigenschaften der Übergangs- und Lanthanoid-triisopropylsilyl-cyclopentadienidkomplexe **15**, **17**, **18** und **20** – **22** sind zusammenfassend in Tab. 16 aufgeführt.

Bei der Betrachtung der ^1H -NMR-Spektren ist, wie eingehend schon erwähnt, in allen Fällen eine Reduktion des eigentlichen $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystems des Triisopropylsilyl-cyclopentadienylanions auf ein A_2X_2 -Spinsystem beobachtbar. Dies wurde auch schon bei den unter 2.1 und 2.2 beschriebenen Alkali- und Erdalkalicyclopentadieniden diskutiert. Daher resultieren für die aromatischen Protonen der Verbindungen **15**, **17**, **18** und **20** – **22** jeweils zwei Signalsätze bei unterschiedlicher chemischer Verschiebung. Für die Verbindungen **15**, **17**, **20** und **22** können diese Signale als Triplets aufgelöst werden. Die Kopplungskonstanten variieren mit 2.4 – 2.5 Hz bei den Verbindungen mit dreiwertigen Kationen nur sehr gering. Eine Sonderstellung nimmt das Ferrocen **22** ein, bei dem die Signale der aromatischen Protonen im Vergleich zu den anderen Triisopropylsilylcyclopentadieniden stark Hochfeld verschoben sind. Außerdem ist die Kopplungskonstante der Triplets mit 1.68 Hz deutlich kleiner. Bei den Verbindungen **18** und **21** ist aufgrund von Signalverbreiterung keine Tripletterung beobachtbar. Die Resonanzen der Protonen des Triisopropylsilyl-Substituenten liegen für alle Verbindungen in einem schmalen Bereich. Für die Verbindungen **15**, **17**, **20** und **22** gelang es, die Kopplungskonstante des Dubletts der Methylgruppen des Silylsubstituenten zu bestimmen. Dabei sind die Kopplungskonstanten der dreiwertigen Verbindungen mit 6.8 Hz wiederum größer als die des Ferrocens **22** mit 5.7 Hz. Bei den anderen Verbindungen war es aufgrund von Signalüberlagerungen des Septetts und des Dubletts des Triisopropylsilyl-Substituenten, sowie aufgrund von Signalverbreiterungen nicht möglich die Kopplungskonstanten zu ermitteln; für die betreffenden Resonanzen resultieren Multipletts.

In den ^{13}C -NMR-Spektren können für die Ringkohlenstoffatome aller Verbindungen je drei Resonanzen ausgemacht werden. Somit kann auf eine dynamische Äquivalenz der Cp-Systeme in Lösung geschlossen werden. Dies gilt insbesondere für Verbindung **18**, bei der die Cp-Ringe mit deutlichen strukturellen Unterschieden an das zentrale Lanthanatom koordiniert sind. Wiederum sind beim Ferrocen **22** deutliche Unterschiede zu den dreiwertigen Triisopropylsilylcyclopentadienyl-Verbindungen festzustellen. So sind die Resonanzen der aromatischen Kohlenstoffatome ca. 50 ppm Hochfeld verschoben. Bei den Resonanzen der aliphatischen Kohlenstoffatome der Isopropylgruppen ist keine starke Variierung der chemischen Verschiebung zu beobachten. Die Resonanzen der Siliciumatome weisen ebenfalls keine große Streuung auf.

Verbindung	15	17	18	20	21	22
$^1\text{H-NMR: } \delta$ (ppm)						
Aromat. Bereich (t bzw. m, 8H)	6.86	7.00	6.95 ^{a)}	7.01	6.64 ^{a)}	4.21
Aromat. Bereich (t bzw. m, 8H)	6.56	6.59	6.55 ^{a)}	6.53	6.02 ^{a)}	3.94
(Me_2CH) ₃ Si (sept., bzw. m, 12H)	1.36	1.34	1.31	1.24	1.30	1.22
(Me_2CH) ₃ Si (d, 72H)	1.21	1.21	1.18 ^{a)}	1.11	1.11 ^{a)}	1.10
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR: } \delta$ (ppm)						
Aromat. Signale	125.4	123.4	124.7	125.7	124.1	74.5
	117.6	120.0	118.6	123.5	116.8	71.0
	114.9	117.3	115.9	116.2	120.6	67.7
(Me_2CH) ₃ Si	19.3	19.6	19.5	19.6	19.0	18.8
(Me_2CH) ₃ Si	12.5	12.7	12.7	12.7	11.7	11.6
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR: } \delta$ (ppm)						
(Me_2CH) ₃ Si	-0.5	-0.3	-0.7	-1.0	-1.5	n.b.

Tab. 16: NMR-spektroskopische Eigenschaften der auf dem Cyclopentadien HCpTIPS **1** basierenden Verbindungen **15**, **17**, **18** und **20** – **22**. ^{a)} Kopplungsmuster aufgrund Signalverbreiterung nicht entnehmbar.

2.3.9 Versuchte Darstellung von Bis(triisopropylsilyl)cyclopentadienyl- übergangsmetall- und Lanthanoidderivaten

Nach den guten Erfahrungen, die bezüglich der Kristallisationseigenschaften des Cyclopentadiens **1** gemacht wurden liegt es nahe, analoge Versuche mit dem Cyclopentadien **2** zu unternehmen, um gemäß Schema 23 sterisch noch anspruchsvollere Übergangsmetall- bzw. Lanthanoidcyclopentadienid-Derivate zu erhalten. Dabei wird zunächst das Cyclopentadien **2** mit *n*-BuLi bei -78 °C metalliert, um es anschließend in einer Metathesereaktion mit den betreffenden Metalltrichloriden bei RT umzusetzen (Schema 23). Die Reaktionen wurden in THF durchgeführt, die Extraktion und Kristallisation erfolgte in Toluol.

äquivalente Positionen auf. Das Molekül ist in Abb. 32 dargestellt.

Das verzerrt linear koordinierte Lithiumatom ist 1.805(4) Å vom Ringmittelpunkt des Cp-Liganden entfernt. Die Bindungslängen des Lithiumatoms zu den Kohlenstoffatomen des Ringes variieren zwischen 2.163(4) (C1) und 2.186(4) (C2). Somit sind erneut die Bindungslängen zu den substituierten Kohlenstoffatomen am größten. Der Bindungsabstand des Lithiumatoms zum koordinierenden Sauerstoffatom beträgt 1.862(4) Å. Im Vergleich zu **8a** sind somit die Bindungslängen um ca. 5 % verkürzt. Dies kann durch die Abwesenheit eines zweiten Sauerstoffatoms in der Koordinationssphäre des Lithiumatoms und somit einer verminderten Gesamtelektronendichte erklärt werden, die über die kürzeren Bindungsabstände zum Cp-System teilweise kompensiert wird.

Der Bindungswinkel am Lithiumatom zum Ringmittelpunkt und dem Sauerstoffatom des THF-Moleküls (ctr-Li-O) beträgt 171.8(3) °; die Silylreste sind bezüglich der Ringebene wie üblich mit 178.94(10) ° (ctr-C2-Si) leicht abgewinkelt.

Das THF-Molekül ist so angeordnet, dass es dem sterischen Druck der beiden Silylsubstituenten ausweicht. Dies ist aus dem Diederwinkel C3-ctr-O-C16 ersichtlich, der aufgrund der lokalen Molekülsymmetrie 180 ° beträgt.

Neben der Verbindung **8b** kann beim Versuch der Darstellung von Übergangs- und Lanthanoid-bis(triisopropylsilylcyclopentadienid)-Verbindungen ebenfalls das zweifache THF-Addukt **8c** isoliert werden. Da die Versuche immer bei gleich bleibenden Bedingungen durchgeführt wurden ist unklar, wann **8b** und wann **8c** bevorzugt entsteht. **8c** kristallisiert ebenfalls in einer monoklinen Raumgruppe (P2₁/n (No. 14)) als isoliertes Molekül. Durch das zusätzliche THF-Molekül tritt am Lithiumatom eine verzerrt trigonal planare Koordination auf. Die Molekülstruktur ist in Abb. 33 dargestellt.

Der Abstand des Lithiumatoms vom Ringmittelpunkt (Li-ctr) beträgt 1.967(9) Å und ist somit gegenüber **8b** deutlich, gegenüber **8a** leicht verlängert. Dieser Trend zeigt sich naturgemäß auch bei den Abständen des Lithiumatoms zu den Ringkohlenstoffatomen: Die Bindungslängen variieren zwischen 2.287(5) (Li-C2) und 2.319(5) Å (Li-C1). Die Bindungslängen des Lithiumatoms zu den Sauerstoffatomen sind mit 2.010(3) (Li-O1) und 2.007(4) Å fast identisch und ebenfalls länger als die in **8a** oder **8b** beobachteten analogen Abstände.

Die Bindungswinkel, die vom Ringmittelpunkt, dem Lithiumatom und den Sauerstoffatomen aufgespannt werden betragen 137.86(17) (ctr-Li-O1) und 130.11(17) °(ctr-Li-O2). Die Silylsubstituenten erfahren bezüglich der Ebene, die durch das Cp-System aufgespannt wird

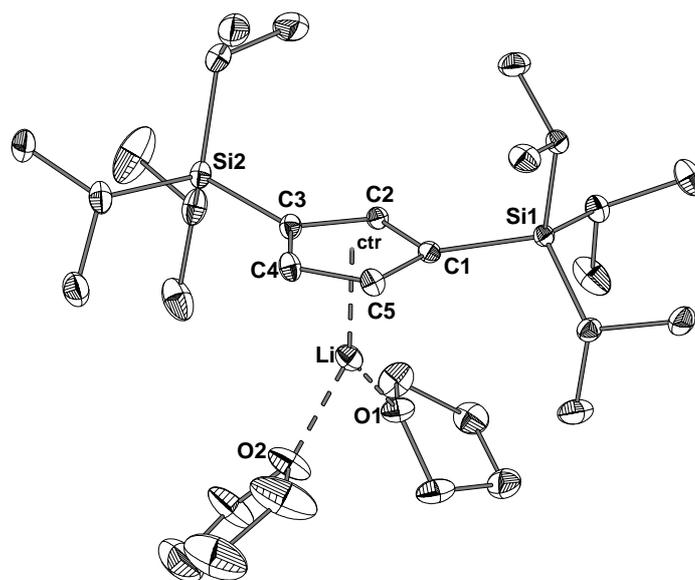


Abb. 33: ORTEP-Darstellung von **8c**. Die Thermalellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 %, die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: Li-ctr 1.967(3), Li-C(1-5)^{a)} 2.305(8), Li-O^{a)} 2.009; ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$]: ctr-Li-O^{a)} 133.99(17), ctr-C2-Si 168.67(14). ^{a)} Durchschnittswerte.

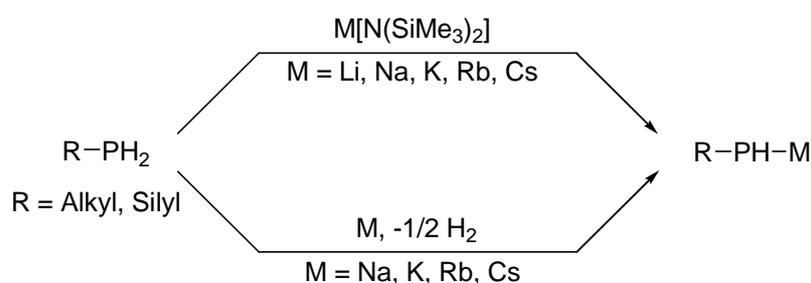
eine leichte Abwinkelung. Die repräsentativen Winkel hierfür betragen 167.6(1) (ctr-C1-Si1) und 169.7(1) $^\circ$ (ctr-C3-Si2).

Die beiden THF Moleküle ordnen sich so an, dass sie zwischen den beiden sperrigen Silylsubstituenten liegen: Die Diederwinkel, die vom Kohlenstoffatom C2, dem Ringmittelpunkt, dem Lithiumatom und den Sauerstoffatomen gebildet werden, betragen 16.9(3) (C2-ctr-Li-O1) bzw. 163.6(2) $^\circ$ (C2-ctr-Li-O2) und verdeutlichen diesen Sachverhalt.

2.4 Neuer Syntheseweg zur Darstellungen von Alkalimetallphosphaniden

Alkalimetallphosphanide zeigen wie Yttriumphosphanide eine sehr geringe Beständigkeit sowie eine ausgesprochen hohe Reaktionsfreudigkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit.^[94,95] Um Verluste der reaktiven Spezies (Alkalimetallphosphanid) beim Umsetzen mit anderen Spezies, wie z. B. Ytrocenen möglichst gering zu halten, wird ein Eintopfverfahren angestrebt, wobei zunächst das Phosphan *in situ* metalliert wird. Bisher entwickelte Synthesewege sind z.B. die Umsetzung des Phosphans mit dem entsprechenden Alkalimetallbis(trimethylsilyl)amiden,^[96,97] die Deprotonierung des Phosphans mit *n*-BuLi^[98] oder mit Lithiumethanolat.^[99] Des Weiteren ist der Zugang zu Alkalimetallphosphaniden durch Umsetzung eines Phosphans mit Metallhydriden möglich.^[100]

Es konnte gezeigt werden, dass Phosphane sich auch direkt durch Umsetzen mit elementarem Alkalimetall vollständig deprotonieren lassen (Schema 24). Der Nachweis der jeweiligen Phosphanidspezies und der Grad des Umsatzes wurde dabei mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie ermittelt.



Schema 24: Allgemeines Reaktionsschema zur Darstellung von Alkalimetallphosphaniden.

In vorliegender Arbeit konnte die Durchführbarkeit der direkten Metallierung von Phosphanen am Beispiel des Triisopropylsilyl-, Bis(triisopropylsilyl)- und Tri(tertbutyl)silylphosphans mit Kalium gezeigt werden; an anderer Stelle konnte Na[P(H)Si(*t*-Bu)₃] durch analoge Synthese mit Natrium dargestellt werden.^[101] Dabei wird eine Lösung des entsprechenden Phosphans im entsprechenden Lösungsmittel mit einem Überschuss von Kalium für vier Stunden am Rückfluss erhitzt. In den ³¹P-NMR-Spektren der Reaktionsmischung lässt sich nach Abschluss der Reaktion kein ursprünglich eingesetztes Phosphan mehr nachweisen. Die Reaktion erwies sich durchführbar in den Lösungsmitteln Toluol und DME, wobei das entsprechende Phosphanid in Toluol als farbloser Niederschlag

anfällt, in DME hingegen in Lösung bleibt. In Abb. 34 ist ein Ausschnitt des ^{31}P -Spektrum mit den Signalen des aus DME mit Kalium dargestellten Kalium-triisopropylsilylphosphanids. Im Spektrum sind zwei Aufspaltungen zu erkennen: Zum einen die Dublettierung der Resonanz durch die Kopplung zum ans Phosphoratom gebundene Wasserstoffatom ($J_{\text{P-H}} = 142 \text{ Hz}$), zum anderen die Kopplung zum Siliciumatom ($J_{\text{P-Si}} = 76 \text{ Hz}$).

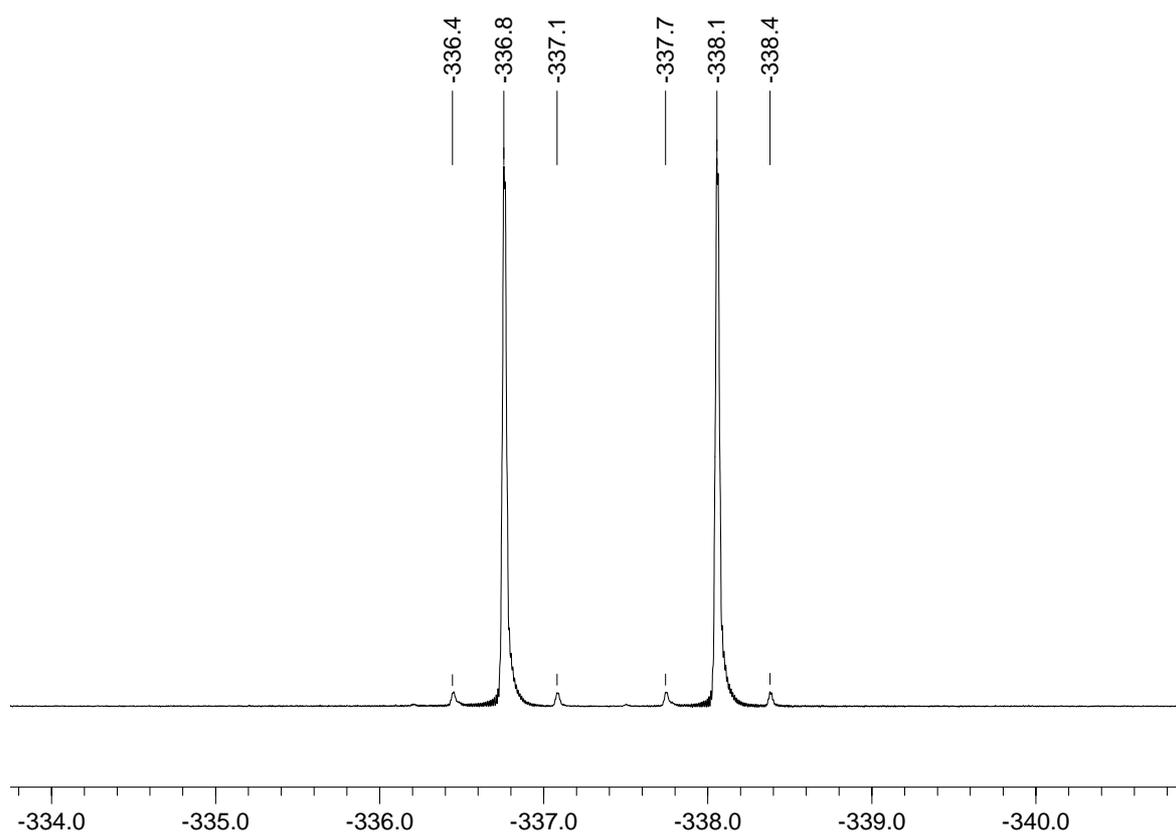


Abb. 34: Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum von **23** (67.84 MHz, C_6D_6 , 20 °C).

Die Umsetzung des Tri-tert-butylsilylphosphans auf analoge Weise ergab im ^{31}P -NMR-Spektrum das analoge Signalmuster bei ähnlicher Verschiebung ($\delta = -337.4$).

2.4.1 Bis[(η^6 -toluol)kalium-bis(triisopropylsilyl)phosphanid] **23**

Es gelang, aus Toluol Bis[(η^6 -toluol)]kalium-bis(triisopropylsilyl)phosphanid **23** auszukristallisieren. Das Molekül ist in Abb. 35 wiedergegeben. **23** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, die Elementarzelle beinhaltet dabei vier Moleküle, von denen jeweils zwei kristallographisch äquivalent sind. Die Moleküle unterscheiden sich aber in Bindungsabständen und -winkeln nur sehr unwesentlich. Beim zweiten Molekül tritt an einer der Silylgruppen eine Fehlordnung der Triisopropylreste auf.

Die Molekülstruktur wird durch einen Vierring aufgebaut, bei dem die Ecken abwechselnd durch Kalium- bzw. Phosphoratome besetzt sind. Durch die beiden kovalent gebundenen Silylreste resultieren für die Phosphoratome verzerrt tetraedrische Umgebungen; die Kaliumatome gehen noch je eine koordinative Bindung mit je einem Solvensmolekül Toluol ein und sind somit pseudo-trigonal-planar koordiniert. Verbindungen mit einem isolierten Vierring als Strukturmotiv konnten bisher nur für einige Vertreter der Alkalimetall-disilylphosphanide gefunden werden, wie z. B. $[(DME)LiP(H)(Sit-Bu)_3]^{[96]}$ oder $[(TMEDA)_{1.5}RbP(H)(Sit-Bu)_3]^{[96]}$

Die Bindungslängen der Kalium-Phosphor-Bindungen variieren zwischen 3.208(2) (K2-P1)

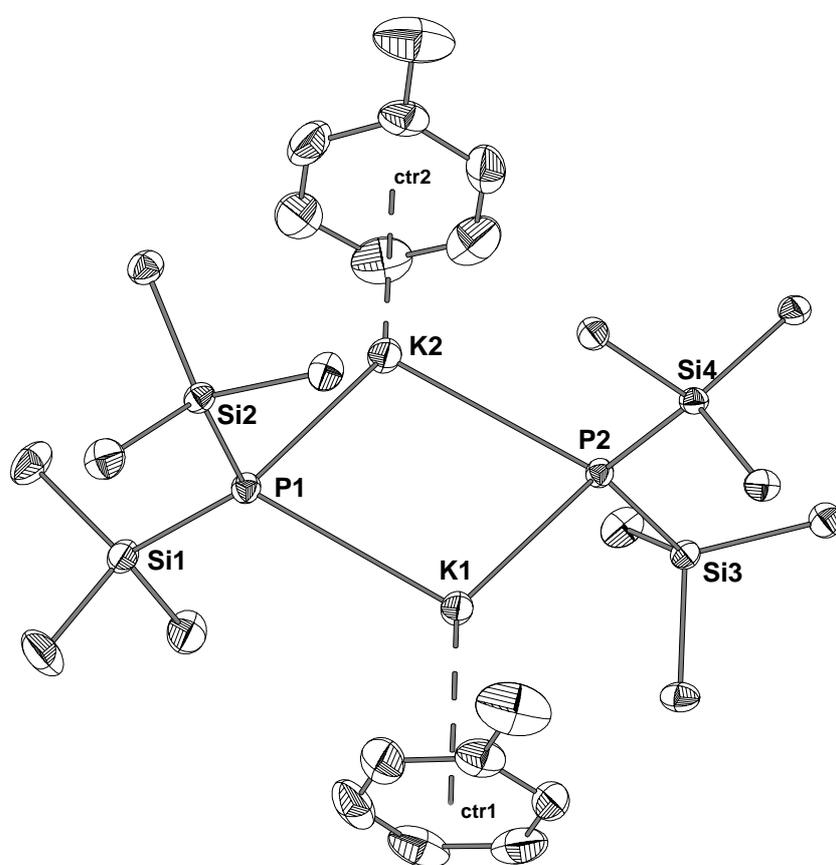


Abb. 35: ORTEP-Darstellung eines Moleküls **23**. Die Thermal ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 %. Wasserstoffatome und Methylgruppen der Silylreste wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Mittlere Bindungslängen [\AA]: $K(1-2)-P(1-2)^{a)}$ 3.243, $P(1-2)-Si(1-4)^{a)}$ 2.217, $K(1-2)-ctr(1-2)$ 2.998; Mittlere Bindungswinkel [$^\circ$]: $K-P-K^{a)}$ 80.73, $Si-P-Si^{a)}$ 115.85, $P-K-P^{a)}$ 99.26.

und 3.274(2) \AA . (K2-P2),

die Längen der P-

Si-Bindungen

zwischen 2.211(2)

(P3-Si6) und

2.221(2) \AA (P2-Si3).

Die Koordination der Toluolmoleküle an die jeweiligen Kaliumatome

kann durch den Abstand des Kaliumatoms

vom Ringmittelpunkt des Lösungsmittelmoleküls

(ctr) beschrieben werden.

Die Bindungslängen betragen

hierbei

2.994(2) (K2-ctr2) und

3.002(2) \AA (K3-ctr1).

Die Bindungswinkel an den Phosphoratomen

zu den

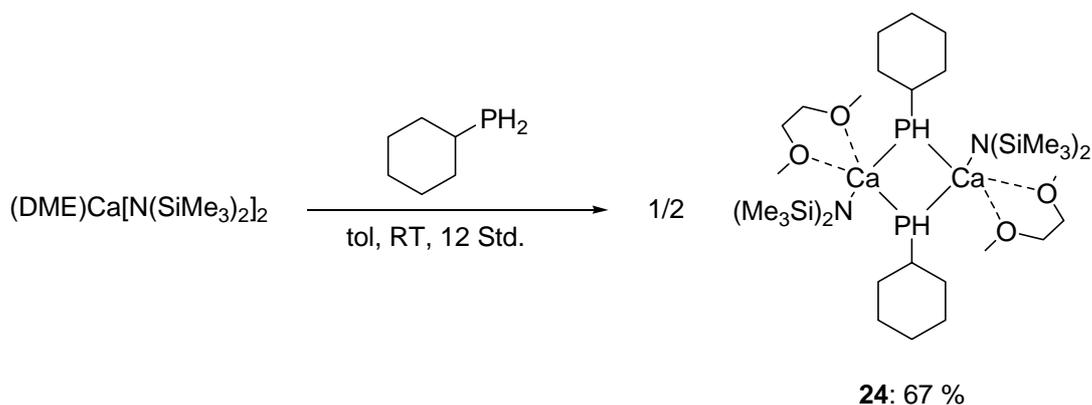
Kaliumatomen be-

tragen im Mittel 80.73° (K-P-K) und variieren von $80.14(4)^\circ$ (K1-P2-K2) bis $81.21(4)^\circ$ (K1-P1-K2). Mit den beiden an das Phosphoratom gebundenen Siliciumatomen wird ein

durchschnittlicher Bindungswinkel von 115.85° eingeschlossen. Die Streuung ist mit Werten von $115.06(7)$ ($\text{Si}3\text{-P}2\text{-Si}4$) und $116.63(8)^\circ$ ($\text{Si}1\text{-P}1\text{-Si}2$) recht groß. Die Bindungswinkel, die das Kaliumatom mit den Phosphoratomen aufspannt, liegen bei Werten von $99.07(4)$ ($\text{P}1\text{-K}2\text{-P}2$) und 99.38° ($\text{P}1\text{-K}1\text{-P}2$) und betragen im Mittel 99.26° . Mit einem Betrag des Diederwinkels $\text{K}1\text{-P}1\text{-K}2\text{-P}2$ von $0.96(4)^\circ$ ist das zentrale Vierringmotiv fast ideal planar. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von Verbindung **23** ist ein Singulett bei $\delta = -365.2$ ppm zu erkennen.

2.4.2 Bis[(dimethoxyethan-*O,O'*)calcium-bis(trimethylsilyl)amid(μ -cyclohexylphosphanid)] **24**

24 kann durch Umsetzen von Cyclohexylphosphan mit (Dimethoxyethan-*O,O'*)calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] in Toluol dargestellt werden (Schema 25). Durch Kühlen auf -30°C



Schema 25: Darstellung von **24**.

können gelbe Kristalle, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet sind, erhalten werden. In Abb. 36 ist die Festkörperstruktur eines Moleküls **24** dargestellt. **24** kristallisiert als inversionssymmetrisches Dimer, wobei das zentrale Strukturmotiv der alternierende Ca-P-Vierring ist. Dabei ist das Calciumatom fünffach durch je zwei Sauerstoffatome des Lösungsmittels, zwei Phosphoratom und das Stickstoffatom des Amid-Restes koordiniert. Für das Phosphoratom resultiert eine pseudo-tetraedrische Koordination, die von den beiden Calciumatomen, dem Kohlenstoffatom des aliphatischen Cyclohexylrestes sowie dem Wasserstoffatom aufgebaut wird.

Die Bindungslängen der Ca-P-Bindungen betragen für Ca-P $2.958(1)$ Å bzw. für Ca-P' $2.9878(9)$ Å. Der Abstand des Stickstoffatoms der Bis-(trimethylsilyl)-amid-Gruppe vom Calciumatom beträgt $2.313(2)$ Å. Das Wasserstoffatom konnte durch Differenzfourieranalyse lokalisiert und isotrop verfeinert werden. Die Bindungslänge zum Phosphoratom beträgt

1.33(2) Å.

Der zentrale Vierring stellt mit Winkeln am Calciumatom von $82.04(4)^\circ$ (P-Ca-P') und am Phosphoratom von $97.96(4)^\circ$ (Ca-P-Ca') eine Raute dar. Durch das Vorhandensein eines Inversionszentrums ist der Ring naturgemäß völlig planar. Die beiden Substituenten am Phosphoratom – der Cyclohexylring und das Wasserstoffatom – schließen mit dem Phosphoratom einen Winkel von $97.7(5)^\circ$ ein (C11-P-H), während die Sauerstoffatome des Lösungsmittelmoleküles DME mit dem Calciumatom einen Winkel von $66.53(6)^\circ$ bilden. Der Amidsubstituent schließt über das Calciumatom mit den Sauerstoffatomen Winkel von

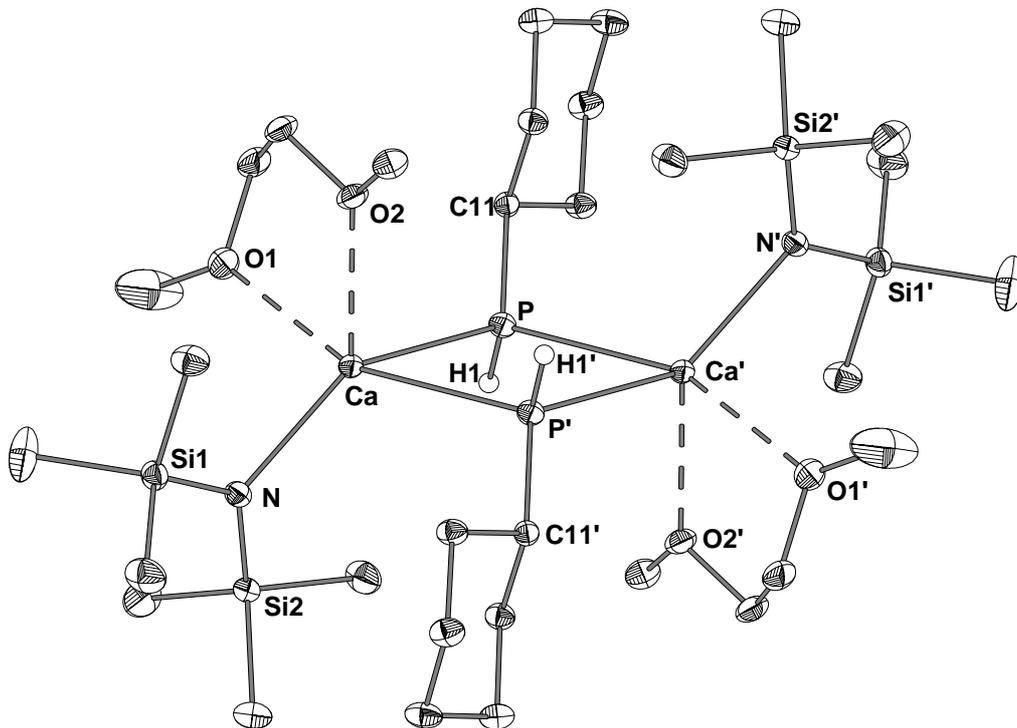


Abb. 36: ORTEP-Plot eines Moleküles **24**. Die Thermal ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 %. Die Wasserstoffatome sind bis auf die am Phosphor gebundenen aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ca-P^{a)} 2.973, Ca-O(1-2)^{a)} 2.440, Ca-N 2.312(2), P-H 1.33(2); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Ca-P-Ca' 97.96(4), P-Ca-P' 82.04(4). ^{a)} Durchschnittswerte.

$89.98(6)^\circ$ (N-Ca-O1) bzw. $134.35(6)^\circ$ ein (N-Ca-O2) und ist somit deutlich schief an das Calciumatom koordiniert. Dabei steht der Amidrest in pseudo-axialer Konfiguration.

2.5 Darstellung und spektroskopische Charakterisierung von Übergangsmetall- und Lanthanoidphosphaniden

2.5.1 Einleitung

Im Gegensatz zu den im Voranstehenden diskutierten Haupt- und Nebengruppencyclopentadieniden sind nur relativ wenige Verbindungen mit dativen Metall-Phosphor-Bindungen bekannt. Neben Yttriumphospholiden wie z. B. $(\eta^5\text{-Me}_4\text{C}_4\text{P})\text{Y}(\mu^2\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{DME})$ ^[102] sind vor allem Cp-substituierte Verbindungen in der Literatur erwähnt. Dazu zählen $\text{BrY}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2]_2$,^[103] $[\text{Y}(\eta^5:\eta^1\text{-CpSiMe}_2\text{NCMe}_3)(\text{PMe}_3)(\mu\text{-H})]_2$,^[104] oder $[1,3\text{-(SiMe}_3\text{)Cp}]_2\text{Y}[\text{P}(\text{H})\text{Si}(t\text{-Bu})_3]$.^[110b] Mechanistische Untersuchungen zur Darstellung von Yttriumphosphaniden wurden anhand der Verbindungen $[1,3\text{-(SiMe}_3\text{)Cp}]_2\text{Y}[\mu\text{-P}(\text{H})\text{Si}(t\text{-Bu})_3](\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_2$, $[1,3\text{-(SiMe}_3\text{)Cp}]_2\text{Y}[\mu\text{-P}(\text{H})\text{Si}(t\text{-Bu})_3]_2\text{Li}(\text{THF})_2$, $[1,3\text{-(SiMe}_3\text{)Cp}]_2\text{Y}[\text{P}(\text{H})\text{Si}(t\text{-Bu})_3](\text{THF})$ und $1,3\text{-(SiMe}_3\text{)Cp}]_2\text{Y}[\mu\text{-P}(\text{H})\text{Si}(t\text{-Bu})_3]_2\text{K}(\text{C}_6\text{H}_6)$ von *Westerhausen et al.* durchgeführt.^[105] Außerdem gelang die Synthese von $[1,3\text{-(SiMe}_3\text{)Cp}]_2\text{Y}(\mu\text{-PH}_2)_2[\mu\text{-Li}(\text{TMEDA})]\text{Cl}$.^[106] Es wurden auch Verbindungen beschrieben, bei denen der Phosphanid-Ligand über ein verbrückendes Siliciumatom direkt mit dem Cp-System verbunden ist, wie z. B. in $[\text{CpMe}_4\text{SiMe}_2(\mu\text{-PPh})\text{Y}]_2$ oder $[\text{CpMe}_4\text{SiMe}_2(\mu\text{-PPh})][\text{CpMe}_4\text{SiMe}_2(\mu\text{-PPh})(\mu\text{-H})_2\text{Y}_2] \cdot 2 \text{ THF}$.^[107] Die einzigen bisher charakterisierten Yttrium-triphosphanide sind $[(2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{P}]_3\text{Y}$,^[108] $(\text{THF})_2\text{Y}[\text{P}t\text{-Bu}_2]_3$,^[109] sowie $\{\text{Y}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_3\}_2$.^[110] Außerdem finden sich die Komplexe $\text{YCl}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]_2$,^[111] $\{\text{Y}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]_2\}$,^[112] $\{[\text{P}_2\text{N}_2]\text{Y}\}_2(\mu\text{-Cl})_2$,^[113] sowie die Phosphanamide $[(\text{Ph}_2\text{P})\text{NPh}]_3\text{Y}$ ^[114] oder $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}]_3\text{Y}$ ^[115] in der Literatur. Anwendung fanden Yttrium- neben anderen Lanthanoidphosphaniden als Katalysatoren bei der Synthese von Phosphinoalkenen (z.B. mit $[\text{Cp}^*_2\text{Y}(\text{HPPH}_2)]_2$)^[116] oder bei der Darstellung von terminalen Phosphan-Polyethylenen (z.B. mit $\text{Cp}^*_2\text{Y}(\text{PPh}_2)_2$).^[117]

Aufgrund der Tatsache, dass Yttrium zu 100 % den Kernspin $I = \frac{1}{2}$ aufweist, sind in den ³¹P-NMR-Spektren interessante Kopplungsmuster zu erwarten, die eine Aussage über die Struktur erlauben sollten.

Ebenfalls sind einige Verbindungen mit Scandium-Phosphor-Bindungen bekannt wie z.B. subvalentes $[\text{Sc}(\text{P}_3\text{C}_2t\text{-Bu}_2)]_2$ ^[118] und die formale Sc-(I)-Verbindung $[(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2t\text{-Bu}_2)_2\text{Sc}_2(\mu\text{-}\eta^6:\eta^6\text{-P}_3\text{C}_3t\text{-Bu}_3)]$.^[119] Beispiele mit echten dativen Bindungen zwischen einer Phosphaneinheit

und dem Scandiumatom stellen z.B. $(\text{Cp}^*\text{ScI}_2)_2(\text{Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PMe}_2)_2$,^[120] $\text{ScR}_2(\text{THF})[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{-Pr}_2)_2]$ (mit $\text{R} = \text{Cl}, \text{Et}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3$)^[121] sowie die Cp-Komplexe $\text{CpScR}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]$ (mit $\text{R} = \text{Cl}, \text{Me}, \text{Ph}, \text{BH}_4$),^[122] $\{(\text{CH}_3)_2\text{Si}[(3-t\text{-Bu})\text{Cp}]_2\text{Sc}(\text{PMe}_3)\}_2(\mu\text{-Te})$,^[123] $\text{Sc}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]$ und $\text{Sc}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{PMe}_2)]$ ^[124] dar.

Von dreiwertigen Ytterbiumkomplexen, die eine formale Bindung zwischen dem Ytterbium- und dem Phosphoratom beinhalten, sind nur eine Handvoll Komplexe bekannt, die im Nachfolgenden aufgelistet sind: $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}]\text{YbCl}[\text{CH}(\text{PPh}_2\text{N}(\text{SiMe}_3))]$,^[125] $[\text{P}_2\text{N}_2]\text{YbPh}$,^[113] $[(\text{Ph}_2\text{P})\text{NPh}]_3\text{Yb}$,^[114] $\text{Cp}_3\text{Yb}(\text{PEt}_3)$,^[126] und $\text{Cp}^*_2\text{YbCl}(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2)$.^[127]

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass für die interessierenden Metalle zwar Verbindungen bekannt sind, bei denen dative Phosphor-Metall-Bindungen präsent sind, sei es durch η^5 - oder η^6 -Bindungen durch Koordination eines phosphorhaltigen, aromatischen Ringsystems oder durch dative σ -Koordination eines gesättigten Phosphans. Für die Klasse der Metallphosphanide, bei denen aus einem Phosphan durch Abstraktion eines Protons das basischere Phosphanid generiert wird, stellen die von *Westerhausen et al.* beschriebenen Yttriumphosphanide die einzigen Vertreter dar, die sich durch außerordentliche spektroskopische Eigenschaften auszeichnen. Zur Erweiterung dieses Synthesekonzepts wird im Folgenden versucht, die im Vorangegangenen synthetisierten Übergangsmetall- und Lanthanoidcyclopentadienide durch Metathesereaktion mit einem Alkalimetalltrialkylphosphanid umzusetzen und somit die Substanzklasse der Übergangsmetallphosphanide zu erweitern.

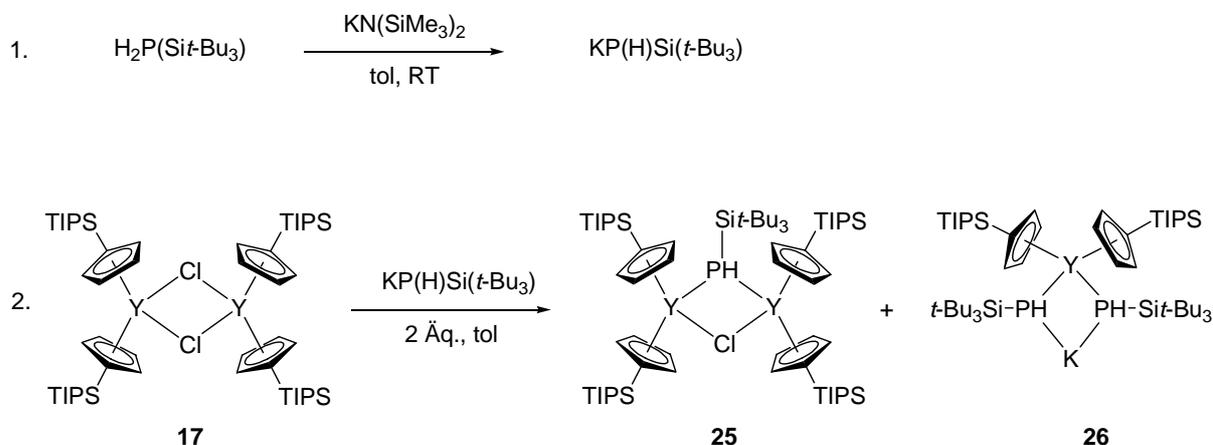
2.5.2 Umsetzung des Yttrocens **17** mit Kaliumphosphaniden

Die Umsetzung des Yttrocens **17** mit Kaliumtriisopropylsilylphosphanid erfolgte auf drei unterschiedlichen Reaktionswegen.

2.5.2.1 Umsetzung mit zuvor generiertem Kaliumphosphanid

Zunächst wurde das Phosphanid durch Deprotonierung des entsprechenden Phosphans mit Kalium-bis(trimethylsilyl)amid dargestellt. Nach dessen Isolierung durch Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im ÖPV wird das Phosphanid quantitativ als farbloses, pyrophores Pulver erhalten.^[96] Im Anschluss daran wird das Phosphanid erneut in Toluol suspendiert und zu einer äquimolaren Lösung des Yttrocens **17** überführt (Schema 26, 27 und 28). In den ³¹P-NMR-Spektren lassen sich die entstandenen Yttriumphosphanid-Spezies neben großen Anteilen des wieder protonierten Phosphans spektroskopisch nachweisen.

Bei der Reaktion von **17** mit zwei Äquivalenten KP(H)Si(*t*-Bu)₃ ist die Stöchiometrie so



Schema 26: Reaktionen des Yttrocens **17** mit zuvor generierten Kalium-tri-tert-butylsilylphosphanid.

bemessen, dass je ein Äquivalent Yttrium mit einem Äquivalent Phosphanid zur Reaktion kommt (Schema 26). In den ³¹P-Spektren lassen sich jedoch keine Spezies nachweisen, bei denen an ein Yttriumatom eine einzelne Phosphanideinheit gebunden ist (Abb. 37). Aus dem Protonen entkoppelten Spektrum kann vielmehr darauf geschlossen werden, dass als Hauptprodukt eine Spezies **25** entsteht, bei der eine Phosphanideinheit überbrückend zwischen zwei Yttriumatomen eingebaut ist: Hier ist ein Triplett bei $\delta = -237.2$ ppm erkennbar, das eine Kopplungskonstante von $J_{\text{Y-P}} = 61.5$ Hz besitzt. Somit kann auf zwei

äquivalente Yttriumatome geschlossen werden, die direkt an das Phosphoratom gebunden sind. Im Protonen gekoppelten Spektrum spaltet dieses Triplet in ein Dublett von Triplets mit einer Kopplungskonstante von $J_{P-H} = 185.5$ Hz auf, was auf die Anwesenheit eines am Phosphoratom gebundenen Wasserstoffatoms schließen lässt. Beide Kopplungskonstanten stimmen mit den Größenordnungen überein, die auch schon für andere Yttriumphosphanid-Spezies beschrieben wurden.^[105] Somit wurde formal ein Chloratom des Yttrocens **17** durch eine Phosphanideinheit ersetzt.

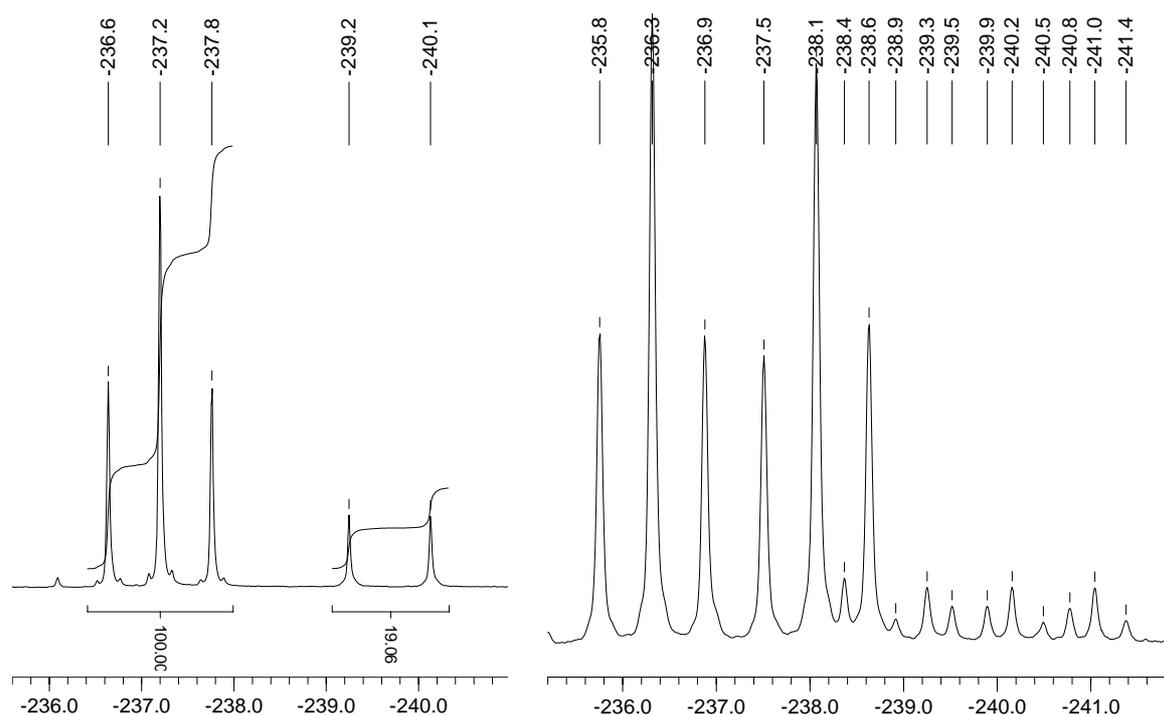
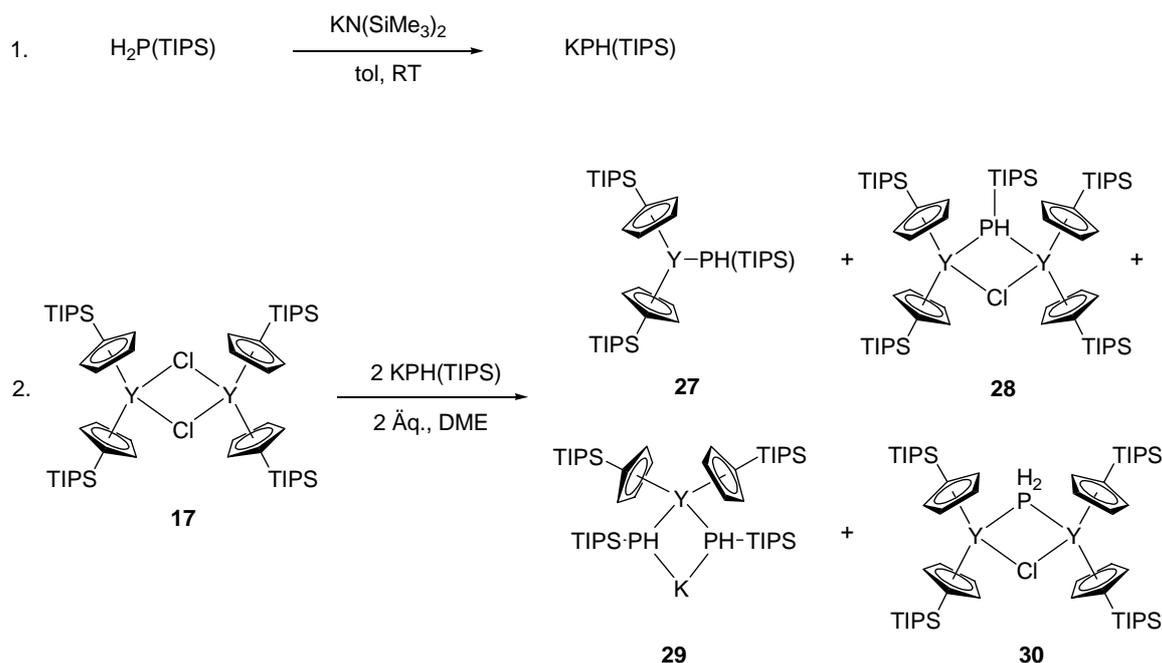


Abb. 37: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Umsetzung von Yttrocen **17** mit $\text{KP}(\text{H})\text{Si}(\text{t-Bu})_3$ zur Identifikation der Yttriumphosphanid-Spezies **25** und **26** (67.84 MHz, C_6D_6 , 20 °C).

Als Nebenprodukt kann im Verhältnis von ca. 5 : 1 zum Hauptprodukt **25** aus den ^{31}P -NMR-Spektren auch die Yttriumphosphanid-Spezies **26** identifiziert werden. Das Vorhandensein eines Dubletts bei $\delta = -239.7$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $J_{Y-P} = 96.7$ Hz lässt auf eine Spezies schließen, bei der ein Phosphoratom an ein Yttriumatom gebunden ist. Aus den zusätzlichen Informationen, die sich aus den Protonen gekoppelten Spektren ergeben, kann dieser Sachverhalt weiter aufgeklärt werden: Erkennbar ist ein komplexes Kopplungsmuster, das für die Yttriumphosphanid-Spezies **26** spricht, die ein $\text{AA}'\text{XX}'\text{M}$ -Spinsystem aufweist. Eine andere, aufgrund des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrums mögliche Verbindung wäre eine zum Yttriumphosphanid **27** (Schema 27) analoge Verbindung, die jedoch aus NMR-spektroskopischer Sicht ein AMX -Spinsystem darstellt. Somit wäre ein Spektrum niedrigerer Ordnung zu erwarten.

Die Umsetzung von zwei Äquivalenten des zuvor generierten KPH(TIPS) mit einem



Schema 27: Umsetzung des Yttrocens **17** mit zuvor generiertem Kaliumtriisopropylsilylphosphanid.

Äquivalent des binuclearen Yttrocens **17** in DME (Schema 27) liefert ein komplexes Reaktionsgemisch, das ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

Durch die Auswertung der Spektren ist die Identifikation von vier Yttriumphosphanid-Spezies möglich. Als Hauptprodukt entsteht bei dieser Reaktion das einkernige Yttriumphosphanid

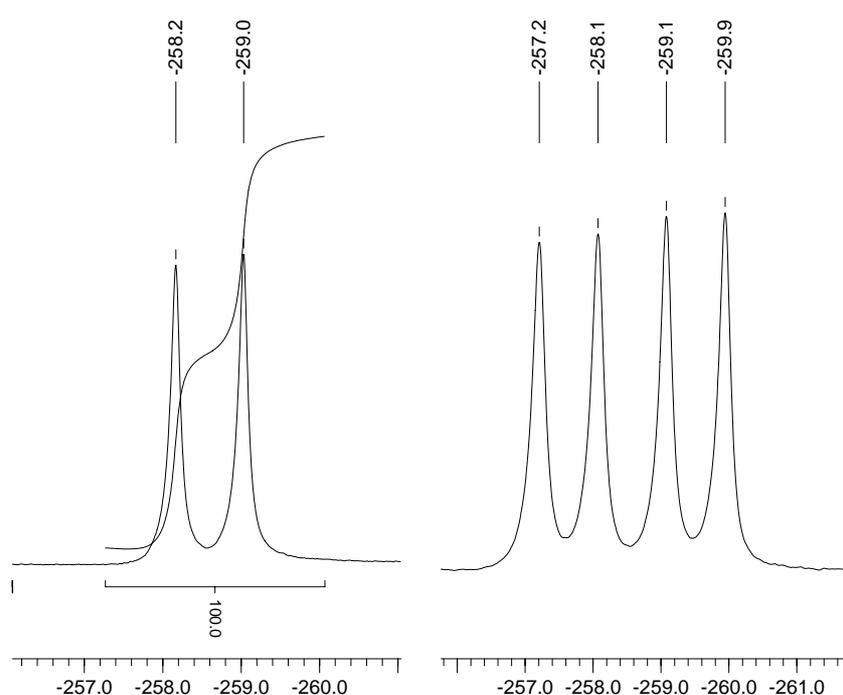


Abb. 39: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^{31}P -NMR-Spektrum des Yttriumphosphanids **27** (67.84 MHz, C_6D_6 , 20 °C).

27, bei dem nur eine Phosphanid-Funktionalität an ein Yttriumatom gebunden ist. Hierbei liegt ein zuvor schon angedachtes AMX-Spinsystem mit zwei verschieden großen Kopplungskonstanten $J_{\text{Y-P}}$ sowie $J_{\text{P-H}}$ vor. Im Protonen entkoppelten $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum ist somit nur ein Dublett bei $\delta = -208.6$ ppm mit

$J_{Y-P} = 94.6$ Hz sichtbar. Die weitere Dublettierung des Signals im Protonen gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum mit $J_{P-H} = 204.5$ Hz macht die Identifikation der Yttriumphosphanid-Spezies **27** plausibel (Abb. 39).

Als Nebenprodukt mit dem durch Integration bestimmten größten Mengenanteil ($\sim 52\%$ bezüglich des Hauptproduktes **27**) kann die Y-P-Spezies **28** nachgewiesen werden. **28** besitzt in Analogie zu oben beschriebener Tri(tert)butylsilyl-Spezies **25** ein AMX_2 -Spinsystem mit den Kopplungskonstanten J_{Y-P} und J_{P-H} . Somit ist wiederum ein Triplett in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bzw. ein Dublett von Triplets in den Protonen gekoppelten Spektren aufzufinden. Das Signalmuster ist identisch zu dem für Verbindung **25** in Abb. 37 abgebildeten Spektrum. Aufgrund des verwendeten Lösungsmittels (DME) ist eine deutliche Tieffeldverschiebung der Resonanzen im Vergleich zu der bis auf die Substituenten des Siliciumatoms identischen Verbindung **25** zu beobachten: Das Triplett im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum erscheint bei $\delta = -223.2$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $J_{Y-P} = 65.5$ Hz. Die Phosphoratome koppeln mit den Protonen mit $J_{P-H} = 198.9$ Hz.

Des Weiteren kann als Nebenprodukt mit einem Mengenanteil von etwa 25% bezüglich des Hauptproduktes **27** die Yttriumphosphanid-Spezies **29** ausgemacht werden, die in Analogie zu schon oben beschriebenem Yttriumphosphanid **26** als $\text{AA}'\text{XX}'\text{M}$ -Spinsystem im Protonen

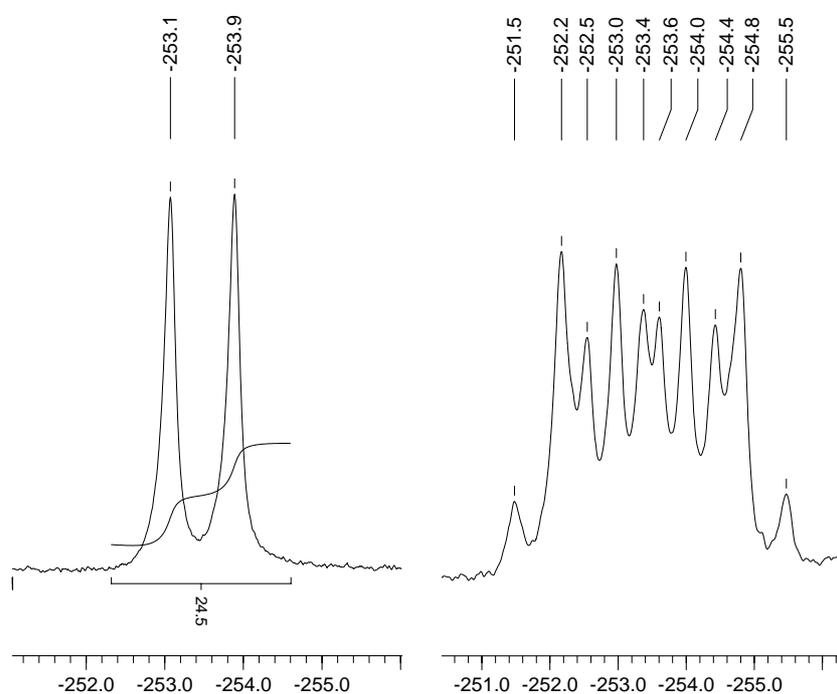


Abb. 40: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^{31}P -NMR-Spektrum des Yttriumphosphanids **29** (67.84 MHz, C_6D_6 , 20°C).

gekoppelten ^{31}P -NMR-Experiment ein Spektrum höherer Ordnung ergibt (Abb. 40). Aufgrund des verwendeten Lösungsmittels ist auch bei dieser Resonanz eine veränderte chemische Verschiebung ($\delta = -253.5$) bei der bis auf die Substituenten am Siliciumatom identischen Spezies **26** aus vorher beschriebenen

Experiment zu beobachten. Aus dem Dublett im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit einer Kopplungskonstante $J_{Y-P} = 89.3$ Hz kann geschlussfolgert werden, dass mindestens ein

Phosphoratom an nur ein Yttriumatom gebunden ist. Dabei ist davon auszugehen, dass die Kopplungskonstante der Phosphoratome untereinander ${}^2J_{P-P}$ gleich null ist. Das Auftreten des Kopplungsmusters höherer Ordnung im Protonen gekoppeltem Spektrum macht die Anwesenheit von zwei Phosphanidfragmenten, die jeweils ein Proton gebunden haben, plausibel.

In sehr geringer Konzentration ($\sim 4\%$ im Vergleich zur Hauptkomponente) tritt im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -

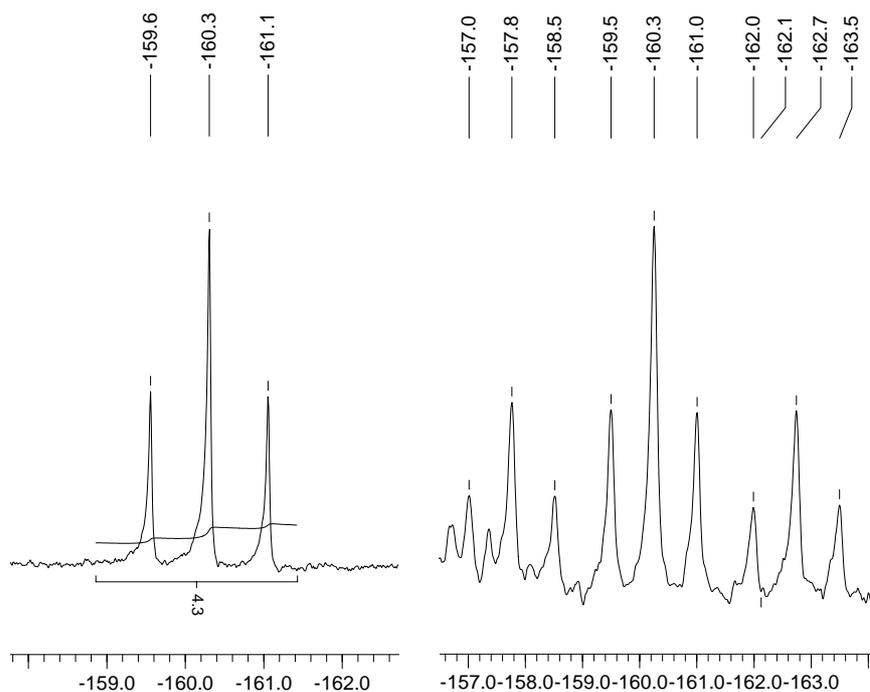
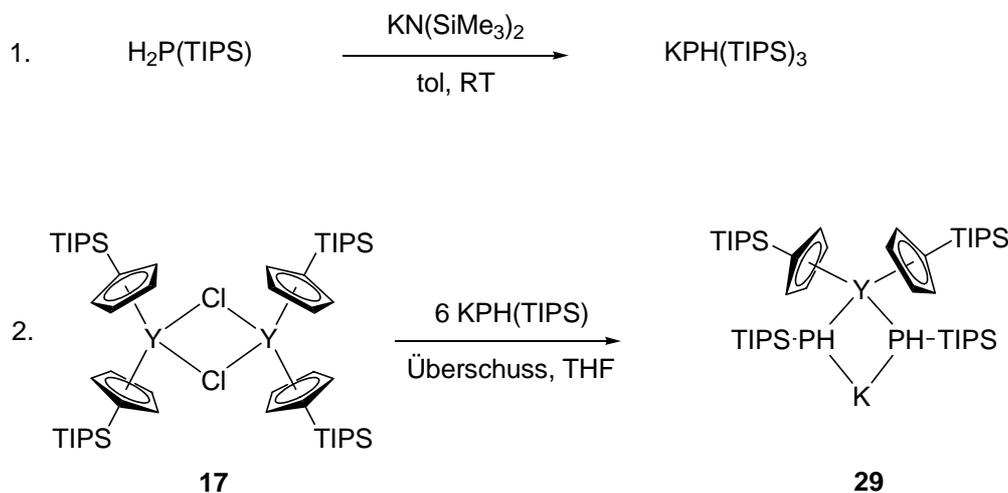


Abb. 41: ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Yttriumphosphanids **30** (67.84 MHz, C_6D_6 , 20 °C).

NMR-Spektrum auch ein Triplet bei $\delta = -160.3$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $J_{Y-P} = 82.0$ Hz auf. Führt man ein Protonen gekoppeltes ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Experiment durch, ist eine weitere Aufspaltung in weitere Triplets zu beobachten (Abb. 41). Die Kopplungskonstante für die P-

H-Kopplung fällt mit $J_{P-H} = 272.1$ Hz vergleichsweise groß aus. Durch das Kopplungsmuster – Tripletterung im Protonen entkoppelten Spektrum – ist die Annahme von zwei an das Phosphoratom gebundenen Ytrocen-Fragmenten gerechtfertigt. Die weitere Tripletterung im gekoppelten Spektrum weist darauf hin, dass zwei Protonen am Phosphoratom gebunden sein müssen. Somit ist eine Spezies **30** anzunehmen. Über die Anwesenheit des freien PH_2^- -Anions können nur Spekulationen angestellt werden. Eine Erklärung wäre die Abspaltung eines Silylrestes durch Hydrolyse.

Bisher konnte gezeigt werden, dass bei stöchiometrischer Umsetzung des Yttrocens **17** mit Phosphaniden im Verhältnis 1 : 1 oder 1 : 2 in keinem Fall eine Spezies bevorzugt synthetisiert werden konnte. Deshalb wurde ein Überschuss (6 Äquivalente, d.h. 3



Schema 28: Umsetzung des Yttrocens **17** mit einem Überschuss Kaliumtriisopropylsilylphosphanid.

Phosphanide pro Yttriumatom) von $\text{KPH}(\text{TIPS})$ mit dem Yttrocen **17** in THF zur Reaktion gebracht (Schema 28).

Neben viel, nicht umgesetzten, freiem Triisopropylsilylphosphan und nicht umgesetztem, freiem Kaliumphosphanid kann dabei als einzige Spezies das Yttriumphosphanid **29**, das nachweislich zwei gebundene Phosphanidspezies trägt, identifiziert werden. Dabei ist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Dublett bei $\delta = -240.9$ ppm zu beobachten. Die Kopplungskonstante hierbei beträgt $J_{\text{Y-P}} = 94.7$ Hz. Die weitere Aufspaltung zu einem Spektrum höherer Ordnung (vergleichbar mit Abb. 40) beruht wiederum auf dem Spinsystem $\text{AA}'\text{XX}'\text{M}$ und konnte auch schon bei den Experimenten, die in den Lösungsmitteln Toluol und DME durchgeführt wurden, beobachtet werden. Somit ist erneut die unterschiedliche chemische Verschiebung der Spezies zu erklären.

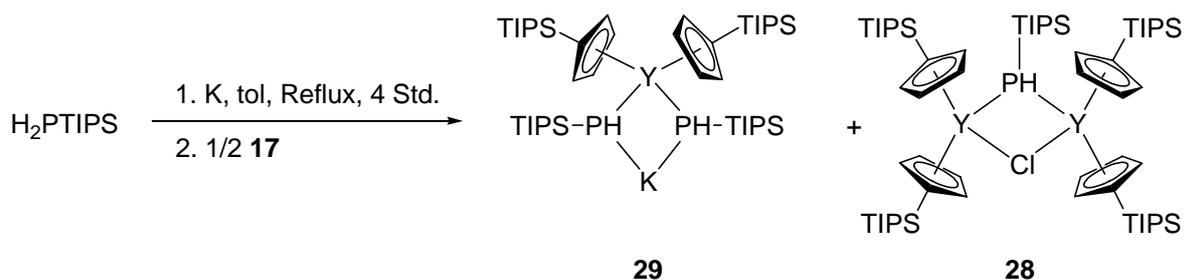
2.5.2.2 Umsetzung durch Generierung des Phosphanids mit Kalium

Der in Schemata 29, 30 und 31 skizzierte Syntheseweg, nämlich das Kaliumphosphanid zunächst durch Kochen mit Kalium in Toluol zu erzeugen und anschließend das Yttrocen **17** zuzugeben, liefert ähnliche Resultate wie bei den Umsetzungen mit dem Kaliumphosphanid, das durch Deprotonierung durch ein Amin erhalten wurde.

Die Reaktion wurde mit drei unterschiedlichen Stöchiometrien durchgeführt: Ausgehend von gleich bleibend einem Äquivalent Phosphan wird der Anteil des binuclearen Yttrocens **17**

variiert. Die Reaktion wird mit einem halben Äquivalent – dabei kommt auf je ein Yttriumatom je ein Phosphoratom – mit einem viertel Äquivalent sowie mit einem Überschuss des Yttrocens (1 Äquivalent) durchgeführt.

Die Umsetzung des Phosphanids mit einem Halben Äquivalent Yttrocen **17** (Schema 29) und somit einem Verhältnis von Y : P = 1 : 1 liefert vergleichbare Ergebnisse wie sie bei gleicher Stöchiometrie durch Umsetzung mit zuvor generiertem Kaliumphosphanid erhalten werden

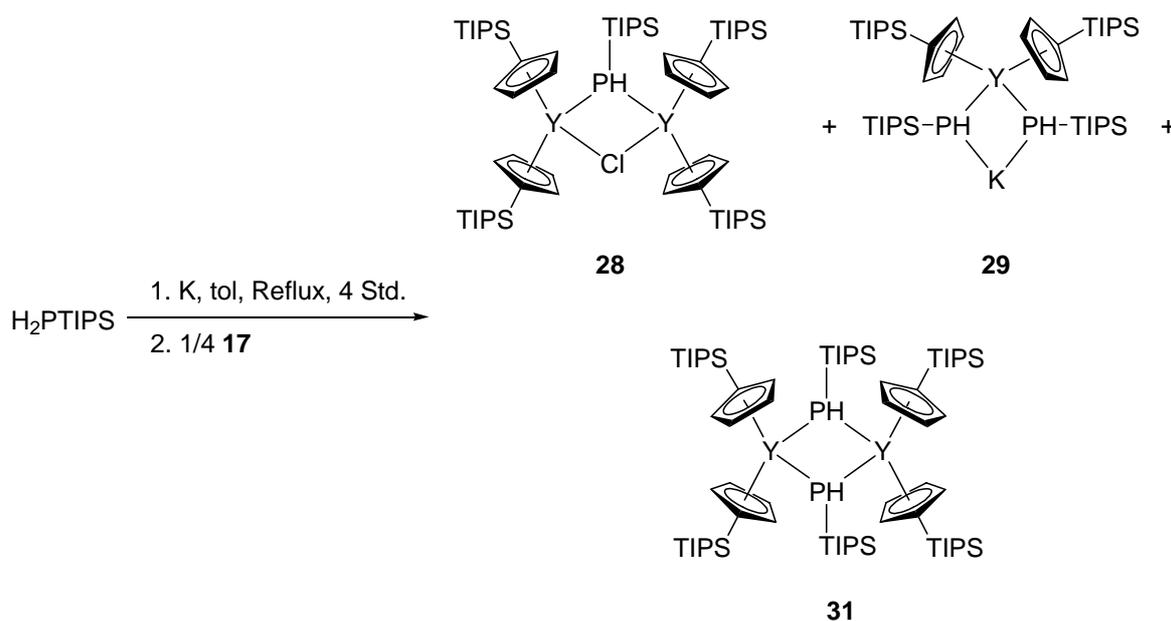


Schema 29: Umsetzung eines halben Äquivalents des Yttrocens **17** mit durch Kochen mit elementarem Kalium erzeugtem Kaliumphosphanid.

konnten. Als Produkte können über die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^{31}P -NMR-Spektren die Yttriumphosphanid-Spezies **28** und **29** im Verhältnis 1 : 3 nachgewiesen werden. Die Resonanzen sind in ihrer Multiplizität mit den bereits oben diskutierten identisch, im Falle der Verbindung **28** hat auch das Lösungsmittel (Toluol) keinen Einfluss auf die chemische Verschiebung. Das Signal, das das Yttriumphosphanid **28** repräsentiert, tritt als Triplett im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - bzw. als Dublett von Triplets im ^{31}P -NMR-Spektrum ($J_{\text{Y-P}} = 65.6$ Hz, $J_{\text{P-H}} = 199.2$ Hz) bei $\delta = -223.1$ auf. Das Signal der Spezies **29** hingegen zeigt eine Lösungsmittelabhängigkeit. Die Resonanz des im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheinenden Dubletts ($J_{\text{Y-P}} = 65.6$ Hz) liegt bei $\delta = -247.4$ und liegt in der Mitte der für die analogen, in DME. bzw. THF erhaltenen Spezies beobachteten Resonanzen. Im Protonen gekoppelten Spektrum ist eine weitere Aufspaltung zu einem zu Abb. 40 analogen Multipllett zu erkennen.

Bei der Umsetzung des Phosphanids mit unterstöchiometrischen Mengen des Yttrocens **17** (1/4 Äquivalent des Yttrocens und somit zwei Äquivalente Phosphanid pro Äquivalent Yttrium, Schema 30) sind für die gerade eben besprochenen Yttriumphosphanid-Spezies **28** und **29** genau die umgekehrten Mengenverhältnisse beobachtbar. Das Hauptprodukt bildet diesmal **28**; die Spezies **29** wird zu ca. 38 % bezüglich des Hauptproduktes gebildet. Die spektroskopischen Eigenschaften der erhaltenen Spezies sind mit denen im voranstehend beschriebenen Experiment identisch. Erstaunlicherweise kann hier zusätzlich eine neue, bisher nicht nachweisbare Yttriumphosphanid-Spezies **31** als Nebenprodukt zu ca. 25 %

bezüglich des Hauptproduktes in den NMR-Spektren identifiziert werden (Abb. 42). Das



Schema 30: Umsetzung eines viertel Äquivalents des Yttrocens **17** mit durch Kochen mit elementarem Kalium erzeugtem Kaliumphosphanid.

Triplet, das bei $\delta = -197.9$ im Protonen entkoppelten ^{31}P -Spektrum erscheint, weist auf zwei direkt gebundene Yttriumatome pro Phosphoratome hin. Führt man ein Protonen gekoppeltes

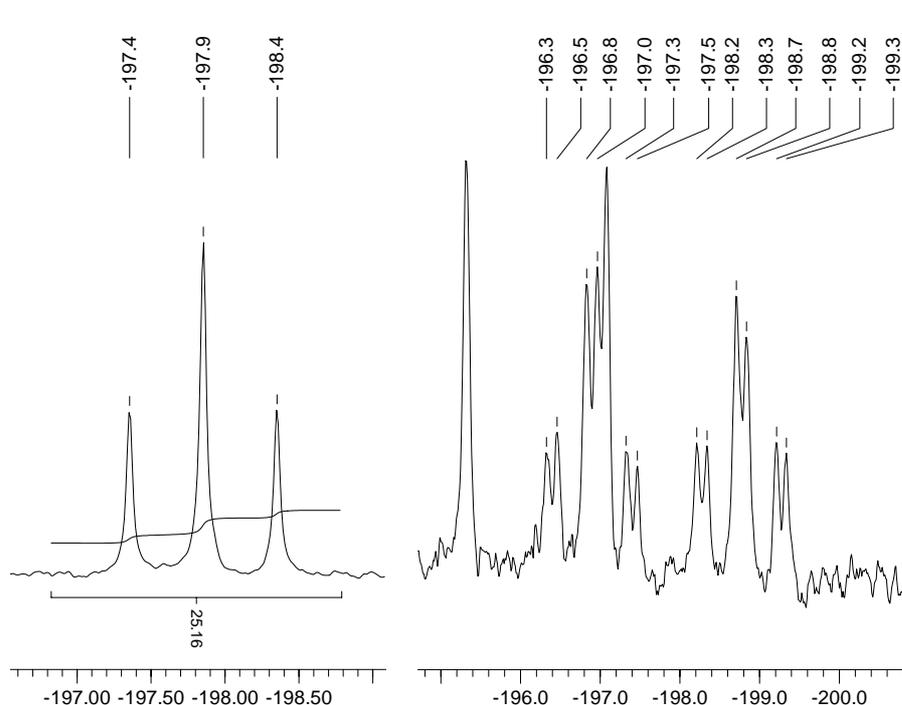


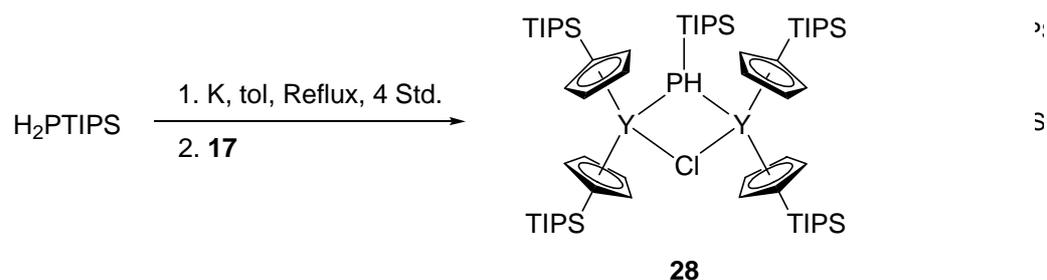
Abb. 42: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^{31}P -NMR-Spektrum der Yttriumphosphanid-Spezies **31** (67.84 MHz, C_6D_6 , 20 °C).

^{31}P -NMR-Experiment durch, ist eine weitere Aufspaltung in ein ddt zu beobachten. Das Signal wird von der Resonanz einer nicht näher charakterisierbaren Phosphanidspezies überlagert, die im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum ein Singulett bei $\delta = -198.2$ ergibt und im Protonen gekoppelten Spek-

trum in ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von $J_{\text{P-H}} = 192.8$ Hz aufspaltet. Das

Kopplungsmuster der Yttriumphosphanid-Spezies **31** kann erklärt werden, wenn man von einem AA'XX'M₂-Spinystem ausgeht und nur für die Kopplungskonstanten für die Y-P- sowie die P-H-Kopplung über eine bzw. drei Bindungen Beträge größer 0 annimmt und die Kopplungen der Wasserstoffatome zu den Yttriumatomen sowie der Wasserstoffatome untereinander vernachlässigt. Die Y-P-Kopplung ist aus den Protonen entkoppelten Spektrum mit $J_{Y-P} = 54.4$ Hz entnehmbar. Die Kopplung des Phosphoratoms zu seinem direkt gebundenen Wasserstoffatom liegt mit ${}^1J_{P-H} = 205.6$ Hz in Größenordnungen, die typisch für eine ${}^1J_{P-H}$ -Kopplung sind. Die weitere Dublettierung ist durch die Kopplung des Phosphoratoms zu dem an das gegenüberliegende Phosphoratom gebundenen Proton zu erklären. Für die Kopplungskonstante über drei Bindungen ${}^3J_{P-H}$ wird ein Wert von 14.4 Hz gefunden.

Die umgekehrte Variante der Reaktion, nämlich das Phosphanid unterstöchiometrisch einzusetzen, wurde ebenfalls durchgeführt. Dabei wird ein Äquivalent des Phosphanids mit



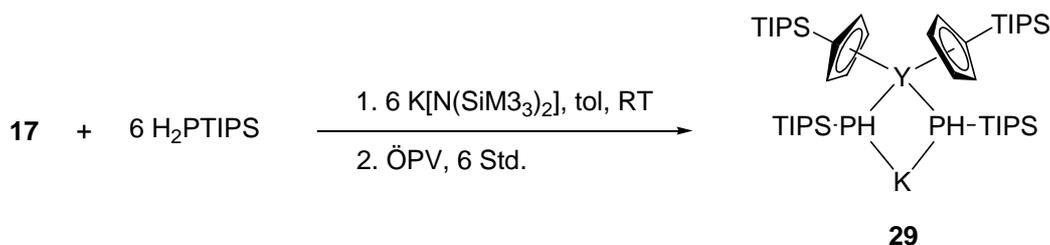
Schema 32: Umsetzung äquivalenter Mengen Kaliumphosphanid mit Ytrocen **17**.

einem Äquivalent des Ytrocens **17** in Toluol zur Reaktion gebracht (Schema 32). Somit kommt ein Phosphoratom auf zwei Äquivalente Yttrium. In den ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ist neben freiem Triisopropylsilylphosphan als einziges Reaktionsprodukt die Yttriumphosphanid-Spezies **28** nachweisbar.

2.5.2.3 Eintopfsynthese von Yttriumphosphaniden

Aufgrund der starken Hydrolyseempfindlichkeit der an den Reaktionen beteiligten Alkalimetall- und Yttriumphosphanid-Spezies wurde bei den voranstehend beschriebenen Reaktionen immer wieder beobachtet, dass große Teile des entstandenen Phosphanids durch Hydrolyse wieder zum ursprünglich eingesetzten Phosphan zurückreagierten. Deswegen ist es wünschenswert, unnötiges Öffnen der Reaktionsgefäße bei der Einsetzung der beteiligten Reagenzien zu vermeiden und somit die Möglichkeit auszuschließen, die generierten Spezies Luft oder Feuchtigkeit auch nur in Spuren auszusetzen. Die Möglichkeit eines

Eintopfverfahren zur Erzeugung der Yttriumphosphanide wird angestrebt. Diese Variante der Reaktion kann dadurch erreicht werden, dass das Yttrocen zusammen mit dem Triisopropylsilylphosphan vorgelegt wird und erst im Anschluss daran zur *in situ* Erzeugung des Phosphanids $K[N(SiMe_3)_2]$ in leichtem Überschuss zugegeben wird. Das bei der Reaktion entstehende Amin kann durch Trocknen des Reaktionsgemisches vollständig entfernt werden. Aus den vorangehenden Experimenten erschien es am vielversprechendsten, selektiv das



Schema 33: Eintopfverfahren zur Darstellung des Yttriumphosphanids **29**.

Diphosphanid-yttriat **29** darzustellen (Schema 33).

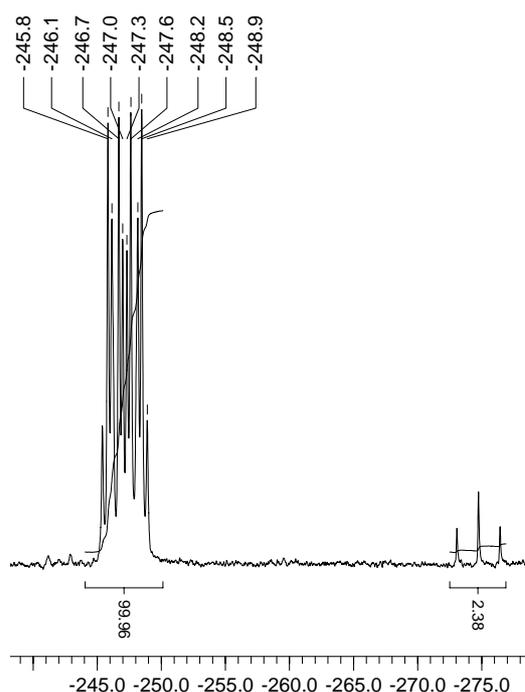


Abb. 43: ^{31}P -NMR-Spektrum des durch Eintopfsynthese generierten Yttriats **29** neben Spuren des eingesetzten Phosphans (67.84 MHz, C_6D_6 , 20 °C).

Die gezielte Generierung der Diphosphanidierten Spezies **29** wird durch Verwendung überschüssigen Phosphans und der Amid-Base gewährleistet. Die Aufarbeitung erfolgt durch Suspendieren des Rückstandes in Toluol und anschließende Filtration über eine Glasfritte. Dabei bleibt überschüssiges Kaliumtriisopropylsilylphosphanid als unlöslicher Niederschlag zurück, während die entsprechende Yttriumphosphanid-Spezies **29** in Toluol leicht löslich ist. Der Erfolg dieser Synthesemethode ist aus den ^{31}P -NMR-Spektren ersichtlich (Abb. 43). Als einziges Produkt kann neben vernachlässigbar kleinen Spuren des freien Triisopropylsilylphosphans nur das Yttriat **29** nachgewiesen werden, dessen spektroskopische Eigenschaften bereits im voranstehendem Teil

ausführlich besprochen wurden.

2.5.2.4 *Abschließende Bemerkungen*

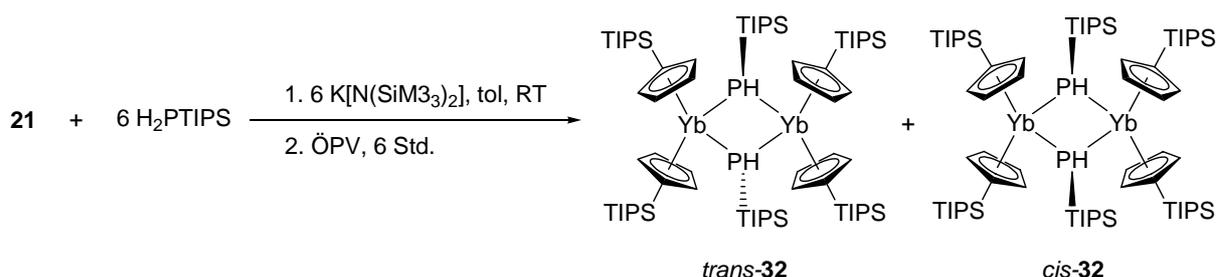
Bei allen durchgeführten Reaktionen wurden zur eindeutigeren Aufklärung der entstandenen Spezies Kristallisationsversuche aus den in den jeweiligen Reaktionen verwendeten Lösungsmitteln sowie aus Toluol und *n*-Pentan unternommen. In keinem Fall konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden, sondern stets amorphe, farblose Feststoffe, über die auch mittels CHN-Analytik keine weiteren Aussagen getroffen werden konnten. In unten aufgeführter Tabelle sind die ^{31}P -NMR-Eigenschaften der identifizierten Yttriumphosphanid-Spezies zusammenfassend aufgeführt.

Verbindung	Lösungs- mittel	Chem. Verschiebung	Spin- system	Beobachtete Multiplizität	$J_{\text{Y-P}}$	$^1J_{\text{P-H}}$	$^3J_{\text{P-H}}$
25	tol	-237.2	AXM ₂	dt	61.5	185.5	-
26	tol	-239.7	AA'XX'M	h. O.	96.7	n.b.	n.b.
27	DME	-208.6	AMX	dd	94.6	204.5	-
28	DME	-223.2	AXM ₂	dt	65.5	198.9	-
	tol	-223.1	AXM ₂	dt	65.6	199.2	-
29	DME	-253.5	AA'XX'M	h. O.	89.3	n.b.	n.b.
	THF	-240.9	AA'XX'M	h. O.	94.7	n.b.	n.b.
	tol	-247.4	AA'XX'M	h. O.	65.6	n.b.	n.b.
30	DME	-160.3	A ₂ X ₂ M	tt	82.0	272.1	-
31	tol	-197.9	AA'XX'M ₂	ddt	54.4	205.6	14.4

Tab. 17: Übersicht über die ^{31}P -NMR-spektroskopischen Eigenschaften der synthetisierten Yttriumphosphanide. Die chemische Verschiebung ist in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben.

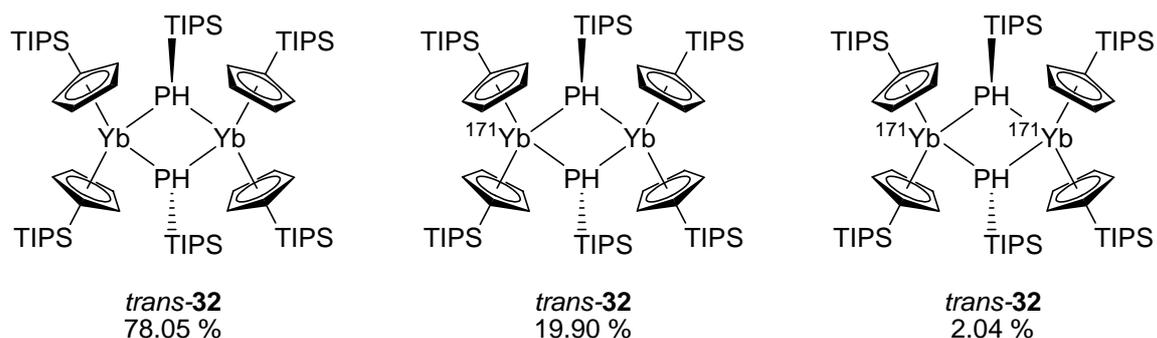
2.5.3 Ytterbiumphosphanide

In analoger Vorgehensweise zu oben beschriebener Eintopfsynthese wurde ein Äquivalent des Ytterbocens **21** mit einem Überschuss von Triisopropylsilylphosphan und Kalium-bis-(trimethylsilyl)amid (je 6 Äquivalente, also pro Ytterbiumatom 3 Phosphanideinheiten) zur Reaktion gebracht (Schema 35). Aus den ^{31}P -NMR-Spektren ist entnehmbar, dass die



Schema 35: Umsetzung des Ytterbocens **21** mit Triisopropylsilylphosphan nach dem Eintopfverfahren.

verbrückte Spezies **32** als *cis/trans*-Gemisch vorliegt. Ytterbium ist ein Element, das aus vielen Isotopen besteht. Von den stabilen Isotopen haben nur die Kerne ^{171}Yb ($I = 1/2$, 14.30 %) und ^{173}Yb ($I = -5/2$, 16.12 %) einen von Null verschiedenen Kernspin. Für die postulierten Verbindungen *cis*- und *trans*-**32** sind verschiedene Isotopomere denkbar (Schema 35). Als Hauptkomponente mit einem prozentualen Anteil von 78.05 % ist das Isotopomer zu



Schema 34: Mögliche ^{171}Yb -Isotopomere am Beispiel von *trans*-**32** und deren prozentuale Verteilung.

erwarten, bei dem beide Ytterbium-Kerne entweder einen Kernspin von 0 oder $-5/2$ besitzen. Somit ist für die spektralen Eigenschaften einer Yb-P-Spezies ein Singulett, das von einem durch den Anteil des ^{173}Yb -Nuklids verbreitertem Singulett überlagert wird, zu erwarten. Mit deutlich geringerer Wahrscheinlichkeit (19.90 %) ist die Yb-P-Spezies zu erwarten, bei der einer der beiden Ytterbium-Kerne das NMR-aktive Nuclid ^{171}Yb ist. Für diese Spezies ist somit in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ein Dublett zu erwarten, da das Phosphoratom direkt an

einen Kern mit einem Kernspin von $I = \frac{1}{2}$ gebunden ist. Mit einem Anteil von 2.04 % ist das Isotopomer mit zwei ^{171}Yb -Kernen von nur untergeordneter Bedeutung. Für diese Spezies ist in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ein Triplett zu erwarten. Aufgrund der geringen Häufigkeit dieser Spezies, sowie der schlechten Qualität der Spektren wird diese Spezies bei der Diskussion nicht berücksichtigt.

In der Tat können im Protonen entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta = -253.9$ und bei -254.3

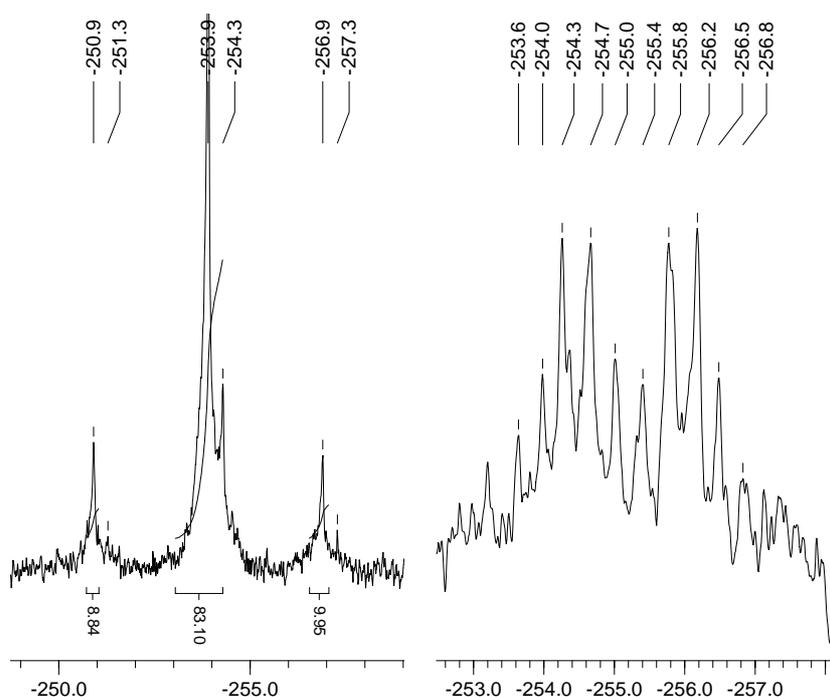


Abb. 44: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^{31}P -NMR-Spektrum des *cis/trans*-Gemisches von **32** (67.84 MHz, C_6D_6 , 20 °C).

identisch mit denen, die für die beiden Singulets beobachtet werden. Die Kopplungskonstante der beiden Dubletts ist mit 654 Hz in beiden Fällen identisch. Aufgrund der Überlagerung der Singulets bei $\delta = -253.9$ und -254.3 ist eine Integration zur Bestimmung des Mengenverhältnisses von *cis-32* : *trans-32* nur bedingt möglich und kann lediglich zu ca. 1 : 10 abgeschätzt werden. Betrachtet man die integralen Intensitäten des Singulets sowie des Dubletts bei $\delta = -253.9$ ppm, so kann ein Verhältnis von ca. 83 : 18 abgeschätzt werden, was dem errechneten Mengenverhältnis der Isotopomere recht nahe kommt.

Führt man Protonen gekoppelte ^{31}P -NMR-Experimente durch, so ist ein komplexes Signalmuster erkennbar, das aus der Überlagerung der beiden $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsysteme der Verbindungen *cis*- und *trans-32* resultiert.

zwei Singulets ausgemacht werden, die sich z. T. gegenseitig überlagern (Abb. 44). Außerdem sind neben diesen Singulets auch noch weitere, durch Kopplung mit dem NMR-aktiven ^{171}Yb -Kernen verursachte Dubletts zu beobachten. Die Schwerpunkte der chemischen Verschiebung der beiden Dubletts sind dabei

2.6 Untersuchungen zur Verwendung von 13a als Katalysator in der Ringöffnungspolymerisation von L-Lactid

2.6.1 Einleitung

Das Interesse an bioabbaubaren Polymeren ist in letzter Zeit stetig gestiegen. Die Vorteile, die bioabbaubare Polymere mit sich bringen, liegen auf der Hand: Synthetische, petrochemische Polymere hatten seit den 40er Jahren vergangenen Jahrhunderts unschätzbare Bedeutung, jedoch bleiben zwei Aspekte trotz all der Vorteile dieser Materialien ungeklärt. Zum einen werden petrochemische Polymere unter Verwendung nicht erneuerbarer Ressourcen hergestellt, zum anderen zeigen sie z. T. extreme Resistenz gegenüber Umwelteinflüssen und sind somit nur schwer abbaubar.^[128]

Von der Vielfalt bekannter Biopolymere finden im Besonderen lineare aliphatische Ester Verwendung, im Speziellen die auf Milchsäure (PLA) und Glykolsäure (PGA) basierenden Kunststoffe, sowie deren Copolymere (PLGA) (Abb. 45).^[129, 130, 131] Diese Kunststoffe zeichnen sich durch ihr Bioabbaubarkeit aus: Die Esterbindungen sind in gewissem Maße hydrolyseempfindlich gegenüber Wasser und Wärme; darüber hinaus entstehen beim Abbau in physiologischen Medien lediglich die nichttoxischen Abbauprodukte Milch- und Glykolsäure, die ihrerseits über den Citratzyklus als Wasser und Kohlendioxid ausgeschieden werden können. Als umweltfreundliche Polymere können PLAs aufgrund der Tatsache betrachtet werden, dass der zugrunde liegende Rohstoff Milchsäure durch Fermentation

erneuerbarer Ressourcen wie z. B. Mais oder Zuckerrüben gewonnen werden kann. Unter Ausnützung dieser attraktiven Zugänglichkeit der Rohstoffe wurde kürzlich von Dow Cargill LLC ein kostengünstiges, lösungsmittelfreies, kontinuierliches Verfahren zur Synthese von PLA aus Dextrose, die aus Mais gewonnen wird, entwickelt.

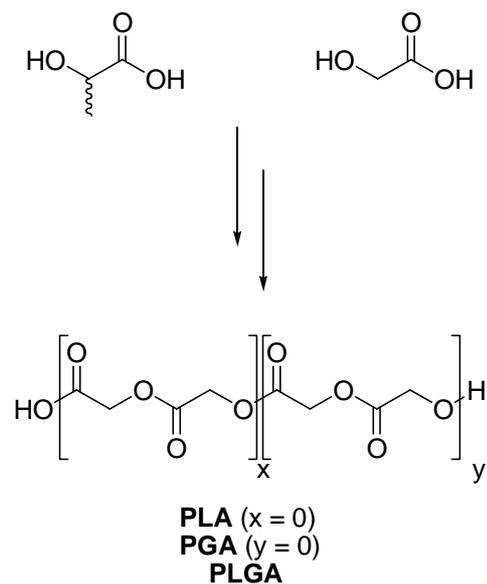


Abb. 45: Milch- und Glykolsäure, sowie deren Homo- und Copolymere.

Wegen ihrer vielfältigen Eigenschaften werden bioabbaubare Polymere seit längerem als potentielle umweltfreundliche Nachfolger petrochemischer Erzeugnisse gehandelt. Die

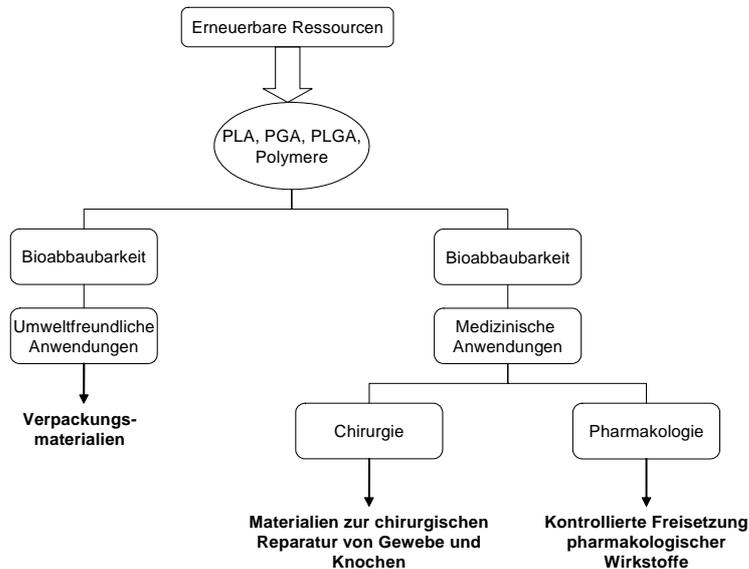


Abb. 46: Anwendungsspektrum von bioabbaubaren Polymeren, basierend auf Milch- und Glykolsäure.

mannigfaltigen Verbesserungen in Synthese und Materialverarbeitung über die letzten 30 Jahre lassen ein breites Anwendungsspektrum der bioabbaubaren Polymere entstehen, das von der Verwendung als Einwegverpackung bis hin zu biomedizinischen Anwendungen wie Verschraubungen für Knochenbrüche, Fäden für Wundnahten sowie Implantaten zur

Freisetzung pharmakologischer Wirkstoffe reicht (Abb. 46).^[132, 133, 134, 135, 136, 137]

Konsequenterweise entstand in den letzten Jahren ein vermehrtes Interesse an synthetischen Methoden, mit denen PLGA-Polymere gezielt und reproduzierbar dargestellt werden können. Die Polyester können entweder durch Kondensation der entsprechenden freien Säuren (d.h. Milchsäure bzw. Glykolsäure) oder durch Ringöffnungspolymerisation (ROP) aus den zyklischen Dimeren (d.h. Lactid bzw. Glycolid, Abb. 47) dargestellt werden. Von der Polykondensationsreaktion ist bekannt, dass sie eine Gleichgewichtsreaktion ist. Es hat sich als schwierig erwiesen, das bei der Kondensation freigesetzte Wasser zu entfernen; dadurch wird generell das molekulare Gewicht des Polymers limitiert. Deswegen stellt die ROP von Lactid und Glycolid die am weitesten verbreitete Methode zur Synthese von PLGAs mit definierten Materialeigenschaften dar, da eine höhere Kontrolle über die Polymerisationsreaktion erreicht werden kann.

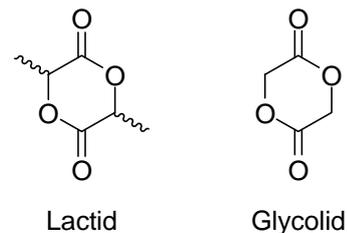


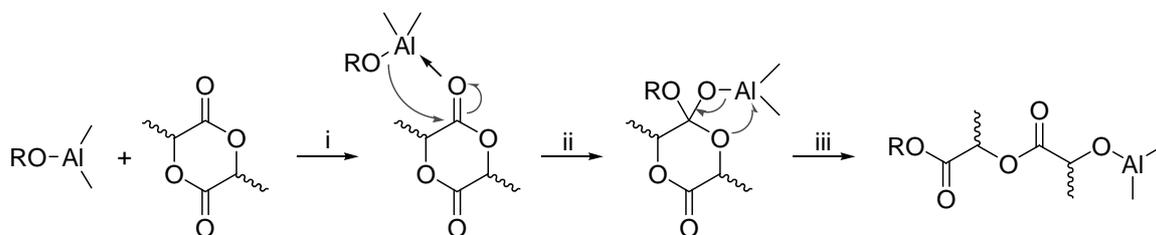
Abb. 47: Struktur von Lactid und Glykolid.

Üblicherweise benötigt die ROP von Lactid und Glycolid einen Katalysator, um vernünftige Reaktionsraten zu erzielen. Seit den Pionierarbeiten durch *Kleine et al.*^[138] in den 50er Jahren vergangenen Jahrhunderts spielen metall-basierte Katalysatoren die zentrale Rolle bei der

ROP. Durch Variation des Metallzentrums sowie der Liganden wurden in den letzten Jahrzehnten eine große Anzahl von Initiatoren für die ROP entwickelt.^[139] Aufgrund ihrer unterschiedlichen mechanistischen Wirkungsweisen lassen sich die Katalysatoren in vier große Klassen einteilen:

2.6.1.1 Koordination-Insertion-Mechanismus:

Der Koordination-Insertion-Mechanismus wurde zum ersten Mal durch *Dittrich* und *Schulz* postuliert^[140] und seitdem durch zahlreiche experimentelle^[141] sowie theoretische^[142] Untersuchungen belegt. Die ersten experimentellen Beweise der $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr}_3)_3$ -initiierten Polymerisation von Lactid wurden unabhängig voneinander von *Kircheldorf*^[143] und *Teyssié*^[144] veröffentlicht. Im ersten Schritt des Reaktionsmechanismus (i) koordiniert dabei das Monomer an das Lewis-acide Metallzentrum (Schema 36). Nach Einschub des



Schema 36: Koordination-Insertion-Mechanismus am Beispiel eines Aluminiumalkoxid-Katalysators.

Monomers in eine Aluminium-Alkoxy-Bindung durch nucleophile Addition (ii) kommt es schließlich zur Ringöffnung (iii). Bei der entstandenen offenkettigen Spezies ist nun der Carboxylterminus mit einer Esterfunktion des eingesetzten Alkoholats versehen, während am Alkoxyterminus das nunmehr regenerierte katalytische Zentrum gebunden ist, das mit weiteren Monomereinheiten unter Verlängerung der Kette reagieren kann. Bei der Hydrolyse einer solchen Spezies lassen sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum folglich zum einen Ester-, zum anderen Hydroxyfunktionalitäten an den jeweiligen Termini der Kette feststellen.

Katalysatoren, die nach diesem mechanistischem Prinzip funktionieren sind mit die am

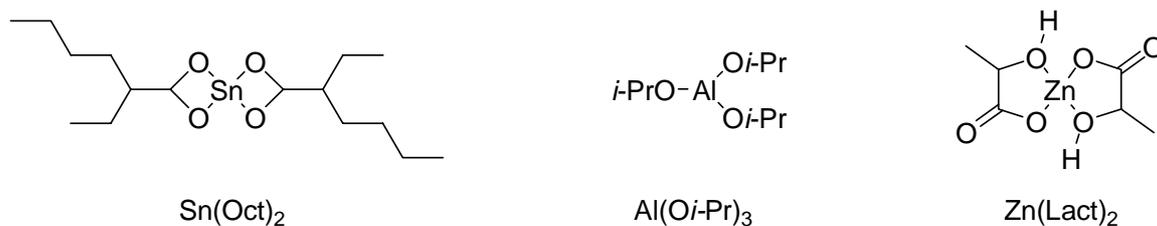


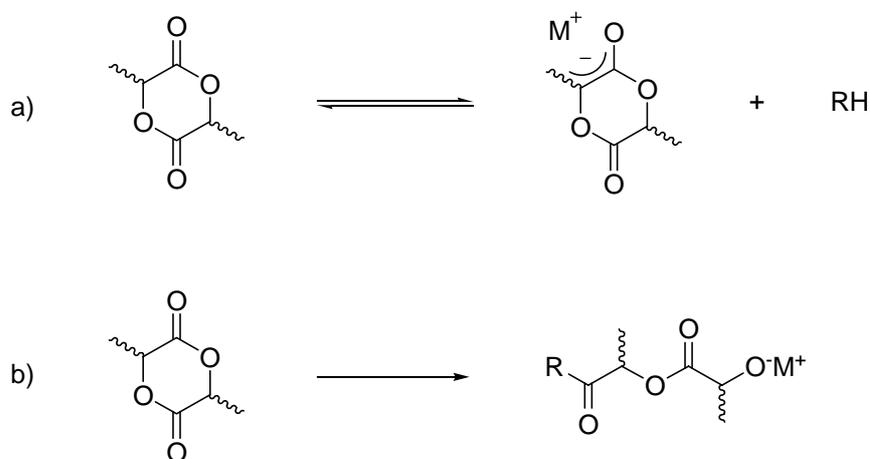
Abb. 48: Industriell verwendete Katalysatoren.

weitest verbreiteten in der Polymerisation von Lactiden. Dazu zählen unter anderem die auch

industriell eingesetzten Katalysatoren Zinn(II)octanoat, $\text{Al}(i\text{OPr})_3$ und $\text{Zn}(\text{Lact})_2$ (Abb. 48) sowie zahlreiche Alkoxide der seltenen Erden $\text{Ln}(\text{OR})_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}, \text{Sm}, \text{Yb}$) oder Amide wie z.B. $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{THF})_2$ ^[145] oder auf Calcium- β -diketonate.^[146]

2.6.1.2 Anionische Polymerisation

Die anionische Polymerisation von Lactid und Glycolid wurde bisher nicht so eingehend untersucht wie die Polymerisation nach dem Koordination-Insertion-Mechanismus. Es konnte gezeigt werden, dass die Reaktion über die Spaltung der Acyl-Funktionalität abläuft. Dabei ist der initiierende Schritt entweder die Deprotonierung des Monomers (Schema 37, a), oder die



Ringöffnung durch nucleophilen Angriff (Schema 37, b).^[147]

Die Durchführbarkeit der anionischen Polymerisation wurde zunächst durch Verwendung von *n*-BuLi und KO*t*-Bu gezeigt, wobei allerdings der Umsatz des Monomers 80 % nicht überstieg.

Schema 37: Initiierende Schritte der anionischen Polymerisation.

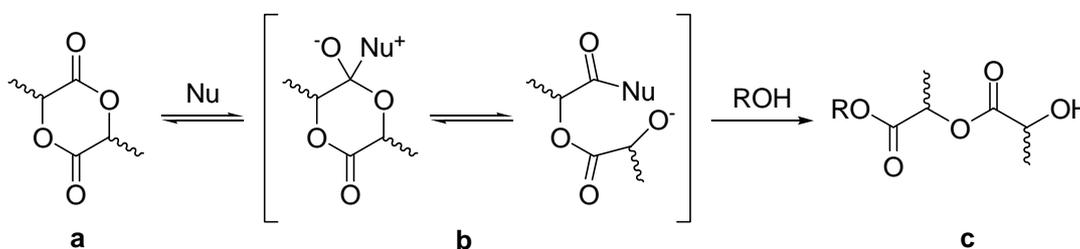
Zudem wurde festgestellt, dass die verwendeten anionischen Initiatoren ein großes Maß an Racemisierung induzieren.^[148] Durch Verwendung *in situ* dargestellter primärer und sekundärer Lithium- und Kalium-Alkoxide konnten diese Schwierigkeiten umgangen werden.^[149] Durch Untersuchungen der Endgruppen der entstandenen Polymere durch ¹H-NMR-Spektroskopie wurde gezeigt, dass ein beträchtlicher Anteil des eingesetzten Initiators im Polymer gebunden ist. Daher erfolgt der initiierende Schritt vornehmlich über einen nucleophilen Angriff auf das Monomer.

Des Weiteren wurden Superbasen wie z.B. Alkyllithium-Lithiumalkoxid-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Substituenten wie Biphenolen^[150] oder Methylenbiphenolen^[151] als sehr aktive Polymerisationsinitiatoren untersucht. Auch bei Verwendung von Dibutylmagnesium konnte kompletter Umsatz des Monomers festgestellt werden. Da keine *n*-Butyl-Endgruppen im ¹H-NMR-Spektrum des resultierenden Polymers festgestellt werden konnten, ist aus mechanistischer Sicht von einer Deprotonierung als initiierender Schritt

auszugehen.^[152]

2.6.1.3 Nucleophile Polymerisation

Metallfreie Katalysatoren erhalten in letzter Zeit vermehrt das Interesse der Forschung, da sie eine umweltfreundliche Alternative zu klassischen metallorganischen Reagenzien darstellen. Als nucleophile Agenzien kommen hierbei eine breite Palette von Stoffklassen wie z.B. Amine (z. B. DMAP oder PPY),^[153] Phosphane (z.B. P(*n*-Bu)₃),^[154] N-heterocyclische Carbene (z.B. (N,N'-Bismesityl)-imidazol-2-ylidene),^[155] aber auch Enzyme (z.B. kommerziell erhältliche Lipasen)^[156] zum Einsatz. Auch wenn noch nicht alle Einzelheiten über die genaue Wirkungsweise der Nucleophilen bekannt sind, ist doch die Aufspaltung einer Esterbindung des Monomers – und somit die Bildung eines aktivierten Monomers **b** –



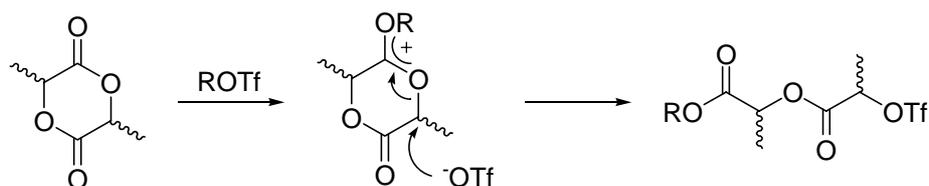
Schema 38: *Plausibler Mechanismus der nucleophilen Polymerisation.*

plausibel (Schema 38). Bei diesem Mechanismus ist die Anwesenheit eines protischen Lösungsmittels (typischerweise Alkohole für organische Reagenzien und Wasser für Enzyme) unabdingbar. Dabei reagiert das protische Reagenz mit dem Nucleophil-Lactid-Komplex **b** unter Bildung der ringgeöffneten Spezies **c** unter Abspaltung des Nucleophils. Die Kettenverlängerung erfolgt in analoger Weise durch Angriff der ω -Hydroxylgruppe von **c** auf ein aktiviertes Monomer **b**.

2.6.1.4 Kationische Polymerisation

Kationische Polymerisationsprozesse sind bei weitem nicht so umfassend untersucht worden wie voranstehend diskutierte Mechanismen, nicht zuletzt aufgrund der Tatsache, dass z. T. völlig unterschiedliche Resultate bei nur relativ gering abweichenden Reaktionsbedingungen erhalten werden oder dem schlichten Ausbleiben der Polymerisation.^[140] Unter den zahlreich untersuchten Lewisäuren zeigten nur Trifluorsulfonsäure (HOTf) oder Methyltriflat (MeOTf) Effizienz als Polymerisationsinitiatoren.^[157] Bei Verwendung von MeOTf als Initiator konnten Methylestergruppen als Endgruppen des entstehenden Polymers beobachtet werden. Daraus lässt sich für den Mechanismus folgern, dass die Polymerisation nach Aktivierung der Carbonylgruppe durch Spaltung der Alkyl-Sauerstoff- und nicht der Acyl-Sauerstoff-Bindung

abläuft (Schema 39):



Schema 39: *Angenommener Mechanismus der kationischen Polymerisation.*

2.6.2 Untersuchungen der katalytischen Aktivität von 13a

2.6.2.1 Allgemeine Bemerkungen

Die Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften der Verbindung **13a** (Abb. 49) werden in den Solventien CH_2Cl_2 , THF und Toluol in einer Stickstoff-Inertgasatmosphäre durchgeführt. Die Volumina der Lösungsmittel werden so bemessen, dass das resultierende Gesamtgemisch ca. 1 M an Lactid ist, wobei näherungsweise zugrunde gelegt wird, dass 1 g L-Lactid 1 mL entspricht. Die Reaktion in CH_2Cl_2 kann aufgrund des niedrigen Siedepunktes des Lösungsmittels nur bei RT durchgeführt werden, während zur Überprüfung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur in THF bei 25 und 50 °C gearbeitet werden kann. Die Versuche in Toluol werden stets bei 70 °C durchgeführt, da L-Lactid bei RT in Toluol nur begrenzt löslich ist. Als aktivierender Alkohol wird *i*-PrOH verwendet. Zur mechanistischen Untersuchungen werden die Polymerisationen auch ohne Zusatz des Initiators durchgeführt.

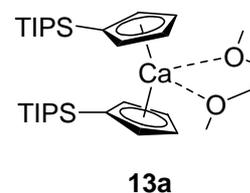


Abb. 49: *Das auf ROP-Aktivität untersuchte Calcocen 13a.*

Die Überprüfung des Umsatzes wird über ein aufgearbeitetes Aliquot des Reaktionsgemisches mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie überprüft. Die Signale der Methingruppen des Monomers und des Polymers unterscheiden sich in ihrer chemischen Verschiebung. Während das Signal des Monomers (q , $J = 6.6$ Hz) bei $\delta = 4.91$ erscheint, ist das entsprechende Signal des Polymers (q , $J = 7.0$ Hz) mit $\delta = 5.06$ Tieffeld verschoben. Über Integration der entsprechenden Signale und direkten Vergleich der Werte der Integrale ist eine Abschätzung des Umsatzes möglich.

2.6.2.2 Untersuchungen der Polymerisations-Aktivität von **13a** in THF

Die Katalyseeigenschaften von Verbindung **13a** wurden auf Abhängigkeit der verwendeten Solventien untersucht. **13a** zeigt starke Lösungsmittelabhängigkeit: Während die Polymerisation in CH₂Cl₂ bei RT selbst nach 16 Std. Reaktionszeit nur marginalen Umsatz liefert (~5 %) sind die Experimente in THF bei RT und bei 50 °C, sowie in Toluol bei 70 °C vielversprechender.

Die Polymerisationen in THF werden in einem Verhältnis von Monomer (L-Lactid) : Katalysator **13a** : Aktivator (*i*-PrOH) = 100 : 1 : 1 bzw. zur Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Anwesenheit eines Aktivators im

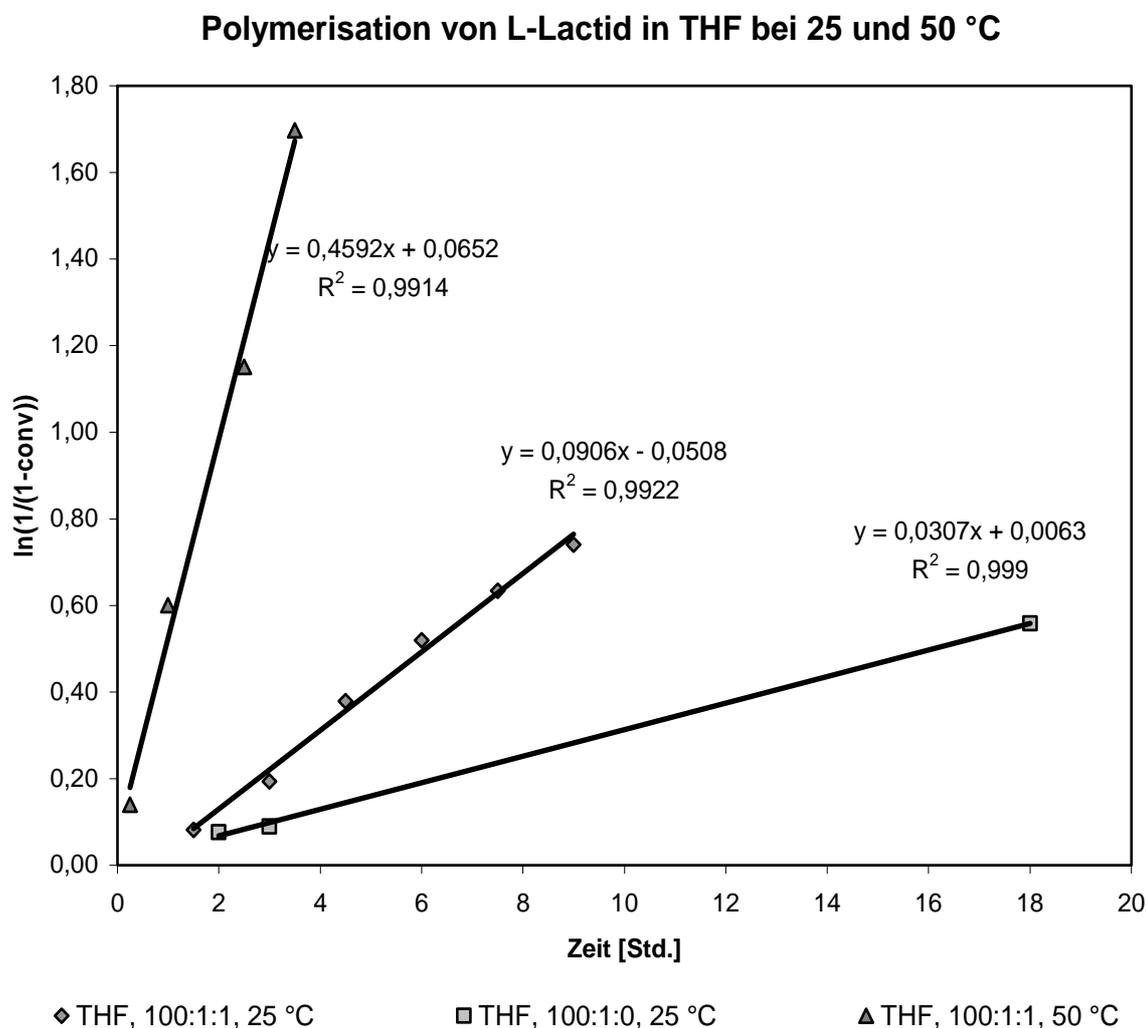
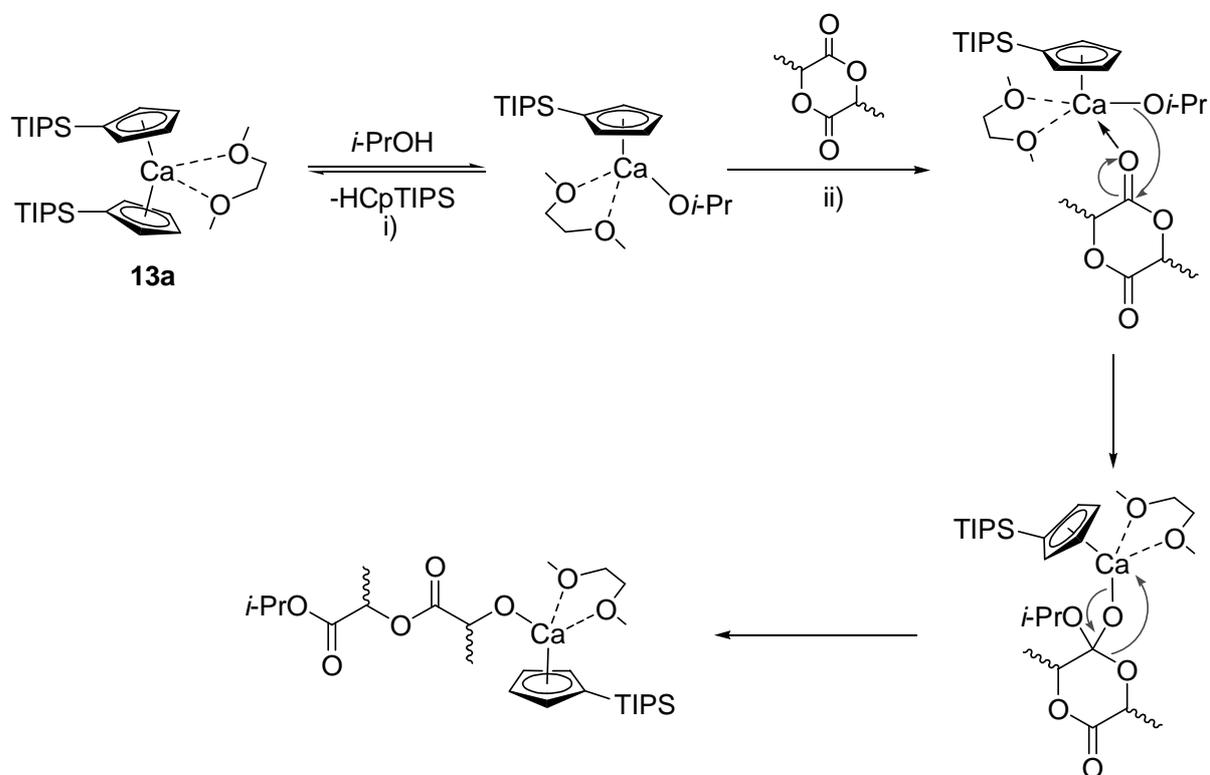


Abb. 50: Kinetische Plots erster Ordnung für die Polymerisation von L-Lactid in THF bei 25 und 50 °C bei An- und Abwesenheit des Aktivators *i*-PrOH.

Verhältnis 100 : 1 : 0 durchgeführt. Bei 25 °C und Anwesenheit des Aktivators verläuft die Reaktion auch innerhalb 25 Std. nicht quantitativ (Umsatz: ~57 %); für die Erstellung des kinetischen Plots (Abb. 50) wurden die Daten für die ersten neun Stunden der Reaktion herangezogen, da bei längeren Reaktionszeiten eine Abweichung vom Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung zu beobachten ist. Gründe hierfür sind z. B. die Steigende Viskosität der Reaktionsmischung und somit erschwerte Diffusion der beteiligten Spezies und Abbruch- bzw. Nebenreaktionen. Bei Abwesenheit des Aktivators (*i*-PrOH) ist eine starke Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten. Wahrscheinlich ist, dass die Reaktion durch Spuren von Wasser oder Alkohol initiiert wird. Dabei muss zwischen den zwei geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritten der Reaktion, nämlich der Aktivierung des Katalysators (i) einerseits und dem Kettenwachstum (ii) andererseits unterschieden werden. Bei Aktivierung der katalytischen Spezies durch anwesende Verunreinigungen wie z. B. Wasser ist davon auszugehen, dass viel weniger aktive katalytische Spezies gebildet werden. Das Kettenwachstum sollte mit der einmal aktivierten Spezies jedoch genauso schnell verlaufen. Somit ist ein Verlauf der Reaktion nach dem Koordination-Addition-



Schema 40: Postulierter Koordination-Insertion-Mechanismus der ROP von *L*-Lactid mit **13a** und *i*-PrOH mit den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritten i und ii.

Mechanismus plausibel, bei dem zunächst der Katalysator aktiviert wird (Schema 40):

Für einen solchen Mechanismus spricht auch die Tatsache, dass bei weiterer Zugabe von

Monomer eine weitere Polymerisation erfolgt, d.h. bis zum Abbruch der Reaktion durch Zugabe von Essigsäure ein lebendes Polymer besteht. Außerdem können nach Umsatz eines Äquivalentes des Katalysators **13a** mit einem Äquivalent *i*-PrOH in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren die Resonanzen, die vom Cyclopentadien **1** herrühren, nachgewiesen werden.

Eine Erhöhung der Temperatur auf 50 °C unter ansonsten gleich bleibenden Bedingungen geht mit einer stark beschleunigten Reaktionsrate einher (Abb. 50). Die Reaktion läuft unter fast vollständigem Umsatz (~87 %) innerhalb von fünf Stunden ab.

Die GPC-Messungen (Tab. 18) zeigen, dass die molekularen Größen M_n und M_w vom Umsatz des Monomers abhängen: Die molekularen Massen nehmen mit steigendem Monomerumsatz

zu. Dabei ist M_n als Zahlenmittelwert der Molmassen mit $M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i M_i}$ definiert. Der

Gewichtsmittelwert der Molmassen errechnet sich zu $M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}$. Weiterhin kann

abgeschätzt werden, dass die Polydispersität (PDI) weder von der Reaktionsdauer noch vom Grad des Umsatzes des Monomers, noch von der Reaktionstemperatur abhängt, da sie nahezu konstant bleibt. Daraus kann geschlossen werden, dass Nebenreaktionen wie z. B. Transveresterungen oder Racemisierungen^[158] unabhängig vom Grad der Umsetzung mit der gleichen Reaktionsrate ablaufen.

Eintrag	Temp [°C]	M/Cat/ <i>i</i> PrOH	Umsatz [%]	Zeit [Std.]	M_n [$\times 10^3$] [g/mol] ^{a)}	M_w [$\times 10^3$] [g/mol] ^{a)}	PDI ^{a)}
1	25	100:1:1	57	18	5.039	10.99	2.18
2	50	100:1:1	87	5	7.867	18.10	2.30

Tab. 18: Molekulare Kenngrößen der in THF erzeugten Polymere. ^{a)} bestimmt durch GPC-Messungen.

Den ¹H-NMR-Spektren (vgl. Abb. 51 und 52) eines aufgearbeiteten Aliquots der Reaktionsmischungen ist durch Integration der jeweiligen Signalgruppen zum einen der Umsatz, zum anderen das molekulare Zahlenmittel M_n des wachsenden Polymers zu entnehmen. Der Umsatz lässt sich als Verhältnis der Integrale der Methingruppen des Monomers (**b**) zu denen des Polymers (**c**) abschätzen. Durch den Koordination-Insertion-Mechanismus enthält jeder entstandene Polymerstrang ein Isopropylester-Ende. Über Integration des entsprechenden Signals (**a**) und Vergleich mit den Integralen der

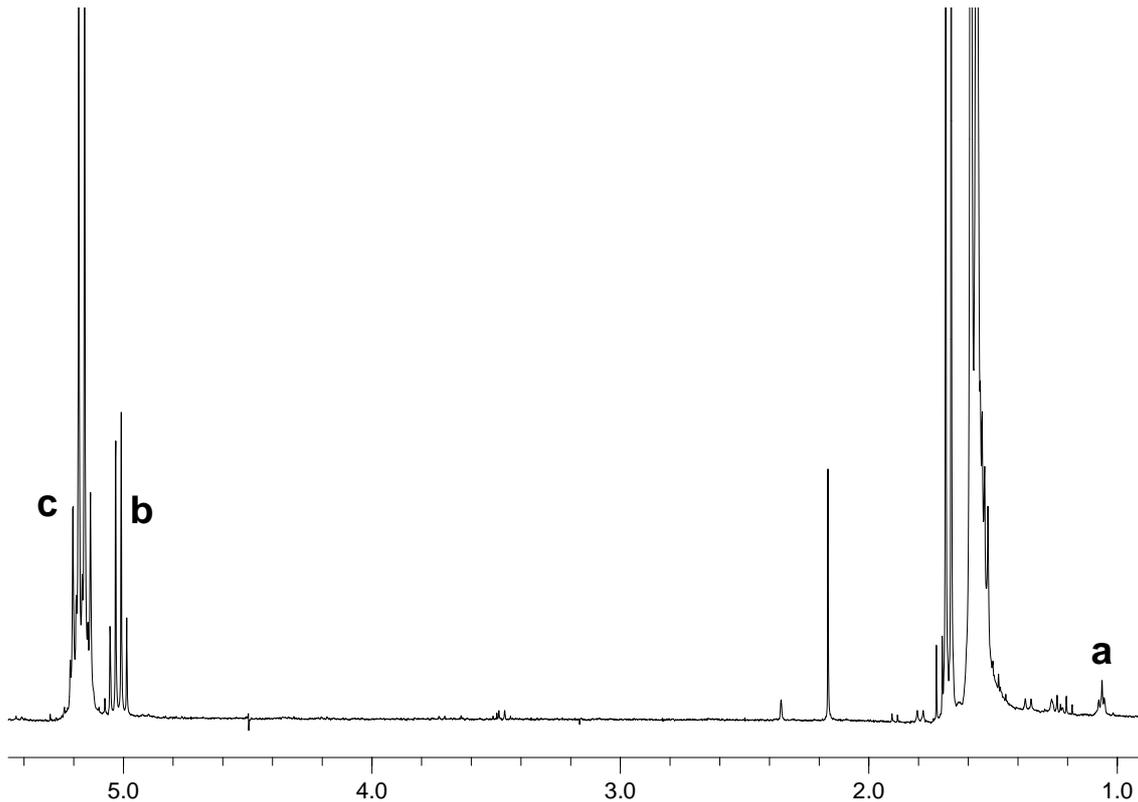


Abb. 52: Typisches ^1H -NMR-Spektrum eines aufgearbeiteten Aliquots eines Reaktionsgemisches. Dabei repräsentiert **a** die Resonanz der Methyl-Gruppen des Isopropyl-Endes, **b** das Methinproton von unverbrauchtem LLA und **c** die Methinprotonen des Polymers.

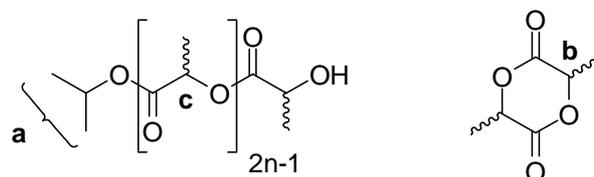


Abb. 51: Zuordnung der integrierten Resonanzen in PLA und LLA.

Methingruppen des Polymers (**b**) kann somit die mittlere molekulare Größe M_n abgeschätzt werden, da das Integral der Methylgruppen des Ester-Endes immer sechs Protonen repräsentiert. Abb. 53 zeigt die molekularen Zahlenmittel M_n der erhaltenen Polymere in Abhängigkeit vom Umsatz für ein typisches Experiment in THF. Mit zunehmender Umsetzung resultieren Polymere mit höheren Molekulargewichten M_n , wobei dieser Anstieg zunächst linear verläuft. Nach längerer Reaktionszeit (18 Std.) ist ein Abweichen von der Linearität zu beobachten. Dieser Messwert ist nicht in den Graphen mit aufgenommen. Mögliche Gründe hierfür sind beginnende Nebenreaktionen wie z. B. Transveresterungen oder Cyclisierungen, aber auch Abbruchreaktionen.

Abhängigkeit der molekularen Zahlenmittels vom Umsatz

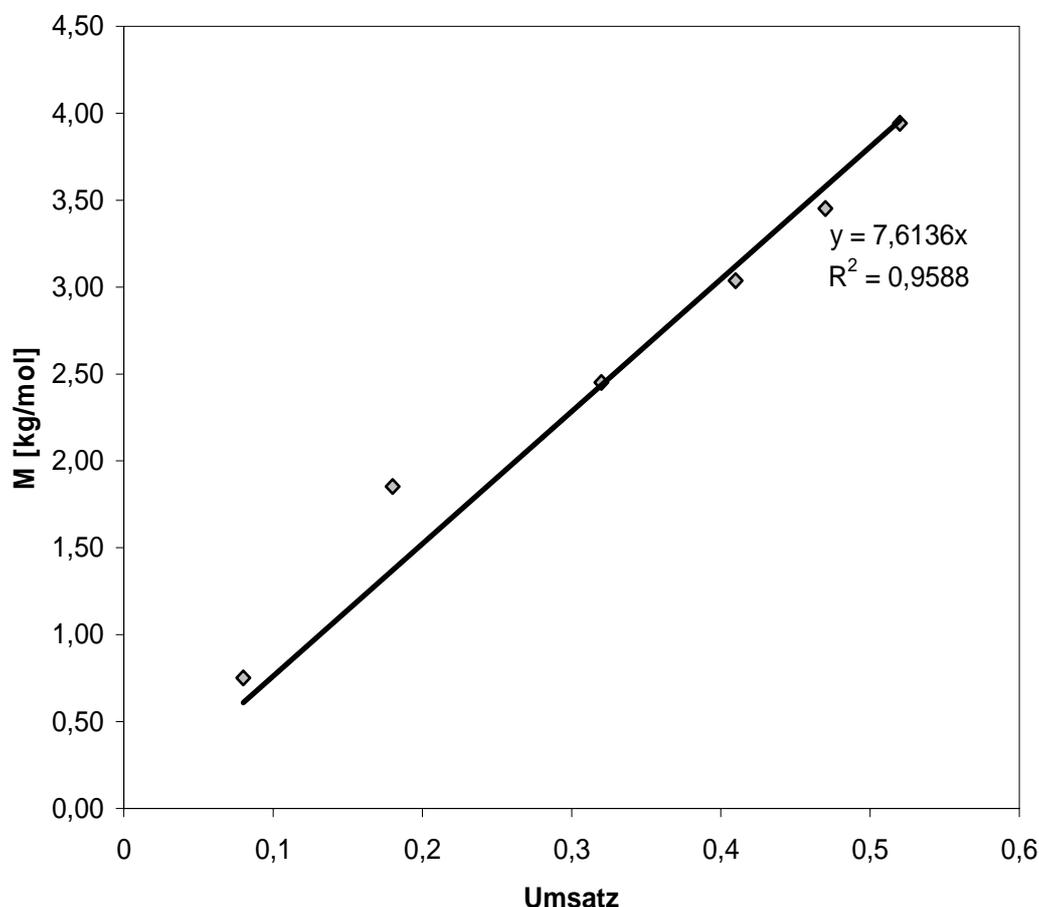


Abb. 53: Lineare Abhängigkeit des molekularen Gewichts M_n vom Umsatz. Monomer : Katalysator : *i*-PrOH = 100 : 1 : 1, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, Lösungsmittel: THF.

2.6.2.3 Untersuchungen der Polymerisations-Aktivität von **13a** in Toluol

Aufgrund der von vornherein höheren Reaktionstemperatur in Toluol ist auch ein viel schnellerer Reaktionsablauf zu erwarten. Diese Vermutung kann experimentell auch bestätigt werden: Wird LLA mit dem Katalysator **13a** in gleichen Konzentrationen wie zuvor in THF zur Reaktion gebracht, so zeigt sich, dass bereits nach 15 minütiger Reaktionszeit nurmehr 4 % des ursprünglich eingesetzten Monomers vorhanden ist. Nach weiteren 30 min kann fast kein Monomer in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren festgestellt werden; der Umsatz liegt bei 99 %. Für kinetische Untersuchungen verläuft die Reaktion viel zu schnell, deswegen wird die Katalysatorkonzentration bezüglich des Monomers herabgesetzt. Führt man die Reaktion mit einem Verhältnis von Monomer : Katalysator : *i*-PrOH = 400 : 1 : 1 (Abb. 54) durch, kann erwartungsgemäß eine Verlangsamung der Polymerisation bei gleichzeitiger Erhöhung der

Molekulargewichte der isolierten Polymere beobachtet werden. Im Vergleich zu den Experimenten bei höherer Konzentration des Katalysators zu Aktivator ist den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nach 15 min ein Umsatz von ca. 60 % zu entnehmen. Die Reaktion folgt dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Das Polymer wird nach zwei Std. Reaktionszeit und 93 %igem Umsatz isoliert.

Polymerisation von L-Lactid in Toluol bei 70 °C

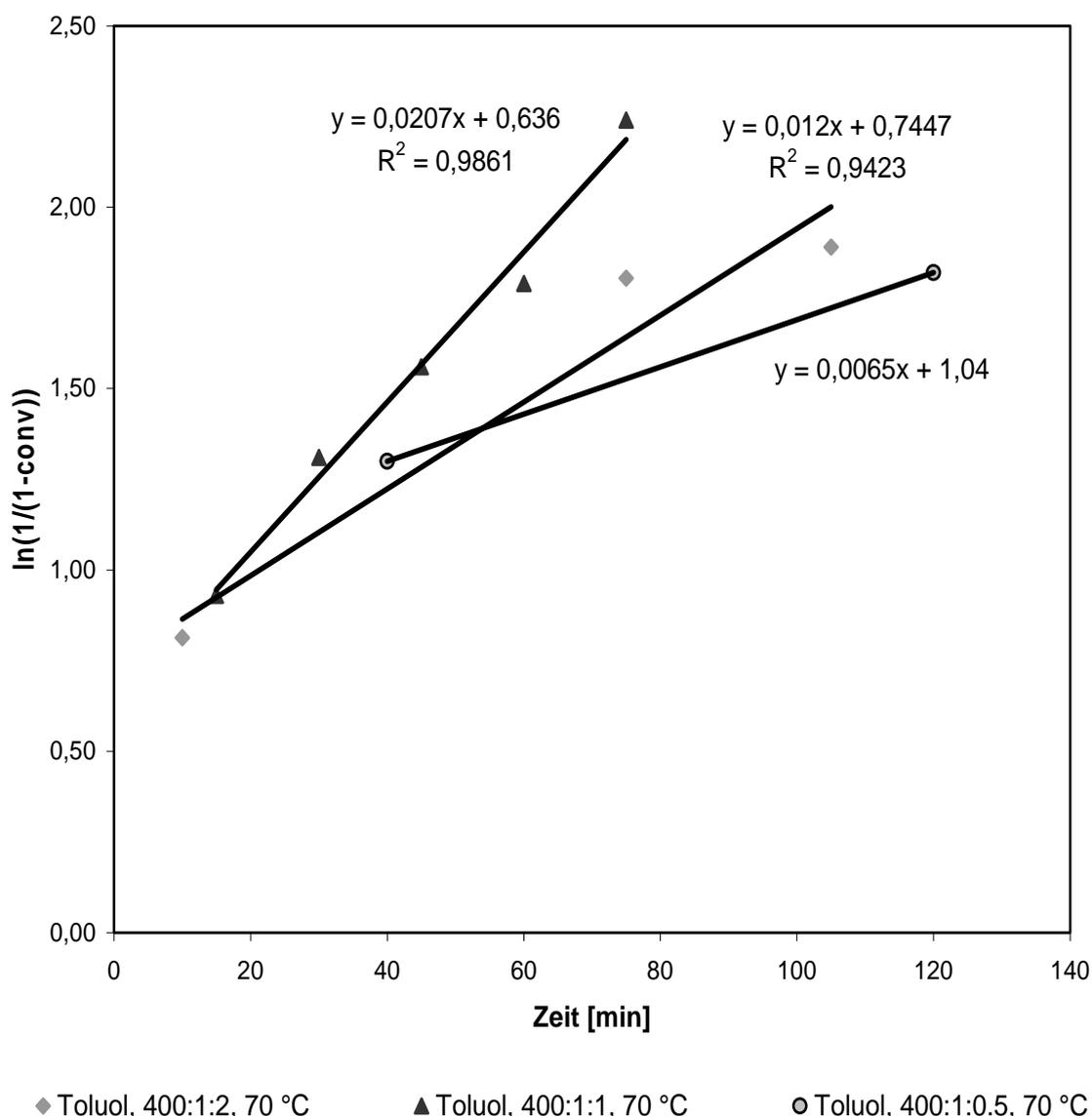
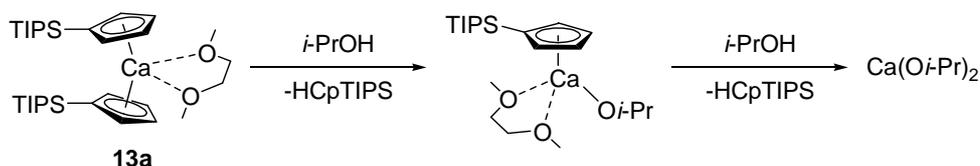


Abb. 54: Übersicht über die kinetischen Messungen in Toluol bei 70 °C bei verschiedenen Konzentrationen des Aktivators.

Bei Zugabe von zwei Äquivalenten Aktivator *i*-PrOH (M : **13a** : *i*-PrOH = 400 : 1 : 2) ist keine weitere Steigerung der Reaktionsrate zu beobachten; im Gegenteil, die Reaktionsgeschwindigkeit scheint abzunehmen. Daher kann angenommen werden, dass der

Überschuss an *i*-PrOH z. T. beide Cyclopentadienyl-Liganden protoniert (Schema 41). Das somit entstehende Calciumdiisopropoxid scheint ebenfalls katalytische Aktivität zu besitzen,



Schema 41: Vermutete Reaktion von 2 Äquivalenten *i*-PrOH mit **13a**.

die Reaktionsrate des Kettenwachstums (ii) (Schema 40) scheint jedoch langsamer zu sein. Der gleiche Effekt ist zu beobachten, wenn statt einem oder zwei lediglich ein halbes Äquivalent *i*-PrOH zugegeben wird. Auch in diesem Fall ist eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu den Versuchen, die mit einem Äquivalent *i*-PrOH durchgeführt wurden, zu beobachten. In diesem Fall ist die Abnahme auf die nicht vollständige Aktivierung des katalytischen Systems zurückzuführen und dient erneut als Indiz für den angenommenen Koordination-Insertion-Mechanismus (Abb. 54).

Die durch die Polymerisationen erzeugten und isolierten Polymere wurden ebenfalls GPC-Messungen unterzogen, um mehr Informationen über die molekularen Kenngrößen wie M_n und M_w in Erfahrung zu bringen; die Ergebnisse sind in Tab. 19 zusammengefasst.

Eintrag	Temp [°C]	M/Cat/ <i>i</i> PrOH	Umsatz [%]	Zeit [Std.]	M_n [$\times 10^3$] [g/mol] ^{a)}	M_w [$\times 10^3$] [g/mol] ^{a)}	PDI ^{a)}
1	70	100:1:1	99	0.5	27.81	39.49	1.42
2	70	400:1:1	93	2	35.79	57.54	1.61
3	70	400:1:2	85	1.75	28.79	46.21	1.61
4	70	400:1:0.5	84	1.5	36.39	71.52	1.97

Tab. 19: Molekulare Kenngrößen der in Toluol erzeugten Polymere. ^{a)} bestimmt durch GPC-Messungen.

Auch hier ist erkennbar, dass die Polydispersitäten nicht von der Konzentration des Katalysators oder des Aktivators abhängt, sondern dass die Polydispersitäten in einem schmalen Bereich liegen. Tendenziell kann festgestellt werden, dass mit steigender Reaktionsdauer auch die Polydispersität zunimmt, vermutlich aufgrund von Nebenreaktionen wie Transveresterungen oder Racemisierungen,^[158] die auch nach vollständiger Polymerisation noch ablaufen können, da, wie oben schon gezeigt, ein lebendes Polymer vorliegt. Als Ausnahme hiervon muss aber die Reaktion angesehen werden, bei der der Katalysator nicht vollständig aktiviert wurde, also das molekulare Verhältnis 400 : 1 : 0.5 von

Monomer : Katalysator : Aktivator verwendet wurde. Die erhöhte Polydispersität lässt darauf schließen, dass der Teil des Katalysators, der aktiviert wurde, die Kettenverlängerung wie beschrieben katalysiert, der nicht aktivierte Teil des Katalysators nicht reagiert. Dies stimmt auch mit der Tatsache überein, dass die in dieser Reaktion isolierten Polymere deutlich größere molekulare Massen aufweisen, da dem aktivierten Teil des Katalysators mehr Monomer zur Reaktion zur Verfügung stand.

Weiterhin kann wie auch schon bei der Reaktionsdurchführung in THF beobachtbar war, ein linearer Zusammenhang zwischen Umsatz und der molekularen Größe M_n ausgemacht werden (Abb. 55). Der lineare Abhängigkeit wurde ebenfalls aus den $^1\text{H-NMR}$ -Experimenten einer Reaktionsmischung abgeleitet.

Abhängigkeit der molekularen Zahlenmittels vom Umsatz

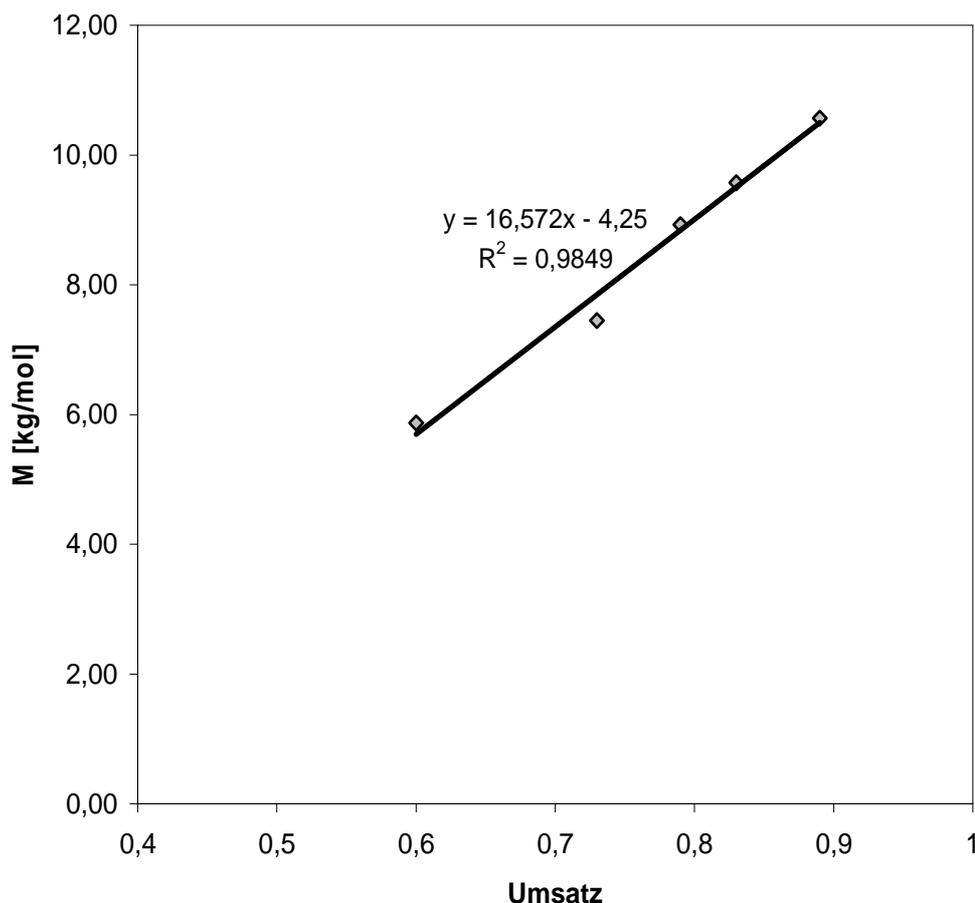


Abb. 55: Lineare Abhängigkeit des molekularen Gewichts M_n vom Umsatz. Monomer : Katalysator : *i*-PrOH = 400 : 1 : 1, $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$. Lösungsmittel: Toluol

2.7.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Hinblick auf die vermehrte Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen als Ausgangsmaterialien zur Darstellung biologisch Abbaubarer Polymere und der Nachfrage nach nichttoxischen, katalytisch aktiven Verbindungen zur Darstellung solcher Polymere wurde die Ca-Verbindung **13a** auf ihre Eigenschaften zur Polymerisation von Lactiden untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Verbindung **13a** katalytische Eigenschaften besitzt um Lactide zu polymerisieren. Die Kinetiken scheinen dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung zu gehorchen und liefern somit ein Indiz für einen zweistufigen Koordination-Insertion-Mechanismus. Auch die Tatsache, dass die Polymerisation nach vollständigem Umsatz durch weitere Zugabe von Lactid wieder anspringt – und somit ein lebendes Polymer vorliegt – stehen mit dem angenommenen Mechanismus im Einklang. Des Weiteren ist ein linearer Zusammenhang zwischen den molekularen Massen der Polymere und dem Umsatz erkennbar.

Jedoch sind die Polydispersitäten der erhaltenen Polymere zu groß, um von einer vollständig kontrollierbaren Polymerisation sprechen zu können. Polydispersitäten von Polymeren, die mit Katalysatoren synthetisiert wurden, die vollständige Kontrollierbarkeit der Reaktion garantieren, liegen in einem sehr scharfen Bereich von ca. 1.02 – 1.10. Als Grund hierfür ist wohl der zu geringe Basizitätsunterschied des Cyclopentadienylsystems ($pK_a = 15$) als Ligand und dem Aktivator Isopropanol ($pK_a = 15$)^[31] anzusehen, der für den Teilschritt der Aktivierung des Katalysators nur eine Gleichgewichtsreaktion formulierbar macht.

3 EXPERIMENTELLER TEIL

3.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Alle Arbeiten wurden aufgrund der hohen Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindungen unter Ausschluss von Sauerstoff in einer Schutzgasatmosphäre (Argon 4.8) durchgeführt. Alle verwendeten Glasapparaturen wurden vor Gebrauch im ÖPV ausgeheizt und mit Argon befüllt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardvorschriften absolutiert (THF, Toluol, Diethylether: Kalium und Benzophenon; Pentan: Lithiumaluminiumhydrid). Die deuterierten Lösungsmittel wurden vor Verwendung über Molekularsieb (4 Å) getrocknet, entgast und mit Argon gesättigt. Die Ausbeuten sind nicht optimiert.

Für kernresonanzspektroskopische Messungen standen folgende Geräte zur Verfügung:

-Jeol GSX-270 (^1H : 270.17 MHz, ^{13}C : 67.94 MHz, ^{29}Si : 53.67 MHz, ^{31}P : 109.37 MHz, ^7Li : 105.00 MHz).

-Jeol GSX-400 (^1H : 399.78 MHz, ^{13}C : 100.41 MHz, ^{29}Si : 79.31 MHz, ^{31}P : 161.84 MHz, ^7Li : 155.37 MHz).

-Jeol Eclipse-400 (^1H : 400.18 MHz, ^{13}C : 100.63 MHz, ^{29}Si : 79.50 MHz, ^{31}P : 141.99 MHz, ^{183}W : 16.67 MHz).

Die chemische Verschiebung δ wird im Experimentellen Teil in ppm angegeben. Alle Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Ein positives Vorzeichen der chemischen Verschiebung steht für Tieffeldverschiebung, analog dazu zeigt ein negatives Vorzeichen eine Verschiebung ins hohe Feld an. In ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren beziehen sich die chemischen Verschiebungen auf die Peaks der Lösungsmittel $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ und $[\text{D}_8]\text{THF}$ bezogen auf TMS mit $\delta = 0.0$ (^1H -NMR: $[\text{D}_5]\text{Benzol}$ $\delta = 7.15$; $[\text{D}_7]\text{THF}$ $\delta = 1.73$, ^{13}C -NMR $[\text{D}_6]\text{Benzol}$: $\delta = 128.00$, $[\text{D}_8]\text{THF}$: $\delta = 25.30$).

Für alle anderen gemessenen Kerne wurden die üblichen Referenzverbindungen als externer

Standard eingesetzt ($^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: ext. TMS in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: ext. H_3PO_4 ; $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR: ext. LiCl in Aceton.

Die Kopplungskonstanten sind als Absolutwerte in Hz angegeben, die Vorzeichen wurden nicht bestimmt. Intensitäten wurden vom Spektrometer durch automatische Integration berechnet.

Für die Röntgenstrukturanalyse wurden die zu bestimmenden Einkristalle unter Stickstoff in Perfluorpolyetheröl auf einem Glasfaden aufgenommen und montiert. Die Messung des Datensatzes und der Zellkonstanten erfolgte auf den Diffraktometern P4 mit einem Siemens SMART-CCD Flächenzähler, STOE IPDS, NONIUS CAD4 und NONIUS KAPPA mit FR591-Drehanode, welche mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) betrieben werden. Die Datenreduktion wurde mit dem Programm SAINT durchgeführt. Zur Strukturlösung und zur Verfeinerung bediente man sich der Programme des SHELXTL- und SHELXL-97-Programmpaketes.^[159, 160] Die Molekülbilder wurden mit dem Zeichenprogramm Diamond^[161] erstellt.

Das Aufzeichnen von IR-Spektren wurde auf einem Nicolet 520 FT-IR-Spektrometer und einem Perkin Elmer 2000 FT-IR-Spektrometer durchgeführt. Flüssigkeiten wurden zwischen KBr-Scheiben, Feststoffe als Nujol- oder Hostaflonverreibungen vermessen.

Zur Abschätzung der Intensitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: *vw* sehr schwach, *w* schwach, *m* mittel, *s* stark, *vs* sehr stark.

Die massenspektrometrischen Analysen erfolgten auf einem Finnigan MAT, SSQ 710 und einem Jeol JMS-700-Massenspektrometer.

Für die Elementaranalysen stand der Analyser Elementar Vario EL der Firma Perkin Elmer zur Verfügung. Da bei den Elementaranalysen meist V_2O_5 als Katalysator zugesetzt wurde, traten wegen der Carbid- und Carbonatbildung sowie des Ligandenverlusts meist zu kleine Kohlenstoff- und zu hohe Wasserstoffwerte auf.

Die Schmelzpunkte wurden mit Hilfe von unter Argon abgeschmolzenen Kapillaren mit einer Apparatur der Firma Büchi (Melting Point B 540) bestimmt.

Für die GPC-Messungen stand eine GPC-Chromatographie-Einheit (Pumpe: JASCO PU-980, Entgaser: JASCO DG-980-50, Refraktionsindex-Detektor: JASCO RI-930) zur Verfügung. Die chromatographischen Säulen wurden von der Firma Phenomenex (Typ: Phenomenex 10E3EK und 10E5EK) bezogen. Alle Chromatogramme der synthetisierten Polymere wurden in Chloroform als Eluent aufgenommen. Zur Aufnahme der Kalibrationsreihe kamen handelsübliche Polystyrol-Polymere (Fluka) definierter Kettenlänge zum Einsatz.

Die Edukte werden gemäß den Literaturvorschriften dargestellt:

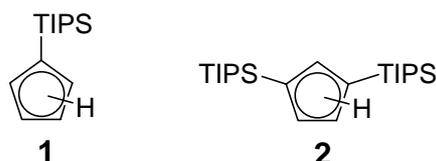
(Dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-phosphanid^[162], Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)-cyclopentadien,^[27] Triisopropylsilylphosphan^[163], Tri(*tert*-butyl)-silan^[164] Tri(*tert*-butyl)-silyltriflat,^[165] Tri-(*tert*-butyl)silylphosphan^[165], Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-[bis(trimethylsilyl)amid],^[45] Bis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-[bis(trimethylsilyl)amid].^[45]

Folgende Substanzen wurden aus dem Handel bezogen:

n-BuLi (2.5 M in Pentan), *t*-BuLi (1.6 M in Pentan), Dicyclopentadien, *Tert*-butyldimethylchlorsilan, Triisopropylchlorsilan, Kalium-bis(trimethylsilyl)amid, ScCl₃ (wasserfrei), YCl₃ (wasserfrei), LuCl₃ (wasserfrei), LaCl₃ (wasserfrei), YbCl₃ (wasserfrei), FeCl₂ (wasserfrei), Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Cyclohexylphosphan, L-Lactid.

3.2 Darstellung der Alkalimetall- mono und bis(triisopropylsilyl)cyclopentadienide

3.2.1 Darstellung von Triisopropylsilylcyclopentadien **1** und Bis(1,3-triisopropylsilyl)cyclopentadien **2**



Zu einer eisgekühlten Lösung von NaCp (10.57 g, 120 mmol) in THF (250 mL) wird Triisopropylchlorsilan (19.28 g, 100 mmol) tropfenweise zugegeben. Nach beendigter Zugabe wird das Reaktionsgemisch auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Nach Zugabe von 250 mL Wasser wird die wässrige Phase mit Diethylether (3x 150 mL) extrahiert; die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet. Nach anschließender Filtration werden die Lösungsmittel am MPV entfernt. Nach fraktionierender Destillation des Gemisches am ÖPV (10⁻² mbar) erhält man Triisopropylsilylcyclopentadien **1** (Siedepunkt: 45 °C, 11.57 g, 52 mmol, 52 % bezüglich Triisopropylchlorsilan) als hellgelbes Öl und Bis(1,3-triisopropylsilyl)-cyclopentadien **2** (Siedepunkt: 140 °C, 7.20 g, 19 mmol, 38 % bezüglich Triisopropylchlorsilan) als oranges Öl.

3.2.1.1 Triisopropylsilylcyclopentadien **1**

NMR:

¹H (CDCl₃, 270 MHz, δ/ppm): 6.44 – 6.90 (m, 4H), 3.04 – 3.10 (m, 1H), 1.20 (m, 3H), 1.11 (m, 18H).

¹³C {¹H} (CDCl₃, 67.84 MHz, δ/ppm): 144.8, 143.7, 142.5, 137.6, 137.0, 134.3, 132.8, 131.8, 130.2, 47.1 (C_{allyl}), 43.6 (C_{allyl}), 19.0 (CH₃), 18.8 (CH₃), 18.7 (CH₃), 12.5 (CHMe₂), 11.5 (CHMe₂), 11.2 (CHMe₂).

²⁹Si {¹H} (CDCl₃, 53.67 MHz, δ/ppm): 10.26, -0.95, -1.06.

IR (Film):

3090 (w), 3070 (w), 3963 (sh), 2943 (vs), 2892 (s), 2866 (vs), 2725 (w), 2712 (w), 1622 (w), 2589 (w), 1570 (w), 1502 (w), 1464 (s), 1382 (m), 1367 (m), 1344(m), 1291 (w), 1249 (m), 1220 (w), 1188 (w), 1120 (w), 1098 (w), 1071 (m), 1053 (m), 1015 (m), 999 (m), 954 (m), 933 (w), 919 (m), 896 (m), 883 (s), 862 (w), 843 (w), 815 (w), 802 (w), 760 (m), 736 (w), 714 (w), 680 (vs), 649 (s), 587 (m), 572 (m), 515 (m), 472 (w), 430 (w).

CHN for C₁₄H₂₆Si, M = 222.44 g/mol

Ber.: C: 75.59 H: 11.78

Gef.: C: 74.88 H: 11.72

MS (DEI+): 222 (M⁺, 17), 180 (20), 179 (100), 157 (16), 151 (8), 137 (43), 131(24), 123 (11), 115 (15), 109 (35), 95 (21), 93 (29), 87 (12), 73 (14), 69 (13), 59 (33), 45 (7), 43 (8), 41 (10).

3.2.1.2 1,3-Bis(triisopropylsilyl)cyclopentadien **2**

NMR:

¹H (CDCl₃, 270 MHz, δ/ppm): 6.67 – 6.94 (m, 3H, 3.14 – 3.17, 1H), 1.13 – 1.30 (m, 6H), 1.07 (m, 36H).

¹³C{¹H} (CDCl₃, 67.84 MHz, δ/ppm): 148.9, 148.6, 147.5, 145.6, 143.9, 140.2, 138.3, 135.5, 133.4, 52.8 (C_{allyl}), 49.3 (C_{allyl}), 49.2 (C_{allyl}), 19.6, 19.1, 18.84, 18.80, 18.76, 12.4, 11.6, 11.4, 11.2.

²⁹Si{¹H} (CDCl₃, 53.67 MHz, δ/ppm): 10.35, -1.14, -1.45.

IR (Film):

3063 (m), 2945 (vs), 2894 (s), 2865 (vs), 2762 (w), 2718 (w), 1555 (m), 1540 (w), 1463 (s), 1420 (w), 1383 (m), 1366 (m), 1342 (w), 1289 (w), 1278 (m), 1252 (m), 1243 (m), 1188 (w), 1074 (s), 1057 (w), 1043 (s), 1015 (s), 995 (s), 962 (s), 918 (m), 883 (vs), 844 (w), 726 (w), 693 (s), 675 (vs), 650 (vs), 609 (m), 593 (m), 583 (m), 572 (m), 519 (s), 475 (m), 433 (w), 411 (w).

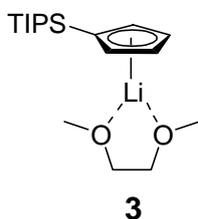
CHN für C₂₃H₄₆Si₂, M = 378.78 g/mol

Ber.: C: 72.93 H: 12.24

Gef.: C: 72.68 H: 12.22

MS (DEI+): 378 (M⁺, 10), 337 (12), 336 (33), 335 (100), 293 (15), 157 (27), 135 (6), 115 (23), 93 (5), 90 (8), 87 (17), 83 (7), 73 (23), 59 (36), 45 (5).

3.2.2 Darstellung von (Dimethoxyethan-*O,O'*)-triisopropylsilylcyclopentadienyl-lithium **3**



Zu einer Lösung von **1** (0.66 g, 3 mmol) in DME (15 mL) wird unter Rühren bei -78 °C eine Lösung von *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 1.2 mL, 3 mmol) tropfenweise gegeben. Die Reaktionsmischung wird für weitere 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird für weitere 2 Std. gerührt. Nach Einengen des ursprünglichen Volumens auf ca. 3 mL am ÖPV und Lagerung bei -30 °C erhält man das gewünschte Produkt **3** in Form farbloser Kristalle. Die Kristalle werden auf eine Schlenk-Fritte abfiltriert, zwei Mal mit kaltem Pentan (-30 °C, je 2 mL) gewaschen und anschließend am ÖPV getrocknet (0.54 g, 1.71 mmol, 57 %).

Schmelzpunkt: 72 °C

NMR:

¹H (C₆D₆, 270 MHz, δ/ppm): 6.52 (t, *J* = 2.48 Hz, 2H), 6.44 (t, *J* = 2.48 Hz, 2H), 3.31 (s, 6H, DME), 3.11 (s, 6H, DME), 1.48 (sept. *J* = 7.2 Hz, 3H), 1.34 (d, *J* = 7.2 Hz, 18H).

¹³C {¹H} (C₆D₆, 67.84 MHz, δ/ppm): 113.2, 106.9, 103.8, 69.9, 58.8, 19.7, 12.8.

²⁹Si {¹H} (C₆D₆, 53.67 MHz, δ/ppm): -1.4.

IR (Nujol):

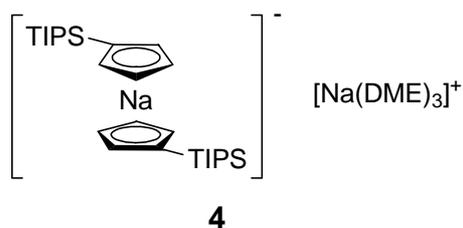
3372 (s), 2340 (vs), 2150 (s), 2018 (vs), 1897 (s), 1820 (m), 1772 (w), 1734 (m), 1717 (m), 1700 (m), 1684 (m), 1653 (s), 1176 (s), 1037 (s), 989 (s), 917 (m), 882 (s), 823 (s), 672 (s), 644 (s), 602 (w), 571 (m), 517 (m), 467 (w), 458 (w), 447 (w), 419 (w), 406 (vw).

CHN für C₁₈H₃₅LiO₂Si, M = 318.50 g/mol

Ber.: C: 67.88 H: 11.08

Gef.: C: 66.91 H: 10.91

3.2.3 Darstellung von Tris(dimethoxyethan-*O,O'*)natrium-bis(triisopropylsilylcyclopentadienyl)natrocen **4**



Zu einer Lösung von **1** (0.66 g, 3 mmol) in DME (15 mL) werden frisch geschnittene Stücke Natrium (ca. 0.4 g, Überschuss) gegeben. Eine sofortige Wasserstoffentwicklung ist beobachtbar. Das Reaktionsgemisch wird 3 Std. bei RT gerührt, wobei sich die Lösung violett verfärbt. Nach Abfiltration von überschüssigem Natrium durch eine Schlenk-Fritte wird die Lösung auf ein geschätztes Volumen von 3 mL am ÖPV eingengt und bei -30 °C gelagert. Nach mehreren Tagen entstehen violette Kristalle von **4**, die auf einer Schlenk-Fritte gesammelt werden und zweimal mit wenig kaltem Pentan (1 mL) gewaschen werden. Anschließende Trocknung im ÖPV liefert **4** als violettes Pulver (0.61 g, 0.80 mmol, 27 %).

Schmelzpunkt: Zersetzung überhalb 120 °C.

NMR:

¹H (C₆D₆, 270 MHz, δ/ppm): 6.02 (m, 8H), 3.24 (s, 12H, DME), 3.09 (s, 18H, DME), 1.16 (m, 6H), 1.11 (m, 36H).

¹³C {¹H} (C₆D₆, 67.84 MHz, δ/ppm): 144.6, 140.0, 132.2, 72.0, 58.7, 19.0, 13.7.

²⁹Si {¹H} (C₆D₆, 53.67 MHz, δ/ppm): 2.4.

IR (Nujol):

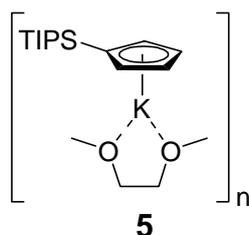
3371 (vs), 2416 (s), 2344 (vs), 2242 (s), 2222 (m), 2149 (m), 2018 (m), 1896 (m), 1844 (w), 1793 (m), 1772 (m), 1751 (m), 1739 (m), 1733 (m), 1717 (m), 1708 (m), 1682 (m), 1663 (m), 1653 (m), 1635 (s), 1617 (s), 1585 (s), 1176 (s), 1081 (s), 1051 (s), 917 (m), 882 (m), 857 (m), 668 (s), 559 (w), 540 (w), 517 (w), 472 (w), 447 (w), 423 (w), 416 (w), 406 (w).

CHN für $C_{40}H_{80}Na_2O_6Si_2$, $M = 759.21$ g/mol:

Ber.: C: 63.28 H: 10.62

Gef.: C: 63.81 H: 10.84

3.2.4 Darstellung von polymerem (Dimethoxyethan-*O,O'*)triisopropylsilylcyclopentadienyl-kalium **5**



Bei RT wird zu einer Lösung von **1** (0.66 g, 3 mmol) in DME (15 mL) frisch geschnittene Stücke Kalium (ca. 0.4 g, Überschuss) gegeben. Eine sofortige Wasserstoffentwicklung ist zu beobachten. Die Reaktionsmischung wird für 3 Std. gerührt, anschließend wird über eine Schlenk-Fritte von überschüssigem Kalium abfiltriert. Nach Einengen des ursprünglichen Volumens auf ca. 3 mL am ÖPV und Lagerung bei -30 °C werden farblose Kristalle von **5** erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Kristalle werden auf eine Schlenk-Fritte abfiltriert, zwei Mal mit kaltem Pentan (-30 °C, je 2 mL) gewaschen und anschließend am ÖPV getrocknet (0.66 g, 1.83 mmol, 61 %).

Schmelzpunkt: 136 °C

NMR:

1H (C_6D_6 , 270 MHz, δ/ppm): 6.04 (t, $J = 2.41$ Hz, 2H), 5.93 (t, $J = 2.41$ Hz, 2H), 3.32 (s, 4H), 3.12 (s, 6H), 1.17 (m, 3H), 1.11 (d, $J = 7.2$ Hz, 18H).

$^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6 , 67.84 MHz, δ/ppm): 115.7, 109.2, 106.3, 72.0, 58.5, 19.8, 12.7.

$^{29}Si\{^1H\}$ (C_6D_6 , 53.67 MHz, δ/ppm): 5.5.

IR (Nujol):

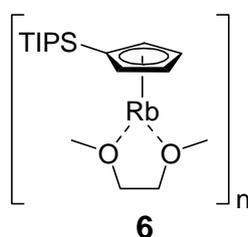
3371 (vs), 2419 (s), 2344 (s), 2242 (s), 2222 (m), 2149 (m), 2018 (s), 1897 (s), 182 (m), 1715 (m), 1697 (m), 1585 (s), 1176 (s), 1080 (s), 1051 (s), 908 (m), 540 (w), 429 (vw), 414 (vw).

CHN für $C_{18}H_{35}KO_2Si$, $M = 360.65$ g/mol:

Ber.: C: 61.65 H: 10.06

Gef.: C: 60.20 H: 10.07

3.2.5 Darstellung von polymerem (Dimethoxyethan-*O,O'*)triisopropylsilylcyclopentadienyl-rubidium **6**



Bei RT wird zu einer Lösung von **1** (0.66 g, 3 mmol) in DME (15 mL) geschmolzenes Rubidium (ca. 0.4 g, Überschuss) tropfenweise zugegeben. Eine sofortige, lebhaft Wasserstoffentwicklung ist zu beobachten. Die Reaktionsmischung wird für 3 Std. gerührt, anschließend wird über eine Schlenk-Fritte von überschüssigem Rubidium abfiltriert. Nach Einengen des ursprünglichen Volumens auf ca. 3 mL am ÖPV und Lagerung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden farblose Kristalle von **6** erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Kristalle werden auf eine Schlenk-Fritte abfiltriert, zwei Mal mit kaltem Pentan ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, je 2 mL) gewaschen und anschließend am ÖPV getrocknet (0.90 g, 2.27 mmol, 76 %).

Schmelzpunkt: 112 °

NMR:

^1H (C_6D_6 , 270 MHz, δ/ppm): 5.99 (t, $J = 2.18$ Hz, 2H), 5.94 (t, $J = 2.18$ Hz, 2H), 3.29 (s, 4H, DME), 3.10 (s, 6H, DME), 1.22 (m, 3H), 1.19 (d, $J = 7.2$ Hz, 18H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 67.84 MHz, δ/ppm): 115.8, 109.2, 106.2, 72.1, 58.7, 19.9, 12.8.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 53.67 MHz, δ/ppm): -3.5.

IR (Nujol):

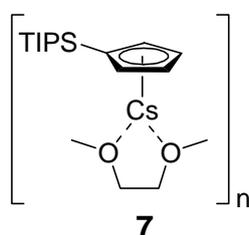
2924 (vs), 2855 (vs), 1582 (w), 1463 (m), 1377 (m), 1258 (w), 1039 (w), 883 (w), 800 (w), 728 (w), 675 (w).

CHN für $C_{18}H_{35}RbO_2Si$, $M = 397.02$ g/mol:

Ber.: C: 54.45 H: 8.89

Gef.: C: 52.86 H: 8.46

3.2.6 Darstellung von polymerem (Dimethoxyethan-*O,O'*)-triisopropylsilylcyclopentadienyl-cäsium **7**



Bei RT wird zu einer Lösung von **1** (0.66 g, 3 mmol) in DME (15 mL) geschmolzenes Cäsium (ca. 0.4 g, Überschuss) tropfenweise zugegeben. Eine sofortige, lebhaft Wasserstoffentwicklung ist zu beobachten. Die Reaktionsmischung wird für 3 Std. gerührt, anschließend wird über eine Schlenk-Fritte von überschüssigem Cäsium abfiltriert. Nach Einengen des ursprünglichen Volumens auf ca. 3 mL am ÖPV und Lagerung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden farblose Kristalle von **7** erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Kristalle werden auf eine Schlenk-Fritte abfiltriert, zwei Mal mit kaltem Pentan ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, je 2 mL) gewaschen und anschließend am ÖPV getrocknet (0.77 g, 1.73 mmol, 58 %).

Schmelzpunkt: $93\text{ }^{\circ}\text{C}$.

NMR:

^1H (C_6D_6 , 270 MHz, δ/ppm): 5.99 (t, $J = 2.34$ Hz, 2H), 5.86 (t, $J = 2.34$ Hz, 2H), 3.21 (s, 4H, DME), 3.08 (s, 6H, DME), 1.22 (m, 3H), 1.18 (d, $J = 7.2$ Hz, 18H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 67.84 MHz, δ/ppm): 116.7, 110.7, 106.6, 72.0, 58.6, 20.0, 13.0.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 53.67 MHz, δ/ppm): -4.0.

IR (Nujol):

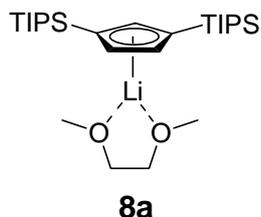
3053 (m), 2924 (vs), 2858 (vs), 2360 (w), 1462 (s), 1377 (m), 1259 (m), 1176 (w), 1081(m), 1048 (s), 1012 (m), 994 (m), 917 (w), 882 (m), 801 (m), 717 (m),b 670 (s), 650 (m), 595 (w), 571 (w), 517 (w).

CHN für C₁₈H₃₅CsO₂Si, M = 444.46 g/mol:

Ber.: C: 48.64 H: 7.94

Gef.: C: 48.94 H: 7.70

3.2.7 Darstellung von (Dimethoxyethan-*O,O'*)-bis(1,3-triisopropylsilyl)-cyclopentadienyl-lithium **8a**



Zu einer Lösung von **2** (0.76 g, 2 mmol) in DME (15 mL) wird unter Rühren bei -78 °C eine Lösung von *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 0.8 mL, 2 mL) tropfenweise gegeben. Die Reaktionsmischung wird für weitere 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Erwärmen auf RT wird für weitere 2 Std. gerührt. Nach Einengen des ursprünglichen Volumens auf ca. 3 mL am ÖPV und Lagerung bei -30 °C erhält man das gewünschte Produkt **8** in Form farbloser Kristalle. Die Kristalle werden auf eine Schlenk-Fritte abfiltriert, zwei Mal mit kaltem Pentan (-30 °C, je 2 mL) gewaschen und anschließend am ÖPV getrocknet (0.81 g, 1.70 mmol, 85 %).

Schmelzpunkt: 95 °C

NMR:

¹H (C₆D₆, 270 MHz, δ/ppm): 6.20 (m, 3H), 3.51 (s, 4H), 3.35 (s, 6H), 1.25 (m, 42H).

¹³C {¹H} (C₆D₆, 67.84 MHz, δ/ppm): 117.7, 115.9, 109.3, 72.0, 58.7, 19.4, 11.8.

²⁹Si {¹H} (C₆D₆, 53.67 MHz, δ/ppm): -3.9.

IR (Nujol):

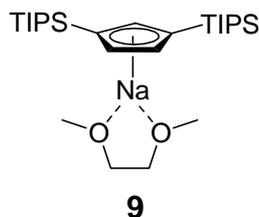
3829 (w), 2917 (vs), 2720 (m), 2360 (w), 1570 (w), 1463 (vs), 1378 (s), 1307 (w), 1246 (m), 1208 (vw), 1174 (w), 1080 (vs), 1050 (s), 996 (s), 917 (m), 882 (s), 817 (m), 736 (s), 670 (vs), 643 (s), 597 (s), 570 (m), 555 (w), 518 (m), 486 (w).

CHN für $C_{27}H_{55}LiO_2Si_2$, $M = 474.84$ g/mol

Ber.: C: 68.29 H: 11.67

Gef: C: 67.31 H: 11.70

3.2.8 Darstellung von (Dimethoxyethan-*O,O'*)-bis(1,3-triisopropylsilyl)-cyclopentadienyl-natrium **9**



Bei RT wird zu einer Lösung von **2** (0.76 g, 2 mmol) in DME (15 mL) frisch geschnittene Stücke Natrium (ca. 0.4 g, Überschuss) gegeben. Eine sofortige Wasserstoffentwicklung ist zu beobachten. Die Reaktionsmischung wird für 3 Std. gerührt, anschließend wird über eine Schlenk-Fritte von überschüssigem Natrium abfiltriert. Nach Einengen des ursprünglichen Volumens auf ca. 3 mL am ÖPV und Lagerung bei -30 °C werden farblose Kristalle von **9** erhalten. Die Kristalle werden auf eine Schlenk-Fritte abfiltriert, zwei Mal mit kaltem Pentan (-30 °C, je 2 mL) gewaschen und anschließend am ÖPV getrocknet (0.72 g, 1.46 mmol, 73%).

Schmelzpunkt: 112 °C

NMR:

1H (C_6D_6 , 270 MHz, δ/ppm): 6.37 (m, 3H), 3.50 (s, 4H), 3.35 (s, 6H), 1.29 (m, 42H).

$^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6 , 67.84 MHz, δ/ppm): 117.6, 106.4, 102.0, 72.1, 58.7, 18.0, 12.8.

$^{29}Si\{^1H\}$ (C_6D_6 , 53.67 MHz, δ/ppm): 5.8.

IR (Nujol):

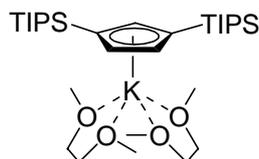
2925 (vs), 2865 (vs), 1361 (w), 2256 (w), 1616 (w), 1463 (s), 1380 (m), 1257 (m), 1169 (w), 1052 (s), 1012 (s), 918 (w), 883 (s), 839 (m), 790 (m), 754 (m), 674 (s), 646 (m), 609 (vw), 570 (w), 517 (w).

CHN für $C_{27}H_{55}NaO_2Si_2$, $M = 490.89$ g/mol

Ber: C: 66.06 H: 11.29

Gef.: C: 65.49 H: 11.49

3.2.9 Darstellung von Bis(dimethoxyethan-*O,O'*)-bis(1,3-triisopropylsilyl)cyclopentadienyl-kalium **10**



10

Zu einer Lösung von **2** (0.76 g, 2 mmol) in DME (15 mL) werden unter Rühren frisch geschnittene Stücke Kalium gegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wird für 3 Std. bei RT gerührt. Nicht gelöste Bestandteile werden durch Filtration über eine Glasfritte entfernt. Nach Einengen des ursprünglichen Volumens auf ca. 3 mL am ÖPV und Lagerung bei -30 °C erhält man das gewünschte Produkt **10** in Form farbloser Kristalle. Die Kristalle werden auf eine Schlenk-Fritte abfiltriert, zwei Mal mit kaltem Pentan (-30 °C, je 2 mL) gewaschen und anschließend am ÖPV getrocknet (0.76 g, 1.27 mmol, 64 %).

Schmelzpunkt: 94 °C

NMR:

1H (C_6D_6 , 270 MHz, δ/ppm): 6.36 (m, 3H), 3.50 (s, 8H), 3.34 (s, 12H), 1.30 (m, 42H).

$^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6 , 67.84 MHz, δ/ppm): 117.8, 108.3, 105.8, 72.4, 58.8, 19.3, 13.3.

$^{29}Si\{^1H\}$ (C_6D_6 , 53.67 MHz, δ/ppm): -2.1.

IR (Nujol):

3503 (m), 2924 (vs), 2865 (vs), 2299 (m), 1948 (w), 1665 (w), 1462 (s), 1381 (m), 1366 (m),

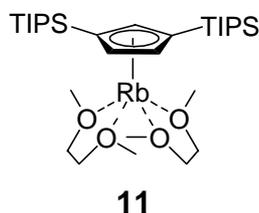
1290 (w), 1247 (m), 1069 (m), 1016 (m), 995 (s), 918 (m), 881 (s), 768 (w), 727 (w), 663 (s), 576 (m), 514 (m), 482 (m).

CHN für $C_{31}H_{65}KO_4Si_2$, $M = 597.12$ g/mol

Ber.: C: 62.36 H: 10.97

Gef: C: 62.81 H: 10.76

3.2.10 Darstellung von Bis(dimethoxyethan-*O,O'*)-bis(1,3-triisopropylsilyl)cyclopentadienyl-rubidium **11**



Zu einer Lösung von **2** (0.76 g, 2 mmol) in DME (15 mL) wird unter Rühren geschmolzenes Rubidium (ca. 0.4 g, Überschuss) tropfenweise zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für weitere 3 Std. bei RT gerührt. Nicht gelöste Bestandteile werden durch Filtration über eine Glasfritte entfernt. Nach Einengen des ursprünglichen Volumens auf ca. 3 mL am ÖPV und Lagerung bei -30 °C erhält man das gewünschte Produkt **11** in Form farbloser Kristalle. Die Kristalle werden auf eine Schlenk-Fritte abfiltriert, zwei Mal mit kaltem Pentan (-30 °C, je 2 mL) gewaschen und anschließend am ÖPV getrocknet (0.59 g, 0.92 mmol, 46 %).

Schmelzpunkt: 106 °C

NMR:

1H (C_6D_6 , 270 MHz, δ/ppm): 6.48 (m, 3H), 3.53 (s, 8H), 3.36 (s, 12H), 1.40 (m, 42H).

$^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6 , 67.84 MHz, δ/ppm): 118.2, 116.1, 109.8, 72.4, 58.8, 20.6, 13.3.

$^{29}Si\{^1H\}$ (C_6D_6 , 53.67 MHz, δ/ppm): -2.7.

IR (Nujol):

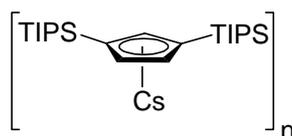
2924 (vs), 2855 (s), 2361 (w), 1462 (m), 1377 (m), 1259 (w), 1078 (m), 882 (w), 811 (w), 731 (w), 666 (w), 595 (w).

CHN für $C_{55}H_{55}O_2RbSi_2$, $M = 553.36$ g/mol, Verlust eines DME-Moleküles beim Trocknen.

Ber.: C: 58.60 H: 10.02

Gef.: C: 58.93 H: 9.96

3.2.11 Darstellung von Bis(triisopropylsilyl)cyclopentadienyl-cäsium **12**



12

Zu einer Lösung von **2** (0.76 g, 2 mmol) in DME (15 mL) wird bei RT unter Rühren tropfenweise geschmolzenes Cäsium (ca. 0.4 g, Überschuss) gegeben. Anschließend wird für weitere 3 Std. bei RT gerührt. Nach Vervollständigung der Reaktion wird von überschüssigem Cäsium über eine Glasfritte abfiltriert. Nach Einengen des ursprünglichen Volumens des Filtrats auf ca. 3 mL am ÖPV und Lagerung bei -30 °C erhält man das gewünschte Produkt **12** in Form farbloser Kristalle. Die Kristalle werden auf eine Schlenk-Fritte abfiltriert, zwei Mal mit kaltem Pentan (-30 °C, je 2 mL) gewaschen und anschließend am ÖPV getrocknet (0.52 g, 1.02 mmol, 51 %).

Schmelzpunkt: 112 °C

NMR:

^1H (C_6D_6 , 270 MHz, δ /ppm): 6.32 (m, 3H), 1.43 (m, 42H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 67.84 MHz, δ /ppm): 119.1, 117.0, 110.8, 19.8, 13.0.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 53.67 MHz, δ /ppm): -3.7.

IR (Nujol):

2924 (s), 2855 (s), 2361 (m), 1462 (m), 1377 (m), 1259 (w), 1078 (m), 882 (w), 811 (w), 731 (w), 666 (m), 595 (w).

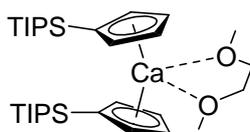
CHN für $C_{25}H_{45}CsSi_2$, $M = 510.68$ g/mol

Ber.: C: 54.09 H: 8.88

Gef.: C: 52.84 H: 9.01

3.3 Darstellung der Erdalkalimetall-bis(triisopropylsilyl)cyclopentadienide

3.3.1 Darstellung von (Dimethoxyethan-*O,O'*)-bis(triisopropylsilylcyclopentadienyl)calcium **13a**



13a

Zu einer Lösung von (Dimethoxyethan-*O,O'*)calcium-bis(bis(trimethylsilyl)amid) (6.76 g, 15 mmol, 1 Äq.) in DME (100 mL) wird bei RT **1** (6.67 g, 30 mmol, 2 Äq.) getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei dieser Temperatur gerührt; anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile durch zwölfstündiges Trocknen am ÖPV entfernt. Der gelbe Rückstand wird in Toluol (15 mL) gelöst. Durch mehrtägiges Kühlen auf -30 °C kann das gewünschte Produkt **13a** (8.60 g, 12.45 mmol, 83 %) in Form gelber Kristalle erhalten werden.

Schmelzpunkt: 127 °C

NMR:

^1H (C_6D_6 , 270 MHz, δ/ppm): 6.51 (t, $J = 2.49$ Hz, 4H), 6.23 (t, $J = 2.49$ Hz, 4H), 2.80 (s, 6H), 2.66 (s, 4H), 1.37 (m, 6H), 1.29 (d, $J = 5.9$ Hz, 36H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 67.84 MHz, δ/ppm): 118.4, 110.8, 110.7, 70.5, 60.1, 19.8, 12.8.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 53.67 MHz, δ/ppm): -0.9.

IR (Nujol):

3372 (s), 2344 (s), 2149 (m), 2018 (s), 1896 (s), 1820 (m), 1734 (m), 1717 (m), 1700 (m), 1684 (m), 1081 (s), 538 (w), 458 (w), 420 (w), 404 (w).

Masse (EI^+):

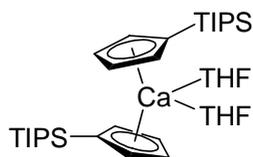
572 (M^+ , 1), 482 (40), 439 (100), 397 (5), 353 (2), 335 (23), 311 (2), 293 (5), 287 (64), 269 (4), 261 (41), 245 (37), 239 (5), 227 (7), 225 (5), 219 (29), 217 (10), 203 (4), 197 (4), 179 (37), 177 (16), 163 (4), 157 (26).

CHN für $C_{32}H_{60}CaO_2Si_2$, $M = 573.07$ g/mol.

Ber.: C: 67.07 H: 10.55

Gef.: C: 65.76 H: 10.67

3.3.2 Darstellung von Bis(tetrahydrofuran-*O*)-bis(triisopropylsilylcyclopentadienyl)calcium **13b**



13b

Zu einer Lösung von (Dimethoxyethan-*O,O'*)calcium-bis(bis(trimethylsilyl)amid) 0.90 g, 2.0 mmol, 1 Äq.) in THF (10 mL) wird bei RT **1** (0.80 g, 4.0 mmol, 2 Äq.) getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei dieser Temperatur gerührt; anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile durch zwölfstündiges Trocknen am ÖPV entfernt. Der gelbe Rückstand wird in Toluol (3 mL) gelöst. Durch mehrtägiges Kühlen auf -30 °C kann das gewünschte Produkt **13b** (0.83 g, 1.32 mmol, 66 %) in Form blassgelber Kristalle erhalten werden. Dabei lässt sich die Ausbeute durch erneutes Einengen der Mutterlauge und Wiederholen des Kristallisationsprozesses erhöhen.

Schmelzpunkt: 112 °C.

NMR:

1H (C_6D_6 , 270 MHz, δ/ppm): 6.53 (t, $J = 2.48$ Hz, 4H), 6.35 (t, $J = 2.48$ Hz, 4H), 3.45 (m, 4H), 1.36 (m, 10H), 1.24 (d, $J = 6.5$ Hz, 36H).

$^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6 , 67.84 MHz, δ/ppm): 118.8, 110.8, 110.6, 69.6, 25.4, 19.8, 12.9.

$^{29}Si\{^1H\}$ (C_6D_6 , 53.67 MHz, δ/ppm): -1.0.

IR (Nujol):

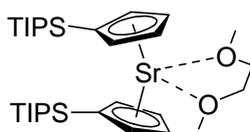
3692 (m), 3648 (m), 1670 (w), 1601 (w), 1464 (m), 1412 (m), 1348 (m), 1367 (m), 1345 (w), 1261 (s), 1222 (w), 1096 (s), 1018 (s), 956 (m), 920 (m), 906 (m), 895 (m), 883 (s), 862 (m), 840 (m), 801 (s), 761 (m), 737 (w), 680 (s), 649 (m), 587 (m), 571 (m), 557 (w), 516 (m), 472 (m), 396 (s), 345 (m), 309 (s), 302 (s).

CHN für $C_{36}H_{66}CaO_2Si_2$, $M = 627.16$ g/mol.

Ber.: C: 68.94 H: 10.61

Gef.: C: 67.51 H: 9.71

3.3.3 Darstellung von (Dimethoxyethan-*O,O'*)-bis(triisopropylsilylcyclopentadienyl)strontium **14**



14

Zu einer Lösung von (Dimethoxyethan-*O,O'*)strontium-bis(bis(trimethylsilyl)amid) (1.00 g, 2.0 mmol, 1 Äq.) in DME (15 mL) wird bei RT **1** (0.80 g, 4.0 mmol, 2 Äq.) getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei dieser Temperatur gerührt; anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile durch zwölfstündiges Trocknen am ÖPV entfernt. Der gelbe Rückstand wird in Toluol (15 mL) gelöst. Durch mehrtägiges Kühlen auf -30 °C kann das gewünschte Produkt **14** (0.72 g, 1.16 mmol, 58 %) in Form beiger Kristalle erhalten werden.

Schmelzpunkt: 119 °C

NMR:

1H (C_6D_6 , 270 MHz, δ /ppm): 6.50 (t, $J = 2.29$ Hz, 4H), 6.33 (t, $J = 2.29$ Hz, 4H), 2.76 (s, 6H), 2.62 (s, 4H), 1.35 (m, 6H), 1.27 (d, $J = 5.9$ Hz, 36H).

$^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6 , 67.84 MHz, δ /ppm): 118.3, 111.7, 110.8, 70.7, 60.0, 19.8, 12.7.

$^{29}Si\{^1H\}$ (C_6D_6 , 53.67 MHz, δ /ppm): -0.7.

IR (Nujol):

3069 (m), 2943 (s), 2891 (m), 2866 (s), 1464 (s), 1383 (m), 1367 (m), 1344 (m), 1248 (m), 1220 (w), 1189 (w), 1175 (w), 1077 (m), 1051 (m), 1015 (m), 999 (m), 919 (w), 883 (s), 726 (w), 815 (w), 760 (m), 736 (w), 680 (s), 649 (m), 587 (w), 571 (w), 517 (w), 476 (w), 449 (w), 431 (w), 411 (w).

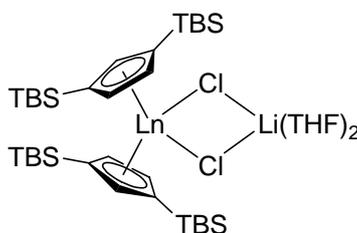
CHN für $C_{32}H_{60}O_2Si_2Sr$, $M = 620.61$ g/mol.

Ber.: C: 61.93 H: 9.74

Gef.: C: 58.52 H: 7.99

3.4 Darstellung der Bis(tetrahydrofuran-*O*)lithium-bis[1,3-bis(tert-butyldimethylsilyl)cyclopentadienyl]dichlorometallate sowie der Übergangsmetall- und Lantanid- mono- und bis(triisopropylsilyl)cyclopentadienide

3.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Bis-(tetrahydrofuran-*O*)lithium-bis[1,3-bis(tert-butyldimethylsilyl)cyclopentadienyl]dichlormetallate **16** und **19**



16: Ln = Y
19: Ln = Lu

Zu einer auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von (1,3-Di-tert-butyldimethylsilyl)cyclopentadien (1.77 g, 6.0 mmol, 2 Äq.) in THF (20 mL) wird tropfenweise *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 2.52 mL, 2.1 Äq.) gegeben. Nach 20 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird die Lösung auf RT erwärmt und zu einer 12 Std. gerührten Suspension des betreffenden Metalltrichlorids (YCl_3 : 0.59 g, 3.0 mmol, 1 Äq. bzw. LuCl_3 : 0.84 g, 3.0 mmol, 1 Äq.) überkanüliert. Das Reaktionsgemisch wird bei RT über Nacht gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im ÖPV entfernt. Der Rückstand wird in 20 mL Toluol suspendiert und über eine Glasfritte G3 filtriert. Durch Einengen des Filtrats und Aufbewahrung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ können die gewünschten Produkte **16** (2.05 g, 2.28 mmol, 76 %) und **19** (2.48 g, 2.44 mmol, 84 %) als farblose Kristalle erhalten werden.

3.4.1.1 *Bis(tetrahydrofuran)lithium-bis[1,3-bis(tert-butyldimethylsilyl)cyclopentadienyl]-dichlortriat 16*

Schmelzpunkt: 338 °C unter Zersetzung.

NMR:

^1H (C_6D_6 , 270 MHz, δ/ppm): 6.79 (d, $J = 1.90$ Hz, 4H), 6.72 (t, $J = 1.90$ Hz, 2H), 3.56 (m, 4H), 1.38 (m, 4H), 0.93 (s, 36H), 0.57 (s, 12H), 0.56 (s, 12H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 67.84 MHz, δ/ppm): 129.5, 124.5, 121.4, 68.3, 26.9, 25.5, 17.8, -4.9, -5.7.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 53.67 MHz, δ/ppm): -0.6.

$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 105.0 MHz, δ/ppm): 2.5.

IR (Nujol):

1472 (s), 1462 (s), 1443 (s), 1414 (m), 1387 (m), 1359 (s), 1342 (w), 1317 (m), 1294 (w), 1253 (vs), 1242 (s), 1211 (m), 1177 (m), 1082 (s), 1047 (s), 1006 (s), 956 (w), 937 (m), 922 (s), 898 (s), 871 (m), 833 (s), 770 (s), 731 (w), 687 (m), 671 (s), 649 (m), 633 (w), 579 (s), 484 (s), 418 (s), 406 (s), 387 (s), 366 (w), 346 (s), 322 (m), 309 (w), 286 (w).

CHN für $\text{C}_{42}\text{H}_{82}\text{Cl}_2\text{LiO}_2\text{Si}_4\text{Y}$, $M = 898.19$ g/mol

Ber.: C: 57.18 H: 9.16

Gef.: C: 55.06 H: 9.63

3.4.1.2 *Bis(tetrahydrofuran-O)lithium-bis[1,3-bis(tert-butyldimethylsilyl)cyclopentadienyl]dichlorlutetiat 19*

Schmelzpunkt: 356 °C unter Zersetzung.

NMR:

^1H (C_6D_6 , 270 MHz, δ/ppm): 6.75 (d, $J = 1.88$ Hz, 4H), 6.69 (t, $J = 1.88$ Hz, 2H), 3.53 (m, 4H), 1.34 (m, 4H), 0.93 (s, 36H), 0.59 (s, 12H), 0.55 (s, 12H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 67.84 MHz, δ/ppm): 129.6, 123.3, 120.7, 68.4, 26.9, 25.4, 17.9, -5.0, -5.6.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 53.67 MHz, δ/ppm): -0.5

$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 105.0 MHz, δ/ppm): 2.3.

IR (Nujol):

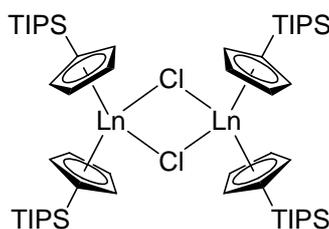
2963 (vs), 2950 (vs), 2846 (vs), 1472 (s), 1462 (m), 1443 (m), 1414 (w), 1387 (w), 1360 (m), 1342 (vw), 1318 (w), 1294 (vw), 1253 (s), 1243 (s), 1212 (w), 1177 (w), 1082 (s), 1047 (s), 1006 (m), 977 (vw), 958 (w), 936 (w), 923 (m), 897 (m), 874 (w), 867 (w), 834 (vs), 809 (vs), 789 (m), 770 (s), 723 (vw), 687 (w), 671 (s), 649 (m), 633 (w), 579 (m), 484 (m), 455 (vw), 418 (w), 406 (w), 387 (m), 346 (w), 319 (w).

CHN für C₄₂H₈₂Cl₂LiLuO₂Si₄, M = 984.26 g/mol

Ber.: C: 51.25 H: 8.40

Gef.: C: 46.85 H: 8.28

3.4.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Di(μ -chlor)-bis-[bis(triisopropylsilylcyclopentadienyl)übergangsmetall(III)- bzw. lanthanoid-(III)]-Verbindungen



15: Ln = Sc
17: Ln = Y
20: Ln = Lu
21: Ln = Yb

Zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung von **1** (1.77 g, 6.0 mmol, 2 Äq.) in THF (20 mL) wird tropfenweise *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 2.52 mL, 2.1 Äq.) gegeben. Nach 20 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird die Lösung auf RT erwärmt und zu einer 12 Std. gerührten Suspension des betreffenden Metalltrichlorids (ScCl₃: 0.45 g, 3.0 mmol, 1 Äq.; YCl₃: 0.59 g, 3.0 mmol, 1 Äq.; LuCl₃: 0.84 g, 3.0 mmol, 1 Äq.; bzw. YbCl₃: 0.84 g, 3.0 mmol, 1 Äq.) überkanüliert. Das Reaktionsgemisch wird bei RT über Nacht gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im ÖPV entfernt. Der Rückstand wird in 20 mL Toluol suspendiert und über eine Glasfritte G3 filtriert. Durch Einengen des Filtrats und Aufbewahrung bei -30 °C können die gewünschten Produkte **15** (2.01 g, 1.92 mmol, 64 %), **17** (2.42 g, 2.13 mmol, 71 %) und **20** (3.49 g, 2.67 mmol, 69 %) als farblose bzw. **21** (2.38 g, 1.83 mmol, 61 %) als rote Kristalle erhalten werden.

3.4.2.1 *Di-(μ-chlor)-bis[bis(triisopropylsilylcyclopentadienyl)scandium(III)] 15*

Schmelzpunkt: 270 °C unter Zersetzung.

NMR:

^1H (C_6D_6 , 270 MHz, δ/ppm): 6.86 (t, $J = 2.38$ Hz, 8H), 6.56 (t, $J = 2.38$ Hz, 8H), 1.36 (m, 12H), 1.21 (d, $J = 6.8$ Hz, 72H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 67.84 MHz, δ/ppm): 125.4, 117.6, 114.9, 19.3, 12.5.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 53.67 MHz, δ/ppm): -0.5.

IR (Nujol):

3401 (m), 2924 (vs), 1461 (m), 1389 (m), 1380 (w), 1368 (m), 1310 (m), 1261 (w), 1242 (w), 1196 (w), 1170 (m), 1098 (w), 1070 (w), 1058 (w), 1049 (s), 1015 (w), 1001 (m), 988 (w), 971 (w), 955 (w), 917 (w), 883 (s), 871 (m), 856 (w), 804 (s), 793 (vs), 759 (w), 663 (w), 643 (m), 606 (w), 587 (m), 545 (w), 526 (w), 516 (w), 481 (m), 449 (w), 432 (w), 416 (w), 403 (w).

MS (EI^+):

523 ($\text{M}^+/2$, 12), 482 (15), 479 (100), 287 (4), 222 (5), 179 (39), 157 (14), 155 (4), 137 (19), 115 (11), 109 (12), 93 (6), 87 (8).

CHN für $\text{C}_{56}\text{H}_{100}\text{Cl}_2\text{Sc}_2\text{Si}_4$, $M = 1046.55$

Ber.: C: 64.27 H: 9.63

Gef.: C: 61.44 H: 10.10

3.4.2.2 *Di-(μ-chlor)-bis[bis(triisopropylsilylcyclopentadienyl)yttrium-(III)] 17*

Schmelzpunkt: 294 °C unter Zersetzung.

NMR:

^1H (C_6D_6 , 270 MHz, δ/ppm): 7.00 (t, $J = 2.45$ Hz, 8H), 6.59 (t, $J = 2.45$ Hz, 8H), 1.34 (sept. $J = 6.8$ Hz, 12H), 1.21 (d, $J = 6.8$ Hz, 72H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 67.84 MHz, δ/ppm): 123.4, 120.0, 117.3, 19.6, 12.7.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 53.67 MHz, δ/ppm): -0.3.

IR (Nujol):

2359 (m), 2337 (m), 2294 (m), 2213 (m), 1743 (m), 2664 (m), 2653 (m), 2646 (m), 1460 (s), 1440 (m), 1377 (w) 1379 (m), 1363 (s), 1304 (m), 1241 (m), 1190 (m), 1161 (s), 1066 (m), 1059 (m), 1045 (s), 1015 (m), 988 (s), 967 (m), 917 (m), 881 (s), 858 (s), 793 (s), 773 (s), 660 (s), 644 (s), 611 (w), 587 (s), 545 (w), 512 (m), 495 (s), 455 (w), 440 (w), 426 (w), 346 (w).

CHN für $C_{56}H_{100}Cl_2Si_4Y_2$, $M = 1134.45$

Ber...: C: 59.29 H: 8.88

Gef.: C: 56.66 H: 8.60

3.4.2.3 *Di(μ-chlor)-bis[bis(triisopropylsilylcyclopentadienyl)lutetium(III)] 20*

Schmelzpunkt: 267 °C unter Zersetzung.

NMR:

1H (C_6D_6 , 270 MHz, δ/ppm): 7.01 (t, $J = 2.45$ Hz, 8H), 6.53 (t, $J = 2.45$ Hz, 8H), 1.24 (m, 12H), 1.11 (d, $J = 6.8$ Hz, 72H).

$^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6 , 67.84 MHz, δ/ppm): 125.7, 123.5, 116.2, 19.6, 12.7.

$^{29}Si\{^1H\}$ (C_6D_6 , 53.67 MHz, δ/ppm): -1.0.

IR (Nujol):

2358 (s), 2337 (m), 2210 (s), 1743 (m), 2660 (m), 2653 (m), 2646 (m), 1460 (s), 1440 (m), 1388 (m) 1379 (m), 1363 (s), 1304 (m), 1190 (m), 1166 (s), 1125 (m), 1066 (m), 1059 (m), 1045 (s), 1015 (m), 1000 (s), 988 (m), 967 (m), 917 (m), 881 (s), 858 (s), 793 (s), 783 (vs), 664 (vs), 644 (s), 611 (w), 587 (s), 545 (w), 512 (m), 480 (s), 448 (m), 436 (w), 441 (w), 381 (w).

CHN für $C_{56}H_{100}Cl_2Lu_2Si_4$, $M = 1306.58$

Ber...: C: 51.48 H: 7.71

Gef.: C: 50.68 H: 7.90

3.4.2.4 *Di(μ-chlor)-bis[bis(triisopropylsilylcyclopentadienyl)ytterbium(III)] 21*

Schmelzpunkt: 259 °C unter Zersetzung.

NMR:

^1H (C_6D_6 , 270 MHz, δ/ppm): 6.64 (s, br, 8H), 6.02 (s, br, 8H), 1.30 (m, 12H), 1.11 (m, 72H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 67.84 MHz, δ/ppm): 124.1, 116.8, 120.6, 19.0, 11.7.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 53.67 MHz, δ/ppm): -1.5.

IR (Nujol):

3392 (m), 2924 (vs), 2855 (vs), 1635 (w), 1463 (s), 1377 (m), 1260 (w), 1094 (m), 1016 (w), 953 (w), 883 (m), 797 (w), 759 (w), 681 (m), 586 (w).

MS (EI^+):

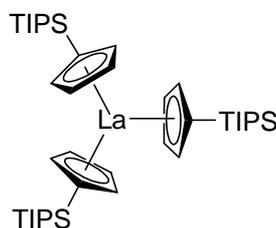
1302 (M^+ , 1), 1081 (1), 827 (7), 816 (2), 800 (3), 745 (1), 700 (21), 651 ($\text{M}^+/2$, 31), 608 (100), 563 (1).

CHN für $\text{C}_{56}\text{H}_{100}\text{Cl}_2\text{Si}_4\text{Yb}_2$, $M = 1302.72$

Ber.: C: 51.63 H: 7.74

Gef.: C: 48.49 H: 7.57

3.4.3 Darstellung von Tris(triisopropylsilylcyclopentadienyl)lanthan 18



18

Zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung von **1** (1.77 g, 6.0 mmol, 2 Äq.) in THF (20 mL) wird tropfenweise *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 2.52 mL, 2.1 Äq.) gegeben. Nach 20 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird die Lösung auf RT erwärmt und zu einer 12 Std. gerührten Suspension von LaCl_3 (0.74 g, 3.0 mmol, 1 Äq.) in THF (15 mL) überkanüliert. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei RT gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen

Bestandteile durch sechsstündiges Trocknen am ÖPV entfernt. Der hellgelbe Rückstand wird in Toluol (15 mL) aufgenommen und über eine Glasfritte G3 filtriert. Das Filtrat wird auf ca. 1/3 des ursprünglichen Volumens eingengt. Durch mehrwöchiges Lagern bei -30 °C können einzelne, farblose Kristalle von **18** erhalten werden.

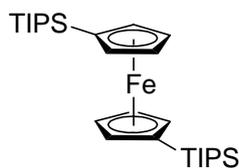
NMR:

^1H (C_6D_6 , 270 MHz, δ/ppm): 6.95 (s, br, 8H), 6.55 (s, br, 8H), 1.31 (m, 12H), 1.18 (m, 72H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 67.84 MHz, δ/ppm): 124.7, 118.6, 115.9, 19.5, 12.7.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 53.67 MHz, δ/ppm): -0.7.

3.4.4 Darstellung von 1,1'-Bis(triisopropylsilyl)ferrocen **22**



22

Zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung von **1** (2.22 g, 10.0 mmol, 2 Äq.) in THF (30 mL) wird tropfenweise *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 4.2 mL, 10.5 mmol, 2.1 Äq.) gegeben und für 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend lässt man auf RT erwärmen und kanüliert die erhaltene Lösung zu einer Lösung von FeCl_2 (0.63 g, 5.0 mmol, 1 Äq.) in THF (20 mL) über. Das Reaktionsgemisch färbt sich sofort orange. Zur Vervollständigung der Reaktion wird über Nacht bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels am ÖPV wird der orange Rückstand aus Toluol umkristallisiert. Das gewünschte Produkt **22** kann in Form orangefarbener Kristalle erhalten werden.

Schmelzpunkt: 186 °C

NMR:

^1H (C_6D_6 , 270 MHz, δ/ppm): 4.21 (t, $J = 1.68$ Hz, 4H), 3.94 (t, $J = 1.68$ Hz, 4H), 1.22 (m, 6H), 1.10 (d, $J = 5.7$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 67.84 MHz, δ/ppm): 74.5, 71.0, 67.7, 18.8, 11.6.

IR (Nujol):

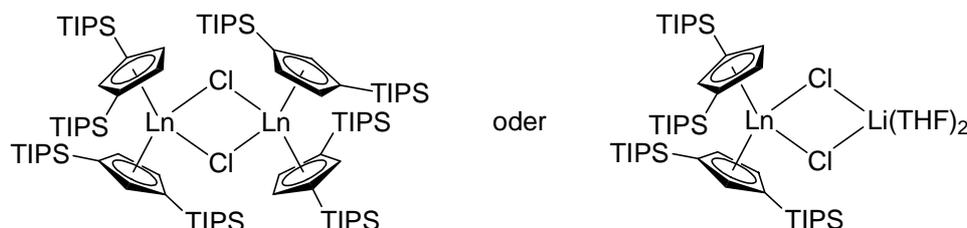
3839 (w), 2917 (vs), 2720 (m), 2360 (m), 1570 (m), 1463 (vs), 1378 (s), 1307 (m), 1246 (m), 1208 (w), 1174 (w), 1080 (vs), 1050 (s), 996 (s), 917 (m), 882 (s), 817 (m), 736 (s), 670 (vs), 643 (s), 597 (s), 570 (m), 555 (w), 518 (m), 486 (w).

CHN für $C_{28}H_{50}FeSi_2$, $M = 498.71$

Ber.: C: 67.43 H: 10.11

Gef.: C: 67.01 H: 10.31

3.4.5 Versuche zur Darstellung von Bis(triisopropylsilyl)cyclopentadienyl-übergangsmetall- und lanthanoidverbindungen



Zu einer auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von **2** (2.27 g, 6.0 mmol, 2 Äq.) in THF (20 mL) wird tropfenweise *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 2.52 mL, 2.1 Äq.) gegeben. Nach 20 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wird die Lösung auf RT erwärmt und zu einer 12 Std. gerührten Suspension des betreffenden Metalltrichlorids (ScCl_3 : 0.45 g, 3.0 mmol, 1 Äq.; YCl_3 : 0.59 g, 3.0 mmol, 1 Äq.; LuCl_3 : 0.84 g, 3.0 mmol, 1 Äq.; bzw. YbCl_3 : 0.84 g, 3.0 mmol, 1 Äq.) überkanüliert. Das Reaktionsgemisch wird bei RT über Nacht gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im ÖPV entfernt. Der Rückstand wird in 20 mL Toluol suspendiert und über eine Glasfritte G3 filtriert. Durch Einengen des Filtrats und Aufbewahrung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kann in jedem Fall als einzige Produkte farblose Kristalle von **8b** bzw. von **8c** erhalten werden. Die Substanzen **8b** und **8c** wurden ausschließlich kristallographisch charakterisiert.

3.5 Darstellung von Hauptgruppenmetallphosphaniden

3.5.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Trialkylsilylalkalimetall-phosphaniden durch Umsetzung mit elementarem Kalium

3.5.1.1 Reaktionsdurchführung in DME

Zu einer Lösung von des betreffenden Trialkylsilylphosphans (Triisopropylsilylphosphan: 1 mmol, 0.19 g; Tri-*tert*-butylphosphan: 1 mmol, 0.23 g) in bzw. DME (10 mL) werden frisch geschnittene Stücke Kalium (ca. 0.2 g, Überschuss) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für vier Std. am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird von überschüssigem Kalium über eine Glasfritte G3 abfiltriert. Im Filtrat kann als einziges Produkt das entsprechende Kaliumphosphanid nachgewiesen werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein. Die Lösung wird zur weiteren Synthese direkt weiterverwendet.

Kaliumtriisopropylsilylphosphanid:

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 67.84 MHz, δ/ppm): -364.9 (d, $J_{\text{P-H}} = 151.7$ Hz).

Kalium-bis(triisopropylsilyl)phosphanid:

^{31}P (C_6D_6 , 67.84 MHz, δ/ppm): -339.3 (s).

*Kaliumtri-*tert*-butylsilylphosphanid:*

^{31}P (C_6D_6 , 67.84 MHz, δ/ppm): -337.4 (d, $J_{\text{P-H}} = 141.9$ Hz).

3.5.1.2 Reaktionsdurchführung in Toluol

Zu einer Lösung von des betreffenden Trialkylsilylphosphans (Triisopropylsilylphosphan: 1 mmol, 0.19 g; Tri-*tert*-butylphosphan: 1 mmol, 0.23 g) in bzw. Toluol (10 mL) werden frisch geschnittene Stücke Kalium (ca. 0.2 g, Überschuss) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für vier Std. am Rückfluss erhitzt. Dabei fallen die entsprechenden Kaliumphosphanide als farblose Feststoffe an. Nach Abkühlen wird der Regulus des überschüssigen Kaliums aus dem Reaktionsgefäß entfernt. Entstandenes Kaliumphosphanid wird durch Filtration auf einer Glasfritte G4 gesammelt und anschließend am ÖPV getrocknet. Mittels NMR-Spektroskopie kann als einziges Produkt das entsprechende Phosphanid nachgewiesen werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.

Kaliumtriisopropylsilylphosphanid:

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 67.84 MHz, δ/ppm): -365.7 (d, $J_{\text{P-H}} = 153.6$ Hz).

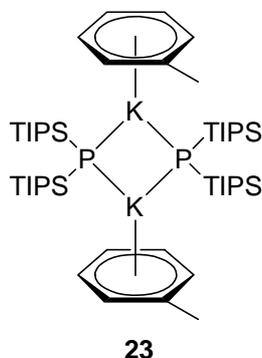
Kalium-bis(triisopropylsilyl)phosphanid:

siehe nachfolgendes Kapitel

*Kaliumtri-*tert*-butylsilylphosphanid:*

^{31}P (C_6D_6 , 67.84 MHz, δ/ppm): -315.1 (d, $J_{\text{P-H}} = 157.1$ Hz).

3.5.2 Darstellung von Bis[(η^6 -toluol)kalium-bis(triisopropylsilyl)phosphanid] **23**



Aus dem Filtrat des nach 3.5.1.2 synthetisierten Kaliumtriisopropylsilylphosphanids können durch wiederholtes Einengen einzelne Kristalle von **23** erhalten werden.

Schmelzpunkt: 119 °C

NMR:

^1H (C_6D_6 , 270 MHz, δ/ppm): 7.03 (m, 10H), 2.30 (s, 6H), 1.17 (m, 12H), 1.09 (m, 78H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 67.84 MHz, δ/ppm): 137.5, 129.3, 128.5, 125.7, 21.1 (d, $J = 3.1$ Hz), 20.4, 14.9 (d, $J = 10.0$ Hz).

^{31}P (C_6D_6 , 67.84 MHz, δ/ppm): -339.3 (s).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 53.67 MHz, δ/ppm): 22.2 (d, $J = 57.7$ Hz).

IR (Nujol):

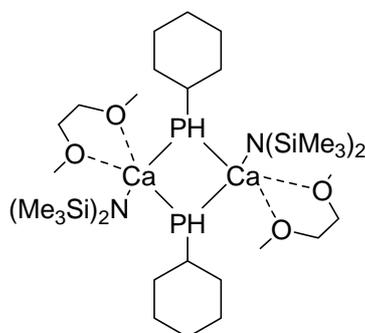
3504 (w), 2925 (vs), 2866 (vs), 2299 (w), 1942 (w), 1663 (w), 1462 (s), 1982 (m), 1366 (m), 1259 (m), 1067 (m), 1016 (s), 996 (s), 918 (w), 881 (s), 798 (m), 664 (s), 575 (m), 515 (w), 482 (w).

CHN für $\text{C}_{50}\text{H}_{100}\text{K}_2\text{P}_2\text{Si}_4$, $M = 952.565$.

Ber.: C: 62.96 H: 10.57

Gef.: C: 63.42 H: 10.33

3.5.3 Darstellung von Bis[(dimethoxyethan-*O,O'*)calcium-bis(trimethylsilyl)amido(μ -cyclohexylphosphanid)] **24**

**24**

Zu einer Lösung von (Dimethoxyethan-*O,O'*)calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (1.35 g, 3.0 mmol, 1 Äq.) in DME (20 mL) wird Cyclohexylphosphan (0.35 g, 3.0 mmol, 1 Äq.) getropft. Das Reaktionsgemisch wird für 12 Std. bei RT gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im ÖPV entfernt und der gelbe Rückstand für 12 Std. im ÖPV getrocknet. Der Rückstand wird in Toluol (5 mL) aufgenommen. Bei -30 °C kann das gewünschte Produkt **24** (0.82 g, mmol, 67 %) in Form gelber Kristalle erhalten werden.

IR (Nujol):

2923 (vs), 2853 (vs), 2287 (w), 2116 (w), 2019 (w), 1459 (s), 1377 (m), 1260 (s), 1172 (m), 1096 (s), 1021 (s), 974 (s), 934 (m), 822 (s), 743 (m), 669 (w).

CHN für C₃₂H₈₀Ca₂N₂O₄P₂Si₄, M = 811.43 g/mol

Ber.: C: 47.37 H: 9.94

Gef: C: 48.12 H: 10.51

3.6 Darstellung der Übergangsmetall- und Lanthanoidphosphanide

3.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Umsetzung des Yttrocens 17 mit zuvor generierten Kaliumphosphaniden

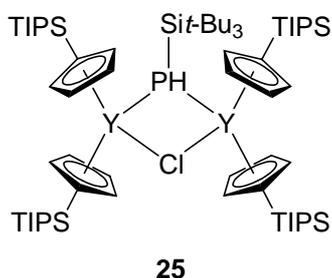
3.6.1.1 Stöchiometrische Umsetzung

Zu einer Lösung des entsprechenden Phosphans (Triisopropylsilylphosphan, 0.38 g, 2.0 mmol, 2 Äq. bzw. Tri-*tert*-butylsilylphosphan, 0.46 g, 2.0 mmol, 2 Äq.) in Toluol (15 mL) wird Kalium-bis(trimethylsilyl)amid (0.40 g, 2.0 mmol, 2 Äq) gegeben. Dabei entsteht quantitativ das entsprechende Kaliumphosphanid als farbloser, unlöslicher Feststoff, das durch Entfernen aller flüchtigen Bestandteile durch sechstündiges Trocknen am ÖPV erhalten werden kann. Nach erneutem Aufnehmen in Toluol (10 mL) wird die Suspension zu einer Lösung des Yttrocens **17** (1.13 g, 1.0 mmol, 1 Äq.) in Toluol (15 mL) übergeführt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei RT gerührt. Anschließend werden nichtlösliche Bestandteile über eine Glasfritte abfiltriert. Aus dem Filtrat können verschiedene Yttriumphosphanid-Spezies durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie identifiziert werden.

3.6.1.2 Überstöchiometrische Umsetzung

In Analogie zu unter 3.5.1.1 beschriebenem Verfahren wird die Umsetzung mit einem Überschuss von Triisopropylsilylphosphan (1.14 g, 6.0 mmol, 6 Äq.) und Kalium-bis(trimethylsilyl)amid (1.20 g, 6.0 mmol, 6 Äq.) durchgeführt.

3.6.1.3 *Bis-[bis(triisopropylsilylcyclopentadienyl)yttrium]-(μ-chlor)-(μ-tri-tert-butylsilylphosphanid) 25*

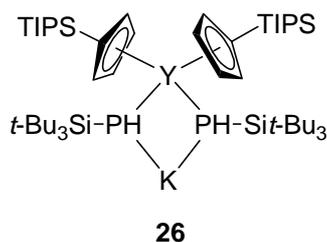


NMR:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Toluol, 109.365 MHz, δ/ppm): -273.3 (t, $J_{\text{Y-P}} = 61.5$ Hz).

^{31}P (Toluol, 109.365 MHz, δ/ppm): -273.3 (dt, $^1J_{\text{P-H}} = 185.5$ Hz).

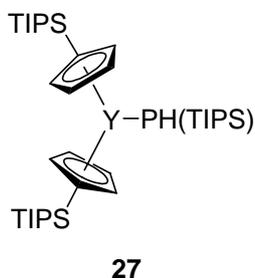
3.6.1.4 *(μ-Kalium)-bis(tri-tert-butylsilylphosphanidyl)-bis(triisopropylsilylcyclopentadienyl)yttriat 26*



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Toluol, 109.365 MHz, δ/ppm): -239.7 (d, $J_{\text{Y-P}} = 96.7$ Hz).

^{31}P (Toluol, 109.365 MHz, δ/ppm): -239.7 (h. O.).

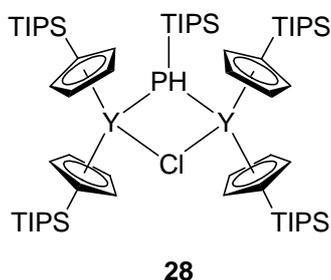
3.6.1.5 *Bis-(triisopropylsilylcyclopentadienyl)yttrium-triisopropylsilylphosphanid 27*



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (DME, 109.365 MHz, δ/ppm): -208.6 (d, $J_{\text{Y-P}} = 94.6$ Hz).

^{31}P (DME, 109.365 MHz, δ/ppm): -208.6 (dd, $^1J_{\text{P-H}} = 204.5$ Hz).

3.6.1.6 *Bis-[bis(triisopropylsilylcyclopentadienyl)yttrium]-(μ -chlor)-(μ -triisopropylsilylphosphanid) 28*



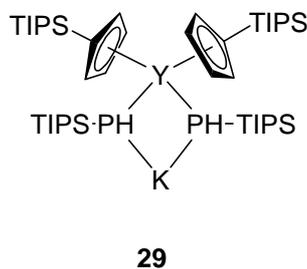
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (DME, 109.365 MHz, δ/ppm): -223.2 (t, $J_{\text{Y-P}} = 65.5$ Hz).

^{31}P (DME, 109.365 MHz, δ/ppm): -223.2 (dt, $^1J_{\text{P-H}} = 198.9$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Toluol, 109.365 MHz, δ/ppm): -223.1 (t, $J_{\text{Y-P}} = 65.6$ Hz).

^{31}P (Toluol, 109.365 MHz, δ/ppm): -223.1 (dt, $^1J_{\text{P-H}} = 199.2$ Hz).

3.6.1.7 *(μ -Kalium)-bis(triisopropylsilylphosphanidyl)-bis(triisopropylsilylcyclopentadienyl)yttriat 29*



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (DME, 109.365 MHz, δ/ppm): -253.5 (d, $J_{\text{Y-P}} = 89.3$ Hz).

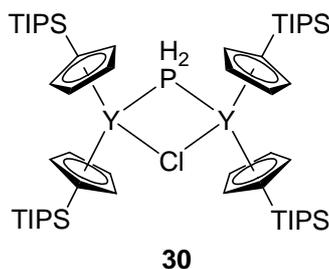
^{31}P (DME, 109.365 MHz, δ/ppm): -253.5 (h. O.).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (THF, 109.365 MHz, δ/ppm): -240.9 (d, $J_{\text{Y-P}} = 94.7$ Hz).

^{31}P (THF, 109.365 MHz, δ/ppm): -240.9 (h. O.).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Toluol, 109.365 MHz, δ/ppm): -247.4 (d, $J_{\text{Y-P}} = 65.6$ Hz).

^{31}P (Toluol, 109.365 MHz, δ/ppm): -247.4 (h. O.).

3.6.1.8 *Bis[bis(triisopropylsilylcyclopentadienyl)yttrium]-(μ-chlor)-(μ-phosphanid) 30*


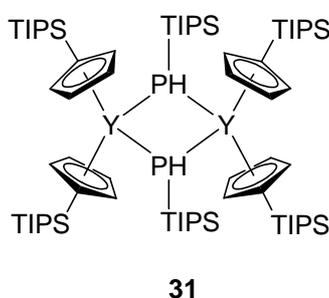
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (DME, 109.365 MHz, δ/ppm): -160.3 (t, $J_{\text{Y-P}} = 82.0$ Hz).

^{31}P (DME, 109.365 MHz, δ/ppm): -253.5 (tt, $^1J_{\text{P-H}} = 272.1$ Hz).

3.6.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung des Yttrocens 17 mit durch Umsetzung mit Kalium generiertem Kaliumphosphanid

Zu einer Lösung von Triisopropylsilylphosphan (0.19 g, 1.0 mmol, 1 Äq) in Toluol (15 mL) wird frisch geschnittenes Kalium (ca. 0.2 g, Überschuss) gegeben. Die Lösung wird für 4 Std. am Rückfluss erhitzt. Dabei entsteht quantitativ Kaliumtriisopropylsilylphosphanid als weißer, unlöslicher Feststoff. Nach Abkühlen wird zu der Suspension das Yttrocen **17** in verschiedenen Stöchiometrien (0.57 g, 0.5 mmol, $\frac{1}{2}$ Äq. bzw. 0.28 g, 0.25 mmol, $\frac{1}{4}$ Äq. bzw. 1.13 g, 1.0 mmol, 1 Äq) gegeben. Die Suspension wird über Nacht bei RT gerührt. Nach Abfiltration von unlöslichen Bestandteilen über eine Glasfritte können im Filtrat mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie die Yttriumphosphanide **28**, **29** und **31** identifiziert werden.

3.6.2.1 *Di-(μ-triisopropylsilylphosphanidyl)-bis[bis(triisopropylsilylcyclopentadienyl)yttrium(III)] 31*



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Toluol, 109.365 MHz, δ/ppm): -197.9 (t, $J_{\text{Y-P}} = 54.4$ Hz).

^{31}P (Toluol, 109.365 MHz, δ/ppm): -197.9 (ddt, $^1J_{\text{Y-P}} = 205.6$ Hz, $^3J_{\text{Y-P}} = 14.4$ Hz).

3.7 Untersuchungen katalytischen ROP von L-Lactid

3.7.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einer mit Argon befüllten Glovebox wird eine 5 %ige Lösung von *iso*-Propanol (50 mg) in dem betreffenden Solvens (CH_2Cl_2 , THF oder Toluol) (950 mg) zubereitet. Zu 125 mg (6.25 mg *i*-PrOH, 0.104 mmol, 1 mol%) dieser Lösung werden mit einer Spritze 6.8 mL des jeweiligen Solvens (CH_2Cl_2 , THF oder Toluol) gegeben und durchmischt. Das Lösungsmittelgemisch wird in einen Dreihalschlenkkolben zu L-Lactid (1.50 g, 10.4 mmol) gegeben. Anschließend wird der Kolben verschlossen. Zur Zubereitung der Katalysatorlösung löst man **13a** (62.5 mg, 0.104 mmol, 1 mol%) in 2.0 mL des verwendeten Lösungsmittels (CH_2Cl_2 , THF oder Toluol). Somit resultiert ein Verhältnis Monomer : Katalysator : Aktivator von 100 : 1 : 1. Die Lösung wird mit einer Spritze aufgenommen, anschließend wird die Kanüle mit einem Gummipfropf luftdicht versiegelt. Der Dreihalskolben und die Spritze werden aus der Glovebox ausgeschleust und in den Abzug überführt. Nach Temperierung des Kolbens bei der jeweiligen Temperatur für 30 min wird die Katalysatorlösung zügig zugegeben. Zur Untersuchung des Umsatzes wird mit einer getrockneten Spritze mit Kanüle ein Aliquot von ca. 0.1-0.2 mL des Reaktionsgemisches entnommen und zu 2-3 Tropfen Eisessig in einen 10 mL Rundkolben überführt. Das Gemisch wird daraufhin für ca. 10-15 min am MPV getrocknet. Der Rückstand wird in ca. 1 mL CDCl_3 gelöst und zur spektroskopischen Messung in ein NMR-Rohr überführt.

Nach vollständiger Reaktion werden 0.5 mL Eisessig zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Die viskose Masse wird durch Zugabe von CH_2Cl_2 (ca. 10 mL) gelöst. Nach Überführen in einen Rundkolben werden die flüchtigen Bestandteile durch Trocknen am MPV entfernt. Der Rückstand wird in der minimalen Menge CH_2Cl_2 gelöst. Die viskose Lösung wird unter starkem Schwenken zu ca. 300 mL Diethylether gegeben. Das präzipitierte Polymer wird auf einer Glasfritte G3 abfiltriert und anschließend über Nacht im ÖPV getrocknet.

3.7.2 Messwerttabellen zu den verwendeten Grafiken

3.7.2.1 Messwerttabelle zu Abb. 50

Bedingungen	Zeit [Std.]	Umsatz [%]	$\ln(1/(1-\text{conv}))$
THF, 25°C, 100:1:0	2	8	0.08
	3	9	0.09
	18	43	0.56
THF, 25°C, 100:1:1	1.5	8	0.08
	3	18	0.19
	4.5	32	0.38
	6	41	0.52
	7.5	47	0.63
	9	52	0.74
THF, 50°C, 100:1:1	0.25	13	0.14
	1	45	0.60
	2	68	1.15
	3	82	1.70

3.7.2.2 Messwerttabelle zu Abb. 53

Umsatz	Mn [kg/mol]
8	751
18	1854
32	2451
41	3036
47	3453
52	3942

3.7.3.3 Messwerttabelle zu Abb. 54

Bedingungen	Zeit [Std.]	Umsatz [%]	$\ln(1/(1-\text{conv}))$
Toluol, 70 °C, 400:1:2	0.17	56	0.81
	1.25	84	1.80
	1.75	85	1.89
Toluol, 70 °C, 400:1:1	0.25	60	0.93
	0.5	73	1.31
	0.75	79	1.56
	1.0	83	1.79
	1.25	89	2.24
Toluol, 70 °C, 400:1:0.5	0.67	73	1.30
	1.33	84	1.82

3.7.3.4 Messwerttabelle zu Abb. 55

Umsatz [%]	Mn [kg/mol]
60	5869
73	7450
79	8925
83	9574
89	10567

3.8 Kristallographische Daten

Die Bestimmung der Zellparameter und die Sammlung und Lösung des Datensatzes der Verbindung **19** wurden von Herrn Dr. Alexander N. Kneifel am Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München an einem mit CCD-SMART-Area-Detektor ausgerüsteten Vierkreisdiffraktometer P4 der Firma Siemens gemessen. Die Verbindungen **3**, **4**, **5**, **6**, **7**, **8c**, **13a**, **13b**, **14**, **15**, **16**, **17**, **20**, **21** und **23** wurden von Herrn Dr. Peter Mayer ebenfalls am Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München auf einem STOE IPDS Diffraktometer oder einem NONIUS KAPPA Diffraktometer mit FR591-Drehanode mit Flächendetektion vermessen. Die Verbindungen **8a**, **8b**, **9**, **10**, **11**, **12**, und **18** wurden von Herrn Dr. Helmar Görls am Chemisch-Geowissenschaftlichen Institut der Friedrich-Schiller-Universität Jena mit einem Bruker „Smart“ CCD-Kamera System (bei 2 θ fixiert) vermessen.. Die Daten wurden bezüglich Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekten korrigiert.^[166, 167, 168, 169]

Die Kristalle wurden vorher mit einem perfluoriertem Polyetheröl ummantelt und auf eine Glaskapillare montiert. Die Messung erfolgte im kühlenden Stickstoffstrom bei -70 bis -85°C. Alle Diffraktometer wurden mit graphitmonochromatischer Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) betrieben. Das Lösen der Strukturen wurde mit dem Programmsystem SIR-97^[170], die Strukturverfeinerung mit SHELXL-97^[171] (an F² - Werten, alle Daten wurden berücksichtigt) durchgeführt, wobei die Funktion $\Sigma(F_0^2 - F_c^2)^2$ minimalisiert wurde. Dabei wurden die Atomformfaktoren der neutralen Atome nach *Cromer* und *Mann*^[172], die der Wasserstoffatome nach *Stewart und Mitarbeiter* verwendet.^[173] Die Raumgruppen ergeben sich aus der Zellmetrik und den Auslöschungsbedingungen.^[174] Wenn nicht weiter angegeben, können Einzelheiten zu den Strukturuntersuchungen wie Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter der Atome beim Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union

Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK [FAX: + 44(0)1223/336033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk] unter den angegebenen Hinterlegungsnummern (CCDC) angefordert werden.

Zu Kapitel 2.1

Verbindung	(CpTIPS)Li · DME 3	[(DME) ₃ Na] ⁺ [(CpTIPS) ₂ Na] ⁻ 4
Summenformel	C ₁₈ H ₃₅ LiO ₂ Si	C ₄₀ H ₈₀ Na ₂ O ₆ Si ₂
Molmasse [g×mol ⁻¹]	318.50	759.21
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (No. 2)	C2/c (No. 15)
a [Å]	8.5207(2)	24.2267(3)
b [Å]	9.0781(2)	8.8979(1)
c [Å]	13.9448(4)	23.5019(3)
α [°]	95.4351(8)	90
β [°]	102.5988(8)	108.5297(6)
γ [°]	104.8283(16)	90
Zellvolumen [Å ³]	1004.59(4)	4803.59(10)
Z	2	4
d _{ber} [g×cm ⁻³]	1053	1.050
μ [mm ⁻¹]	0.121	0.130
F(000)	352	1672
Kristallabmessungen [mm]	0.32 x 0.40 x 0.50	0.60 x 0.60 x 0.60
Messtemperatur [K]	200	200
Wellenlänge [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Messbereich [°]	3.2 < 2 θ < 26.1	3.2 < 2 θ < 26.0
Gemessene Reflexe	11579	27155
Sym.-unabh. Reflexe N ₀	3923	4701
R _{int}	0.043	0.074
Beobachtete Reflexe [I > 2s(I)]	3063	3617
Zahl der Parameter N _p	199	228
N ₀ /N _p	19.7	38523,0
Absorptionskorrektur	keine	keine
Restraints	0	0
R1[a] (alle Daten)	0.0791	0.0678
wR2 an F2 (alle Daten)	0.1582	0.1514
R ₁ [I > 4s(I)]	0.0577	0.0508
wR ₂ [I > 2s(I)]	0.1454	0.1380
Gütefaktor s an F2	1.05	1.03
Differenzelektronendichte, min/max [e×Å ⁻³]	-0.50, 0.74	-0.34, 0.31

Tab. 20: Kristallographische Daten der Verbindungen **3** und **4**.

Atom	x	y	z	U(eq) [Å ²]
Si	0.17621(8)	0.14696(7)	0.82084(4)	0.0348(2)
O1	0.46203(19)	0.20712(19)	0.54251(12)	0.0427(6)
O2	0.5871(2)	0.4762(2)	0.65886(13)	0.0484(6)
C1	0.1612(3)	0.2482(3)	0.71186(16)	0.0335(7)

C2	0.1909(3)	0.4100(3)	0.71085(19)	0.0404(8)
C3	0.1405(3)	0.4352(3)	0.61268(19)	0.0442(8)
C4	0.0784(3)	0.2919(3)	0.55053(18)	0.0431(8)
C5	0.0904(3)	0.1777(3)	0.61038(16)	0.0365(7)
C6	-0.0069(3)	0.1504(3)	0.87605(17)	0.0403(8)
C7	-0.1736(3)	0.0674(3)	0.8007(2)	0.0516(9)
C8	-0.0053(4)	0.3154(3)	0.9141(2)	0.0544(9)
C9	0.1586(3)	-0.0622(3)	0.77676(19)	0.0432(8)
C10	0.1336(4)	-0.1687(3)	0.8549(2)	0.0602(11)
C11	0.3000(4)	-0.0860(4)	0.7305(2)	0.0620(11)
C12	0.3703(4)	0.2555(4)	0.9218(2)	0.0659(10)
C13	0.3749(4)	0.2013(5)	1.0235(2)	0.0816(13)
C14	0.5302(4)	0.2806(6)	0.8968(3)	0.1029(16)
C15	0.3630(4)	0.1114(4)	0.4507(2)	0.0629(10)
C16	0.6141(3)	0.3058(3)	0.5309(2)	0.0547(10)
C17	0.7022(3)	0.4042(3)	0.6282(2)	0.0573(10)
C18	0.6626(5)	0.5917(4)	0.7443(3)	0.0786(11)
Li	0.3540(5)	0.3272(4)	0.6251(3)	0.0378(11)

Tab. 21: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **3**. $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	$U(eq)$ [\AA^2]
Si	0.67373(2)	0.49922(5)	0.58965(2)	0.0338(2)
Na1	1/2	1/2	1/2	0.0507(4)
C1	0.60145(8)	0.4244(2)	0.58463(8)	0.0367(6)
C2	0.56302(9)	0.4757(2)	0.61513(8)	0.0419(6)
C3	0.51613(9)	0.3755(3)	0.60451(9)	0.0505(7)
C4	0.52454(9)	0.2604(3)	0.56772(10)	0.0528(7)
C5	0.57626(9)	0.2886(2)	0.55575(9)	0.0453(6)
C6	0.67723(9)	0.7068(2)	0.60938(9)	0.0446(6)
C7	0.63186(12)	0.8060(3)	0.56533(14)	0.0760(10)
C8	0.73773(10)	0.7762(3)	0.62313(11)	0.0582(8)
C9	0.73185(8)	0.3987(2)	0.65227(8)	0.0397(6)
C10	0.72869(11)	0.2284(2)	0.64222(10)	0.0552(8)
C11	0.72717(11)	0.4335(3)	0.71414(9)	0.0552(7)
C12	0.69073(9)	0.4547(3)	0.51788(9)	0.0474(7)
C13	0.65224(12)	0.5348(4)	0.46223(11)	0.0795(12)
C14	0.75448(11)	0.4709(3)	0.52221(11)	0.0619(8)
Na2	1/2	0.90063(12)	3/4	0.0438(3)
O1	0.57926(10)	1.0686(3)	0.76628(9)	0.0936(9)
O2	0.54335(10)	0.9414(2)	0.85221(7)	0.0874(8)
O3	0.55601(7)	0.68585(19)	0.74741(7)	0.0615(6)
C15	0.60220(14)	1.1274(4)	0.72316(15)	0.0885(12)
C16	0.59480(17)	1.1294(4)	0.82082(16)	0.0987(16)
C17	0.58178(15)	1.0547(4)	0.86736(14)	0.0876(11)
C18	0.5323(2)	0.8589(4)	0.89763(14)	0.1140(19)
C19	0.61781(12)	0.6897(4)	0.77249(15)	0.0864(11)
C20	0.53186(13)	0.5564(3)	0.76465(14)	0.0772(11)

Tab. 22: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **4**. $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Experimenteller Teil

Verbindung	[(CpTIPS)K · DME] _n 5	[(CpTIPS)Rb · DME] _n 6
Summenformel	C ₁₈ H ₃₅ KO ₂ Si	C ₁₈ H ₃₅ O ₂ RbSi
Molmasse [g×mol ⁻¹]	350.65	397.02
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (No. 14)	P2 ₁ /c (No. 14)
a [Å]	12.1078(1)	10.9914(1)
b [Å]	10.3693(1)	12.0500(1)
c [Å]	24.8591(4)	33.6449(5)
α [°]	90	90
β [°]	95.8710(5)	92.6206(4)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	4353.58(7)	4451.48(9)
Z	8	8
d _{ber} [g×cm ⁻³]	1.070	1.185
μ [mm ⁻¹]	0.304	2.283
F(000)	1536	1680
Kristallabmessungen [mm]	0.14 x 0.17 x 0.43	0.04 x 0.12 x 0.20
Messtemperatur [K]	200	200
Wellenlänge [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Messbereich [°]	3.4 < 2θ < 23.0	3.2 < 2θ < 25.0
Gemessene Reflexe	29279	35986
Sym.-unabh. Reflexe N ₀	6003	7846
R _{int}	0.0603	0.067
Beobachtete Reflexe [I > 2s(I)]	4051	4921
Zahl der Parameter N _p	397	397
N ₀ /N _p	15.1	19.8
Absorptionskorrektur	keine	keine
Restraints	0	0
R1[a] (alle Daten)	0.1020	0.1011
wR2 an F2 (alle Daten)	0.1853	0.1151
R ₁ [I > 4s(I)]	0.0649	0.0518
wR ₂ [I > 2s(I)]	0.1617	0.0986
Gütefaktor s an F2	1.02	1.01
Differenzelektronendichte, min/max [e×Å ⁻³]	-0.52, 0.54	-0.61, 0.96

Tab. 23: Kristallographische Daten der Verbindungen **5** und **6**.

Atom	x	y	z	U(eq) [Å ²]
K1	0.68873(8)	0.18713(9)	0.36540(3)	0.0595(3)
K2	0.77718(9)	0.68733(9)	0.42944(3)	0.0636(4)
Si1	0.46529(10)	-0.08318(13)	0.40319(3)	0.0595(4)
Si2	0.91477(11)	0.48857(13)	0.33531(4)	0.0625(5)
O1	0.6908(4)	0.1217(4)	0.28588(11)	0.0937(16)
O2	0.5037(3)	0.2430(4)	0.31144(9)	0.0815(14)
O3	0.7568(3)	0.6325(3)	0.50799(9)	0.0835(14)
O4	0.9528(3)	0.7472(5)	0.48776(12)	0.1122(19)
C1	0.6174(4)	-0.0751(4)	0.40125(11)	0.0539(14)
C2	0.6941(4)	-0.0213(4)	0.43032(13)	0.0615(17)
C3	0.8005(4)	-0.0205(4)	0.41753(17)	0.0727(19)
C4	0.7914(4)	-0.0734(4)	0.38059(16)	0.070(2)
C5	0.6805(4)	-0.1070(4)	0.37067(13)	0.0617(17)

Experimenteller Teil

C6	0.3860(5)	-0.1880(5)	0.36553(14)	0.082(2)
C7	0.4123(6)	-0.3273(6)	0.36848(18)	0.112(3)
C8	0.3958(5)	-0.1400(7)	0.32423(14)	0.110(3)
C9	0.4371(4)	-0.1355(5)	0.45351(13)	0.0710(19)
C10	0.5009(4)	-0.2560(6)	0.46755(15)	0.094(2)
C11	0.3141(5)	-0.1504(6)	0.45882(16)	0.098(3)
C12	0.4044(4)	0.0851(5)	0.39388(15)	0.0814(19)
C13	0.2778(5)	0.0943(7)	0.3838(2)	0.117(3)
C14	0.4406(5)	0.1800(5)	0.42591(17)	0.094(3)
C15	0.7573(6)	0.0177(6)	0.27581(19)	0.126(3)
C16	0.5849(6)	0.1217(6)	0.26494(16)	0.100(3)
C17	0.5238(5)	0.2406(7)	0.27302(15)	0.095(3)
C18	0.4366(5)	0.3495(6)	0.31960(17)	0.095(3)
C19	0.8142(3)	0.4567(4)	0.37063(12)	0.0524(16)
C20	0.6995(3)	0.4855(4)	0.36822(13)	0.0541(16)
C21	0.6566(4)	0.4449(4)	0.40207(14)	0.0617(17)
C22	0.7423(4)	0.3916(4)	0.42618(13)	0.0619(17)
C23	0.8385(4)	0.3986(4)	0.40757(13)	0.0609(17)
C24	0.9859(7)	0.6493(7)	0.3484(2)	0.131(3)
C25	1.0536(9)	0.7087(9)	0.3174(3)	0.213(6)
C26	1.0522(7)	0.6472(9)	0.3873(2)	0.158(4)
C27	0.8402(7)	0.5084(9)	0.28524(18)	0.141(4)
C28	0.7732(8)	0.6278(11)	0.2799(2)	0.215(6)
C29	0.8709(17)	0.4582(15)	0.2546(4)	0.399(15)
C30	1.0206(5)	0.3570(7)	0.3383(2)	0.116(3)
C31	0.9762(6)	0.2264(7)	0.3351(3)	0.154(4)
C32	1.1134(7)	0.3738(10)	0.3124(3)	0.227(6)
C33	0.6930(5)	0.5286(5)	0.52044(17)	0.102(3)
C34	0.8433(5)	0.6662(7)	0.53558(17)	0.103(3)
C35	0.9021(6)	0.7786(7)	0.52225(19)	0.110(3)
C36	1.0461(7)	0.7992(14)	0.4852(3)	0.242(8)

Tab. 24: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **5**. $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	$U(eq)$ [\AA^2]
Rb1	0.17249(4)	0.21911(4)	0.93236(1)	0.0453(2)
Rb2	-0.33663(4)	0.27954(4)	0.86630(1)	0.0485(2)
Si1	-0.05519(12)	0.04924(10)	0.83864(4)	0.0455(4)
Si2	-0.60120(11)	0.51381(10)	0.90046(4)	0.0435(4)
O1	0.2333(4)	0.0574(3)	0.99734(11)	0.0811(16)
O2	0.1440(3)	0.2701(3)	1.01636(10)	0.0647(12)
O3	-0.2863(4)	0.4463(4)	0.80377(14)	0.0959(19)
O4	-0.4084(4)	0.2516(4)	0.77890(13)	0.0944(19)
C1	-0.0709(3)	0.1609(3)	0.87539(13)	0.0357(16)
C2	-0.0481(3)	0.2770(4)	0.87103(14)	0.0387(16)
C3	-0.0779(4)	0.3323(4)	0.90571(15)	0.0464(18)
C4	-0.1202(4)	0.2538(4)	0.93250(15)	0.0488(18)
C5	-0.1155(4)	0.1495(4)	0.91408(14)	0.0433(16)
C6	0.0208(8)	-0.0753(6)	0.86121(19)	0.124(4)
C7	0.1075(5)	-0.0620(5)	0.89520(17)	0.080(2)
C8	0.0898(11)	-0.1481(7)	0.8290(2)	0.221(7)
C9	0.0185(4)	0.0975(4)	0.79261(14)	0.0545(17)
C10	0.1474(5)	0.1458(6)	0.8015(2)	0.106(3)
C11	-0.0563(7)	0.1785(5)	0.76764(17)	0.101(3)

Experimenteller Teil

C12	-0.2180(6)	0.0040(6)	0.8201(2)	0.100(3)
C13	-0.3011(5)	-0.0246(5)	0.84932(19)	0.083(2)
C14	-0.2145(7)	-0.0870(6)	0.7871(2)	0.136(4)
C15	0.2746(5)	0.1182(5)	1.03068(17)	0.073(2)
C16	0.1753(6)	0.1870(5)	1.04449(16)	0.074(3)
C17	0.3027(7)	-0.0362(5)	0.9909(2)	0.107(3)
C18	0.0459(5)	0.3381(5)	1.02797(18)	0.090(3)
C19	-0.5932(3)	0.3606(3)	0.90140(13)	0.0374(16)
C20	-0.6248(4)	0.2836(4)	0.87083(14)	0.0420(16)
C21	-0.5927(4)	0.1762(4)	0.88304(15)	0.0484(19)
C22	-0.5394(4)	0.1843(4)	0.92152(15)	0.0479(18)
C23	-0.5398(4)	0.2961(4)	0.93304(14)	0.0449(16)
C24	-0.6332(5)	0.5665(4)	0.95201(15)	0.0612(19)
C25	-0.7366(6)	0.5055(5)	0.97189(16)	0.084(3)
C26	-0.6535(6)	0.6920(4)	0.95434(19)	0.094(3)
C27	-0.7156(4)	0.5706(4)	0.86223(15)	0.0558(19)
C28	-0.8466(5)	0.5365(5)	0.8684(2)	0.092(3)
C29	-0.6827(6)	0.5451(5)	0.81938(16)	0.090(3)
C30	-0.4481(4)	0.5701(4)	0.88646(17)	0.0593(19)
C31	-0.3480(5)	0.5480(5)	0.91853(19)	0.083(3)
C32	-0.4428(5)	0.6934(4)	0.8736(2)	0.095(3)
C33	-0.3072(7)	0.4199(6)	0.7648(2)	0.099(3)
C34	-0.4143(6)	0.3497(7)	0.7579(2)	0.100(3)
C35	-0.1892(6)	0.5187(6)	0.8115(2)	0.110(3)
C36	-0.5075(6)	0.1801(6)	0.77102(19)	0.099(3)

Tab. 25: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **6**. $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Verbindung	[(Cp(TIPS)Cs · DME)]n 7	[Cp(TIPS) ₂ Li · DME] 8a
Summenformel	C ₁₈ H ₃₅ CsO ₂ Si	C ₂₇ H ₅₅ LiO ₂ Si ₂
Molmasse [g×mol ⁻¹]	444.46	474.83
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (No. 14)	P2 ₁ /n (No. 14)
a [Å]	12.3808(2)	8.6361(2)
b [Å]	11.4668(2)	22.1158(8)
c [Å]	16.7524(3)	16.5679(5)
α [°]	90	90
β [°]	111.0151(9)	101.490(2)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	2220.12(7)	3100.96(16)
Z	4	4
d _{ber} [g×cm ⁻³]	1.330	1017
μ [mm ⁻¹]	1.727	0.133
F(000)	912	1056
Kristallabmessungen [mm]	0.22 x 0.30 x 0.35	0.05 x 0.05 x 0.05
Messtemperatur [K]	200	183(2)
Wellenlänge [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Messbereich [°]	3.2 < 2θ < 26.0	1.84 < 2θ < 27.48
Gemessene Reflexe	19012	21916
Sym.-unabh. Reflexe N ₀	4356	7095
R _{int}	0.041	0.048
Beobachtete Reflexe [I > 2s(I)]	3430	7095
Zahl der Parameter N _p	199	287
N ₀ /N _p	17.2	24.7
Absorptionskorrektur	keine	keine
Restraints	0	0
R1[a] (alle Daten)	0.0436	0.0882
wR2 an F2 (alle Daten)	0.0629	0.1686
R ₁ [I > 4s(I)]	0.0285	0.0578
wR ₂ [I > 2s(I)]	0.0579	0.1493
Gütefaktor s an F2	1.03	1.017
Differenzelektronendichte, min/max [e×Å ⁻³]	-0.49, 0.30	-0.54, 0.54

Tab. 26: Kristallographische Daten der Verbindungen **7** und **8**.

Atom	x	y	z	U(eq) [Å ²]
Cs	0.61197(1)	0.19250(1)	0.76794(1)	0.0547(1)
Si	0.30975(6)	0.35649(7)	0.56779(4)	0.0416(2)
O1	0.8304(2)	0.2055(2)	0.72126(18)	0.0917(11)
O2	0.8703(2)	0.2893(2)	0.88666(16)	0.0823(10)
C1	0.4152(2)	0.4083(2)	0.67048(16)	0.0392(8)
C2	0.4143(2)	0.3975(2)	0.75468(16)	0.0424(9)
C3	0.5167(2)	0.4437(2)	0.81339(17)	0.0469(9)
C4	0.5835(2)	0.4841(2)	0.76757(17)	0.0464(9)
C5	0.5227(2)	0.4629(2)	0.68112(17)	0.0443(9)
C6	0.1604(2)	0.3382(3)	0.57335(19)	0.0551(10)
C7	0.1532(3)	0.2318(3)	0.6277(2)	0.0734(12)
C8	0.1166(3)	0.4467(3)	0.6048(2)	0.0745(13)
C9	0.3596(3)	0.2076(2)	0.54312(18)	0.0543(10)

C10	0.2719(3)	0.1345(3)	0.4721(2)	0.0812(14)
C11	0.4737(3)	0.2145(3)	0.5275(2)	0.0747(14)
C12	0.3069(3)	0.4608(3)	0.47881(16)	0.0549(10)
C13	0.2896(4)	0.5885(3)	0.4955(2)	0.0841(14)
C14	0.2199(3)	0.4269(3)	0.39061(19)	0.0840(15)
C15	0.8459(6)	0.1108(5)	0.6736(3)	0.144(3)
C16	0.9329(4)	0.2575(5)	0.7733(3)	0.109(2)
C17	0.9108(4)	0.3440(4)	0.8303(3)	0.0924(17)
C18	0.8544(4)	0.3658(4)	0.9474(2)	0.1010(18)

Tab. 27: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **7**. $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	$U(eq)$ [\AA^2]
Si(1)	4155(1)	1317(1)	895(1)	24(1)
Si(2)	3909(1)	3853(1)	1785(1)	28(1)
C(1)	3799(2)	2625(1)	1133(1)	24(1)
C(2)	4781(2)	2112(1)	1111(1)	25(1)
C(3)	6349(2)	2319(1)	1438(1)	29(1)
C(4)	6312(2)	2929(1)	1651(1)	29(1)
C(5)	4707(2)	3137(1)	1461(1)	25(1)
C(6)	5111(3)	861(1)	1832(1)	33(1)
C(7)	4927(4)	175(1)	1731(2)	50(1)
C(8)	4630(4)	1063(1)	2632(2)	49(1)
C(9)	4870(2)	988(1)	-21(1)	29(1)
C(10)	6676(3)	986(1)	99(2)	46(1)
C(11)	4154(3)	1309(1)	-827(2)	41(1)
C(12)	1909(2)	1280(1)	652(1)	32(1)
C(13)	1254(3)	670(1)	290(2)	46(1)
C(14)	1095(3)	1453(1)	1363(2)	45(1)
C(15)	5598(3)	4404(1)	2117(2)	41(1)
C(16)	5174(4)	4952(2)	2602(3)	80(1)
C(17)	6369(4)	4614(2)	1413(2)	67(1)
C(18)	2271(3)	4136(1)	935(1)	39(1)
C(19)	2771(4)	4295(2)	126(2)	58(1)
C(20)	1295(5)	4656(2)	1180(2)	81(1)
C(21)	2979(3)	3683(1)	2709(1)	37(1)
C(22)	1497(4)	3288(2)	2482(2)	57(1)
C(23)	4160(4)	3383(2)	3397(2)	61(1)
Li	5399(4)	2849(2)	271(2)	34(1)
O(2)	4139(2)	2934(1)	-867(1)	55(1)
C(24)	6528(5)	3275(2)	-1128(2)	83(1)
C(25)	4844(5)	3235(2)	-1421(2)	76(1)
C(26)	2489(3)	2828(2)	-1141(2)	66(1)
O(1)	6874(4)	3343(2)	-302(2)	37(1)
C(27)	8791(9)	3025(4)	52(5)	79(2)
O(1A)	7172(6)	2989(3)	-318(3)	71(1)
C(27A)	8503(7)	3388(3)	5(4)	57(2)

Tab. 28: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\times 10^3$) für **8a**. $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Verbindung	(CpTIPS2)Na · DME 9	(CpTIPS2)K · 2 DME 10
Summenformel	C ₂₇ H ₅₅ NaO ₂ Si ₂	C ₃₁ H ₆₅ KO ₄ Si ₂
Molmasse [g×mol ⁻¹]	490.88	597.11
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (No. 2)	P2 ₁ /n (No. 14)
a [Å]	7.7409(3)	12.0550(4)
b [Å]	9.0781(3)	15.3676(5)
c [Å]	22.1339(9)	20.6189(7)
α [°]	89.037(2)	90
β [°]	85.550(2)	92.605(2)
γ [°]	87.145(2)	90
Zellvolumen [Å ³]	1548.66(10)	3815.8(2)
Z	2	4
d _{ber} [g×cm ⁻³]	1.053	1.039
μ [mm ⁻¹]	0.148	0.230
F(000)	544	1320
Kristallabmessungen [mm]	0.10 x 0.10 x 0.08	0.07 x 0.07 x 0.05
Messtemperatur [K]	183(2)	183(2)
Wellenlänge [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Messbereich [°]	2.4 < 2 θ < 27.5	3.3 < 2 θ < 25.0
Gemessene Reflexe	11119	24954
Sym.-unabh. Reflexe N ₀	7037	8643
R _{int}	0.0439	0.0434
Beobachtete Reflexe [I > 2s(I)]	7037	8643
Zahl der Parameter N _p	289	367
N ₀ /N _p	24.3	23.6
Absorptionskorrektur	keine	keine
Restraints	0	0
R1[a] (alle Daten)	0.1146	0.0888
wR2 an F2 (alle Daten)	0.1557	0.1791
R ₁ [I > 4s(I)]	0.0596	0.0592
wR ₂ [I > 2s(I)]	0.1314	0.1553
Gütefaktor s an F2	1023	1.013
Differenzelektronendichte, min/max [e×Å ⁻³]	-0.29, 0.42	-0.42, 0.56

Tab. 29: Kristallographische Daten der Verbindungen **9** und **10**.

Atom	x	y	z	U(eq) [Å ²]
Na	1681(1)	5420(1)	2546(1)	32(1)
Si(1)	3637(1)	3089(1)	3849(1)	24(1)
Si(2)	3447(1)	2868(1)	1218(1)	26(1)
O(1)	1859(2)	7998(2)	2491(1)	36(1)
O(2)	-1088(2)	6444(2)	2533(1)	41(1)
C(1)	3782(3)	3059(2)	2524(1)	22(1)
C(2)	2799(3)	2973(2)	3089(1)	23(1)
C(3)	1066(3)	2736(2)	2944(1)	25(1)
C(4)	1032(3)	2671(2)	2314(1)	24(1)
C(5)	2738(3)	2875(2)	2035(1)	24(1)
C(6)	6012(3)	2449(3)	3783(1)	30(1)
C(7)	6946(4)	2653(4)	4357(1)	52(1)
C(8)	6375(4)	880(3)	3550(2)	44(1)

C(9)	2220(3)	2025(3)	4421(1)	34(1)
C(10)	2641(4)	2175(4)	5083(1)	54(1)
C(11)	2050(5)	404(3)	4268(1)	52(1)
C(12)	3532(4)	5067(3)	4127(1)	37(1)
C(13)	1665(5)	5731(3)	4195(1)	55(1)
C(14)	4697(5)	6065(3)	3728(1)	52(1)
C(15)	1990(4)	1669(3)	812(1)	33(1)
C(16)	2077(5)	34(3)	1005(1)	53(1)
C(17)	2161(5)	1808(4)	115(1)	50(1)
C(18)	5852(3)	2320(3)	1134(1)	32(1)
C(19)	6385(4)	834(3)	1423(1)	43(1)
C(20)	6671(4)	2398(4)	484(1)	51(1)
C(21)	3195(4)	4777(3)	858(1)	32(1)
C(22)	1313(4)	5390(3)	911(1)	46(1)
C(23)	4373(4)	5885(3)	1112(1)	46(1)
C(24)	240(4)	8639(3)	2736(2)	45(1)
C(25)	-1181(4)	7989(3)	2430(2)	51(1)
C(26)	-2411(4)	5718(4)	2256(2)	61(1)
C(27)	3274(4)	8871(3)	2608(2)	42(1)

Tab. 30: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\times 10^3$) für **9**. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq}) [\text{\AA}^2]$
K	416(1)	1027(1)	7330(1)	48(1)
Si(1)	2703(1)	785(1)	9014(1)	37(1)
Si(2)	3383(1)	902(1)	6256(1)	41(1)
O(1)	-784(3)	2566(2)	7392(2)	102(1)
O(2)	-1410(2)	1081(2)	8075(2)	112(1)
O(3)	-814(4)	772(3)	6102(2)	63(1)
O(3A)	-1271(5)	878(4)	6409(3)	86(2)
O(4)	-302(2)	-608(2)	6961(1)	79(1)
C(1)	2827(2)	645(1)	7609(1)	37(1)
C(2)	2553(2)	1138(1)	8159(1)	37(1)
C(3)	2392(2)	2008(1)	7931(1)	40(1)
C(4)	2559(2)	2032(2)	7266(1)	41(1)
C(5)	2838(2)	1181(2)	7048(1)	39(1)
C(6)	1994(2)	1592(2)	9552(1)	50(1)
C(7)	2247(4)	1463(3)	10283(1)	88(1)
C(8)	754(3)	1688(3)	9416(2)	82(1)
C(9)	2179(2)	-369(2)	9103(1)	54(1)
C(10)	962(3)	-486(2)	8909(2)	88(1)
C(11)	2413(4)	-763(2)	9774(2)	93(1)
C(12)	4238(2)	791(2)	9276(1)	53(1)
C(13)	4747(3)	1693(2)	9178(2)	79(1)
C(14)	4884(3)	96(3)	8915(2)	75(1)
C(15)	4951(2)	1059(2)	6297(1)	55(1)
C(16)	5489(3)	445(3)	6807(2)	96(1)
C(17)	5269(3)	1999(2)	6433(2)	78(1)
C(18)	3111(2)	-288(2)	6058(1)	58(1)
C(19)	3797(3)	-657(2)	5515(2)	80(1)
C(20)	1913(3)	-514(3)	5918(2)	92(1)
C(21)	2802(2)	1697(2)	5621(1)	52(1)
C(22)	3281(3)	1606(2)	4953(1)	66(1)
C(23)	1541(3)	1742(3)	5566(2)	82(1)

Experimenteller Teil

C(24)	-1337(6)	2638(4)	7944(3)	150(2)
C(25)	-2003(3)	1864(4)	8118(2)	114(2)
C(26)	-1978(3)	328(4)	8240(2)	113(2)
C(27)	-252(5)	3310(3)	7216(3)	134(2)
C(28)	-1479(4)	102(3)	6178(3)	114(2)
C(29)	-1088(4)	-685(3)	6444(2)	107(2)
C(30)	131(5)	-1401(3)	7199(2)	124(2)
C(31)	-1446(4)	1569(3)	5933(2)	103(1)

Tab. 31: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\times 10^3$) für **10**. $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Verbindung	(CpTIPS2)Rb · 2 DME 11	(CpTIPS2)Cs 12
Summenformel	C ₃₁ H ₆₅ O ₄ RbSi ₂	C ₆₉ H ₁₃₅ Cs ₃ Si ₆
Molmasse [g×mol ⁻¹]	643.48	1532.04
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n (No. 14)	P $\bar{1}$ (No. 2)
a [Å]	12.3143(2)	12.7060(6)
b [Å]	15.2240(5)	17.7156(7)
c [Å]	20.6520(6)	18.6714(5)
α [°]	90	78.702(3)
β [°]	90.846(2)	78.568(3)
γ [°]	90	82.520(2)
Zellvolumen [Å ³]	3871.27(18)	4021.3(3)
Z	4	2
d_{ber} [g×cm ⁻³]	1.104	1.265
μ [mm ⁻¹]	1.369	1.476
F(000)	1392	1596
Kristallabmessungen [mm]	0.05 x 0.05 x 0.04	0.09 x 0.09 x 0.05
Messtemperatur [K]	183(2)	183(2)
Wellenlänge [Å]	MoK $_{\alpha}$ 0.71073	MoK $_{\alpha}$ 0.71073
Messbereich [°]	3.9 < 2 θ < 27.5	1.1 < 2 θ < 27.5
Gemessene Reflexe	25872	28768
Sym.-unabh. Reflexe N ₀	8848	18208
R _{int}	0.0568	0.0472
Beobachtete Reflexe [I > 2s(I)]	8848	18208
Zahl der Parameter N _p	327	703
N ₀ /N _p	27.1	25.9
Absorptionskorrektur	keine	Semi-empirisch
Restraints	0	0
R1[a] (alle Daten)	0.1079	0.1150
wR2 an F2 (alle Daten)	0.1637	0.1263
R ₁ [I > 4s(I)]	0.0590	0.0539
wR ₂ [I > 2s(I)]	0.1408	0.1022
Gütefaktor s an F2	1.022	1.013
Differenzelektronendichte, min/max [e×Å ⁻³]	-0.52, 0.55	-1.14, 1.18

Tab. 32: Kristallographische Daten der Verbindungen **11** und **12**.

Atom	x	y	z	U(eq) [Å ²]
Rb	448(1)	5919(1)	2386(1)	49(1)
Si(1)	3415(1)	5801(1)	1243(1)	40(1)
Si(2)	2746(1)	5736(1)	4012(1)	35(1)
C(1)	2928(2)	5590(2)	2612(2)	36(1)
C(2)	2925(3)	6121(2)	2046(2)	38(1)
C(3)	2650(3)	6980(2)	2261(2)	41(1)
C(4)	2485(3)	6963(2)	2928(2)	41(1)
C(5)	2661(3)	6095(2)	3164(2)	35(1)
C(6)	4950(3)	5926(3)	1216(2)	59(1)
C(7)	5511(4)	5308(4)	1699(3)	91(2)
C(8)	5291(4)	6877(4)	1346(3)	91(2)
C(9)	2836(3)	6585(3)	614(2)	49(1)
C(10)	1600(4)	6581(4)	558(3)	89(2)
C(11)	3335(4)	6525(3)	-62(2)	73(1)
C(12)	3102(3)	4594(3)	1089(2)	53(1)
C(13)	1913(4)	4363(3)	1084(3)	79(2)
C(14)	3643(5)	4216(3)	489(3)	81(2)
C(15)	1914(3)	6494(3)	4537(2)	51(1)
C(16)	2021(5)	6317(4)	5261(2)	99(2)
C(17)	719(3)	6566(4)	4340(3)	78(1)
C(18)	2344(3)	4537(2)	4082(2)	50(1)
C(19)	2547(7)	4139(3)	4755(3)	110(3)
C(20)	1202(4)	4329(3)	3848(3)	85(2)
C(21)	4214(3)	5827(3)	4310(2)	47(1)
C(22)	4623(4)	6778(3)	4262(2)	74(1)
C(23)	4945(3)	5204(4)	3931(2)	72(1)
C(3AB)	-261(5)	3442(4)	2210(3)	101(2)
O(1AD)	-823(5)	4214(4)	2392(3)	62(2)
O(2AD)	-1457(6)	5582(5)	3245(3)	66(2)
C(1AD)	-1467(8)	4096(6)	2917(5)	66(2)
C(2AD)	-2107(8)	4843(6)	3027(5)	62(2)
C(4AD)	-2049(9)	6365(8)	3375(6)	78(3)
O(1BD)	-759(8)	6036(6)	1211(5)	96(2)
O(2BD)	-519(7)	4276(6)	1954(5)	99(2)
C(1BD)	-1479(10)	5113(8)	1107(7)	91(4)
C(2BD)	-1187(14)	4260(10)	1397(8)	124(5)
C(4BD)	-1362(11)	6576(10)	951(7)	99(4)
O(1CD)	-442(7)	7585(6)	1985(5)	99(2)
O(2CD)	-1321(9)	5987(7)	1430(5)	118(3)
C(1CD)	-1001(14)	7652(11)	1501(8)	131(5)
C(2CD)	-1330(9)	6963(7)	1152(5)	71(3)
C(3CD)	-248(11)	8266(10)	2449(7)	87(4)
C(4CD)	-1141(10)	5457(9)	953(6)	83(3)
O(1DD)	-850(6)	7567(5)	2333(4)	75(2)
O(2DD)	-1469(7)	6043(7)	3121(4)	95(3)
C(1DD)	-1351(14)	7623(11)	2964(8)	139(5)
C(2DD)	-2046(10)	6853(9)	3119(7)	97(4)
C(3DD)	-83(13)	8298(11)	2204(8)	108(5)
C(4DD)	-2082(13)	5286(10)	3203(7)	103(4)

Tab. 33: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\times 10^3$) für 11. U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Experimenteller Teil

Atom	x	y	z	U(eq) [\AA^2]
CsA	7647(1)	8679(1)	2833(1)	39(1)
CsB	5849(1)	5524(1)	2830(1)	38(1)
CsC	6943(1)	2250(1)	1858(1)	35(1)
Si(1A)	8905(1)	6231(1)	3223(1)	32(1)
Si(2A)	4492(1)	7730(1)	3641(1)	39(1)
C(1A)	6692(4)	6953(3)	3540(3)	32(1)
C(2A)	7620(4)	6780(3)	3022(2)	30(1)
C(3A)	7316(4)	7056(3)	2313(3)	34(1)
C(4A)	6252(4)	7403(3)	2405(3)	32(1)
C(5A)	5835(4)	7340(3)	3181(3)	31(1)
C(6A)	9153(5)	6357(3)	4169(3)	40(1)
C(7A)	10275(6)	6022(4)	4311(4)	68(2)
C(8A)	8945(6)	7182(3)	4316(3)	59(2)
C(9A)	10115(4)	6531(3)	2486(3)	38(1)
C(10A)	10130(6)	6312(4)	1736(3)	65(2)
C(11A)	10301(5)	7378(3)	2364(3)	53(2)
C(12A)	8763(4)	5166(3)	3253(3)	39(1)
C(13A)	9798(5)	4607(3)	3204(4)	60(2)
C(14A)	7932(5)	4852(3)	3926(3)	46(1)
C(15A)	3398(5)	7787(3)	3067(3)	54(2)
C(16A)	3288(6)	7001(4)	2862(4)	76(2)
C(17A)	3501(6)	8398(4)	2363(4)	78(2)
C(18A)	4092(5)	7114(3)	4589(3)	48(1)
C(19A)	2921(6)	7324(5)	4953(4)	90(3)
C(20A)	4283(5)	6239(3)	4628(3)	54(2)
C(21A)	4602(5)	8758(3)	3772(3)	52(2)
C(22A)	3528(7)	9261(4)	3965(5)	98(3)
C(23A)	5319(6)	8763(4)	4341(4)	69(2)
Si(1B)	7375(1)	4643(1)	823(1)	32(1)
Si(2B)	3862(1)	3356(1)	3029(1)	32(1)
C(1B)	5547(4)	4039(3)	1875(3)	32(1)
C(2B)	6649(4)	4167(2)	1727(2)	27(1)
C(3B)	7019(4)	3877(2)	2420(2)	29(1)
C(4B)	6167(4)	3579(3)	2942(3)	31(1)
C(5B)	5226(4)	3671(3)	2621(3)	31(1)
C(6B)	6678(5)	4494(3)	60(3)	43(1)
C(7B)	7186(6)	4887(4)	-712(3)	67(2)
C(8B)	6523(6)	3656(3)	33(3)	56(2)
C(9B)	8857(4)	4279(3)	650(3)	36(1)
C(10B)	9476(5)	4498(4)	1194(3)	60(2)
C(11B)	9094(5)	3404(3)	669(4)	56(2)
C(12B)	7278(4)	5724(3)	841(3)	39(1)
C(13B)	8074(6)	6211(3)	260(3)	57(2)
C(14B)	6116(5)	6102(3)	830(3)	53(2)
C(15B)	3955(4)	2432(3)	3737(3)	39(1)
C(16B)	4797(6)	1808(3)	3496(3)	72(2)
C(17B)	2875(6)	2094(4)	4030(4)	70(2)
C(18B)	3179(4)	3283(3)	2228(3)	38(1)
C(19B)	3722(5)	2664(4)	1766(3)	55(2)
C(20B)	1955(4)	3209(3)	2441(3)	53(2)
C(21B)	2999(4)	4119(3)	3533(3)	42(1)
C(22B)	3476(6)	4255(4)	4177(3)	58(2)
C(23B)	2831(5)	4886(3)	3002(3)	53(2)

Si(1C)	7194(1)	175(1)	807(1)	31(1)
Si(2C)	9477(1)	697(1)	3055(1)	34(1)
C(1C)	8433(4)	447(3)	1865(3)	29(1)
C(2C)	7406(4)	368(3)	1706(2)	29(1)
C(3C)	6672(4)	434(3)	2383(3)	31(1)
C(4C)	7232(4)	558(3)	2912(3)	31(1)
C(5C)	8354(4)	565(3)	2601(2)	29(1)
C(6C)	8235(5)	656(3)	33(3)	37(1)
C(7C)	8098(7)	563(4)	-750(3)	74(2)
C(8C)	8344(5)	1503(3)	28(3)	52(2)
C(9C)	5761(5)	508(3)	650(3)	43(1)
C(10C)	5438(6)	1360(4)	656(4)	72(2)
C(11C)	4929(5)	30(4)	1208(3)	65(2)
C(12C)	7428(5)	-908(3)	815(3)	38(1)
C(13C)	6950(6)	-1223(3)	246(3)	57(2)
C(14C)	8613(5)	-1213(3)	786(3)	52(2)
C(15C)	9050(5)	1504(3)	3616(3)	38(1)
C(16C)	9011(6)	2316(3)	3157(3)	58(2)
C(17C)	9700(6)	1486(4)	4231(4)	70(2)
C(18C)	10723(4)	856(3)	2309(3)	43(1)
C(19C)	11759(5)	858(4)	2622(4)	64(2)
C(20C)	10629(5)	1559(4)	1692(3)	56(2)
C(21C)	9807(5)	-220(3)	3735(3)	53(2)
C(22C)	10363(6)	-877(3)	3345(4)	74(2)
C(23C)	8807(6)	-458(4)	4310(3)	65(2)

Tab. 34: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\times 10^3$) für **12**. $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Zu Kapitel 2.2

Verbindung	(CpTIPS) ₂ Ca · DME 13a	(CpTIPS) ₂ Ca · 2 THF 13b
Summenformel	C ₃₂ H ₆₀ CaO ₂ Si ₂	C ₃₆ H ₆₆ CaO ₂ Si ₂
Molmasse [g·mol ⁻¹]	573.07	627.16
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c (No. 15)	C2/c (No. 15)
a [Å]	14.7390(2)	24.4532(4)
b [Å]	8.4990(1)	12.8105(3)
c [Å]	28.6870(5)	15.2932(3)
α [°]	90	90
β [°]	104.4510(7)	126.9634(8)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	3479.83(9)	3827.87(14)
Z	4	4
d _{ber} [g·cm ⁻³]	1094	1.088
μ [mm ⁻¹]	0.274	0.254
F(000)	1264	1384
Kristallabmessungen [mm]	0.06 x 0.11 x 0.31	0.12 x 0.15 x 0.20
Messtemperatur [K]	200	200
Wellenlänge [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Messbereich [°]	3.8 < 2θ < 25.0	3.3 < 2θ < 25.0
Gemessene Reflexe	20966	24399
Sym.-unabh. Reflexe N ₀	3065	3362
R _{int}	0.067	0.071
Beobachtete Reflexe [I > 2s(I)]	2519	2437
Zahl der Parameter N _p	168	187
N ₀ /N _p	15.0	13.0
Absorptionskorrektur	keine	keine
Restraints	0	0
R1 [a] (alle Daten)	0.0599	0.0888
wR2 an F2 (alle Daten)	0.1064	0.1770
R1 [I > 4s(I)]	0.0451	0.0612
wR2 [I > 2s(I)]	0.0993	0.1588
Gütefaktor s an F2	1.08	1.07
Differenzelektronendichte, min/max [e·Å ⁻³]	-0.24, 0.33	-0.74, 0.71

Tab. 35: Kristallographische Daten der Verbindungen **13a** und **13b**.

Atom	x	y	z	U(eq) [Å ²]
Ca	1/2	0.03361(7)	1/4	0.0257(2)
Si	0.63097(4)	-0.07673(7)	0.39435(2)	0.0277(2)
O	0.46580(11)	0.27075(19)	0.28965(6)	0.0395(6)
C1	0.63362(14)	-0.0650(3)	0.32964(8)	0.0281(7)
C2	0.61367(15)	-0.1960(3)	0.29769(8)	0.0326(7)
C3	0.64524(16)	-0.1654(3)	0.25653(8)	0.0370(8)
C4	0.68571(15)	-0.0150(3)	0.26164(8)	0.0371(8)
C5	0.67921(15)	0.0465(3)	0.30605(8)	0.0315(7)
C6	0.53928(15)	-0.2285(3)	0.39998(8)	0.0349(7)
C7	0.43895(17)	-0.1682(4)	0.38095(10)	0.0502(10)
C8	0.55220(18)	-0.2972(4)	0.45061(9)	0.0499(9)
C9	0.74894(15)	-0.1539(3)	0.42938(8)	0.0343(8)
C10	0.76998(18)	-0.3162(3)	0.41161(10)	0.0491(9)
C11	0.82942(17)	-0.0409(3)	0.42846(9)	0.0443(9)
C12	0.60357(17)	0.1174(3)	0.42086(9)	0.0392(8)
C13	0.6425(2)	0.2657(3)	0.40306(10)	0.0518(10)
C14	0.6300(2)	0.1154(4)	0.47630(10)	0.0609(11)
C15	0.4599(2)	0.4104(3)	0.26183(13)	0.0595(10)
C16	0.40666(18)	0.2795(4)	0.32260(9)	0.0514(10)

Tab. 36: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **13a**. $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq) [Å ²]
Ca	1/2	0.37906(7)	3/4	0.0315(3)
Si	0.60768(4)	0.18531(7)	0.67901(7)	0.0376(3)
O	0.57616(11)	0.52616(17)	0.79978(17)	0.0440(7)
C1	0.52964(16)	0.2610(2)	0.6320(2)	0.0351(10)
C2	0.46723(16)	0.2219(3)	0.6071(3)	0.0412(11)
C3	0.41548(18)	0.2961(3)	0.5485(3)	0.0508(13)
C4	0.4437(2)	0.3835(3)	0.5339(3)	0.0523(11)
C5	0.51244(19)	0.3626(3)	0.5841(3)	0.0468(12)
C6	0.6822(2)	0.2779(4)	0.7349(5)	0.089(2)
C7	0.7014(2)	0.3328(4)	0.8390(4)	0.0825(19)
C8	0.7272(5)	0.2755(9)	0.7137(7)	0.241(7)
C9	0.62831(19)	0.0879(3)	0.7882(3)	0.0547(14)
C10	0.7021(2)	0.0466(4)	0.8618(4)	0.0799(19)
C11	0.5799(2)	-0.0051(4)	0.7422(4)	0.0744(17)
C12	0.58661(17)	0.1113(3)	0.5545(3)	0.0421(11)
C13	0.6414(2)	0.0364(3)	0.5731(4)	0.0691(17)
C14	0.5629(2)	0.1844(3)	0.4591(3)	0.0635(16)
C15	0.63458(16)	0.5608(3)	0.9049(3)	0.0461(11)
C16	0.6708(2)	0.6386(3)	0.8825(3)	0.0622(14)
C17	0.6167(3)	0.6732(5)	0.7676(4)	0.1031(19)
C18	0.5633(3)	0.6019(4)	0.7205(4)	0.1027(19)

Tab. 37: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **13b**. $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Verbindung	(CpTIPS)Sr · DME 14
Summenformel	C ₃₂ H ₆₀ O ₂ Si ₂ Sr
Molmasse [g×mol ⁻¹]	620.61
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c (No. 15)
a [Å]	14.9536(2)
b [Å]	8.4754(1)
c [Å]	28.6074(3)
α [°]	90
β [°]	103.2746(8)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	3528.76(7)
Z	4
d _{ber} [g×cm ⁻³]	1.168
μ [mm ⁻¹]	1.620
F(000)	1336
Kristallabmessungen [mm]	0.11 x 0.18 x 0.30
Messtemperatur [K]	200
Wellenlänge [Å]	MoK _α 0.71073
Messbereich [°]	3.3 < 2θ < 27.5
Gemessene Reflexe	22470
Sym.-unabh. Reflexe N ₀	4011
R _{int}	0.054
Beobachtete Reflexe [I > 2s(I)]	3292
Zahl der Parameter N _p	168
N ₀ /N _p	19.6
Absorptionskorrektur	keine
Restraints	0
R1[a] (alle Daten)	0.059
wR2 an F2 (alle Daten)	0.0346
R ₁ [I > 4s(I)]	0.0765
wR ₂ [I > 2s(I)]	0.0709
Gütefaktor s an F2	1.02
Differenzelektronendichte, min/max [e×Å ⁻³]	-0.28, 0.47

Tab. 38: Kristallographische Daten von Verbindung **14**.

Atom	x	y	z	U(eq) [Å ²]
Sr	1/2	0.53178(3)	1/4	0.0248(1)
Si	0.63720(4)	0.42529(7)	0.39442(2)	0.0271(2)
O	0.46686(10)	0.78742(18)	0.29085(5)	0.0400(5)
C1	0.64375(13)	0.4325(2)	0.33009(7)	0.0263(6)
C2	0.68580(13)	0.5466(3)	0.30521(7)	0.0295(6)
C3	0.69190(14)	0.4846(3)	0.26064(7)	0.0350(7)
C4	0.65515(14)	0.3317(3)	0.25669(7)	0.0344(7)
C5	0.62608(14)	0.2997(2)	0.29892(7)	0.0303(6)
C6	0.54659(14)	0.2729(3)	0.39978(7)	0.0348(7)
C7	0.44886(16)	0.3307(3)	0.37865(9)	0.0546(9)
C8	0.55448(17)	0.2084(3)	0.45062(8)	0.0513(9)
C9	0.75160(14)	0.3525(3)	0.43112(7)	0.0341(7)
C10	0.77510(17)	0.1889(3)	0.41500(9)	0.0487(8)

C11	0.83015(15)	0.4671(3)	0.42985(8)	0.0430(8)
C12	0.60607(16)	0.6210(3)	0.41900(8)	0.0413(8)
C13	0.6452(2)	0.7697(3)	0.40092(9)	0.0544(10)
C14	0.6272(2)	0.6229(4)	0.47419(9)	0.0651(11)
C15	0.46084(19)	0.9254(3)	0.26231(12)	0.0585(10)
C16	0.40821(17)	0.7959(3)	0.32417(9)	0.0560(10)

Tab. 39: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **14**. $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Zu Kapitel 2.3

Verbindung	$[(CpTIPS)_2ScCl]_2$ 15	$(CpTBS)_2YCl_2Li \cdot 2 THF$ 16
Summenformel	$C_{56}H_{100}Cl_2Sc_2Si_4$	$C_{42}H_{82}C_{12}LiO_2Si_4Y$
Molmasse [$g \times mol^{-1}$]	1046.55	898.19
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (No. 2)	$P\bar{1}$ (No. 2)
a [\AA]	8.1573(5)	11.9501(18)
b [\AA]	13.5009(9)	14.328(3)
c [\AA]	14.0292(11)	18.246(3)
α [$^\circ$]	106.202(8)	98.12(2)
β [$^\circ$]	91.848(8)	95.982(19)
γ [$^\circ$]	96.234(8)	107.12(2)
Zellvolumen [\AA^3]	1471.74(19)	2920.4(10)
Z	1	2
d_{ber} [$g \times cm^{-3}$]	1.181	1.117
μ [mm^{-1}]	0.436	1.204
F(000)	568	1048
Kristallabmessungen [mm]	0.10 x 0.20 x 0.35	0.08 x 0.14 x 0.31
Messtemperatur [K]	200	200
Wellenlänge [\AA]	MoK $_{\alpha}$ 0.71073	MoK $_{\alpha}$ 0.71073
Messbereich [$^\circ$]	2.5 < 2 θ < 24.0	1.7 < 2 θ < 23.0
Gemessene Reflexe	7595	15932
Sym.-unabh. Reflexe N_0	3930	7711
R_{int}	0.056	0.069
Beobachtete Reflexe [$I > 2s(I)$]	2666	4403
Zahl der Parameter N_p	289	501
N_0/N_p	9.2	8.8
Absorptionskorrektur	keine	keine
Restraints	0	0
R1[a] (alle Daten)	0.0635	0.0890
wR2 an F2 (alle Daten)	0.0372	0.0949
R_1 [$I > 4s(I)$]	0.0848	0.0424
wR2 [$I > 2s(I)$]	0.0795	0.0873
Gütefaktor s an F2	0.86	0.79
Differenzelektronendichte, min/max [$e \times \text{\AA}^{-3}$]	-0.36, 0.23	-0.41, 0.57

Tab. 40: Kristallographische Daten der Verbindungen **15** und **16**.

Atom	x	y	z	U(eq) [\AA^2]
Sc	-0.06405(7)	-0.01932(4)	-0.14086(4)	0.0177(2)
Cl	0.02231(9)	-0.12483(5)	-0.02650(6)	0.0229(3)
Si1	-0.35586(11)	-0.29825(6)	-0.22564(6)	0.0212(3)
Si2	0.06368(11)	0.21432(6)	-0.26187(6)	0.0218(3)
C1	-0.3197(4)	-0.1520(2)	-0.1950(2)	0.0200(10)
C2	-0.3071(4)	-0.0921(2)	-0.2629(2)	0.0241(11)
C3	-0.3255(4)	0.0111(2)	-0.2137(3)	0.0282(11)
C4	-0.3506(4)	0.0179(2)	-0.1141(3)	0.0275(11)
C5	-0.3469(4)	-0.0816(2)	-0.1025(2)	0.0221(10)
C6	-0.5604(4)	-0.3414(3)	-0.3019(3)	0.0328(11)
C7	-0.5907(5)	-0.2924(3)	-0.3854(3)	0.0479(16)
C8	-0.5978(5)	-0.4605(3)	-0.3423(3)	0.0499(16)
C9	-0.3770(4)	-0.3321(2)	-0.1044(2)	0.0288(11)
C10	-0.5412(5)	-0.3073(3)	-0.0578(3)	0.0438(14)
C11	-0.3532(5)	-0.4445(3)	-0.1093(3)	0.0476(16)
C12	-0.1877(4)	-0.3688(3)	-0.2952(3)	0.0308(11)
C13	-0.1606(5)	-0.3501(3)	-0.3959(3)	0.0485(16)
C14	-0.0226(4)	-0.3502(3)	-0.2340(3)	0.0367(11)
C15	0.0890(4)	0.0869(2)	-0.2381(2)	0.0187(10)
C16	0.2036(4)	0.0765(2)	-0.1637(2)	0.0240(11)
C17	0.2287(4)	-0.0282(3)	-0.1821(3)	0.0312(11)
C18	0.1321(4)	-0.0841(3)	-0.2675(3)	0.0322(11)
C19	0.0485(4)	-0.0151(2)	-0.3026(2)	0.0258(10)
C20	-0.1315(4)	0.2132(3)	-0.3395(3)	0.0339(12)
C21	-0.1848(6)	0.1199(4)	-0.4272(3)	0.0603(17)
C22	-0.1267(6)	0.3148(4)	-0.3702(4)	0.0624(17)
C23	0.2549(4)	0.2478(3)	-0.3250(3)	0.0339(11)
C24	0.4129(5)	0.2584(3)	-0.2601(3)	0.0478(16)
C25	0.2681(6)	0.1707(3)	-0.4257(3)	0.0593(17)
C26	0.0595(4)	0.3147(2)	-0.1381(2)	0.0283(11)
C27	-0.1098(4)	0.3109(3)	-0.0949(3)	0.0375(14)
C28	0.1216(5)	0.4264(3)	-0.1361(3)	0.0469(15)

Tab. 41: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **15**. $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq) [\AA^2]
Y	0.17945(5)	0.42455(4)	0.22250(3)	0.0224(2)
Cl1	0.05124(12)	0.41022(10)	0.33256(6)	0.0344(5)
Cl2	0.36203(12)	0.50291(10)	0.33107(6)	0.0346(5)
Si1	-0.02529(13)	0.61670(10)	0.23990(7)	0.0270(5)
Si2	0.42655(13)	0.63253(11)	0.14707(7)	0.0285(5)
Si3	-0.10250(13)	0.17753(10)	0.16144(8)	0.0295(5)
Si4	0.39701(13)	0.24847(11)	0.25654(7)	0.0266(5)
C1	0.0849(4)	0.5684(3)	0.1946(2)	0.0215(19)
C2	0.2081(5)	0.6151(3)	0.2115(2)	0.0241(19)
C3	0.2671(4)	0.5787(3)	0.1552(2)	0.0240(19)
C4	0.1756(4)	0.5073(4)	0.1021(2)	0.0255(19)
C5	0.0649(4)	0.5002(3)	0.1260(2)	0.0252(17)
C6	-0.0558(5)	0.7132(4)	0.1861(3)	0.0321(19)
C7	-0.1446(5)	0.7575(4)	0.2218(3)	0.053(3)
C8	0.0598(6)	0.7971(4)	0.1866(4)	0.062(3)

Experimenteller Teil

C9	-0.1107(6)	0.6660(5)	0.1050(3)	0.063(3)
C10	-0.1681(5)	0.5189(4)	0.2400(3)	0.046(2)
C11	0.0431(5)	0.6785(4)	0.3383(3)	0.048(2)
C12	0.4409(5)	0.7008(4)	0.0656(3)	0.039(2)
C13	0.4009(6)	0.7910(5)	0.0799(4)	0.076(3)
C14	0.5722(5)	0.7324(5)	0.0527(3)	0.065(3)
C15	0.3653(6)	0.6327(5)	-0.0066(3)	0.072(3)
C16	0.4978(5)	0.5328(5)	0.1327(4)	0.065(3)
C17	0.5015(6)	0.7231(5)	0.2348(3)	0.060(3)
C18	0.0610(4)	0.2349(3)	0.1666(2)	0.0264(19)
C19	0.1483(4)	0.2322(3)	0.2243(2)	0.0221(19)
C20	0.2640(4)	0.2674(3)	0.2062(2)	0.0198(17)
C21	0.2466(5)	0.2930(3)	0.1346(2)	0.0252(19)
C22	0.1260(5)	0.2734(3)	0.1105(3)	0.0270(19)
C23	-0.1594(5)	0.0675(4)	0.0834(3)	0.040(2)
C24	-0.1396(6)	0.0993(5)	0.0065(3)	0.069(3)
C25	-0.0959(7)	-0.0101(5)	0.0945(4)	0.080(3)
C26	-0.2929(6)	0.0210(5)	0.0806(3)	0.068(3)
C27	-0.1278(5)	0.1346(5)	0.2525(3)	0.057(3)
C28	-0.1840(5)	0.2671(4)	0.1472(4)	0.065(3)
C29	0.4050(5)	0.1229(4)	0.2121(3)	0.0312(19)
C30	0.2926(5)	0.0395(4)	0.2169(3)	0.051(3)
C31	0.5110(5)	0.1006(4)	0.2519(3)	0.050(3)
C32	0.4186(6)	0.1219(4)	0.1288(3)	0.049(2)
C33	0.3795(5)	0.2474(4)	0.3571(3)	0.044(2)
C34	0.5385(5)	0.3449(4)	0.2496(3)	0.041(2)
O1	0.2427(4)	0.3930(3)	0.48718(19)	0.0506(16)
O2	0.2453(4)	0.6013(3)	0.48235(19)	0.0538(16)
C35	0.3440(7)	0.4163(5)	0.5443(3)	0.076(3)
C36	0.3225(9)	0.3340(7)	0.5848(5)	0.119(4)
C37	0.2246(7)	0.2544(5)	0.5439(4)	0.076(3)
C38	0.1614(6)	0.2979(5)	0.4899(3)	0.058(3)
C39	0.1683(7)	0.6079(5)	0.5366(4)	0.077(3)
C40	0.2076(8)	0.7112(6)	0.5725(5)	0.122(4)
C41	0.2837(7)	0.7671(5)	0.5297(4)	0.085(3)
C42	0.3219(6)	0.6975(4)	0.4797(3)	0.055(3)
Li	0.2296(10)	0.4797(7)	0.4187(5)	0.046(4)
*C43	0.5360(12)	0.9610(8)	0.4712(6)	0.083(5)
*C44	0.4397(11)	0.9912(9)	0.4484(4)	0.103(6)
*C45	0.4019(9)	1.0531(9)	0.4989(7)	0.075(4)
*C46	0.4604(12)	1.0848(7)	0.5722(6)	0.100(7)
*C47	0.5568(11)	1.0546(8)	0.5950(4)	0.079(4)
*C48	0.5946(9)	0.9927(8)	0.5446(7)	0.072(4)
*C49	0.550(3)	0.902(2)	0.3978(18)	0.204(13)
*C50	0.0235(11)	1.0003(9)	0.4486(4)	0.081(5)
*C51	0.0826(9)	0.9563(8)	0.4959(6)	0.063(4)
*C52	0.0615(11)	0.9572(9)	0.5695(6)	0.086(5)
*C53	-0.0186(13)	1.0021(10)	0.5957(4)	0.102(6)
*C54	-0.0777(11)	1.0462(9)	0.5483(7)	0.117(7)
*C55	-0.0566(11)	1.0452(9)	0.4747(6)	0.072(4)
*C56	0.0567(17)	0.9947(13)	0.3707(10)	0.100(5)

Tab. 42: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **16**. $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Verbindung	[(CpTIPS) ₂ YCl] ₂ 17
Summenformel	C ₅₆ H ₁₀₀ Cl ₂ Si ₄ Y ₂
Molmasse [g×mol ⁻¹]	1134.45
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (No. 2)
a [Å]	8.3185(3)
b [Å]	13.4725(5)
c [Å]	14.2201(8)
α [°]	106.5892(17)
β [°]	91.8918(15)
γ [°]	95.059(4)
Zellvolumen [Å ³]	1518.55(12)
Z	1
d _{ber} [g×cm ⁻³]	1.240
μ [mm ⁻¹]	2.101
F(000)	604
Kristallabmessungen [mm]	0.02 x 0.03 x 0.20
Messtemperatur [K]	200
Wellenlänge [Å]	MoK α 0.71073
Messbereich [°]	3.2 < 2 θ < 25.1
Gemessene Reflexe	18096
Sym.-unabh. Reflexe N ₀	5328
R _{int}	0.127
Beobachtete Reflexe [I > 2s(I)]	3277
Zahl der Parameter N _p	289
N ₀ /N _p	11.3
Absorptionskorrektur	keine
Restraints	0
R1[a] (alle Daten)	0.1148
wR2 an F2 (alle Daten)	0.1146
R ₁ [I > 4s(I)]	0.0537
wR ₂ [I > 2s(I)]	0.0950
Gütefaktor s an F2	0.99
Differenzelektronendichte, min/max [e×Å ⁻³]	-0.46, 0.44

Tab. 43: Kristallographische Daten der Verbindungen 17.

Atom	x	y	z	U(eq) [Å ²]
Y	0.06825(5)	0.02330(4)	0.64475(4)	0.0273(2)
Cl	-0.02480(14)	0.13090(10)	0.52500(10)	0.0374(5)
Si1	-0.06652(16)	-0.21383(12)	0.76616(11)	0.0328(5)
Si2	0.36785(15)	0.30117(11)	0.72664(11)	0.0311(5)
C1	-0.0923(5)	-0.0840(4)	0.7472(4)	0.0275(17)
C2	-0.0474(6)	0.0165(4)	0.8126(4)	0.0331(17)
C3	-0.1290(6)	0.0907(4)	0.7848(4)	0.043(2)
C4	-0.2301(6)	0.0371(5)	0.7005(5)	0.043(2)
C5	-0.2073(5)	-0.0677(4)	0.6783(4)	0.036(2)
C6	-0.2533(7)	-0.2492(5)	0.8272(4)	0.047(2)
C7	-0.2669(9)	-0.1719(6)	0.9302(5)	0.088(3)
C8	-0.4069(7)	-0.2573(5)	0.7620(5)	0.069(3)
C9	0.1264(7)	-0.2155(5)	0.8415(5)	0.058(3)

Experimenteller Teil

C10	0.1871(9)	-0.1250(7)	0.9245(5)	0.093(4)
C11	0.1230(9)	-0.3181(6)	0.8706(6)	0.097(4)
C12	-0.0579(6)	-0.3118(4)	0.6434(4)	0.0387(19)
C13	0.1104(6)	-0.3092(5)	0.6015(5)	0.056(3)
C14	-0.1161(7)	-0.4256(4)	0.6379(5)	0.060(3)
C15	0.3369(5)	0.1557(4)	0.6978(4)	0.0279(17)
C16	0.3267(5)	0.0951(4)	0.7659(4)	0.0329(19)
C17	0.3449(5)	-0.0091(4)	0.7165(4)	0.036(2)
C18	0.3667(5)	-0.0162(4)	0.6180(4)	0.037(2)
C19	0.3619(5)	0.0831(4)	0.6063(4)	0.0305(19)
C20	0.1991(6)	0.3711(4)	0.7946(4)	0.042(2)
C21	0.1754(7)	0.3580(6)	0.8961(4)	0.065(3)
C22	0.0376(6)	0.3479(5)	0.7359(5)	0.053(3)
C23	0.3845(6)	0.3323(4)	0.6059(4)	0.042(2)
C24	0.3498(7)	0.4426(5)	0.6069(5)	0.063(3)
C25	0.5489(7)	0.3088(5)	0.5594(4)	0.055(2)
C26	0.5667(6)	0.3473(4)	0.8024(4)	0.043(2)
C27	0.5976(7)	0.3021(5)	0.8877(4)	0.059(3)
C28	0.5996(7)	0.4667(5)	0.8367(5)	0.062(3)

Tab. 44: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **17**. $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Experimenteller Teil

Verbindung	(CpTBS) ₂ LuCl ₂ Li · 2 THF 19	[(CpTIPS) ₂ LuCl] ₂ 20
Summenformel	C ₄₂ H ₈₂ Cl ₂ LiLuO ₂ Si ₄	C ₅₆ H ₁₀₀ Cl ₂ Lu ₂ Si ₄
Molmasse [g×mol ⁻¹]	984.26	1306.58
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (No. 2)	P $\bar{1}$ (No. 2)
a [Å]	11.9129(7)	8.2484(3)
b [Å]	14.3000(8)	13.4823(4)
c [Å]	18.2231(11)	14.1464(5)
α [°]	98.0650(10)	106.3451(13)
β [°]	96.0920(10)	91.7182(12)
γ [°]	107.0160(1)	95.3675(14)
Zellvolumen [Å ³]	2903.4(3)	1500.37(9)
Z	2	1
d _{ber} [g×cm ⁻³]	1.236	1.446
μ [mm ⁻¹]	1.907	3.473
F(000)	1124	668
Kristallabmessungen [mm]	0.7 x 0.4 x 0.3	0.05 x 0.06 x 0.15
Messtemperatur [K]	193	200
Wellenlänge [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Messbereich [°]	2.28 < 2 θ < 46.56	3.2 < 2 θ < 24.9
Gemessene Reflexe	10290	16259
Sym.-unabh. Reflexe N ₀	7214	5136
R _{int}	0.0209	0.069
Beobachtete Reflexe [I > 2s(I)]	6574	4374
Zahl der Parameter N _p	585	289
N ₀ /N _p	12.3	15.1
Absorptionskorrektur	SADABS	keine
Restraints	0	0
R1[a] (alle Daten)	0.0424	0.1139
wR2 an F2 (alle Daten)	0.0998	0.2851
R ₁ [I > 4s(I)]	0.0374	0.0996
wR ₂ [I > 2s(I)]	0.0953	0.2788
Gütefaktor s an F2	1.112	1.24
Differenzelektronendichte, min/max [e×Å ⁻³]	-2.12, 1.65	-2.71, 6.84

Tab. 45: Kristallographische Daten der Verbindungen **19** und **20**.

Atom	x	y	z	U(eq) [Å ²]
Lu(1)	8208.4(1)	757.2(1)	2777.8(1)	27.8(1)
Cl(1)	9480.5(11)	896.6(10)	1706.5(7)	39.0(3)
Cl(2)	6404.0(11)	-6.3(10)	1717.9(7)	39.3(3)
Si(1)	11029.0(12)	3211.6(11)	3373.4(9)	34.7(3)
Si(2)	6025.8(11)	2501.3(11)	2429.0(8)	31.4(3)
Si(3)	10245.1(12)	-1156.1(11)	2590.6(9)	32.2(3)
Si(4)	5728.3(12)	-1311.5(11)	3517.9(9)	34.6(3)
O(1)	7557(4)	-1006(3)	192(2)	57.0(11)
O(2)	7584(4)	1074(3)	138(2)	54.7(11)
Li(1)	7700(9)	210(7)	840(5)	47(2)
C(1)	9389(4)	2628(4)	3333(3)	28.9(11)
C(2)	8521(4)	2653(4)	2736(3)	29.3(12)
C(3)	7371(4)	2298(4)	2918(3)	29.0(11)

C(4)	7537(5)	2037(4)	3641(3)	30.6(12)
C(5)	8755(4)	2254(4)	3885(3)	31.3(12)
C(6)	11850(5)	2315(5)	3517(5)	67(2)
C(7)	11295(5)	3648(6)	2465(4)	61.3(18)
C(8)	11589(5)	4320(4)	4158(4)	44.3(14)
C(9)	11394(6)	4005(6)	4922(4)	71(2)
C(10)	10956(8)	5080(5)	4052(6)	82(3)
C(11)	12929(6)	4816(6)	4185(5)	75(2)
C(12)	6203(6)	2526(5)	1419(3)	52.2(16)
C(13)	4616(5)	1541(4)	2494(4)	51.2(16)
C(14)	5964(4)	3768(4)	2882(3)	38.1(13)
C(15)	5830(6)	3772(5)	3710(3)	53.0(16)
C(16)	4890(5)	3995(5)	2485(4)	51.2(16)
C(17)	7105(5)	4591(5)	2831(4)	56.5(17)
C(18)	9157(4)	-667(4)	3036(3)	28.5(11)
C(19)	7915(4)	-1121(4)	2877(3)	28.9(11)
C(20)	7329(4)	-768(4)	3429(3)	29.5(11)
C(21)	8242(5)	-52(4)	3963(3)	33.0(12)
C(22)	9338(4)	14(4)	3727(3)	29.8(12)
C(23)	11683(5)	-187(5)	2586(4)	54.2(17)
C(24)	9564(6)	-1784(5)	1603(3)	52.9(16)
C(25)	10551(5)	-2114(4)	3141(3)	41.8(14)
C(26)	9406(6)	-2948(5)	3139(5)	65(2)
C(27)	11099(7)	-1642(6)	3954(4)	68(2)
C(28)	11418(6)	-2575(5)	2783(4)	54.2(17)
C(29)	4979(6)	-2225(6)	2635(4)	67(2)
C(30)	5000(5)	-329(5)	3654(5)	68(2)
C(31)	5598(5)	-1990(4)	4342(3)	44.5(14)
C(32)	5988(7)	-2924(6)	4184(6)	84(3)
C(33)	6351(6)	-1311(6)	5063(4)	71(2)
C(34)	4296(5)	-2316(6)	4469(4)	65(2)
C(35)	6778(6)	-1972(5)	211(4)	60.6(18)
C(36)	7152(9)	-2681(6)	-313(6)	93(3)
C(37)	7900(11)	-2115(7)	-731(7)	127(4)
C(38)	8313(8)	-1081(6)	-356(5)	76(2)
C(39)	6574(7)	841(6)	-440(4)	81(2)
C(40)	6766(9)	1664(8)	-832(6)	122(4)
C(41)	7757(7)	2458(7)	-434(5)	86(3)
C(42)	8379(6)	2020(5)	104(4)	61.5(18)
C(43)	10490(02)	5008(14)	-1240(11)	205(10)
C(44)	10299(14)	4963(11)	-630(11)	144(5)
C(45)	10837(12)	4553(10)	-121(13)	142(7)
C(46)	10572(15)	4547(13)	522(15)	174(10)
C(47)	5520(03)	-5893(15)	-810(02)	218(10)
C(48)	5570(04)	-5463(19)	-200(02)	290(03)
C(49)	5832(12)	-5091(15)	418(14)	127(6)
C(50)	5650(03)	-4380(02)	999(18)	247(12)

Tab. 46: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\times 10^3$) für 19. $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq) [Å ²]
Lu	0.06580(11)	0.02135(7)	0.64298(7)	0.0212(3)
Cl	-0.0243(7)	0.1286(4)	0.5254(4)	0.0298(17)
Si1	0.3638(7)	0.2997(5)	0.7271(5)	0.0261(17)
Si2	-0.0652(8)	-0.2151(5)	0.7643(5)	0.0282(17)
C1	0.330(2)	0.1540(16)	0.6968(15)	0.022(6)
C2	0.356(3)	0.0817(17)	0.6024(17)	0.029(7)
C3	0.361(3)	-0.0123(19)	0.6193(19)	0.034(8)
C4	0.336(3)	-0.0105(18)	0.7136(19)	0.036(8)
C5	0.317(3)	0.0940(18)	0.7658(18)	0.032(7)
C6	0.194(3)	0.3682(19)	0.7932(19)	0.036(8)
C7	0.170(4)	0.354(2)	0.899(2)	0.056(11)
C8	0.033(3)	0.350(2)	0.7375(19)	0.042(9)
C9	0.382(3)	0.3323(19)	0.6056(18)	0.039(9)
C10	0.355(4)	0.443(2)	0.607(2)	0.057(11)
C11	0.545(4)	0.308(3)	0.561(3)	0.070(12)
C12	0.565(3)	0.3436(19)	0.801(2)	0.038(8)
C13	0.603(4)	0.461(2)	0.840(2)	0.058(10)
C14	0.595(3)	0.298(2)	0.8858(19)	0.044(9)
C15	-0.090(2)	-0.0846(16)	0.7463(16)	0.024(7)
C16	-0.053(3)	0.0136(16)	0.8081(17)	0.027(7)
C17	-0.131(3)	0.087(2)	0.778(2)	0.039(9)
C18	-0.233(3)	0.0297(17)	0.683(3)	0.055(12)
C19	-0.207(3)	-0.0715(19)	0.672(2)	0.034(8)
C20	-0.257(3)	-0.2469(19)	0.828(2)	0.043(9)
C21	-0.266(4)	-0.174(3)	0.931(2)	0.071(12)
C22	-0.420(3)	-0.255(3)	0.765(3)	0.065(13)
C23	0.131(3)	-0.217(2)	0.8379(19)	0.043(9)
C24	0.188(4)	-0.122(3)	0.927(2)	0.064(11)
C25	0.126(4)	-0.316(3)	0.870(3)	0.085(16)
C26	-0.058(4)	-0.3136(19)	0.6386(18)	0.044(9)
C27	0.108(3)	-0.310(2)	0.602(2)	0.050(10)
C28	-0.124(4)	-0.4262(19)	0.635(2)	0.047(9)

Tab. 47: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **20**. $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Experimenteller Teil

Verbindung	[(CpTIPS) ₂ YbCl] ₂ 21	(CpTIPS) ₂ Fe 22
Summenformel	C ₅₆ H ₁₀₀ Cl ₂ Si ₄ Yb ₂	C ₂₈ H ₅₀ FeSi ₂
Molmasse [g×mol ⁻¹]	1302.70	498.71
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (No.2)	I2/a (No. 14)
a [Å]	8.2538(7)	26.5791(11)
b [Å]	13.4858(12)	7.7192(3)
c [Å]	14.2216(15)	27.6528(11)
α [°]	106.432(3)	90
β [°]	91.774(3)	98.827(2)
γ [°]	95.226(4)	90
Zellvolumen [Å ³]	1509.4(2)	5606.3(4)
Z	1	8
d _{ber} [g×cm ⁻³]	1.433	1.182
μ [mm ⁻¹]	3.280	0.637
F(000)	666	2176
Kristallabmessungen [mm]	0.10 x 0.20 x 0.35	0.20 x 0.08 x 0.06
Messtemperatur [K]	200	183(2)
Wellenlänge [Å]	MoKa 0.71073	MoKa 0.71073
Messbereich [°]	3.2 < 2 θ < 24.0	2.3 < 2 θ < 27.5
Gemessene Reflexe	6545	14207
Sym.-unabh. Reflexe N ₀	3919	3017
R _{int}	0.176	0.0350
Beobachtete Reflexe [I > 2s(I)]	2976	6017
Zahl der Parameter N _p	289	280
N ₀ /N _p	13.6	21.5
Absorptionskorrektur	keine	keine
Restraints	0	0
R1[a] (alle Daten)	0.1298	0.0908
wR2 an F2 (alle Daten)	0.2850	0.2234
R ₁ [I > 4s(I)]	0.1014	0.830
wR ₂ [I > 2s(I)]	0.2577	0.2150
Gütefaktor s an F2	1.038	1.091
Differenzelektronendichte, min/max[e×nm ⁻³]	-2.78, 4.55	-0.75, 4.951

Tab. 48: Kristallographische Daten der Verbindungen **21** und **22**.

Atom	x	y	z	U(eq) [Å ²]
Yb1	0.56607(10)	0.02183(6)	0.64320(7)	0.0283(3)
Cl1	0.4753(7)	0.1286(4)	0.5249(4)	0.0379(17)
Si1	0.8645(7)	0.3003(4)	0.7271(5)	0.0334(19)
Si2	0.4339(7)	-0.2147(4)	0.7641(5)	0.0342(19)
C1	0.832(2)	0.1544(14)	0.6958(15)	0.027(6)
C2	0.820(2)	0.0957(15)	0.7678(18)	0.034(8)
C3	0.839(2)	-0.0099(16)	0.7125(19)	0.039(8)
C4	0.859(2)	-0.0150(17)	0.6180(18)	0.041(8)
C5	0.857(3)	0.0826(16)	0.6023(16)	0.033(7)
C6	0.884(3)	0.3326(15)	0.6055(16)	0.035(7)
C7	1.048(3)	0.306(2)	0.5598(19)	0.052(9)
C8	0.856(3)	0.442(2)	0.606(2)	0.063(13)
C9	0.697(2)	0.3712(15)	0.7939(16)	0.032(7)

C10	0.529(3)	0.3482(16)	0.7348(16)	0.035(7)
C11	0.673(3)	0.356(2)	0.893(2)	0.066(11)
C12	1.067(3)	0.3447(17)	0.801(2)	0.046(9)
C13	1.096(3)	0.3001(18)	0.8861(19)	0.051(9)
C14	1.103(4)	0.4649(19)	0.839(2)	0.067(11)
C15	0.410(2)	-0.0847(14)	0.7448(14)	0.026(6)
C16	0.451(3)	0.0192(17)	0.809(2)	0.047(9)
C17	0.374(3)	0.0861(16)	0.779(2)	0.051(9)
C18	0.273(3)	0.0348(17)	0.695(2)	0.053(10)
C19	0.291(3)	-0.0703(19)	0.6713(18)	0.040(8)
C20	0.438(3)	-0.3119(16)	0.6422(18)	0.045(9)
C21	0.611(3)	-0.3128(17)	0.5947(17)	0.046(9)
C22	0.375(3)	-0.4282(18)	0.637(2)	0.059(10)
C23	0.242(3)	-0.2504(19)	0.824(2)	0.057(10)
C24	0.084(3)	-0.2543(19)	0.765(2)	0.064(12)
C25	0.232(4)	-0.173(2)	0.927(2)	0.070(11)
C26	0.631(3)	-0.2188(16)	0.8387(15)	0.036(7)
C27	0.623(4)	-0.321(3)	0.864(3)	0.082(14)
C28	0.682(4)	-0.125(2)	0.927(2)	0.080(11)

Tab. 49: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **21**. $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	$U(eq)$ [\AA^2]
Fe	1019(1)	18669(1)	113(1)	24(1)
Si(1)	1315(1)	19746(1)	1436(1)	23(1)
Si(2)	1182(1)	17610(1)	-1166(1)	24(1)
C(1)	1156(2)	18381(5)	873(1)	24(1)
C(2)	1493(2)	17321(5)	640(1)	29(1)
C(3)	1199(2)	16161(5)	309(2)	33(1)
C(4)	674(2)	16490(5)	327(1)	33(1)
C(5)	648(2)	17845(5)	671(1)	29(1)
C(6)	1072(2)	18956(5)	-629(1)	26(1)
C(7)	578(2)	19469(5)	-521(1)	28(1)
C(8)	641(2)	20837(5)	-170(1)	30(1)
C(9)	1164(2)	21189(5)	-53(1)	31(1)
C(10)	1435(2)	20030(5)	-329(1)	28(1)
C(11)	1989(2)	20584(5)	1482(1)	30(1)
C(12)	2154(2)	21612(7)	1956(2)	43(1)
C(13)	2112(2)	21607(6)	1040(2)	41(1)
C(14)	801(2)	21440(5)	1459(1)	27(1)
C(15)	786(2)	22199(5)	1970(1)	34(1)
C(16)	804(2)	22934(5)	1088(2)	35(1)
C(17)	1283(2)	18205(5)	1967(1)	29(1)
C(18)	755(2)	17336(5)	1926(1)	32(1)
C(19)	1700(2)	16817(6)	2015(2)	38(1)
C(20)	655(2)	15947(5)	-1308(1)	29(1)
C(21)	659(2)	14479(6)	-933(2)	43(1)
C(22)	608(2)	15176(5)	-1825(1)	34(1)
C(23)	1862(2)	16759(6)	-1079(2)	35(1)
C(24)	2025(2)	15683(7)	-623(2)	48(1)
C(25)	1990(2)	15834(7)	-1534(2)	42(1)
C(26)	1112(2)	19160(5)	-1703(1)	27(1)
C(27)	580(2)	19993(5)	-1811(2)	33(1)
C(28)	1520(2)	20593(6)	-1641(2)	38(1)

Tab. 50: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\times 10^3$) für **22**. $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Verbindung	(CpTIPS2)Li · THF 8b	(CpTIPS2)Li · 2 THF 8c
Summenformel	C ₂₇ H ₅₃ LiOSi ₂	C ₃₁ H ₆₁ LiO ₂ Si ₂
Molmasse [g×mol ⁻¹]	456.81	528.93
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /m (No. 11)	P2 ₁ /n (No. 14)
a [Å]	8.1180(2)	11.8676(10)
b [Å]	22.8212(6)	20.5412(11)
c [Å]	8.5698(3)	14.3395(11)
α [°]	90	90
β [°]	111.800(2)	101.445(9)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	1474.12(7)	3426.1(4)
Z	2	4
d _{ber} [g×cm ⁻³]	1.029	1.025
μ [mm ⁻¹]	0.135	0.126
F(000)	508	1176
Kristallabmessungen [mm]	0.05 x 0.05 x 0.04	0.20 x 0.26 x 0.37
Messtemperatur [K]	183(2)	200
Wellenlänge [Å]	MoKa 0.71073	MoKa 0.71073
Messbereich [°]	1.8 < 2θ < 27.5	1.8 < 2θ < 24.0
Gemessene Reflexe	9728	19809
Sym.-unabh. Reflexe N ₀	3435	5386
R _{int}	0.0367	0.038
Beobachtete Reflexe [I > 2s(I)]	3435	3894
Zahl der Parameter N _p	154	325
N ₀ /N _p	22.3	16.6
Absorptionskorrektur	keine	keine
Restraints	0	0
R1[a] (alle Daten)	0.0623	0.0578
wR2 an F2 (alle Daten)	0.1382	0.1038
R ₁ [I > 4s(I)]	0.0453	0.0390
wR ₂ [I > 2s(I)]	0.1264	0.0977
Gütefaktor s an F2	1.029	0.925
Differenzelektronendichte, min/max [e×Å ⁻³]	-0.31, 0.41	-0.20, 0.28

Tab. 51: Kristallographische Daten der Verbindungen **8b** und **8c**.

Atom	x	y	z	U(eq) [Å ²]
Si	2482(1)	1214(1)	6845(1)	26(1)
Li	1417(6)	2500	4276(5)	40(1)
O(1)	-284(2)	2500	2101(2)	45(1)
C(1)	4090(2)	2192(1)	5632(2)	27(1)
C(2)	2986(2)	1986(1)	6479(2)	24(1)
C(3)	2330(3)	2500	6992(3)	23(1)
C(4)	4322(2)	728(1)	6725(2)	37(1)
C(5)	6147(3)	851(1)	8066(3)	53(1)
C(6)	3926(3)	68(1)	6682(3)	55(1)
C(7)	331(2)	962(1)	5144(2)	35(1)

Experimenteller Teil

C(8)	474(3)	936(1)	3412(2)	51(1)
C(9)	-1262(2)	1336(1)	5088(3)	45(1)
C(10)	2120(2)	1178(1)	8907(2)	31(1)
C(11)	1506(3)	575(1)	9283(3)	50(1)
C(12)	3649(3)	1408(1)	10444(2)	45(1)
C(13)	-2174(4)	2325(2)	1495(4)	39(1)
C(14)	-2902(4)	2500	-221(4)	57(1)
C(15)	-1428(4)	2500	-866(3)	45(1)
C(16)	205(4)	2500	686(4)	66(1)

Tab. 52: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\times 10^3$) für **8b**. $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	$U(eq)$ [\AA^2]
Si1	0.50895(4)	0.07290(2)	0.21780(3)	0.0237(2)
Si2	0.15523(4)	0.17559(3)	0.40318(4)	0.0311(2)
O1	0.58448(12)	0.18384(7)	0.50315(10)	0.0413(5)
O2	0.50944(17)	0.30468(8)	0.40733(11)	0.0627(7)
C1	0.42302(15)	0.13250(9)	0.27026(12)	0.0250(5)
C2	0.35489(14)	0.12127(9)	0.33908(12)	0.0244(5)
C3	0.27878(15)	0.17435(9)	0.34268(13)	0.0279(6)
C4	0.30156(16)	0.21900(10)	0.27302(13)	0.0324(6)
C5	0.38789(16)	0.19431(9)	0.23044(13)	0.0304(6)
C6	0.41328(16)	0.03773(10)	0.10713(13)	0.0299(6)
C7	0.38117(19)	0.08814(11)	0.02823(15)	0.0435(7)
C8	0.30493(18)	0.00707(12)	0.13088(16)	0.0451(8)
C9	0.55290(17)	0.00274(10)	0.30297(14)	0.0339(6)
C10	0.6284(3)	0.02158(13)	0.39710(17)	0.0652(10)
C11	0.6042(2)	-0.05574(11)	0.25969(17)	0.0520(8)
C12	0.63262(15)	0.11686(10)	0.17987(13)	0.0306(6)
C13	0.71067(19)	0.15319(13)	0.26076(16)	0.0510(8)
C14	0.70337(18)	0.07496(12)	0.12483(16)	0.0441(8)
C15	0.07289(18)	0.25424(11)	0.37198(15)	0.0413(7)
C16	0.1401(2)	0.31637(11)	0.40383(19)	0.0529(9)
C17	-0.04394(19)	0.25658(13)	0.4022(2)	0.0611(10)
C18	0.20543(19)	0.16221(12)	0.53530(15)	0.0450(8)
C19	0.2843(2)	0.21564(14)	0.58457(17)	0.0658(10)
C20	0.1098(3)	0.1486(2)	0.5903(2)	0.1016(16)
C21	0.05492(18)	0.10666(12)	0.35344(18)	0.0479(8)
C22	0.1025(2)	0.03879(13)	0.3826(3)	0.0761(13)
C23	0.0228(2)	0.11078(15)	0.24479(19)	0.0666(10)
C24	0.5707(2)	0.14458(14)	0.58155(17)	0.0546(9)
C25	0.6870(2)	0.11513(13)	0.62226(17)	0.0544(9)
C26	0.7694(2)	0.15125(14)	0.57237(18)	0.0578(9)
C27	0.70048(19)	0.20735(13)	0.52525(17)	0.0519(8)
C28	0.5097(4)	0.34106(14)	0.4920(2)	0.0933(13)
C29	0.5057(4)	0.40763(17)	0.4710(3)	0.1105(18)
C30	0.5168(5)	0.41342(18)	0.3730(4)	0.136(2)
C31	0.5209(5)	0.34927(18)	0.3354(3)	0.1272(19)
Li	0.4660(3)	0.21043(16)	0.3890(2)	0.0350(10)

Tab. 53: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **8c**. $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Zu Kapitel 2.4

Verbindung	{K[P(TIPS) ₂] · Tol} ₂ 23
Summenformel	C ₅₀ H ₁₀₀ K ₂ P ₂ Si ₄
Molmasse [g×mol ⁻¹]	953.82
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (No. 2)
a [Å]	13.0589(2)
b [Å]	19.5114(4)
c [Å]	25.0422(5)
α [°]	78.6606(8)
β [°]	76.6187(8)
γ [°]	78.7302(15)
Zellvolumen [Å ³]	6010.6(2)
Z	4
d_{ber} [g×cm ⁻³]	1.054
μ [mm ⁻¹]	0.319
F(000)	2096
Kristallabmessungen [mm]	0.20 x 0.30 x 0.48
Messtemperatur [K]	200
Wellenlänge [Å]	MoKa 0.71073
Messbereich [°]	4.1 < 2 θ < 24.1
Gemessene Reflexe	47425
Sym.-unabh. Reflexe N ₀	18812
R _{int}	0.076
Beobachtete Reflexe [I > 2s(I)]	11739
Zahl der Parameter N _p	1029
N ₀ /N _p	11.4
Absorptionskorrektur	keine
Restraints	0
R1[a] (alle Daten)	0.1244
wR2 an F2 (alle Daten)	0.1775
R1 [I > 4s(I)]	0.700
wR2 [I > 2s(I)]	0.01497
Gütefaktor s an F2	1.04
Differenzelektronendichte, min/max [e×Å ⁻³]	-0.47, 0.73

Tab. 54: Kristallographische Daten der Verbindungen **23**.

Atom	x	y	z	U(eq) [Å ²]
K1	0.74005(8)	1.24588(6)	-0.31783(4)	0.0428(4)
K2	1.03568(9)	1.25649(7)	-0.42698(5)	0.0474(4)
P1	0.97639(9)	1.23583(7)	-0.29373(5)	0.0328(4)
P2	0.79867(9)	1.26400(6)	-0.45263(5)	0.0302(4)
Si1	1.01635(11)	1.32687(8)	-0.26608(7)	0.0432(5)
Si2	1.04933(10)	1.12900(7)	-0.25884(5)	0.0339(4)
Si3	0.70534(10)	1.35550(7)	-0.49753(5)	0.0299(4)
Si4	0.77341(10)	1.15869(7)	-0.46279(5)	0.0293(4)
C1	0.9379(5)	1.4090(3)	-0.3003(3)	0.065(3)

Experimenteller Teil

C2	0.8206(5)	1.4057(4)	-0.2917(5)	0.130(5)
C3	0.9780(8)	1.4295(5)	-0.3597(3)	0.117(4)
C4	1.1645(4)	1.3353(3)	-0.2844(3)	0.067(3)
C5	1.2222(5)	1.3194(4)	-0.3417(4)	0.089(3)
C6	1.1861(6)	1.4060(4)	-0.2751(5)	0.124(5)
C7	0.9688(7)	1.3300(4)	-0.1877(3)	0.088(3)
C8	0.9250(12)	1.3958(6)	-0.1668(4)	0.182(7)
C9	1.0464(9)	1.2900(5)	-0.1519(4)	0.137(5)
C10	1.1972(4)	1.0998(3)	-0.2882(2)	0.0446(17)
C11	1.2237(4)	1.1095(4)	-0.3514(2)	0.062(2)
C12	1.2739(4)	1.1318(3)	-0.2659(3)	0.062(2)
C13	1.0365(5)	1.1111(3)	-0.1806(2)	0.056(2)
C14	0.9240(5)	1.1312(4)	-0.1469(2)	0.070(3)
C15	1.0820(7)	1.0353(4)	-0.1572(3)	0.098(3)
C16	0.9779(4)	1.0679(3)	-0.2838(2)	0.0470(17)
C17	1.0341(5)	0.9912(3)	-0.2836(3)	0.075(3)
C18	0.8609(4)	1.0687(3)	-0.2547(3)	0.064(2)
C19	0.5859(4)	1.3998(3)	-0.4487(2)	0.0423(17)
C20	0.5027(4)	1.3524(3)	-0.4224(3)	0.065(2)
C21	0.6191(6)	1.4283(3)	-0.4038(3)	0.071(3)
C22	0.6507(4)	1.3359(3)	-0.5568(2)	0.0424(17)
C23	0.7355(5)	1.3305(4)	-0.6100(2)	0.066(2)
C24	0.5515(5)	1.3859(3)	-0.5705(3)	0.070(3)
C25	0.7966(4)	1.4254(3)	-0.5294(3)	0.0529(19)
C26	0.8681(6)	1.4360(4)	-0.4935(3)	0.084(3)
C27	0.7351(5)	1.4971(3)	-0.5505(3)	0.078(3)
C28	0.7978(4)	1.1411(3)	-0.5372(2)	0.0388(17)
C29	0.7834(5)	1.0665(3)	-0.5411(2)	0.059(2)
C30	0.9037(4)	1.1586(3)	-0.5739(2)	0.0544(19)
C31	0.6390(4)	1.1294(3)	-0.4277(2)	0.0386(17)
C32	0.6057(4)	1.1408(3)	-0.3666(2)	0.0521(19)
C33	0.5479(4)	1.1615(3)	-0.4582(3)	0.054(2)
C34	0.8728(4)	1.0966(3)	-0.4221(2)	0.0388(17)
C35	0.9889(4)	1.0962(3)	-0.4522(2)	0.0494(19)
C36	0.8521(5)	1.0206(3)	-0.4022(2)	0.058(2)
C37	0.5541(5)	1.1836(4)	-0.2124(3)	0.067(2)
C38	0.6185(6)	1.2105(5)	-0.1899(3)	0.077(3)
C39	0.6201(7)	1.2796(6)	-0.1976(3)	0.088(4)
C40	0.5596(8)	1.3264(4)	-0.2286(4)	0.089(3)
C41	0.4928(6)	1.3027(5)	-0.2531(3)	0.088(3)
C42	0.4894(5)	1.2294(5)	-0.2443(3)	0.073(3)
C43	0.5517(8)	1.1051(5)	-0.2034(4)	0.126(4)
C44	1.2395(5)	1.2092(4)	-0.5283(3)	0.067(3)
C45	1.2857(5)	1.2502(5)	-0.5040(3)	0.079(3)
C46	1.2493(6)	1.3215(5)	-0.5053(3)	0.083(3)
C47	1.1693(7)	1.3518(5)	-0.5318(4)	0.090(3)
C48	1.1208(6)	1.3145(6)	-0.5548(3)	0.094(4)
C49	1.1556(6)	1.2432(5)	-0.5536(3)	0.080(3)
C50	1.2792(8)	1.1308(5)	-0.5257(5)	0.140(5)
C87	0.2502(5)	0.8277(4)	0.0036(3)	0.067(2)
C88	0.3307(6)	0.8187(4)	0.0320(3)	0.073(3)
C89	0.3759(6)	0.7530(6)	0.0535(3)	0.087(4)
C90	0.3366(7)	0.6938(4)	0.0477(3)	0.085(3)
C91	0.2552(6)	0.7048(4)	0.0185(3)	0.084(3)
C92	0.2153(5)	0.7706(4)	-0.0029(3)	0.070(3)

Experimenteller Teil

C93	0.2027(8)	0.9008(5)	-0.0191(4)	0.118(4)
C94	0.9919(5)	0.6751(3)	-0.2744(3)	0.069(3)
C95	1.0350(5)	0.7221(4)	-0.2528(3)	0.070(3)
C96	0.9946(5)	0.7935(4)	-0.2602(3)	0.066(3)
C97	0.9127(5)	0.8186(4)	-0.2876(3)	0.065(2)
C98	0.8703(5)	0.7742(5)	-0.3075(3)	0.073(3)
C99	0.9080(5)	0.7045(5)	-0.3011(3)	0.069(3)
C100	1.0365(7)	0.5971(4)	-0.2671(5)	0.137(5)
K3	0.47798(9)	0.74829(7)	-0.07298(5)	0.0498(4)
K4	0.77932(8)	0.73604(7)	-0.17829(5)	0.0464(4)
P3	0.71066(10)	0.74260(7)	-0.04689(5)	0.0334(4)
P4	0.54622(9)	0.74495(6)	-0.20572(5)	0.0309(4)
Si5	0.78942(10)	0.63945(7)	-0.00871(5)	0.0323(4)
Si6	0.75088(11)	0.83996(8)	-0.02968(6)	0.0412(5)
Si7	0.51976(10)	0.63745(7)	-0.20937(5)	0.0307(4)
Si8	0.45625(10)	0.83124(7)	-0.25684(5)	0.0321(4)
C51	0.9387(4)	0.6144(3)	-0.0374(2)	0.0443(17)
C52	1.0092(4)	0.6532(3)	-0.0167(3)	0.063(2)
C53	0.9653(4)	0.6221(3)	-0.1009(2)	0.0573(19)
C54	0.7242(4)	0.5741(3)	-0.0322(2)	0.0419(17)
C55	0.6071(5)	0.5722(3)	-0.0032(3)	0.064(2)
C56	0.7845(5)	0.4981(3)	-0.0307(3)	0.064(2)
C57	0.7748(4)	0.6250(3)	0.0698(2)	0.0461(17)
C58	0.6612(5)	0.6426(4)	0.1029(2)	0.076(3)
C59	0.8268(6)	0.5508(3)	0.0945(2)	0.072(3)
*C60	0.6649(9)	0.9137(6)	-0.0677(4)	0.065(3)
*C61	0.6557(15)	0.9839(11)	-0.0474(8)	0.258(8)
*C62	0.6743(13)	0.9144(9)	-0.1283(5)	0.114(5)
*C63	0.8972(8)	0.8532(5)	-0.0519(4)	0.061(3)
*C64	0.9191(12)	0.9231(7)	-0.0431(7)	0.109(5)
*C65	0.9510(7)	0.8378(5)	-0.1059(4)	0.112(3)
*C66	0.7107(11)	0.8596(8)	0.0445(4)	0.094(4)
*C67	0.7770(14)	0.8164(9)	0.0842(7)	0.127(6)
*C68	0.5961(14)	0.8597(16)	0.0684(11)	0.236(13)
C69	0.6200(4)	0.5781(3)	-0.1680(2)	0.0374(17)
C70	0.5990(5)	0.5023(3)	-0.1441(2)	0.058(2)
C71	0.7366(4)	0.5757(3)	-0.1987(2)	0.0484(19)
C72	0.5416(4)	0.6139(3)	-0.2818(2)	0.0408(17)
C73	0.5262(6)	0.5378(3)	-0.2818(3)	0.067(3)
C74	0.6475(4)	0.6284(3)	-0.3202(2)	0.059(2)
C75	0.3854(4)	0.6105(3)	-0.1711(2)	0.0412(17)
C76	0.3537(4)	0.6278(3)	-0.1123(2)	0.0519(19)
C77	0.2930(4)	0.6402(3)	-0.2015(3)	0.058(2)
C78	0.5528(4)	0.8928(3)	-0.2994(2)	0.0469(17)
C79	0.4970(5)	0.9608(3)	-0.3317(3)	0.068(3)
C80	0.6294(5)	0.9125(3)	-0.2693(3)	0.065(2)
C81	0.3457(4)	0.8856(3)	-0.2109(2)	0.0408(17)
C82	0.3866(5)	0.9253(3)	-0.1755(3)	0.062(2)
C83	0.2622(4)	0.8421(3)	-0.1743(3)	0.057(2)
C84	0.3915(4)	0.8020(3)	-0.3080(2)	0.0454(17)
C85	0.2869(5)	0.8488(3)	-0.3194(3)	0.065(2)
C86	0.4688(5)	0.7922(3)	-0.3637(2)	0.059(2)
*C61	0.6557(15)	0.9839(11)	-0.0474(8)	0.258(8)
*C62	0.5520(11)	0.9161(8)	-0.0674(6)	0.061(4)
*C63	0.8528(15)	0.8840(11)	-0.0905(7)	0.090(6)

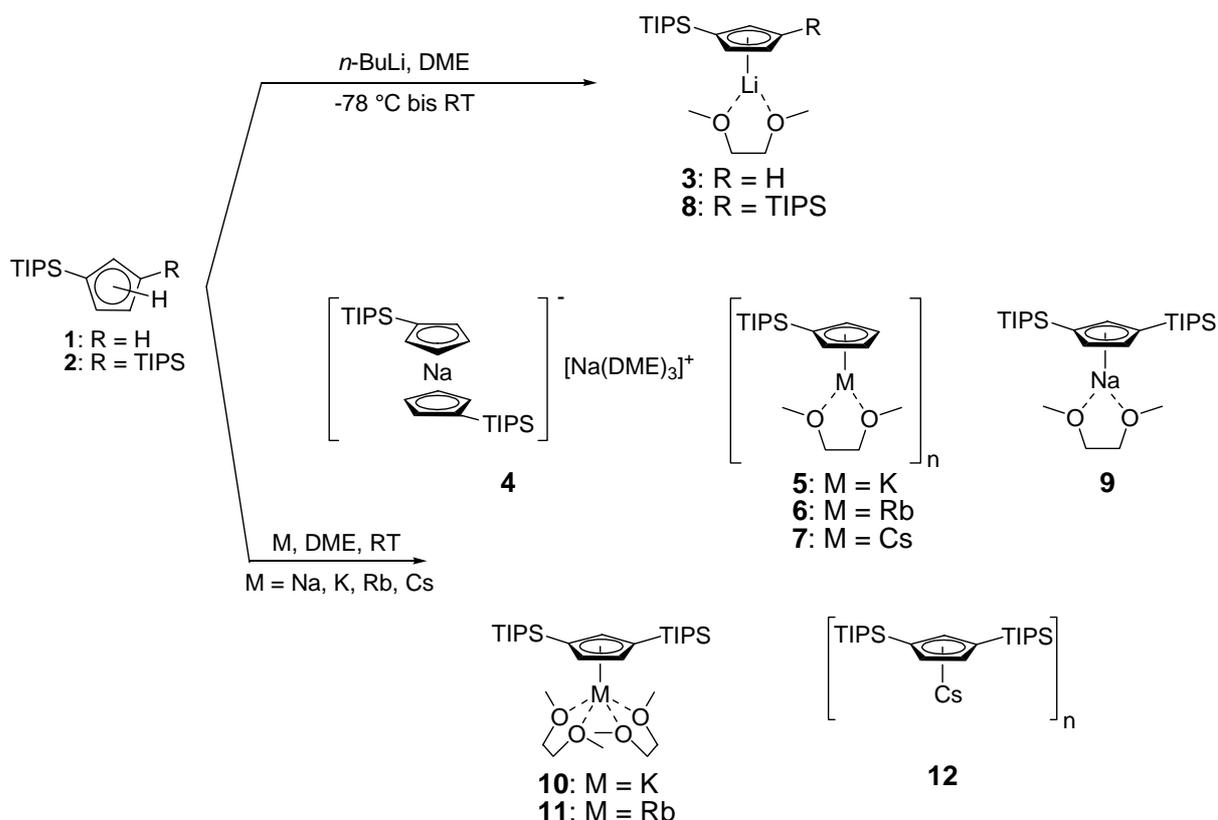
Experimenteller Teil

*C64	0.8017(17)	0.9058(12)	-0.1410(8)	0.106(7)
*C65	0.9510(7)	0.8378(5)	-0.1059(4)	0.112(3)
*C66	0.7948(11)	0.8281(9)	0.0384(4)	0.072(5)
*C60	0.6191(13)	0.9065(10)	-0.0256(7)	0.076(5)
*C68	0.7037(13)	0.8247(10)	0.0870(7)	0.077(5)
*C67	0.8647(17)	0.8798(11)	0.0416(10)	0.121(8)

Tab. 55: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **23**. $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

4 ZUSAMMENFASSUNG

In vorliegender Arbeit wurden neuartige Triisopropylsilyl- und Bis(triisopropylsilyl)-cyclopentadiene synthetisiert und deren Eigenschaften als Liganden in der Haupt- und Nebengruppenmetallchemie untersucht. Die Darstellung der Lithiumcyclopentadienide **3** und **8** erfolgte durch Metallierung des Cyclopentadiens **1** bzw. **2** mit *n*-BuLi, während die



Schema 42: *Synthese der Alkalimetall-cyclopentadienide 1 – 12.*

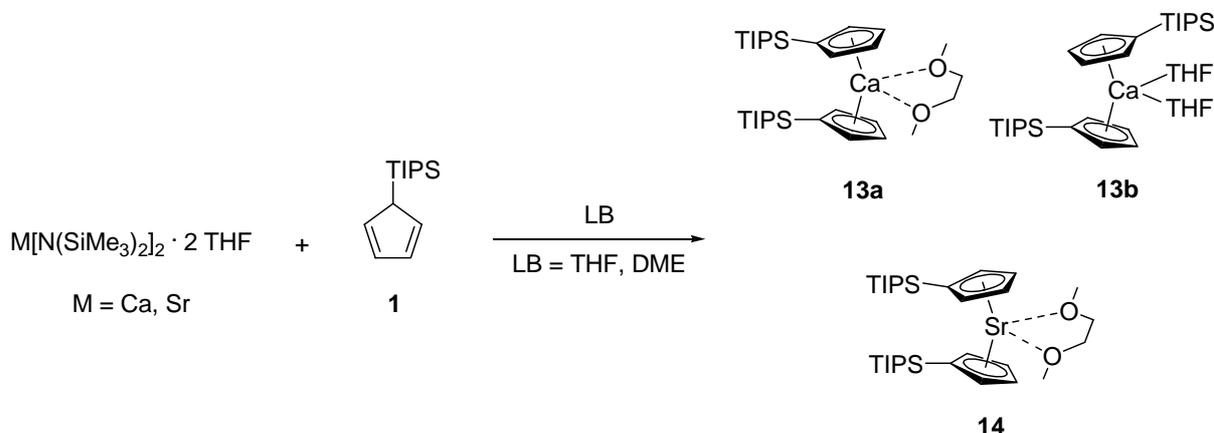
Alkalimetall-cyclopentadienide **4 – 7** bzw. **9 – 12** durch direkte Metallierung mit den elementaren Alkalimetallen synthetisiert werden konnten (Schema 42). Alle Verbindungen konnten kristallin erhalten und mit Hilfe von Röntgenbeugungsexperimenten untersucht werden. Es konnte gezeigt werden, dass der jeweils realisierte Strukturtyp sowohl vom sterischen Anspruch des Liganden als auch von der Größe des Zentralatoms abhängt. Eine Vielzahl von Strukturtypen wurde realisiert: Die Alkalimetall-Cyclopentadienide der kleinen Metalle **3**, **8** und **9** kristallisieren dabei mit DME als Lewis-Base-Addukt, wobei nur ein DME-Molekül Platz zur Koordination an das jeweilige Metallzentrum findet. Mit steigender Größe des Metallzentrums vergrößert sich naturgemäß auch die Koordinationssphäre, so dass

bei den größeren Alkalimetallkationen K^+ und Rb^+ bei Verwendung des Cyclopentadiens **2** zwei DME-Moleküle an das Metallzentrum koordinieren können (wie z. B. bei **10** und **11**). Mit steigender Größe der Kationen nimmt auch die nach dem Pearson-Konzept definierte Weichheit zu, so dass tendenziell eine bevorzugte Koordination durch das weiche Cyclopentadienid-Anion statt durch die harte Lewis-Base DME zu erwarten ist. Diese Tendenz kann bei den Alkalimetallkomplexen mit dem einfach Triisopropylsilyl-substituierten Cyclopentadien **1** beobachtet werden: Die Verbindungen **5** – **7** kristallisieren nicht mehr monomer, sondern als Kettenstrukturen. Durch die Vergrößerung des sterischen Anspruchs des Liganden durch Einführen eines weiteren Triisopropylsilylrestes kann diese Tendenz unterdrückt werden. Durch den großen Platzbedarf des Liganden ist die Ausbildung einer Kettenstruktur energetisch ungünstig; es können die schon besprochenen Lewis-Base-Addukte **10** und **11** isoliert werden. Der sterische Anspruch des Liganden **2** genügt jedoch nicht, um auch eine monomere Molekülstruktur des schwersten Alkalimetalloccens **12** zu stabilisieren: Hier liegt wieder eine polymere, helicale Kettenstruktur vor, die allerdings ohne das Lewis-basische Lösungsmittel DME kristallisiert. Die Ausnahme bildet das Natrocen **4**, das als homoleptischer Komplex isoliert werden kann. Die Natrocenstruktur kann als Vorstufe zu den polymeren Strukturen aufgefasst werden und steht somit mit der Tendenz zur Bildung von polymeren Strukturen mit steigender Ordnungszahl des Metallzentrums im Einklang. Die Ergebnisse sind mit den in 2.1.1 definierten Strukturtypen folgendermaßen in Tab. 56 zusammengefasst.

	Li	Na	K	Rb	Cs
$C_5H_4Si\bar{i}-Pr_3$ ^[29]	B	C	Q	Q	Q
$C_5H_3(Si\bar{i}-Pr_3)_2$ ^[3030]	B	B	B	B	P

Tab. 56: Zusammenfassung der Ergebnisse der strukturell charakterisierten Alkalimetal-lcyclopentadienidkomplexe.

Durch Umsetzung des Cyclopentadiens **1** mit den Erdalkalimetall-bis(trimethylsilyl)amiden des Calciums und des Strontiums konnten die Bis(cyclopentadienyl)-Derivate **13a**, **13b** und **14** erhalten werden (Schema 43):

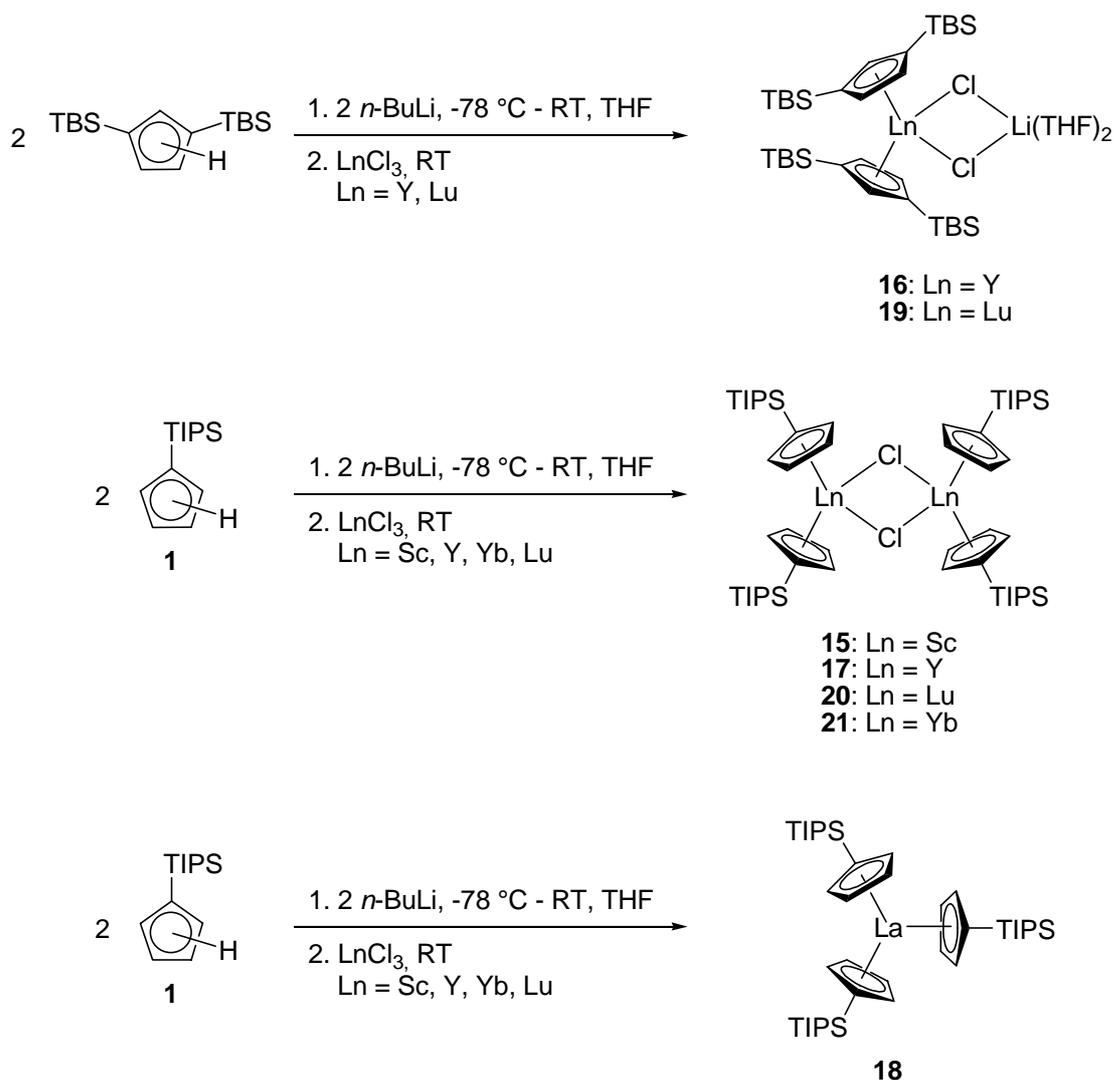


Schema 43: Darstellung der Erdalkalimetall-triisopropylsilyl-cyclopentadiene

Diese Verbindungen kristallisieren molekular, wobei das zentrale Metallatom durch Koordination an Lewis-Basen sterisch abgesättigt wird. Die Verwendung des Lösungsmittels DME erwies sich als vorteilhaft gegenüber THF, da sich nicht nur die Ausbeute von **13a** gegenüber **13b** erhöhen ließ, sondern auch das Kristallisationsverhalten der Verbindungen und damit die Reinigung durch Umkristallisation verbessert werden konnte.

Bei der Synthese von Übergangs- und Lanthanoidcyclopentadieniden (Schema 44) konnte gezeigt werden, dass der jeweilige Strukturtyp, in dem die einzelnen Derivate kristallisieren, auch vom sterischen Anspruch der Silylgruppen abhängt. Bei Verwendung des Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)cyclopentadiens konnten ausschließlich Strukturen erhalten werden, bei denen die erhaltenen Verbindungen **16** bzw. **19** als monomere Biscyclopentadienyl-Verbindungen kristallisieren. Dabei bleibt ein ursprünglich vorhandenes Chloratom des eingesetzten Trichlorides erhalten indem zur Absättigung des stark Lewis-aciden Zentralatoms ein Lithiumchloridaddukt gebildet wird.

Bei Verwendung des sterisch weniger anspruchsvollen Cyclopentadiens **1** ist das resultierende Lanthanoiddicyclopentadienid sterisch nicht so stark abgeschirmt wie in den Verbindungen **16** und **19**, so dass ausschließlich Lithiumchlorid-freie, dimere Spezies als kristalline Verbindungen isoliert und strukturell charakterisiert werden konnten.



Schema 44: Darstellung der kristallinen Übergangsmetall- und Lanthanoidcyclopentadienide **15** – **21**.

Beim Versuch, analoge Verbindungen mit einem zentralen Lanthanatom zu erhalten, konnte nur Tris(triisopropylsilylcyclopentadienyl)lanthan **18** in geringen Ausbeuten erhalten werden. Dieses Strukturmotiv scheint bei Cyclopentadienid-Lanthanverbindungen besonders begünstigt, so dass in der Literatur eine Vielzahl an Beispielen bekannt ist.

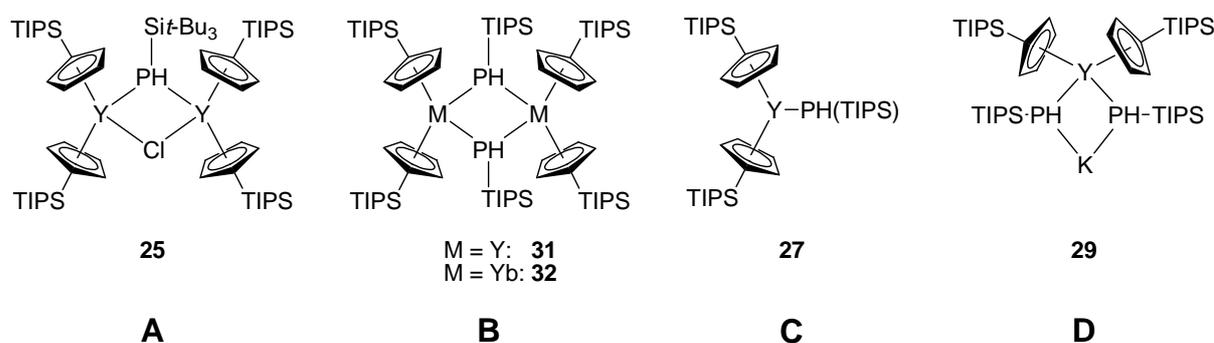
Zur Untersuchung der Reaktivität der dargestellten Übergangsmetalloccene wurden die Verbindungen **17** und **21** untersucht. Durch Metathesereaktion mit Kaliumtriisopropylsilylphosphanid konnten die entsprechenden Übergangsmetallphosphanide synthetisiert und mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Der Zugang zu diesen Spezies gelang auf drei unterschiedlichen Wegen: (i) durch Darstellung und Isolierung eines Kaliumphosphanids und anschließender Umsetzung mit den entsprechenden Metalloccenspezies, (ii) durch Umsetzen des jeweiligen Metalloccens mit *in situ* dargestelltem Kaliumphosphanid durch Reaktion mit elementarem Kalium und (iii) durch eine

Eintopfsynthese, die sich bei der Darstellung dieser extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Spezies als vorteilhaft erwies. Dabei werden das Phosphan und die Metallocenspezies vorgelegt und anschließend Kalium-bis(trimethylsilyl)-amid zugegeben. Bei diesem Verfahren konnten Verluste durch Hydrolyse minimiert werden.

Am aussagekräftigsten sind die ^{31}P -NMR-Spektren der Umsetzungen des Yttrocens **17** mit Kaliumphosphaniden, da Yttrium zu 100 % ein Halbspinkern ist und sich aus den Kopplungsmustern mit Phosphaniden interessante spektroskopische Eigenschaften ergeben. In den NMR-Spektren konnten dabei Verbindungen nachgewiesen werden, bei denen aus dem dimeren **17** ein Chloratom durch eine Phosphanideinheit ersetzt ist (A, Schema 45). Auch die Möglichkeit, dass beide Chloratome durch Phosphanidgruppen ersetzt wurden konnte realisiert werden. Die Verbindungen konnten sowohl als Dimeres (B) als auch als Monomeres (C) identifiziert werden. Das entsprechende Yttriat (D), das durch Verwendung eines Überschusses synthetisiert werden kann, wurde ebenfalls nachgewiesen.

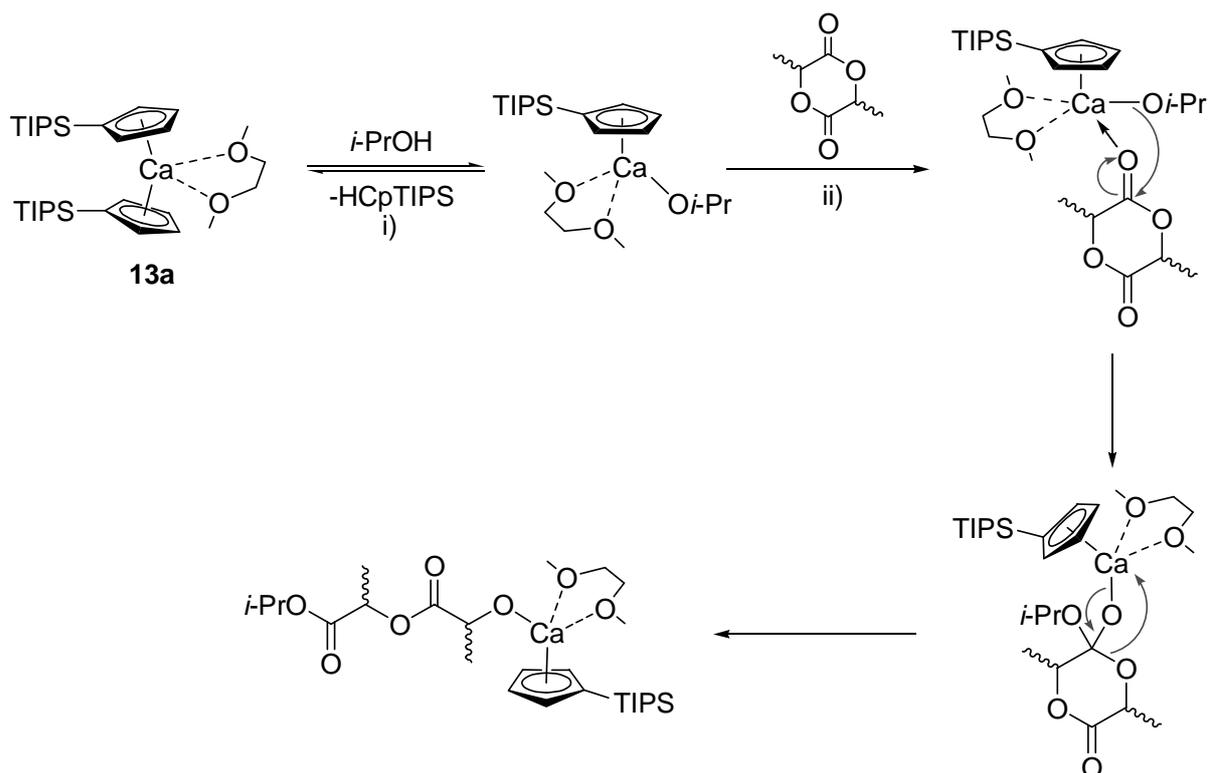
Außerdem gelang der Nachweis einer analogen Ytterbiumphosphanidverbindung, die ausgehend vom Ytterbocen **21** synthetisiert werden konnte.

Die Synthese der Übergangsmetallphosphanidspezies erwies sich als außerordentlich schwierig, da alle Verbindungen extreme Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit aufweisen. Zudem war eine gezielte Synthese nur einer der beschriebenen Phosphanidklassen in den meisten Fällen nicht möglich, da die Verbindungen im Gleichgewicht miteinander stehen.



Schema 45: Klassifizierung der synthetisierten Verbindungsklassen der Übergangsmetallphosphanide mit jeweiligen Beispielen.

Das Calcocen **13a** wurde hinsichtlich seiner Eignung als Katalysator bei der ROP von Lactiden eingehend untersucht. Der anfangs vermutete Reaktionsmechanismus nach dem Koordination-Insertion-Konzept konnte experimentell bestätigt werden (Schema 46). Außerdem wurde festgestellt, dass **13a** starke Lösungsmittelabhängigkeit zeigt. Während in Dichlormethan quasi keine Aktivität des Katalysators beobachtbar ist und in THF bei 25 °C der Umsatz bei einem molekularen Verhältnis von Monomer zu Katalysator zu Aktivator LLA : **13a** : *i*-PrOH = 100 : 1 : 1 auch nach 25 Std. nur 57 % beträgt, kann durch



Schema 46: Postulierter Koordination-Insertion-Mechanismus der ROP von *L*-Lactid mit **13a** und *i*-PrOH.

Temperaturerhöhung eine beträchtliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit erzielt werden. So verläuft die Reaktion in THF bei 50 °C innerhalb von 5 Std. quantitativ ab. In Toluol muss die Reaktion aufgrund der begrenzten Löslichkeit von LLA bei RT bei 70 °C durchgeführt werden. Bei beschriebenen molekularem Verhältnis von Monomer : Katalysator : Aktivator ist die Reaktion nach bereits 15 min mit vollständigem Umsatz beendet.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten der Kettenverlängerung (ii in Schema 46) dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung gehorchen. Außerdem stehen die molekularen Gewichte mit dem Umsatz der Reaktion in linearem Zusammenhang.

Aufgrund der nur sehr geringen Unterschiede der pKa-Werte des Cyclopentadiens und des Isopropanols kann für den die Reaktion initiiierenden Aktivierungsschritt (i) allerdings nur eine Gleichgewichtsreaktion formuliert werden. Durch die nicht vollständige Initiation resultiert auch eine größere Polydispersität, die bei den durchgeführten Experimenten zwischen 1.3 und 2.3 lag. Für eine vollständig kontrollierbare Polymerisation ist somit der vorliegende Katalysator nur eingeschränkt geeignet.

5 ANHANG

5.1 Lebenslauf

Rainer Kränzle		
Geburtsdatum	06.05.1977	
Geburtsort	Memmingen	
Schulbildung	Bernhard-Strigel-Gymnasium, Abitur 1996	1987 – 1996
Zivildienst	Diakonisches Werk, Memmingen	10/1996 – 10/1997
Studium	Ludwig-Maximilians-Universität, München Studium der Chemie, Diplom 12/2002 Diplomarbeit bei Prof. Knochel, Thema: <i>„Untersuchungen zum Aufbau des Östrons mit Hilfe moderner metallorganischer Reagenzien“</i>	05/2002 – 12/2002
Promotion	Ludwig-Maximilians-Universität, München Seit 04/2005 Friedrich-Schiller-Universität, Jena unter der Anleitung von Prof. Westerhausen	03/2002 – 11/2005
Stipendien	ERASMUS-Stipendium Promotionsstipendium des Freistaates Bayern Reisestipendium der Wilhelm und Else Heraeus-Stiftung	09/2002 06/2003 – 05/2005 09/2004

5.2 Publikationsliste

- [1] A. Hammerl, G. Holl, M. Kaiser, T. M. Klapötke, R. Kränzle M. Vogt: „N,N’-diorganylsubstituted hydrazinium azides” *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2002**, 628, 322.
- [2] Posterbeitrag, FEChem-Konferenz, Zürich, 2002
- [3] Posterbeitrag, GDNÄ-Tagung, Passau, 2004
- [4] R. Kränzle, M. Westerhausen: “Synthesis and crystal structures of alkali metal triisopropylsilylpentadienides“ *J. Organomet. Chem.* eingereicht
- [5] R. Kränzle, M. Westerhausen: „Synthesis and crystal structures of alkali metal bis-(triisopropylsilyl)-pentadienides“ *J. Organomet. Chem.* eingereicht

5.3 Literaturverzeichnis

- [¹] J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 68.
- [²] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature*, **1951** *168*, 1035.
- [³] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.
- [⁴] Übersicht über einige kürzlich erschienene Reviews: a) P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969; b) P. Jutzi, *Chemie in unserer Zeit* **1999**, *33*, 342; c) P. Jutzi, N. Burford, *Metallocenes*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **1998**, Vol. 1, Chapter 2; d) P. Jutzi, G. J. Reumann, *Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2237; e) T. P. Hanusa, *Organometallics* **2002**, *21*, 2559; f) S. Harder, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 17; g) M. L. Hays, T. P. Hanusa, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *40*, 117; g) P. J. Shapiro, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *198*, 1; h) V. M. Rayón, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4693; i) P. H. M. Budzelaar, J. J. Engelberts, J. H. Lenthe, *Organometallics*, **2003**, *22*, 1562.
- [⁵] Als $[\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3)(\text{TMEDA})]$ und $[\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3)(\text{Chinuclidin})]$: P. Jutzi, E. Schlüter, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1959.
- [⁶] Cf. E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Eds.), *Comprehensive Organomet. Chem.*, 2nd Edn., Pergamon, Oxford, **1995**.
- [⁷] a) als $[(12\text{-crown-}4)\text{Li}(\text{Cp})]$: H. Chen, P. Jutzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1991**, *10*, 1282; b) als $[\text{Li}(12\text{-crown-}4)_2(\eta^0\text{-C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3)]$: *ibid.*
- [⁸] als $[\text{Cp}_2\text{Li}]^+[\text{PPh}_4]^-$: S. Harder, M. H. Prosenc, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1830.
- [⁹] a) als $\text{TAS}^+[\text{Cp}_2\text{Li}]^-$: J. Wessel, E. Lork, R. Mews, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2565; b) als $[(\text{TAS})_2\text{Cp}]^+[\text{Cp}_2\text{Na}]^-$: *ibid.*
- [¹⁰] $[\text{LiCp}]$, $[\text{NaCp}]$ und $[\text{KCp}]$ Supersandwich-Komplexe: R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics*, **1997**, *16*, 3855.
- [¹¹] a) Als molekulares $[\text{Na}(15\text{-Krone-}5)\text{Cp}]$ und $[\text{Na}(18\text{-Krone-}6)\text{Cp}]$: M. L. Cole, C. Jones, P. C. Junk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 896; b) als polymeres $[\text{Na}(\text{DME})\text{Cp}]$: *ibid.*, c) als molekulares $[\text{K}(15\text{-Krone-}5)_2\text{Cp}]$: *ibid.* d) als polymeres $[\text{K}(\text{DME})_{0.5}\text{Cp}]$: *ibid.*
- [¹²] Als $\text{Cp}^*\text{Na} \cdot 3\text{py}$: G. Rabe, H. W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 11.
- [¹³] als $[\text{Cp}_2\text{Na}]^+[\text{PPh}_4]^-$: S. Harder, M. H. Prosenc, U. Rief, *Organometallics* **1996**, *15*, 118.
- [¹⁴] als polymeres $[\text{CpNa}(\text{TMEDA})]$: W. Bündler, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 1.

- [15] als polymeres $[\text{K}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{Et}_2\text{O})]_n$: V. Jordan, U. Behrens, F. Olbrich, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 517, 81.
- [16] a) Als $[(18\text{-K-6})\text{RbCp}]$: U. Behrens, F. Olbrich, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 604, 59; als $[(18\text{-K-6})\text{RbCp}^*]$: *ibid.*; c) als $[\text{CsCp}(18\text{-Krone-6})]^+\text{THF}$: *ibid.*; d) als $[\text{CsCp}^*(18\text{-Krone-6})] \cdot 0.5 \text{ THF}$, *ibid.*
- [17] Als polymeres RbCp: Molekulare Struktur wurde aus Pulverdiffraktogramm errechnet: R. E. Dinnebier, F. Olbrich, S. van Smaalen, P. W. Stephens, *Acta Cryst.* **1997**, B53, 153.
- [18] Als $[\text{Cp}_3\text{Cs}_2][\text{PPh}_4]^+$: S. Harder, M. H. Prosenc, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 101.
- [19] Als CsCp: Molekulare Struktur wurde aus Pulverdiffraktogramm errechnet: R. E. Dinnebier, F. Olbrich, G. M. Bendele, *Acta Cryst.* **1997**, C53, 699.
- [20] a) Als $[\text{Na}(\text{py})_3]^+[\text{Cp}^*]^-$: G. Rabe, H. W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 403, 11; b) als $[\text{K}(\text{py})]^+[\text{cp}^*]^-$: *ibid.*
- [21] Als $[\text{Cp}^*\text{K}(\text{THF})]$ und $[\text{Cp}^*\text{K}(\text{THF})_2]$: J. Lorberth, S.-H. Shin, S. Wocadlo, W. Massa, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 793.
- [22] Als molekulares $[\text{Li}(\text{CpSiMe}_3)(\text{TMEDA})]$: M. F. Lappert, A. Singh, L. M. Engelhardt, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 262, 271.
- [23] Als polymeres $[\text{Li}(\text{CpSiMe}_3)]$: W. J. Evans, T. J. Boyle, J. W. Ziller, *Organometallics*, **1992**, 11, 3903.
- [24] Als polymeres $[\text{K}(\text{CpSiMe}_3)]$: P. Jutzi, W. Leffers, B. Hampel, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 563.
- [25] Als $[\text{LiCp}(\text{SiMe}_3)_2][\text{Li}(\text{THF})_4]^+$: M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, N. Makropoulos, M. Warchhold, H. Noeth, H. Piotrowski, K. Karaghiosoff, *Organometallics* **2002**, 21, 4335.
- [26] a) als $[\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3)(\text{THF})]$: P. Jutzi, W. Leffers, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1449; b) als $[\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3)(\text{PMDETA})]$: P. Jutzi, E. Schuter, C. Krüger, S. Pohl, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 1015.
- [27] Als $[\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3)(\text{PMDETA})]$: M. A. Edelmann, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D.-S. Liu, S. Tian, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 550, 397.
- [28] Als Pyridin-Addukt $[\text{K}(\text{py})]^+[\text{C}_5\text{H}_4\text{SiEt}_3]^-$: H. Schumann, M. R. Keitsch, S. H. Mühle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1311.
- [29] R. Kränzle, M. Westerhausen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, eingereicht.
- [30] R. Kränzle, M. Westerhausen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, eingereicht.

- [³¹] E. P. Serjeant and B. Dempsey (Eds.), *Ionization Constants of Organic Acids in Solution*, IUPAC Chemical Data Series No. 23, Pergamon Press, Oxford, UK, **1979**.
- [³²] a) H. P. Fritz, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 313; b) K. C. Frisch, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6050; c) C. S. Kraihanzel, M. L. Lohse, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4701.
- [³³] a) Y. K. Grishin, N. M. Sergeyev, Y. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 361; b) N. M. Sergeyev, G. I. Avramenko, A. V. Kisin, V. A. Korenevsky, Y. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *32*, 55; c) E. W. Abel, M. O. Dunster, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *33*, 161; d) A. J. Ashe, III, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1233; e) A. Davidson, P. E. Rakita, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 289.
- [³⁴] S. Holl, H. Bock, K. Gharagozloo-Hubmann, *Acta Cryst. E*, **2001**, *E57(1)*, m31.
- [³⁵] V. T. Aleksanyan, B. V. Lokshin, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, 113,
- [³⁶] C. Lambert, M. Laupp, P. von Rague Schleyer, *Organometallics*, **1993**, *12*, 853.
- [³⁷] S. Kheradmandan, H. W. Schmalle, H. Jacobsen, O. Blaque, T. Fox, H. Berke, M. Gross, S. Decurtins, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2526.
- [³⁸] E. O. Fischer, G. Stölzle, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 141.
- [³⁹] für neuere Reviews siehe: a) T. P. Hanusa, *Organometallics*, **2002**, *21*, 2559; b) P. H. M. Budzelaar, J. J. Engelberts, J. H. van Lenthe, *Organometallics*, **2003**, *22*, 1562.
- [⁴⁰] a) E. O. Fischer, H. P. Hofmann, *Chem. Ber.* **1959**, *52*, 482; b) E. O. Fischer, S. Schreiner, *Chem. Ber.*, **1959**, *92*, 938; c) D. A. Drew, A. Haaland, *Acta Crystallogr.* **1972**, *28b*, 3671; d) P. Magl, K. Schwarz, P. E. Blöchl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 11177.
- [⁴¹] a) C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *325*, 31; b) T. P. Hanusa, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1023.
- [⁴²] M. der Mar Conejo, R. Fernández, E. Gutiérrez-Puebla, Á. Monge, C. Ruiz, E. Carmona, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2025.
- [⁴³] J. W. Lauther, R. J. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729.
- [⁴⁴] a) T. V. Timofeeva, J.-H. Lii, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7452; b) A. J. Bridgeman, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1997**, 2887; c) V. M. Rayón, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4693; d) M. Kaupp, P. v. Rague Schleyer, M. Dolg, H. Stoll, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8202.
- [⁴⁵] M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 96.
- [⁴⁶] M. G. Gardiner, C. L. Raston, *Organometallics*, **1991**, *10*, 3680.

- [47] A. Hammel, W. Schwarz, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 378, 347.
- [48] P.-J. Sinnema, P. J. Shapiro, B. Höhn, T. E. Bitterwolf, B. Twamley, *Organometallics*, **2001**, 20, 2883.
- [49] M. Westerhausen, M. Hartmann, W. Schwarz, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 359.
- [50] H. Schumann, J. Gottfriedsen, M. Glanz, S. Dechert, J. Demtschuk, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 588.
- [51] R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffmann, *Organometallics*, **1990**, 9, 1128.
- [52] R. A. Williams, K. F. Tesh, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4843.
- [53] F. Weber, H. Sitzmann, M. Schultz, C. D. Sofield, R. A. Andersen, *Organometallics*, **2002**, 21, 3139.
- [54] M. G. Gardiner, C. L. Raston, *Organometallics*, **1991**, 10, 3680.
- [55] a) M. J. Harvey, K. T. Quisenberry, T. P. Hanusa, V. G. Young, Jr, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3383; b) E. O. Fischer, G. Stölzle, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 141.
- [56] Gasphasenmessungen: a) R. A. Andersen, R. Blom, C. J. Burns, H. V. Volden, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 768; b) R. Blom, K. Faegri, H. V. Volden, *Organometallics*, **1990**, 9, 372.
- [57] J. L. Atwood, K. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 1488.
- [58] M. Adam, U. Behrens, R. D. Fischer, *Acta Cryst. Sect. C*, **1991**, C47, 968.
- [59] W. J. Evans, B. L. Davis, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6341.
- [60] H. Schumann, M. Glanz, H. Hemling, F. E. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 341.
- [61] Z. Xie, K. Chui, Z. Liu, F. Xue, Z. Zhang, T. C. W. Mak, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 549, 239.
- [62] J. Rebizant, C. Apostolidis, M. R. Spirlet, B. Kannelakopoulos, *Acta Cryst. Sect. C*, **1988**, C44, 614.
- [63] A. Hammel, W. Schwarz, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 363, C29.
- [64] S. H. Eggers, J. Kopf, R. D. Fischer, *Acta Cryst. Sect. C*, **1987**, C43, 2288.
- [65] S. H. Eggers, H. Schultze, J. Kopf, R. D. Fischer, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 631.
- [66] J. C. Yoder, M. W. Day, J. E. Bercaw, *Organometallics*, **1998**, 17, 4946.
- [67] H. Schumann, A. Heim, J. Demtschuk, S. H. Mühle, *Organometallics*, **2003**, 22, 118.
- [68] G. Zi, Q. Yang, T. C. W. Mak, Z. Xie, *Organometallics*, **2001**, 20, 2359.
- [69] Z. Xie, K. Chui, Q. Yang, T. C. W. Mak, J. Sun, *Organometallics*, **1998**, 17, 3937.

- [70] H. Schumann, I. L. Fedushkin, M. Hummert, G. Scarel, E. Bonera, M. Faniciulli, *Z. Naturforsch. B* **2004**, *59B*, 1035.
- [71] R. D. Rogers, J. L. Atwood, A. Emad, D. J. Sikora, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *216*, 383.
- [72] E. Ihara, S. Yoshioka, M. Furo, K. Katsura, H. Yasuda, S. Mohri, N. Kanehisa, Y. Kai, *Organometallics*, **2001**, *20*, 1752.
- [73] a) J. Guan, Q. Shen, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *549*, 203; b) Q. Shen, M. Qi, S. Song, L. Zhang, Y. Lin, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *549*, 95.
- [74] H. Schumann, J. Winterfeld, M. R. Keitsch, K. Hermann, J. Demtschuk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *522*, 1457.
- [75] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. Prashar, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *613*, 105.
- [76] A. V. Khvostov, V. K. Belsky, B. M. Bulychev, A. I. Sizov, B. B. Ustinov, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *571*, 243.
- [77] P. A. White, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *552*, 165.
- [78] G. B. Deacon, S. C. Harris, G. Meyer, D. Stellfeld, D. Wilkinson, G. Zelesny, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *525*, 247.
- [79] a) C. Ni, Z. Zhang, D. Deng, C. Qiang, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 209; b) C. Ni, D. Deng, C. Qian, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *110*, L7.
- [80] J. Miyazaki, Y. Yamada, *J. Molecular Struct.* **2005**, *734*, 115.
- [81] E. Kirillov, L. Toupet, C. Lehmann, A. Razavi, S. Samira, J.-Y. Saillard, J.-F. Carpentier, *Organometallics*, **2003**, *22*, 4038.
- [82] a) K. D. Smith, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1972**, 593; b) J. L. Atwood, K. D. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2487.
- [83] R. Broussier, G. Delmas, P. Perron, B. Gautheron, J. L. Petersen, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *511*, 185.
- [84] W-P. Leung, F.-Q. Song, F. Xue, Z.-Y. Zhang, T. C. W. Mak, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 292.
- [85] W. J. Evans, M. S. Sollberger, J. L. Shreeve, J. M. Olofson, J. H. Hain, Jr., J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2492.
- [86] W. J. Evans, T. T. Peterson, M. D. Rausch, W. E. Hunter, H. Zhang, J. L. Atwood, *Organometallics*, **1985**, *4*, 554.
- [87] H. Schumann, M. R. Keitsch, J. Demtschuk, G. A. Molander, *J. Organomet. Chem.* **1999**,

- 582, 70.
- [⁸⁸] H. Lueken, J. Schmitz, W. Lamberts, P. Hannibal, K. Handrick, *Inorg. Chim. Acta.* **1989**, *156*, 119.
- [⁸⁹] T. Akhnoukh, J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *408*, 47.
- [⁹⁰] A. V. Khvostov, V. V. Nesterov, B. M. Bulychev, A. I. Sizov, M. Yu. Antipin, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *589*, 222.
- [⁹¹] M.-R. Spirlet, J. Goffart, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 149.
- [⁹²] N. Höck, W. Oroschin, G. Paolucci, R. D. Fischer, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 748.
- [⁹³] G. B. Deacon, G. D. Fallon, C. M. Forsyth, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 183.
- [⁹⁴] S. Weinrich, *Dissertation*, München, **2003**.
- [⁹⁵] S. Schneiderbauer, *Dissertation*, München, **2002**.
- [⁹⁶] M. Driess, H. Pritzkow, M. Skipinski, U. Winkler, *Organometallics*, **1997**, *16*, 5108.
- [⁹⁷] M. Westerhausen, S. Weinrich, B. Schmid, S. Schneiderbauer, M. Suter, H. Nöth, H. Piotrowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 625.
- [⁹⁸] G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *422*, 104.
- [⁹⁹] G. Becker, G. Ditten, K. Hübler, K. Merz, N. Niemeyer, N. Seidler, M. Westerhausen, Z. Zheng, (N. Auner, J. Weis, Eds.): *Organosilicon Chemistry II – From Molecules to Materials*, VCH, Weinheim **1996**.
- [¹⁰⁰] F. Uhlig, R. Hummeltenberg, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *452*, C9.
- [¹⁰¹] G. Sapelza, *Dissertation*, München, **2005**.
- [¹⁰²] F. Nief, F. Mathey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 800.
- [¹⁰³] H. H. Karsch, V. Graf, M. Reisky, E. Witt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1403.
- [¹⁰⁴] S. Arnst, P. Voth, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics*, **2000**, *19*, 4690.
- [¹⁰⁵] M. Westerhausen, S. 105bauer, N. Makropoulos, M. Warchhold, H. Nöth, H. Piotrowski, K. Karaghiosoff, *Organometallics*, **2002**, *21*, 4335.
- [¹⁰⁶] *ibid.*
- [¹⁰⁷] O. Tardif, M. Nishiura, Z- Hou, *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 10525.
- [¹⁰⁸] H. C. Aspinall, S. R. Moore, A. K. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, *6*, 993.
- [¹⁰⁹] H. Schumann, G.-M. Frisch, *Z. Naturforsch.* **1979**, *34B*, 748.
- [¹¹⁰] a) M. Westerhausen, M. Hartmann, W. Schwarz, *Inorg. Chem. Acta* **1998**, *91*; b) *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 330.
- [¹¹¹] M. D. Fryzuk, T. S. Haddard, S. J. Rettig, *Organometallics*, **1991**, *10*, 2026.

- [112] M. D. Fryzuk, T. S. Haddard, S. J. Rettig, *Organometallics*, **1992**, *11*, 2967.
- [113] M. D. Fryzuk, L. Jafarpour, F. M. Kerton, J. B. Love, B. O. Patrick, S. J. Rettig, *Organometallics*, **2001**, *20*, 1387.
- [114] T. G. Wetzel, S. Dehnen, P. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1155.
- [115] P. W. Roesky, M. T. Gamer, M. Puchner, A. Greiner, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5265.
- [116] M. R. Douglass, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10221.
- [117] A. M. Kawaoka, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12764.
- [118] G. K. Clentsmith, F. G. N. Cloke, J. C. Green, J. Hnaks, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1068.
- [119] L. P. Arnold, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7630.
- [120] K. A. Tupper, T. T. Don, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1689.
- [121] M. D. Fryzuk, G. Giesbrecht, S. J. Rettig, *Organometallics*, **1996**, *15*, 151.
- [122] M. D. Fryzuk, G. R. Gisbrecht, S. J. Rettig, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1003.
- [123] W. E. Piers, G. Fergueson, J. F. Gallagher, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3784.
- [124] H. H. Karsch, G. Ferazin, H. Kooijman, O. Steigelmann, A. Schier, P. Bissinger, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *482*, 151.
- [125] M. T. Gamer, M. Rastaetter, P. W. Roesky, A. Steffens, M. Glanz, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3165.
- [126] C. J. Schlesener, A. B. Ellis, *Organometallics* **1983**, *2*, 529.
- [127] T. D. Tilley, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 856.
- [128] O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147.
- [129] M. Vert, G. Schwarch, J. Gourdane, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *A32*, 787.
- [130] H. R. Kircheldorf, I. Kreiser-Saunders, *Macromol. Symp.* **1996**, *103*, 85.
- [131] R. A. Jain, *Biomaterials*, **2000**, *43*, 49.
- [132] R. G. Sinclair, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *A33*, 585.
- [133] E. Chiellini, R. Solaro, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 305.
- [134] J. C. Middleton, A. J. Tripton, *Biomaterials* **2000**, *21*, 2335.
- [135] R. Langer, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 94.
- [136] R. Langer, *Nature*, **1998**, *392*, 5.
- [137] K. E. Uhrich, S. M. Cannizzaro, R. S. Langer, K. M. Shakesheff, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3181.

- [138] J. Kleine, H.-H. Kleine, *Makromol. Chem.* **1959**, *30*, 23.
- [139] B. O'Keefe, M. A. Hillmyer, W. B. Toman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2215.
- [140] W. Dittrich, R. C. Schulz, *Angew. Makromol. Chem.* **1971**, *15*, 109.
- [141] a) P. Degée, P. Dubois, R. Jérôme, S. Jacobsen, H.-G. Fritz, *Macromol. Symp.* **1999**, *144*, 289; b) P. Degée, P. Dubois, R. Jérôme, *Macromol. Symp.* **1997**, *123*, 67; c) P. Degée, P. Dubois, R. Jérôme, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1973.
- [142] a) J. L. Eguiburu, M. J. Fernandez-Berridi, F. P. Cossío, J. San Román, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 8252; b) H. von Schenk, M. Ryner, A.-C. Albertsson, M. Svensson, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 1556.
- [143] H. R. Kircheldorf, M. Berl, N. Scharnagl, *Macromolecules* **1988**, *21*, 286.
- [144] P. Dubois, C. Jacobs, R. Jerome, P. Teyssié, *Macomolecules* **1991**, *24*, 2266.
- [145] Z. Zhong, P. J. Dijkstra, C. Birg, M. Westerhausen, J. Feijen, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 3863.
- [146] M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, A. N. Kneifel, Y. Sörtl, P. Mayer, H. Nöth, Z. Zhong, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3432.
- [147] A. Bhaw-Luximon, D. Jhurry, N. Spassky, S. Pensec, J. Belleny, *Polymer* **2001**, *42*, 9651.
- [148] H. R. Kircheldorf, I. Kreiser-Saunders, *Macromol. Chem.* **1990**, *191*, 1057.
- [149] a) H. R. Kircheldorf, C. Boettcher, *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 1665; b) H. R. Kircheldorf, C. Boettcher *Makromol. Symp.* **1993**, *73*, 47.
- [150] M. H. Chisholm, C.-C. Lin, J. C. Gallucci, B.-T. Ko, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003**, 406.
- [151] B.-T. Ko, C.-C. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7973.
- [152] H. R. Kircheldorf, S.-R. Lee, *Polymer*, **1995**, *36*, 2995.
- [153] F. Nederberg, E. F. Connor, M. Möller, T. Glauser, J. L. Hedrick, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2784.
- [154] M. Myers, E. F. Connor, T. Glauser, A. Möck, G. Nyce, J. L. Hedrick, *J. Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2712.
- [155] a) E. F. Connor, G. W. Nyce, M. Myers, A. Möck, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 914; b) G. W. Nyce, T. Glauser, E. F. Connor, A. Möck, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3046.
- [156] a) S. Matsumura, K. Mabuchi, K. Toshima, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 477; b) S. Matsumura, K. Mabuchi, K. Toshima, *Macromol. Symp.* **1998**, *130*, 285; c) S.

- Matsumura, K. Tsukada, K. Toshida, *Int. J. Biol. Macromol.* **1999**, *25*, 161.
- [157] a) H. R. Kircheldorf, R. Dunsing, *Makromol. Chem.* **1986**, *187*, 1611; b) H. R. Kircheldorf, I. Kreiser, *Makromol. Chem.* **1987**, *188*, 1861.
- [158] M. Sánchez, M. J. Harvey, F. Nordstrom, S. Parkin, D. A. Atwood, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5397.
- [159] Programmpaket SHELXTL-PLUS 4.0 Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison, Wisconsin (USA), **1989**.
- [160] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Göttingen, **1997**.
- [161] Diamond 2.1c, Crystal Impact Gm R, K. Brandenburg (Author), **1996/1999**.
- [162] V. H. Schäfer, G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *428*, 222.
- [163] M. Westerhausen, R. Loew, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 213.
- [164] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 1.
- [165] N. Wiberg, H. Schuster, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 93.
- [166] COLLECT, Data Collection Software; Nonius B.V., Netherlands, **1998**.
- [167] Z. Otwinowski & W. Minor, „Processing of X-Ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode“, in *Methods in Enzymology*, Vol. 276, Macromolecular Crystallography, Part A, edited by C.W. Carter & R.M. Sweet, pp. 307-326, Academic Press **1997**.
- [168] SMART, Software for the CCD Detektor System, Version 5.05: Bruker AXS: Madison, WI, 1998.
- [169] SORTAV, R.H. Blessing, *Acta Cryst.* 1995, *A 51*, 33-38.
- [170] A. Altomare, M. C Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* 1999, *32* 115.
- [171] G. M Sheldrick, SHELXL-93, Universität Goettingen 1993; SHELXL-97, Universität Göttingen 1997.
- [172] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* 1968, *24*, 321.
- [173] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* 1965, *42*, 3175.
- [174] T. Hahn (Edt.), *International Tables of Crystallography*, Vol. A., Space Group Symmetry, 2. Aufl., D. Reidel, Dordrecht, 1984.